T 56 (7)

УДК 538.69:539.124

А.М. Зиатдинов

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА, ИХ СОЕДИНЕНИЯ И ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ\*

(Институт химии ДВО РАН) e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Представлены наиболее важные результаты синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, а также соединений и пленочных структур нанографитов, полученные за последние годы. Обозначены перспективные направления их дальнейших исследований. Сделан вывод, что рассмотренные углеродные системы являются перспективными материалами элементной базы новой техники.

**Ключевые слова:** нанографит, интеркалированные соединения нанографита, пленочные структуры нанографита, краевые *π*-электронные состояния, химические реакции

В настоящее время большое внимание исследователей привлекают различные наноразмерные углеродные системы (фуллерены, нанотрубки, графен, многослойные графиты и др.), обладающие широким спектром уникальных физикохимических свойств [1]. Одним из них является нанографен. Он представляет собой плоский образец графена нанометрического размера, обладающий двухмерной *п*-электронной системой. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π-электронной системы и краевого л-электронного состояния позволяют рассматривать нанографиты и их соединения как новую мезоскопическую систему со специфическими свойствами, которые отличают их как от объемного графита, так и от фуллеренов и нанотрубок. Благодаря своему промежуточному положению между объемным графитом и ароматическими молекулами, нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений с необычными электронными и магнитными свойствами. В настоящем обзоре кратко изложены основные достижения в области синтеза и исследований нанографенов, нанографитов, а также их соединений и пленочных структур, полученные за последние годы.

В произвольном нанографене края содержат случайную комбинацию седло- и зигзагообразных участков. Расчеты показывают, что электронная структура нанографена критически зависит от формы его краев [2, 3]. В нанографенах с зигзагообразными краями реализуется особое краевое *п*-электронное состояние. Оно не присуще макроскопическому графиту и не порождено краевыми σ-связями, а обусловлено особенностями топологии сетки π-электронов зигзагообразных краевых рядов атомов. Энергетические зоны, соответствующие π-электронам зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого появляется острый пик в спектре плотности электронных состояний (рис. 1). Плотность заряда в краевом состоянии преимущественно локализована в зигзагообразных позициях.

В расчетах электронного строения нанографенов с седлообразными краями подобное краевое состояние не возникает. Что же касается нанографена и нанографита со случайной структурой краев, то выявить теоретически характерные детали их электронного строения пока не удается ввиду сложности вычислений.

НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЧАСТИЦЫ ГРАФИТА И ОСОБЕННОСТИ ИХ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ

<sup>\*</sup> Обзорная статья



Рис. 1. Зависимости энергетических зон от волнового числа (а) и плотности электронных состояний от энергии (б) вблизи уровня Ферми для нанографеновой ленты, состоящей из шести зигзагообразных рядов [3]

Fig. 1. The dependences of energy bands on wavenumber (a) and densities of electronic states on energy (6) near the Fermi level for nanographene tape consisting of six zigzag rows [3]

В настоящее время ведется поиск путей выращивания нанографена и нанографита с заданной структурой краев. Однако решение этой проблемы пока только начинает просматриваться. Поэтому эксперименты по изучению электронного строения нанографенов и нанографитов, в основном, нацелены на поиск и изучение краевых πэлектронных и спин-поляризованных состояний в образцах с естественной геометрией краев. Одними из таких объектов являются активированные углеродные волокна (АУВ), представляющие собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов [1]. С использованием взаимодополняющих физических методов мы провели исследования структуры и особенностей электронного строения нанографитов в АУВ.

Для корректного определения структурных параметров нанографитов в АУВ нами была усовершенствована методика аппроксимации профиля экспериментального спектра рентгеновской дифракции теоретическими кривыми, рассчитанными в рамках модели Уоррена – Боденштейна. В результате было установлено, что значения некоторых структурных параметров нанографитов, найденных по этой методике, заметно отличаются от значений соответствующих параметров, определенных с помощью традиционно используемой для этих целей формулы Шеррера. Так, согласно уточненным данным [4], в изученных АУВ нанографиты состоят из 2-3 нанографенов, средний размер которых в плоскости  $L_a = 2,67$  нм, а расстояние между ними  $d_c = 0.345$  нм.

Для оценки плотности электронных состояний на уровне Ферми нанографитов мы воспользовались тем, что в некоторых из изученных АУВ при низких температурах сигналы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) на локализованных спинах и спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) наблюдаются одновременно (рис. 2).



Рис. 2. ЭПР-спектр активированного углеродного волокна. Сигналы *«е»* и *«s»* отвечают электронам проводимости и локализованным спинам соответственно Fig. 2. ESR spectrum of the activated carbon fiber. Signals *"e"* 

and "s" correspond to the conduction electrons and the localized spins respectively

Как известно [5], интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов в АУВ с хорошей точностью можно определить из данных магнитной восприимчивости волокна при низких температурах (рис. 3). Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов носителей тока и локализованных спинов, можно легко оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов в АУВ. Такого рода оценки для волокон с удельной поверхностью ≈2000 м<sup>2</sup>/г показали. что плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в упорядоченном трехмерном графите. Полученный результат хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [2, 3], однако является неожиданным для наноразмерных графитов с естественной геометрией краев. Возможно, он связан с тем, что зигзагообразная форма краев графена и нанографена является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Например, наноразмерные островки графенов, полученные на некоторых металлических подложках, как оказалось, имеют преимущественно зигзагообразные края [6–8].



Рис. 3. Зависимость удельной магнитной восприимчивости активированного углеродного волокна от температуры. Точки отвечают экспериментальным значениям. Уравнение

сплошной линии:  $\chi_g = 1,318 \times 10^{-5}/(T+0,9)-0,61 \times 10^{-6}$ Fig. 3. The dependence of specific magnetic susceptibility of the activated carbon fiber on temperature. Dots correspond to the experimental values. The solid line is described by the equation:  $\chi_g = 1,318 \times 10^{-5}/(T+0,9)-0,61 \times 10^{-6}$ 

Наличие пика локальной плотности электронных состояний вблизи зигзагообразных участков графена было подтверждено также рядом авторов методами сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) и сканирующей туннельной спектроскопии (СТС).

И. Ниими и др. [9] методами СТМ и СТС выявили и исследовали края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при тепловом взрыве (терморасширении) пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. На поверхности одного из них авторы методом СТМ выявили участки краев террасы с зигзагообразными и седлообразными краями, а методом СТС обнаружили вблизи участков террасы с зигзагообразными краями отчетливый пик локальной плотности состояний электронов, энергия которого на ≈20 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи участков террасы с седлообразными краями подобный пик не был найден. Отметим, что в рассматриваемой работе краевое π-электронное состояние было обнаружено авторами на краях не отдельного нанографена или графена, а фактически на периферии одного из нанографенов, образующих нанографит.

Путем специальной тепловой обработки наноразмерных частиц алмаза, расположенных на поверхности пластинки ВОПГ, можно вырастить отдельный нанографен. Его структура и электронное строение были изучены И. Кобайаши с соавторами [10]. Края нанографена с различной структурой были идентифицированы методом СТМ. В СТС-эксперименте вблизи края нанографена с зигзагообразной структурой также был зафиксирован отчетливый пик локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈30 мэВ ниже энергии Ферми. Вблизи края с чисто седлообразной структурой подобный пик плотности состояний не наблюдается. Однако, если край нанографена с седлообразной структурой содержит дефект, то около него также присутствует пик локальной плотности электронных состояний.

3. Клусек с соавторами [11] изучили методами СТМ и СТС графен, выращенный на поверхности поликристаллического иридия. Методом СТМ они идентифицировали на краях графена, осажденного на террасах кристалликов иридия, участки с зигзагообразной структурой. Данные туннельной спектроскопии вблизи таких участков однозначно указывают на наличие пика локальной плотности состояний электронов с энергией на ≈25 мэВ ниже энергии Ферми.

Недавно были идентифицированы и изучены методами СТМ и СТС устойчивые краевые  $\pi$ -электронные состояния, формирующиеся на краях многоатомных вакансий в графене [12].

Таким образом, несколько независимых групп исследователей экспериментально доказали возможность образования стабильных краевых *π*-электронных состояний в графенах и нанографенах. Результаты этих экспериментов хорошо коррелируют с данными наших исследований плотности состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков АУВ.

Рассмотренные выше эксперименты были нацелены на поиск и изучение краевых л-электронных состояний, существование которых следует из теории. Наряду с такими работами, в последние годы получили развитие также экспериментальные исследования нанографитов, не привязанные к результатам расчетов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазмохимического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [13, 14]. Было установлено, что под воздействием такого поля нанографитовые пленки могут проявлять нелинейно-оптические свойства [13, 14]. Эти свойства нанографитовых пленок могут быть использованы при разработке на их основе быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов тирагерцового диапазона.

Проведенные нами исследования показали, что пленочные структуры нанографитов можно выращивать, также используя в качестве исходного нанографитсодержащего сырья активированные углеродные материалы – путем удаления из них при высокой температуре и вакууме функциональных групп, связывающих нанографиты между собой, и последующего диспергирования материала ультразвуком в различных жидких средах. При этом было замечено, что обработка «очищенного» волокна водородом или галогеном ведет к существенному увеличению степени его диспергирования.

# СОЕДИНЕНИЯ И ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НАНОГРАФЕНА И НАНОГРАФИТА

Расчеты электронного строения и магнитных свойств нанографенов показывают [15–17], что их можно изменить путем модификации химического состояния краевых атомов углерода. В частности, основное состояние нанографеновой ленты, у которой атомы углерода в зигзагообразных позициях противоположных краев находятся в химически неэквивалентных состояниях, может быть магнитным [16, 17]. Очевидно, важным этапом на пути к получению подобных соединений является разработка методов синтеза и синтез нанографенов и/или нанографитов, у которых подавляющая часть краевых атомов углерода образует химические связи с выбранным элементом (рис. 4).



Рис. 4. Схематическое изображение нанографена с химически модифицированными краями

Fig. 4. Schematic representation of nanographene with chemically modified edges

Нами были найдены условия фторирования АУВ, при которых фтор образует ковалентные связи, преимущественно, с краевыми атомами углерода нанографитов – структурных блоков волокна, еще до начала образования таких связей с атомами углерода внутренних областей нанографитов [18]. Было установлено, что обработка АУВ молекулами хлора при комнатной температуре также ведет к образованию ковалентных связей между хлором и краевыми атомами углерода нанографитов, без образования таких связей с атомами углерода внутренних областей нанографитов [18]. Образование ковалентных связей между галогеном и краевыми атомами углерода нанографита приводит к изменениям плотности состояний носителей тока на уровне Ферми, значения g-фактора и скорости релаксации спинов носителей тока краевых  $\pi$ -электронных состояний. Полученный результат является важным этапом на пути к получению нанографенов и нанографитов с различным химическим состоянием противоположных краев, у которых, согласно расчетам [15-17], основное состояние может быть магнитным.

Структура и электронное строение нанографитов, образующих АУВ, зависят от природы и количества адсорбированного волокном вещества [19]. В частности, в волокне, адсорбировавшем воду, (002) рефлекс рентгеновской дифракции наблюдается при больших значениях угла 20, чем в исходном сухом волокне и в макроскопическом упорядоченном графите (рис. 5). Изменение положения (002) рефлекса рентгеновской дифракции при поглощении волокном воды свидетельствует об изменении периода идентичности нанографита вдоль направления, перпендикулярного к плоскостям нанографенов. Однако специально проведенный анализ показал, что из-за большой ширины (002) рефлекса невозможно отличить ситуации, когда он смещается на новую позицию или исчезает без смещения, а на его крыле, при другом значении угла 20, возникает новый (002) рефлекс. В то же время вопрос о характере связи между (002) рефлексами исходного волокна и волокна, обработанного тем или иным веществом, имеет принципиальное значение, поскольку смещение (002) рефлекса свидетельствует об уменьшении межслоевого расстояния в нанографите, а зарождение нового (002) рефлекса, наоборот - о его увеличении.

Опираясь на данные систематических исследований различных АУВ, обработанных водой, мы пришли к выводу, что (002) рефлекс этих волокон можно рассматривать как отражение, отвечающее нанографитам, интеркалированным водой. Действительно, если указанное выше изменение положения (002) рефлекса при обработке АУВ водой считать следствием его непрерывного смещения, то его новой позиции в углах 20 соответствует расстояние между слоями углерода в нанографитах  $d_{\rm c} = 0.322 \pm 0.005$  нм, что существенно меньше расстояния между слоями графена в макроскопическом упорядоченном графите  $(d_c = 0.335 \pm 0.001 \text{ нм})$ . Для такого уменьшения расстояния между углеродными слоями к графиту необходимо приложить осевое давление ≈35 кбар [20]. Развитие такого высокого давления в микропорах АУВ, например, в результате перехода воды в твердое состояние, маловероятно хотя бы потому, что в этом случае волокно должно деградировать, чего не наблюдалось даже при многократном повторении цикла сорбция–десорбция воды волокном.



Рис. 5. Изменения (002) рефлекса рентгеновской дифракции активированного углеродного волокна при адсорбции молекул воды: *1*-исходный образец; 2-образец после адсорбции молекул воды. Стрелка указывает положение (002) рефлекса макроскопического графита

Fig. 5. Changes in the (002) X-ray reflection of activated carbon fiber at adsorption of water molecules: *1*–initial sample, 2–the sample after adsorption of water molecules. The arrow indicates the position of the (002) X-ray reflection of macroscopic graphite

Из всего сказанного ясно, что (002) рефлекс АУВ, обработанных водой, следует рассматривать как новое отражение. Оно отвечает периоду идентичности углеродных слоев в нанографите, равном  $(0.322 \pm 0.005) \times 2 = 0.64 \pm 0.01$  нм. Естественно предположить, что такое значительное увеличение межслоевого расстояния в нанографите связано с внедрением в его галереи молекул воды. Отметим, что при этом плоскости молекул воды должны быть ориентированы относительно нанографенов практически перпендикулярно. При изучении спектров рентгеновской дифракции АУВ, обработанных другими веществами, нами были найдены дополнительные аргументы в пользу изложенной интерпретации природы (002) рефлекса АУВ, обработанных водой.

В АУВ, обработанных азотной кислотой (002), рефлекс рентгеновской дифракции так же, как и в волокнах, обработанных водой, наблюдается при большем, чем в спектре исходного волокна, значении угла 20. Этот результат интересен тем, что плотность азотной кислоты, в отличие от плотности воды, при кристаллизации увеличивается (кислота «сжимается»), и в этом смысле ее

возможный переход в твердое состояние в микропорах АУВ даже гипотетически не может привести к появлению высоких давлений, воздействующих на наночастицы графита (на стенки микропор). Если же (002) рефлекс АУВ, обработанных азотной кислотой, рассматривать как новое отражение, тогда его положению в углах 20 отвечает межслоевое расстояние, равное  $0,73 \pm 0,02$  нм. Заметим, что найденное значение межслоевого расстояния находится между значениями соответствующего расстояния в  $\alpha$ - ( $\approx 0,78$  нм) и  $\beta$ - модификациях ( $\approx 0,66$  нм) соединения внедрения макроскопического графита с азотной кислотой [21].

Изложенные в обзоре результаты работ по синтезу и исследованию строения и свойств нанографенов, нанографитов, а также их соединений и пленочных структур свидетельствуют, что прорыв в данном направлении науки состоялся. Доказано существование краевых *п*-электронных состояний. Получены соединения нанографита с рядом веществ, в отношении которых макроскопический графит инертен. Предложены и реализованы различные способы выращивания пленочных структур нанографитов и выявлены их нетривиальные физические свойства. Освоены работы по дизайну краев нанографенов. Все это указывает на необходимость перехода к следующей фазе работ: решению фундаментальных проблем формирования функциональных материалов для новой техники на основе соединений и пленочных структур нанографенов и нанографитов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Президиумов РАН и ДВО РАН (проект № 12-І-ПЯ-10) и ОХНМ РАН (проект № 12-І-ОХНМ-03).

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Kruger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p.
- Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. // J. Phys. Soc. Jpn. 1996. V. 65. N 7. P. 1920-1923.
- Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. N 24. P. 17954-17961.
- Саенко Н.С., Зиатдинов А.М. // Вестник ДВО РАН. 2011. Вып. 5. С. 123-128; Saenko N.S., Ziatdinov A.M. // Vestnik of DVO of RAS. 2011. V. 5. P. 123-128 (in Russian).
- Weil J., Bolton J.R. Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
- Girit G.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielovski C., Yang L., Park C-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. // Science. 2009. V. 323. P. 1705-1708.
- Yamamoto M., Obata S., Saiki K. // Surf. Interface Anal. 2010. V. 42. P. 1637-1641.
- Sabramanian D., Libisch F., Li Y., Pauly C., Geringer V., Reiter R., Mashoff T., Liebmann M., Burgdorfer J., Busse C., Michely T., Mazzarello R., Pratzer M., Morgenstern M. // Phys. Rev. Lett. 2012. V. 108. N 046801 (5 p.).

- Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 241. N 1. P. 43-48.
- 10. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y. // Phys. Rev. B. 2005. V. 71. N 193406 (4 p).
- Klusek Z., Kozlowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. // Appl. Surf. Sci. 2005. V. 252. N 5. P. 1221-1227.
- Ziatdinov M.A., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. // Abstracts Book. Graphene International Conference. Madrid: Phantoms foundation. 2012. P. 356-357.
- Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П., Волков А.П. // Приборы и техника эксперимента. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 84-89; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Svirko Yu.P.,

Volkov A.P. // Instruments and Experimental Techniques. 2005. V. 48. N 3. P. 349-354.

 Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. 2004. Т. 30. Вып. 9. С. 88-94; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Svirko Yu.P. // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. N 9. P. 750-752.

- Saito R., Yagi M., Kimura T., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // J. Phys. Chem. Solids. 1999. V. 60. N 6. P. 715-721.
- Kusakabe K., Maruyama M. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. N 092406 (4 p.).
- Maruyama M., Kusakabe K., Tsuneyuki S., Akagi K., Yoshihide Y., Yamauchi J.J. // Phys. Chem. Solids. 2004. V. 65. N 2. P. 119-122.
- Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М. // ЖНХ. 2012. Т. 57. Вып. 11. С. 1528-1534;
   Nikolenko Yu.M., Ziatdinov А.М. // Russian Journ. Inorganic Chem.. 2012. V. 57. N 11. P. 1528-1534.
- 19. Зиатдинов А.М. // Рос. хим. журн. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 5-11;

**Ziatdinov A.M.** // Ross. Khim. Zhurn. 2004. V. 47. N 5. P. 5-11 (in Russian).

- 20. Clarke R., Uher C. // Adv. Phys. 1984. V. 33. N 5. P. 469-566.
- 21. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 2. P. 139-326.

T 56 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 537.31

#### В.С. Бормашов\*, С.А. Тарелкин\*, М.С. Кузнецов\*, С.А. Терентьев\*, С.Г. Буга\*, А.Н. Семёнов\*\*

# ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С РАЗЛИЧНОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ БОРА

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\* Московский физико-технический институт (государственный университет))

e-mail: bormashov@gmail.com, sergey.tarelkin@gmail.com, mikuz@yandex.ru, s.ter@bk.ru, buga@tisnum.ru, semenov.alexan@gmail.com

Проведено изучение электрофизических свойств синтетических НРНТ алмазов, легированных бором, с помощью исследования эффекта Холла в диапазоне температур 77–800 К. Установлены зависимости удельного сопротивления и концентрации легирующих примесей от количества бора в исходной ростовой смеси.

Ключевые слова: синтетический алмаз, полупроводник, эффект Холла

#### ВВЕДЕНИЕ

Синтетические монокристаллы алмаза уникальные по своим механическим, оптическим, тепловым и электрическим свойствам материалы в современном высокотехнологичном приборостроении. Хорошо известно, что алмаз - самый твердый из природных материалов, обладает рекордной теплопроводностью и в чистом виде, без примесей, идеально прозрачен во всем оптическом диапазоне от ультрафиолетовой до дальней ИК области. Алмаз также химически инертен, устойчив в агрессивных средах, обладает высокой термической стойкостью и высокой радиационной стойкостью. Алмаз имеет большую ширину запрещенной зоны (5,45 эВ) и в отсутствие примесей является диэлектриком с высоким критическим полем пробоя (до 10 МВ/см). При легировании элементами III и V групп алмаз приобретает примесную проводимость р-и п-типа, соответственно, с высокой подвижностью носителей заряда.

В настоящее время наиболее широко в разработке полупроводниковых устройств используются синтетические алмазы, легированные примесью бора. В алмазе бор является акцептором с характерной величиной энергии активации равной 0,37 эВ. Легированные бором алмазы обладают низким электрическим сопротивлением и проводимостью р-типа с высокой подвижностью носителей заряда [1]. Известно достаточно большое число публикаций, посвященных изучению проводимости легированных бором алмазов, например [2–12]. В основном, исследовались природные борсодержащие кристаллы, монокристаллические легированные бором алмазные пленки, выращенные методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), а также неоднородно-легированные по объему монокристаллы, выращенные при высоком давлении и температуре (HPHT).

Важной проблемой при получении полупроводниковых алмазов является компенсация активного бора донорной примесью азота. Азот присутствует в остаточных количествах в исходных компонентах, применяемых для роста монокристаллов методом НРНТ. Наименьшее содержание примесного азота достигается в монокристаллических алмазных пленках, выращиваемых методом CVD. Это объясняется двумя факторами: более точным контролем чистоты исходных газовых компонент, используемых для синтеза, и возможностью осуществлять точное дозирование легирующей примеси в газовой смеси. При этом удается достичь крайне низкого содержания фоновой примеси азота (менее 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>), и концентрации бора в очень широком диапазоне от  $10^{14}$  до  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ .

Однако следует отметить, что монокристаллические алмазные пленки, получаемые методом CVD из газовой фазы, выращиваются гомоэпитаксиально на монокристаллических алмазных подложках, в качестве которых обычно используются природные кристаллы, либо синтетические кристаллы, выращиваемые методом НРНТ. Степень совершенства кристаллической структуры пленок в значительной степени зависит от совершенства кристаллической структуры подложек, поэтому в качестве подложек для роста высококачественных алмазных пленок методом CVD обычно используют синтетические монокристаллы, выращиваемые методом температурного градиента на затравке в условиях высокого давления и температуры. Комбинированные слоистые монокристаллические алмазы, получаемые в результате двух и более процессов роста в разных условиях, наиболее часто применяются для разработки алмазных диодов, сенсоров и других элементов полупроводниковой техники. В связи с этим, актуальна задача роста высококачественных полупроводниковых алмазов методом НРНТ и исследования их электрических свойств.

В данной работе методом НРНТ выращены монокристаллы алмаза типа IIb, легированные бором в широком диапазоне концентраций, из них вырезаны квадратные пластины, не содержащие протяженные дефекты. На полученных пластинах проведены исследования электрофизических свойств с помощью измерения температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента Холла в диапазоне 77–800 К. Установлена корреляция между концентрацией бора в ростовой среде и концентрацией доноров и акцепторов в выращенных кристаллах. Степень компенсации варьируется в диапазоне от 1 % до 10 %.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований была выращена группа кристаллов синтетического алмаза с содержанием бора (Z<sub>в</sub>) в ростовой смеси (Fe-C-Al-B) в диапазоне от 0,0004 до 4 атомных процента (ат. %). Кристаллы были выращены при давлении 5,5 ГПа и температуре около 1710 К методом температурного градиента на затравке. Более детально методика роста описана в [13, 14]. Пристальное внимание было уделено выбору и подготовке алмазных образцов из выращенных кристаллов для проведения электрических измерений. Для этого из каждого кристалла с помощью установки для лазерной резки были вырезаны пластины с ориентацией (100) толщиной примерно 200 мкм. Далее пластины были отполированы с обеих сторон, а остатки металла были удалены с помощью царской водки, затем кристаллы были отмыты от остатков кислоты и органических загрязнений, после чего протравлены в плазме Ar/O<sub>2</sub> [15].

Известно, что при легировании в процессе НРНТ роста бор входит в решетку алмаза неоднородно по объему. Кроме того, с увеличением концентрации бора в исходной ростовой смеси увеличивается количество структурных дефектов в алмазе. Максимально качественные участки пластин, свободные от протяженных структурных (ростовых) дефектов, были выбраны по изображениям рентгеновской топографии. Путем совмещения изображений рентгенотопографии и УФфотолюминесценции, позволяющей визуализировать однородно-легированные области, соответствующих одному ростовому сектору, были вырезаны алмазные образцы квадратной формы с однородным распределением концентрации примеси. Типичный размер образцов составлял 2,5×2,5×0,15 mm<sup>3</sup>.

Исследование электрических свойств алмазных образцов проводилось на установке для исследования эффекта Холла HMS 7708 компании Lake Shore Cryotronics Inc. в диапазоне температур от 77 до 800 К и при магнитном поле до 2 Тл. Контактные площадки размером 200×200 мкм<sup>2</sup>, расположенные в углах алмазных образцов, изготавливались путем напыления двухслойной металлизации титан-платина с последующим отжигом при температуре ~1000 К. Высокотемпературная обработка приводит к формированию переходного слоя карбида титана на поверхности алмаза, что способствует увеличению адгезии покрытия и уменьшению величины потенциального барьера на границе полупроводниковый алмаз металл.

Измерения электрических свойств алмазных образцов проводились четырехзондовым способом в геометрии Ван-дер-Пау. Относительная погрешность измерения удельного электросопротивления составляла менее 2 %, а концентрации – около 10–20 % [16].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Полученные зависимости удельного сопротивления алмазных образцов от температуры при различном содержании бора в исходной смеси приведены на рис. 1. При увеличении концентрации бора в ростовой смеси происходит падение удельного сопротивления. Однако заметно, что в целом ход температурной зависимости слаболегированных образцов № 1–4 и сильнолегированных – № 5–7 отличается. Энергия активации носителей заряда в образцах № 1-4 при T < 300 К близка к 0,37 эВ, в то время как в образцах № 5–7 она составляет 0,2–0,1 эВ, что обусловлено смещением уровня Ферми с повышением концентрации акцепторов [17].



Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления синтетических алмазов р-типа от температуры с различным содержанием бора: I = 0,0004 ат. %; 2 = 0,0016 ат. %; 3 = 0,006 ат. %; 4 = 0,012 ат. %; 5 = 0,71 ат. %; 6 = 1,42 ат. %; 7 = 3,65 ат. % Fig. 1. Temperature dependencies of electrical resistivity of p-type synthetic diamonds with different doping levels: I = 0.0004 аt. %; 2 = 0.0016 аt. %; 3m = 0.006 аt. %; 4 = 0.012 аt. %; 5 = 0.71 аt. %; 6 = 1.42 аt. %; 7 = 3.65 аt. %

Экспериментальные значения концентрации дырок, определенные из Холловских измерений при разной температуре для двух образцов с различной концентрацией бора в исходной смеси, и теоретические данные, описывающие такую температурную зависимость, приведены на рис. 2.



Рис. 2. Зависимости Холловской концентрации свободных носителей заряда (дырок) от температуры в алмазе с 0,71 ат. % (1) и 0,0004 ат. % (2) бора. Пустые круги – расчётные значения, сплошные квадраты – экспериментально полученные значения

Fig. 2. Temperature dependencies of the Hall free charge carriers (holes) in diamonds with boron content of 0.71 at. % (1) and 0.0004 at. % (2). Open circles – calculated values, filled squares – experimental values

В исследованном диапазоне температур концентрационные зависимости хорошо описываются теоретической активационной моделью [18]. Для каждого из образцов с помощью подхода, описанного выше, были определены концентрации акцепторов и доноров. Графики зависимости данных параметров и удельного сопротивления образцов при комнатной температуре от концентрации бора в исходной ростовой смеси приведены на рис. 3.

Как видно из графика (рис. 36), при низких уровнях легирования добавление бора приводит к снижению концентрации азота. Минимальная степень компенсации  $N_D/N_A \times 100 \% \approx 1 \%$  наблюдается при содержании бора в ростовой смеси около  $10^{-3}$  ат. %.



Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления алмазов при T = 295 K от концентрации бора в исходной ростовой смеси (*a*). Зависимость концентраций легирующих примесей (атомов в положении замещения) от концентрации бора в исходной ростовой смеси (*б*): 1 -акцепторы (бор), 2 -доноры (азот) Fig. 3. The electrical resistivity of doped diamonds at T = 295 K as a function of boron concentration in initial mixture (*a*). Electrically active dopant concentrations as the functions of boron concentration in initial mixture (*b*): 1 -ассертого (boron);

2 – donors (nitrogen)

#### выводы

Были исследованы электрофизические свойства алмазов, выращенных НРНТ методом с концентрацией бора в диапазоне от 0,0004 до 3,65 ат. процента. Однородно легированные, не содержащие протяженных дефектов экспериментальные образцы были вырезаны из монокристаллов по результатам рентгеновской топографии и люминесценции под воздействием УФ-излучения. Проведены измерения зависимости электросопротивления и коэффициента Холла в диапазоне 77–800 К. На основании полученных данных определены зависимости концентрации носителей заряда и их подвижности от температуры. С использованием теоретической модели электрической проводимости определены концентрации акцепторов и доноров, а также их зависимости от концентрации бора в исходной ростовой шихте. Минимальная степень компенсации  $N_D/N_A \times 100 \% \approx 1 \%$  наблюдается при содержании бора в ростовой смеси около  $10^{-3}$  ат. %.

Установленные закономерности позволяют выращивать кристаллы алмаза с прогнозируемой концентрацией бора и необходимыми электрическими свойствами.

## ЛИТЕРАТУРА

- Isberg J., Hammersberg J., Johansson E., Wikström T., Twitchen D.J., Whitehead A.J., Coe S.E., Scarsbrook G.A. // Sci. 2002. V. 297. P. 1670-1672.
- 2. Werner M., Locher R., Kohly W., Holmes D.S., Klose S., Fecht H.J. // Diam. Relat. Mater. 1997. V. 6. P. 308-313.
- Yamanaka S., Watanabe H., Masai S., Takeuchi D., Okushi H., Kajimura K. // Jpn. J. Appl. Phys. 1998. V. 37. P. L1129-L1131.
- 4. Thonke K. // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. P. S20-26.

- 5. Nebel C.E. // Semicond. Sci. Technol. 2003. V. 18. P. S1.
- Tsukioka K., Okushi H. // Jpn. J. Appl. Phys. 2006. V. 45. P. 8571-8577.
- 7. Teraji T., Wada H., Yamamoto M., Arima K., Ito T. // Diamond Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 602-606.
- Mortet V., Daenen M., Teraji T., Lazea A., Vorlicek V., D'Haen J., Haenen K., D'Olieslaeger M. // Diamond Relat. Mater. 2008. V. 17. P. 1330-1334.
- Gabrysch M., Majdi S., Hallén A., Linnarsson M., Schöner A., Twitchen D., Isberg J. // Phys. Status Solidi A. 2008. V. 205. P. 2190-2194.
- Volpe P.N., Pernot J., Muret P., Omnès F. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 94. P. 092102.
- Vavilov V.S., Konorova E.A. // Usp. Fizich. Nauk. 1976.
   V. 118. N 4. P. 611-639.
- Novikov N.V., Nachalna T.A., Ivakhnenko S.A., Zanevsky O.A., Belousov I.S., Malogovets V.G., Podzyarei G.A., Romanko L.A. // Diamond Relat. Mater. 2003. V. 12. P. 1990-1994.
- 13. Wentorf R.H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 75. P. 1833.
- Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N. // Diamond Relat. Mater. 2007. V. 16. P. 800.
- Бормашов В.С., Волков А.П., Голованов А.В., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.//Изв. вузов. Химия и химич. физика. 2012. Т.55. Вып. 6. С.71-73;
   Bormashov V.S., Volkov A.P., Golovanov A.V., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D.//Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved.: Khim. Khimich. fizika. 2012. V.55. N 6. P. 71-73 (in Russian)
- 16. Van der Pauw L.J. // Philips Res. Repts. 1958. V. 13. P. 1–9.
- 17. Mamin R.F., Inushima T. // Phys. Rev. B. 2001. V. 63. P. 033201.
- Collins A.T. and Williams A.W.S.//J. Phys. C Solid State Phys. 1971. V.4. N 13. P.1789-1800.

УДК 544.03

## А.В. Калашник, А.А. Сердан, Н.А. Кошина, С.Г. Ионов

## ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОСЛОИСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТРИЦ

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова) e-mail: alexander.kalashnik@chemmsu.ru

Исследованы механические и электрофизические свойства нового композиционного материала на основе пеновермикулита (ПВ) и терморасширенного графита (ТРГ) в зависимости от условий получения, плотности и содержания ТРГ. Определен порог перколяции по электропроводности для композита на основе ПВ и ТРГ.

Ключевые слова: пеновермикулит, терморасширенный графит, композит, прочность на разрыв, перколяция, интеркалированные соединения

#### ВВЕДЕНИЕ

На современном этапе развития науки и техники особое значение приобретают исследования, направленные на создание новых многофункциональных материалов на основе интеркалированных слоистых неорганических матриц [1–3]. Фольги на основе терморасширенного графита и пеновермикулита широко используются как уплотнительные материалы, гибкие резистивные элементы в электрических нагревателях, экраны от электромагнитного излучения и др. [4, 5]. Значительный интерес представляет исследование электрофизических свойств композиционных материалов, представляющих собой гетеросистему диэлектрик – проводник. Резкое изменение электропроводности в области перколяционного перехода позволяет получать материалы с разными свойствами в рамках одной технологии при небольших вариациях одного из компонентов. Аномальное поведение вещественной части диэлектрической проницаемости є' может иметь большое техническое значение при создании новых типов конденсаторов в микро- и наноэлектронике [6].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пеновермикулит (ПВ) получали по двум методикам. В первом случае концентрат природного вермикулита подвергали термической деструкции при 600°С. По второй методике концентрат вермикулита обрабатывали перекисью водорода (50%  $H_2O_2$  из расчета 1 л  $H_2O_2$  на 300 г вермикулита) при температуре до 60°С и периодическом перемешивании в течение 40 минут. Далее химически обработанный вермикулит помещали в муфельную печь, нагретую до 600°С на 5 минут. Пеновермикулит, полученный по первой методике, будем называть пеновермикулит термический (ПВТ), по второй методике – пеновермикулит химический (ПВХ).

Терморасширенный графит получали термической деструкцией гидролизованного интеркалированного соединения графита серной кислоты. На первом этапе получали бисульфат графита I ступени (БГ): для этого очищенный природный графит (содержание золы менее 0,1 масс.%) обрабатывали концентрированной серной кислотой в присутствии бихромата калия [7]. На второй стадии получали окисленный графит (ОГ), для этого БГ подвергали гидролизу с последующей сушкой при 80°С до постоянной массы. Процесс термодеструкции ОГ проводили в статическом режиме [1].

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Съемку осуществляли в интервале углов 20 от 5 до 90° с шагом сканирования 0,02° и экспозицией 0,3 с в каждой точке. Положение рефлексов определялось с помощью программы PROFAN. Значение рентгеновской плотности для концентрата вермикулита и пеновермикулитов, полученных различными способами, составило ~2,25 г/см<sup>3</sup>.

Фольгу различной плотности на основе пеновермикулита и ТРГ получали на лабораторной линии, подробно описанной в [3]. Толщина фольги составила ~300 мкм, а диапазон плотностей 0,6-1,9 г/см<sup>3</sup>.

Механические испытания образцов проводили на универсальной испытательной машине *Hounsfield H5K-S*, управляемой с помощью пакета программ Qmat 3.95s. Для испытаний использовали образцы прямоугольной формы длиной 150 мм и шириной 25 мм. Измерения проводили при комнатной температуре, скорость перемещения зажима – 7 мм/мин, рабочая длина образца (расстояние между зажимами) – 100 мм, предварительная нагрузка на образец – 0,5 Н. Данные измерений передавались на компьютер и фиксировались в виде зависимости величины нагрузки (F, H) от удлинения образца (l, мм). По экспериментальным данным рассчитывали предел прочности на разрыв,  $\sigma_{np}$  [МПа]:

$$\sigma_{np} = \frac{F_{\max}}{b \cdot \delta},$$

где  $F_{max}$  – максимальная нагрузка (Н), b – ширина (мм),  $\delta$  – толщина образца (мм).

Электропроводность образцов измеряли с помощью анализатора импеданса *Novoterm HT 1400* на переменном токе в диапазоне частот от 0,1 Гц до 3 МГц. Образцы для электрофизических измерений имели цилиндрическую форму с диаметром 12,7±0,1 мм и высотой 877±3 мкм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом рентгенофазового анализа были определены значения рентгеновской плотности ( $\rho_p$ ) для концентрата природного вермикулита ( $\rho_p=2,252$  г/см<sup>3</sup>), пеновермикулита термического ( $\rho_p=2,254$  г/см<sup>3</sup>) и пеновермикулита химического ( $\rho_p=2,248$  г/см<sup>3</sup>). Положения дифракционных максимумов на рентгенограммах всех исследованных образцов совпадают, что свидетельствует об отсутствии изменения фазового состава при термической деструкции как химически обработанного, так и обычного природного вермикулита.

Значение прочности на разрыв фольги из пеновермикулита химического оказалась значительно больше  $\sigma_{np}$  фольги из пеновермикулита термического (рис. 1).

С нашей точки зрения, это связано с тем, что при обработке вермикулита перекисью водорода, происходит дополнительное насыщение межслоевого пространства вермикулита водой, следовательно, при термоударе между слоями будет создаваться более высокое газовое давление, и степень диспергирования исходной матрицы будет больше. Насыпная плотность пеновермикулита химического ( $\rho_{\rm IBX} = 22,5$  г/л) существенно меньше насыпной плотности пеновермикулита термического ( $\rho_{\rm IBT} = 98$  г/л), и, следовательно, при прессовании ПВХ будет образовываться большее количество контактов частиц на единицу площади поверхности.

Как видно из рис. 1, прочность на разрыв линейно зависит от плотности как для фольги из ПВТ так и ПВХ, причем для обеих зависимостей наблюдается изменение угловых коэффициентов при плотностях ~ 1,5 г/см<sup>3</sup>. Для всех фольг зависимость прочности на разрыв от плотности хорошо описывается линейной функцией:

# $\sigma_{np} = k_1 \cdot \rho + k_2,$

где k<sub>1</sub> – угловой коэффициент (МПа·см<sup>3</sup>/г), k<sub>2</sub> – свободный член (МПа). Для фольги из пеновермикулита термического при  $\rho < 1,5$  г/см<sup>3</sup> k<sub>1</sub>=83 кПа·см<sup>3</sup>/г, k<sub>2</sub>=3 кПа, при  $\rho > 1,5$  г/см<sup>3</sup> k<sub>1</sub>=1,42 МПа·см<sup>3</sup>/г, k<sub>2</sub>= -2,01 МПа; для фольги из пеновермикулита химического при  $\rho < 1,5$  г/см<sup>3</sup> k<sub>1</sub>=0,83 МПа·см<sup>3</sup>/г, k<sub>2</sub>=-0,48 МПа и при  $\rho > 1,5$  г/см<sup>3</sup> k<sub>1</sub>=2,5 МПа·см<sup>3</sup>/г, k<sub>2</sub>=-0,48 МПа. Для объяснения полученных результатов мы предлагаем феноменологическую модель, основные положения которой следующие:

 а) структурной единицей вермикулитовой фольги являются частицы пеновермикулита (микродиски);

б) сцепление частиц (микродисков) между собой обусловлено дисперсионным ван-дер-ваальсовым взаимодействием, которое становится заметным только при сближении поверхностей на межатомные расстояния.



Рис. 1. Зависимость прочности на разрыв (σ<sub>пр</sub>) от плотности (ρ) фольги из пеновермикулита химического (1) и пеновермикулита термического (2)

Fig. 1. The dependence of the tensile strength  $\sigma_{np}$  on the density  $\rho$  of foil from chemical expanded vermiculite (1) and thermal expanded vermiculite (2)

Как показано в работах [8, 9], при контакте твердых тел реальная площадь контактов, на которой поверхности сближаются на атомные расстояния, намного меньше номинальной площади контакта. Это связано с наличием шероховатостей на поверхности любого твердого тела. Поэтому, для того, чтобы эффективно начали работать вандер-ваальсовы силы притяжения, необходима локальная деформация части объема твердого тела, которая расположена вблизи поверхности раздела. Количество и площади реальных контактов между микродисками определяют прочность вермикулитовой фольги при растяжении ( $\sigma_{np}$ , МПа), которую можно представить в виде:

$$\sigma_{np} \approx f_0 \cdot N_{\text{конт}} \cdot S$$
,

где  $f_0$  – удельная сила ван-дер-ваальсового взаимодействия микродисков между собой в месте реального контакта (Н/мм<sup>2</sup>),  $N_{\text{конт}}$  – количество реальных контактов между микродисками на единицу площади вермикулитовой фольги (1/мм<sup>2</sup>), *S* – площадь реального контакта (мм<sup>2</sup>).

Абсолютное значение  $f_0$  определяется только природой сил между взаимодействующими частицами, поэтому оно не меняется при уплотнении. Как теоретически показано в работах [8, 9], площадь одного реального контакта *S* линейно растет с увеличением давления. Причиной, которая приводит к изменению углового коэффициента зависимости  $\sigma_{np}(\rho)$ , является резкое изменение числа контактов при определенной нагрузке (в нашем случае это область плотностей ~ 1,5 г/см<sup>3</sup>). Такое изменение числа контактов от давления соприкасающихся шероховатых поверхностей связано с достижением локального «предела текучести» материала в месте реального контакта и было теоретически предсказано в работе [10].

Исследование механических свойств ВФ показало, что она обладает сравнительно небольшим пределом прочности на разрыв. При введении ТРГ в матрицу пеновермикулита следует ожидать улучшения механических свойств фольги за счет того, что частицы ТРГ будут связывать между собой частицы пеновермикулита. Зависимость предела прочности на разрыв фольги от содержания ТРГ ( $\omega$ ) представлена на рис. 2. Чтобы проследить изменение механических свойств композита от содержания ТРГ, все образцы фольги имели одинаковую плотность (~1,2 г/см<sup>3</sup>).







Как и ожидалось, добавка небольших количеств ТРГ значительно улучшает механические свойства фольги. Например, при введении 5% ТРГ в композит предел прочности на разрыв увеличивается почти в 2 раза.

Зависимость  $\sigma_{np}(\omega)$  имеет линейный характер, причем при массовой доле ТРГ ~ 0,5 изменяется угловой коэффициент зависимости  $\sigma_{np}(\omega)$ :

$$\sigma_{np} = \mathbf{k'}_1 \cdot \boldsymbol{\omega} + \mathbf{k'}_2,$$

где k'<sub>1</sub> – угловой коэффициент (МПа), k'<sub>2</sub> – свободный член (МПа),  $\omega$  – массовая доля ТРГ в композите. При  $\omega < 0,5$  k'<sub>1</sub>=2,6 МПа, k'<sub>2</sub>=43 кПа, а при  $\omega > 0,5$  k'<sub>1</sub>=8,5 МПа, k'<sub>2</sub>=-2,91 МПа. Наличие излома линейной зависимости  $\sigma_{np}(\omega)$  является следствием изменения числа контактов частиц с ТРГ-вермикулит на ТРГ-ТРГ.

В работе исследовалась электропроводность системы диэлектрик-проводник, состоящей из: пеновермикулита (диэлектрическая матрица) и терморасширенного графита (проводящий наполнитель). На рис. 3 приведена зависимость электропроводности композита от концентрации проводящей фазы. На графике  $\sigma(\omega)$  можно выделить три явно выраженных участка.



Рис. 3. Зависимость электропроводности ( $\sigma$ ) от объемной доли ТРГ ( $\omega$ ) в композите

Fig. 3. The dependence of the electrical conductivity  $\sigma$  on the volume fraction  $\omega$  of thermally expanded graphite in the composite

На первом участке с низким содержанием наполнителя (до 3,6 об. % ТРГ) значения электропроводности практически не меняются и определяются значением удельного сопротивления диэлектрической матрицы. Далее наблюдается достаточно существенный рост электропроводности: небольшое увеличение содержания наполнителя ведет к резкому уменьшению удельного сопротивления. Этот скачок соответствует порогу перколяции, при котором происходит фазовый переход диэлектрик – металл. После преодоления этого порога ( $\omega$ >4,25 об.%) электропроводность почти не меняется с увеличением содержания проводящего наполнителя и определяется электрическими свойствами проводника.

Аналогичная зависимость наблюдается для є' – вещественной части диэлектрической проницаемости (рис. 4). Подобные зависимости ранее наблюдались в других системах диэлектрик-проводник [6].



Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости ε' от объемной доли ТРГ в композите ω



В соответствии с классической теорией перколяции [11] вблизи порога протекания значения электрической проводимости (σ) материала и объемной доли (φ) наполнителя подчиняются следующему степенному закону:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \left| \varphi - \varphi_c \right|^t,$$

где  $\sigma$  – электропроводность образца (Ом·см)<sup>-1</sup>,  $\sigma_0$  – электропроводность проводящей фазы (Ом·см)<sup>-1</sup>, ф объемная доля наполнителя, φ<sub>c</sub> – значение порога протекания, t – критический индекс электропроводности. В большинстве случаев t не зависит ни от микроскопических деталей изучаемой системы, ни от значения самого порога протекания, а определяется пространственным расположением проводящих частиц в диэлектрической матрице. Для двумерного распределения проводящей фазы  $t \sim 1,3$ , а для трехмерного  $t \sim 2$  [11]. Однако в литературе имеются данные о том, что для трехмерного распределения критическая экспонента может принимать значения больше 2 [12]. 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 фазового перехода, так как именно в этой области зависимость описывается данным уравнением. Полученные зависимости аппроксимировали линейными уравнениями методом наименьших квадратов. Для системы пеновермикулит – терморасширенный графит значение критического индекса электропроводности составило *t*~2,6, что характерно для порога перколяции с образованием проводящим наполнителем трехмерной сетки в диэлектрической матрице.

Для вещественной части диэлектрической проницаемости вблизи порога перколяции также характерен степенной закон [11, 12]:

$$\varepsilon' = \varepsilon'_0 \cdot \left| \varphi - \varphi_c \right|^{-q},$$

где  $\varepsilon'$  - вещественная часть диэлектрической проницаемости образца,  $\varepsilon'_0$  – вещественная часть диэлектрической проницаемости непроводящей фазы,  $\varphi$  – объемная доля наполнителя,  $\varphi_c$  – значение порога протекания, q – критический индекс диэлектрической проницаемости.

Для определения значения q была построена зависимость логарифма диэлектрической проницаемости от логарифма разности объемной доли ТРГ и значения порога перколяции. Значение константы q составило ~ 2, что соответствует перколяционному переходу с образованием трехмерной проводящей сетки в диэлектрической матрице.

Полученные в работе композиты имеют достаточно низкий порог перколяции за счет того, что в качестве проводящей фазы использован терморасширенный графит, частицы которого имеют высокое аспектное отношение [13, 14]. Для частиц ТРГ аспектное отношение (A) определяется как латеральный размер частицы d (мкм) поделенный на ее толщину h (мкм) (A=d/h, где  $d\sim300$  мкм,  $h\sim1$  мкм), т. е. в нашем случае  $A \sim 300$ .

## выводы

Исследованы зависимости электропроводности и диэлектрической проницаемости системы пеновермикулит – терморасширенный графит (ПВ-ТРГ) от содержания ТРГ. Определен порог протекания по электропроводности  $\varphi_c = 3,6$  об.% терморасширенного графита. Рассчитаны критические константы степенного распределения для электропроводности t = 2,6 и для диэлектрической проницаемости q = 2, что свидетельствует об образовании трехмерной проводящей сетки в диэлектрической матрице.

Показано, что предел прочности при растяжении ( $\sigma_{np}$ ) вермикулитовой фольги (ВФ) линейно возрастает с увеличением плотности ( $\rho$ ), причем наблюдается изменение углового коэффициента прямой  $\sigma_{np}(\rho)$  в области плотностей ~1,5 г/см<sup>3</sup>. Установлено, что предел прочности при растяжении ( $\sigma_{np}$ ) композита пеновермикулит – терморасширенный графит линейно возрастает с увеличением концентрации ТРГ ( $\omega$ ) в композите, причем в области  $\omega \sim 50$  масс.% терморасширенного графита наблюдается изменение углового коэффициента прямой  $\sigma_{np}(\omega)$ .

Предложена феноменологическая модель, объясняющая зависимость механических свойств фольг из пеновермикулита и композиционных фольг на основе ПВ и ТРГ от плотности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

## ЛИТЕРАТУРА

- Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. Вып. 8. С. 1-18; Sorokina N.E., Nikolskaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // Izv. AN. Ser. Khim. 2005. V. 54. N 8. P. 1-18 (in Russian).
- 2. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Lapin S.A., De Visser A // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 16. P. 10313-10319.
- Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., G. Van Tendeloo, Ionov S.G. // New carbon matireals. 2012. V. 27. N 1. P. 12-18.
- Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2006. V. 67. N 5. P. 1202-1204.
- R.T.F. van Schaijk, A. de Visser, Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G. // Phys.Rev. B. 1998. V. 57. N 15. P. 8900-8906.
- He F., Lau S., Chan H.L., Fan J. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 710-715;
- Монякина Л.А., Авдеев В.В., Никольская И.В., Ионов С.Г. // ЖФХ. 1995. Т. 69. Вып. 5. С. 926-930; Monyakina L.A., Avdeev V.V., Nikolskaya I.V., Ionov S.G. // Zhurn. Phys. Khimii. 1995. V. 69. N 5. P. 926-930 (in Russian).
- Persson B.N.J., Albohr O., Tartaglino U., Volokitin A.I., Tosatti E. // J. of Phycics: Condensed Matter. 2005. V. 17. N 1. P. 1–62.
- Popov V.L. Contact mechanics and friction. Physical principles and applications. Berlin: Springer-Verlag Heidel-berg. 2010. 362 p.
- Филиппов А.Э., Попов В.Л. // ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 17. С. 35–41;
   Filippov A.E., Popov V.L. // ZhTPh. 2005. V. 31. N 17.
- Р. 35-41 (in Russian).
  11. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401-435;
  Shklovskiv B.I., Efros A.L. // UPhN. 1975. V. 117. N 3.
- **Shklovskiy B.I., Efros A.L.** // UPhN. 1975. V. 117. N 3. P. 401-435 (in Russian).
- Chiteme C., McLachlan D.S. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 1-18.
- Berhan L., Sastry A.M. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. N 4. P. 041120–041128.
- Savchenko D.V., Ionov S.G. // J. Phys. Chem. Solids. 2010. V. 71. P. 548-550.

#### А.В. Дмитриев

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИСТИКИ МИКРОСТРУКТУРЫ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

(Челябинский государственный университет) e-mail: admitriev@csu.ru

Рассмотрен механизм протекания электрического тока в искусственном графите. Для учета агрегатной структуры применена цепочечная модель, учитывающая условия электрического подключения пластинчатых кристаллов, их разориентацию от направления потока электричества, и пористость материала. Проведена оценка размеров блоков мозаики при условии преобладания контактного электрического сопротивления в электрическом сопротивлении искусственного графита. Показана зависимость вычисленных размеров блоков мозаики от текстуры искусственного графита.

Ключевые слова: графит, поликристалл, цепочечная модель, проводимость, магнетосопротивление, текстура, блоки мозаики

Для характеристики микроструктуры искусственных графитов используют методы световой микроскопии, рентгеноструктурного анализа и результаты исследования явлений переноса. Увеличение удельного электрического сопротивления поликристаллов относительно монокристаллов графита и его подобный полупроводникам вид температурной зависимости при низких температурах, относят к влиянию агрегатной структуры, на что указывал В.С. Веселовский [1]. При анализе закономерностей агрегации кристаллов в поликристалле искусственного графита используют функцию текстурированности и размеры кристаллитов. Текстурированность характеризуют на основе измерения интенсивности отраженного потока рентгеновских лучей как интегральную ориентационную плотность слоев графита в материале. Размеры областей кристалличности определяют с использованием дифракции рентгеновских лучей по уширению пиков отражения, а также на основе свойств переноса – теплои электропроводности [2, 3]. На основе результатов измерений величин теплопроводности вычисляют размеры блоков мозаики, сравнивая эту характеристику с длиной свободного пробега фононов. Для этого используют также результаты определения температуры наблюдения минимума на температурной зависимости удельного электрического сопротивления. Эти методы применимы для изотропных или близких к ним искусственных графитов, так как в анизотропных материалах размеры блоков мозаики значительно отличаются при исследовании образцов, вырезанных вдоль или перпендикулярно оси текстуры [3]. Поэтому представляет интерес расширение применения физических методов для характеристики параметров микроструктуры искусственных графитов, что особенно важно для текстурированных графитов промышленных электродов на основе игольчатого кокса.

Для численного определения текстуры и размеров блоков мозаики в искусственном графите в [4] предложены модельные представления, характеризующие особенности электрического подключения кристаллов в поликристалле. В основу положено выделение трубок электрического тока, сечение которых равно сечению отдельных кристаллов в поликристалле. Электрическое сопротивление материала вдоль трубок тока рассматривается с использованием цепочечной модели проводимости. По этой модели все кристаллы имеют одинаковый размер и подключены в проводящие цепочки, составляющие трубки тока. Число трубок тока равно числу кристаллов в перпендикулярном общему потоку электричества сечении материала. Для трубок тока параметрами являются ориентационная плотность, вид подключения кристаллов и, соответственно, соотношение омического и контактного электрического сопротивления в электрическом сопротивлении отдельных кристаллов. Эта модель применена для вычисления анизотропии проводимости модельной композиции на основе чешуйчатого явнокристаллического графита. Также на основе цепочечной модели получены формулы для вычисления размеров блоков мозаики в кристаллах искусственного графита. Эта модель перспективна для характеристики особенности электрического подключения кристаллов в искусственных графитах на основе нефтяных коксов с различной текстурой в микрообъемах, что особенно важно для электродного графита на основе игольчатого кокса.

По цепочечной модели предполагается, что пластинчатое зерно графита в двухмерном случае толщиной H и длиной D, электрически может быть подключено в цепочки по торцам, по одну или по противоположным сторонам оснований с вероятностями  $p_1$ ,  $p_2$ , и  $p_3$  соответственно. Учтя влияние пористости и текстуры поправочными коэффициентами  $S(\varepsilon)$  и  $K_i$  соответственно, для цепочечной модели в [3] получена формула для удельного электрического сопротивления

$$\rho = K_i^{-1} S^{-1}(\varepsilon) \Big[ p_1 \rho_a + p_2 v^{-1} (\rho_a \rho_c)^{0.5} + p_3 v^{-2} \rho_c \Big], \quad (1)$$

где  $\rho_a$  и  $\rho_c$  – удельные электрические сопротивления вдоль и поперек слоев графита, v=D/H – анизометрия кристаллов.

По виду температурной зависимости р можно выделить такие области температур, при которых преобладает вклад от кристаллов, подключенных по противоположным сторонам оснований, или омическое сопротивление вдоль слоев. Первый случай соответствует низким температурам со снижающимся  $\rho$  при росте температуры, второй случай – возрастанию р при увеличении температуры. В переходной области температур измерения преобладает контактное электрическое сопротивление, и  $\rho \sim (\rho_a \rho_c)^{0.5}$ . Переходная область температур находится в интервале от азотной до температуры минимума на температурной зависимости  $\rho$  [4]. По соответствию электрофизических свойств искусственного графита, вычисленному с использованием цепочечной модели можно судить об ее применимости, и различие относится к особенности агрегации кристаллов графита в поликристалле. При ориентации плоскостей чешуек в направлении аксиальной оси и отсутствия направленной ориентации в противоположном направлении максимальная анизотропия составляет 2,6 для цепочечной модели, и 2,0 для модели Рейнольдса [4], эти величины ограничивают анизотропию  $\rho$  материалов, полученных методом экструзии.

Особенность диссипации электрической энергии при преобладании контактного электрического сопротивления использована для определения размеров блоков мозаики в искусственных графитах. Если обозначить расчетное магнетосопротивление для контакта с «недеформированной» областью стягивания ( $\Delta \rho / \rho$ )<sub>t</sub>, а определенное экспериментально в направлении протекания тока *j* суммированием магнетосопротивлений при трех взаимно перпендикулярных ориентациях образца в магнитном поле

$$(\Delta \rho / \rho) = \sum_{i} (\Delta \rho / \rho)_{i},$$

то влияние деформации области стягивания определится через отношение этих величин как

$$\Phi = \frac{(\Delta \rho / \rho)_t}{(\Delta \rho / \rho)},$$

где  $\Phi$  – поправочный коэффициент на деформацию области стягивания. Выразив ( $\Delta \rho / \rho$ )<sub>t</sub> через соответствующие магнетосопротивления вдоль и поперек слоев, получим для размеров блоков мозаики  $l_b$  выражение:

$$l_{b} = \left\{ \frac{eH}{m^{*}v} \left[ \Phi(\Delta \rho / \rho + 1)^{2} - 1 \right]^{-0.5} - l_{p}^{-1} \right\}^{-1}, \quad (2)$$

где e – заряд электрона,  $m^*$  и v – это эффективная масса и групповая скорость носителей заряда в базисной плоскости,  $l_b$  – длина свободного пробега при рассеянии носителей заряда на фононах. В [4] величина Ф вычислена для искусственного графита на основе изотропного кокса КНПС, и составляет 0,581 и 0,374 при 300 К и 80 К. Эти величины поправочных коэффициентов использованы для определения размеров блоков мозаики в текстурированных графитах.

В качестве текстурированных графитов использовали текстурированную модельную композицию ГРЗО и электродный графит промышленных электродов производства TORO COMPANY на основе игольчатого кокса.

Модельная композиция ГРЗО изготовлена на основе узкой фракции - 0,16 ÷ +0,05 мм природного явнокристаллического графита Тайгинского месторождения с использованием среднетемпературного каменноугольного пека в качестве связующего (30% по массе). Экструдированные заготовки диаметром 35 мм обжигались и графитировались с хлорной очисткой по технологии электродного производства. По данным световой микроскопии чешуйки в композиции образуют пакеты с высотой, сравнимой с их диаметром. Пакеты ориентированы в направлении экструзии, в перпендикулярном направлении пакеты разориентированы, это создало анизотропный материал с аксиальной текстурой. Особенностью проведения электрофизических исследований являлось измерение магнетосопротивления при трех взаимно перпендикулярных направлениях образца в магнитном поле. Суммированием результатов трех измерений получали полное магнетосопротивление как сумму поперечных магнетосопротивлений, подсоединенных в проводящие цепочки кристаллов графита [4].

Результаты измерений магнетосопротивления текстурированных графитов и изотропного графита на основе КНПС приведены в таблице. Там же указаны вычисленные при помощи формулы (2) размеры блоков мозаики  $l_b$  (при 300 К и при 80 К), и отдельно приведено их отношение.

#### Таблица

Величины полного магнетосопротивления  $\Delta \rho / \rho$  и размеры блоков мозаики  $l_b$ , вычисленные для ис-

кусственных графитов по формуле (2) *Table*. Values of total magnetoresistance  $\Delta \rho / \rho$  and sizes of the mosaic blocks  $l_b$ , calculated for artificial graphite on (2)

| on (2) |  |       |        |             |             |                          |  |
|--------|--|-------|--------|-------------|-------------|--------------------------|--|
| №      | Вид искусственно-                                      | Δρ/ρ  |        | $l_b$ , мкм | $l_b$ , мкм | $\frac{l_b(300)}{1(80)}$ |  |
|        | го графита   | 80 K  | 300 K  | 80 K        | 300 K       | $l_b(80)$                |  |
| 1      | ГР30, поперек оси<br>текстуры                          | 1,4   | 0,3    | 1,465       | 1,9         | 1,297                    |  |
| 2      | ГР30, вдоль оси<br>текстуры                            | 1,5   | 0,33   | 2,12        | -           | -                        |  |
| 3      | Электродный гра-<br>фит на основе<br>игольчатого кокса | 0,836 | 0,2795 | 0,3834      | 0,851       | 2,22                     |  |
| 4      | Графит на основе кокса КНПС                            | 0,33  | 0,15   | 0,1263      | 0,127       | 1                        |  |

Согласно таблице, вычисленный размер  $l_b$ у исследуемых искусственных графитов соответствует размерам кристалликов в подобных искусственных графитах [2, 3], определенных исходя из положения минимума не температурной зависимости УЭС и по теплопроводности в интервале 80 – 120 К. В работах [2, 3] приведены результаты определения размера блоков мозаики изотропного, слабо анизотропного, сильно анизотропного графитов и квазимонокристалла. Размер  $l_b$  у композиции на основе кокса КНПС (таблица) соответствует размерам кристалликов графита у изотропного и слабо анизотропного графитов, составляющих, соответственно, 80, 230 и 120 нм вдоль и поперек текстурированности. Размер блоков мозаики *l<sub>b</sub>* у композиции на основе игольчатого кокса и природного графита ГРЗО (таблица) по порядку величины соответствует величинам 0,5 мкм и 1,9 мкм, определенным у сильно анизотропного графита и квазимонокристалла. При этом величина блоков мозаики 1,9 мкм определена у композиции ГРЗО на образцах, вырезанных в направлении поперек оси текстуры при температуре измерения 300 К. При 80 К вычисленный размер *l<sub>b</sub>* на 30% меньше, чем вычисленный при 300 К. На образцах композиции ГР30, вырезанных вдоль оси текстуры, размер  $l_b$  определен только для температуры 300 К, для 80 К величина полного магнетосопротивления превышает предельные значения при использовании формулы (2) с используемыми поправочными коэффициентами. Расчетные значения *l<sub>b</sub>* у электродного графита при 300 К более чем в два раза больше, чем при 80 К. Значения *l<sub>b</sub>* для сильно текстурированного графита, по приведенным выше данным, взятым из [2, 3], не сильно отличаются от среднего от вычисленных для температур измерения 300 К и 80 К у исследуемого электродного графита. Таким образом, использование формулы (2) позволяет вычислять размеры блоков мозаики у текстурированных графитов.

Размеры кристалликов при использовании для вычислений данных по уширению линий на рентгеновских дифрактограммах совпадают с определенными на основе свойств переноса только для изотропного графита, и на порядок меньше у текстурированных графитов. При этом в [2] приводятся данные по размерам кристалликов как по размерам областей когерентного рассеяния, не выделяя их как блоки мозаики.

По данным таблицы величина  $\Delta \rho / \rho$  композиции на основе природного графита при 300 К в два раза больше, чем у композиции на основе кокса КНПС, и более чем в четыре – при 80 К. Различие в вычисленных по формуле (2) размерах  $l_b$  у этих материалов превышает порядок по величине, причем для ГР30 при протекании тока вдоль оси текстуры материала расчеты выполнимы только для 80 К. Можно полагать, что различие размеров *l<sub>b</sub>* при одинаковых температурах измерения, но с различной направленностью оси текстуры в измеряемом образце определяются способом упаковки кристаллов. Это учитывается поправочным коэффициентом Ф для деформации области стягивания в формуле (2), так что для текстурированных графитов величину поправочного коэффициента необходимо корректировать. Соответственно величина корректировки будет характеризовать особенности упаковки кристаллов в проводящих цепочках.

Анизотропия р для цепочечной модели характеризуется анизотропией коэффициентов  $K_i$ , а также, согласно формуле (1), зависит от анизотропии  $S^{-1}(\varepsilon)$  и распределения по видам подключения кристаллов в цепочках. Для композиции ГРЗО на основе природного чешуйчатого графита вычисленная на основе определенной рентгенографическим методом ориентационной плотности анизотропия р составляет 2 [4]. Экспериментальные значения анизотропии р достигают 5, различие, можно полагать, связано с особенностями структуры материала, связанной с агрегацией чешуек в поликристалле. При пакетной агрегации кристаллов как первичных структурных элементов в изотропных графитах образуется неоднородность распределения электрических токов внутри пакетов и между пакетами. Так как внутренние кристаллы в пакетах подключены параллельно внешним, то они могут быть не связаны в проводящие цепочки или увеличивают их проводящее сечение, что эквивалентно увеличению пористости материала. Направленная ориентация пакетов, являясь вторичной агрегацией, увеличивает проводящее сечение материала и, соответственно, снижает удельное электрическое сопротивление вдоль ориентации пакетов. Также направленная ориентация пакетов снижает долю подключений по противоположным сторонам оснований. Таким образом, для модельной композиции на основе природного чешуйчатого графита ГР30 эффект от направленной ориентации пакетов превышает снижение р за счет меньшей извилистости проводящих цепочек.

Магнетосопротивление, как относительная величина, не зависит от пористости и в значительно меньшей мере зависит от перераспределения кристаллов по видам подключения в цепочках, выделенных в направлениях вдоль и перпендикулярно ориентации пакетов. Это обстоятельство связано с преобладанием контактного электрического сопротивления в общем сопротивлении проводящих цепочек. Определение размеров блоков мозаики, исходя из величины магнетосопротивления, с использованием (2), основано на преобладании контактного электрического сопротивления. Для текстурированных материалов размеры блоков мозаики с использованием результатов измерения магнетосопротивления вычисляются с необходимой корректировкой величины поправочного коэффициента  $\Phi$  в формуле (2).

Результаты исследования показывают, что электрофизические методы дополняют результаты микроструктурных исследований искусственных графитов с использованием световой и электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. А такие величины, как размер блоков мозаики и характеристики особенностей структуры, связанные с текстурой материала, другими методами определить достаточно сложно. Особенно ценны электрофизические методы из-за простоты, высокой производительности и точности измерений с представлением результатов в цифровых значениях измеряемых величин.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Веселовский В.С. Угольные и графитные конструкционные материалы. М.: Наука. 1966. 226 с.; Veselovskiy V.S. Carbon and graphite construction materials. M.: Nauka. 1966. 236 p. (in Russian).
- Островский В.С., Виргильев Ю.Н., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 288 с.
   Ostrovsky V.S., Virgiliev J.N., Kostikov V.I., Shipkov N.N. Artificial graphite. Moskow: Metallurgia. 1986. 288 p. (in Russian)
- Лутков А.И. Тепловые и электрические свойства углеродных материалов. М.: Металлургия. 1990. 176 с.; Lutkov A.I. Heat and electrical properties of carbon mateials. M.: Metallurgia. 1990. 176 р. (in Russian).
- Дмитриев А.В. Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов. Челябинск. Изд-во ЧелГПУ. 2005. 198 с.;
  - **Dmitriev A.V.** Scientific Fundamentals of the Development of Procedures for Decreasing the Specific Resistance of Graphitized Electrodes. Chelyabinsk: ChGPU. 2005. 198 p. (in Russian).

## М.В. Медведева, С.Л. Забудьков, А.А. Мокроусов, А.И. Финаенов, А.В. Яковлев

## АНОДНЫЙ СИНТЕЗ ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОРАСЩЕПЛЕННОГО ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

(Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю.А., Энгельсский технологический институт (филиал)) e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Найдены условия анодного интеркалирования графита, при термообработке которого образуется высокорасщепленный терморасширенный графит с насыпной плотностью 0,6 – 1,0 г/дм<sup>3</sup>, который предположительно может быть использован в качестве прекурсора графена.

**Ключевые слова:** интеркалированные соединения графита, высокорасщепленный терморасширенный графит, графеновые препараты

Пенографит или терморасширенный графит (ТРГ) является низкоплотным углеродным материалом, состоящим из пачек графенов, образующих пеноподобную массу. ТРГ получают, в основном, быстрым нагревом ряда интеркалированных соединений графита (ИСГ). Для промышленного получения ТРГ применяют гидросульфат или нитрат графита, синтезируемые химическим окислением графита в концентрированных кислотах с дополнительным введением окислителей. Полученные ИСГ гидролизуют, сушат и быстро нагревают до 800÷1000°С. При этом насыпная плотность терморасширенного графита, как правило, находится в диапазоне 2-10 г/дм<sup>3</sup> [1,2]. Авторами [3] предложен химический способ получения ТРГ с меньшей насыпной плотностью, то есть высокорасщепленного терморасширенного графита (ВТРГ). В предлагаемом варианте ИСГ получают в две стадии. Первоначально графит интеркалируют традиционно в серной или азотной кислотах. Затем полученные соединения подвергают дополнительно фторированию [3]. Пенографит, полученный по данному способу, предполагается использовать как прекурсор графена. Результаты, приведенные в [3], действительно свидетельствуют о высокой степени терморасширения полученных соединений, то есть о малом числе графенов в пачках ТРГ. Однако, для получения графеновых препаратов также важно сохранить бездефектные углеродные слои. Механизм химического синтеза ИСГ, тем более в две стадии в обязательном порядке подразумевает стадию адсорбции молекул окислителя на графитовых частицах, что в итоге приводит к образованию дефектов графитовой матрицы в местах дислокации окислителя или продуктов его восстановления (рис. 1).

В качестве альтернативного способа получения ВТРГ предлагается интеркалирование графита осуществлять анодным окислением в управляемом режиме [4]. В этом случае возможно в одну стадию, регулируя режим окисления графита, полностью заполнить межслоевые пространства графитовой матрицы интеркалатом, сохраняя бездефектные углеродные слои в планарном положении. Переокисление анодносинтезируемых ИСГ (как 2-ая стадия в химическом способе [3]) позволяет получить соединения, способные терморасширяться при пониженных температурах (180÷ ÷250°С) с образованием ВТРГ [5, 6]. Анодное интеркалирование графита позволяет в управляемом режиме в одну стадию получать высокорасщепленный терморасширенный графит.



Рис. 1. Возникновение дефектов графитовой матрицы при химическом синтезе соединений внедрения графита Fig. 1. The appearance of defects in a graphite matrix at chemical synthesis of graphite compounds

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все экспериментальные исследования проведены с применением китайского среднечешуйчатого графита (стандарт GB/T 3518-95) с использованием фракции более 410 мкм. В качестве электролита применялась серная кислота квалификации "х.ч." концентрацией 93%. Электрохимические измерения проводили на электронном потенциостате «P-30S» в специальной трехэлектродной ячейке, с подпрессовкой дисперсного графита к платиновому токоотводу. Электродом сравнения служил ртутно-сульфатный электрод (значения потенциалов в статье приведены относительно н.в.э.). Более подробно методика эксперимента описана в работе [4].



Рис. 2. Значения потенциалов (В): начала внедрения (1), образования бисульфата графита I ступени (2), его переокисления (3) и выделения кислорода (4) в 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. 2. Values of potentials (V): start of doping (1), the formation of graphite bisulfate of first step (2), its over oxidation (3) and oxygen evolution (4) in 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Согласно потенциодинамическим измерениям, на дисперсном графитовом электроде в 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, при анодной поляризации реализуется комплекс электрохимических реакций. К ним относятся последовательное образование бисульфата графита (БГ) различных ступеней (реакция 1), его возможное переокисление (реакции 2-4) и процесс выделения кислорода, кинетика этих процессов будет зависеть от потенциала графитового анода (рис. 2) [4]. При выборе условий анодной обработки графита для получения ВТРГ, следует отметить, что повышение потенциалов в указанном интервале (рис. 2) будет приводить к возрастанию скорости реакций 1-4, но в то же время, для сохранения планарности графеновых плоскостей необходимо исключить реакции интенсивного выделения кислорода. Как показано в работах [5,6], длительное переокисление полученных соединений графита приводит к оксидеструкции углеродной матрицы, особенно это проявляется при выделении кислорода в виде СО, СО<sub>2</sub>, следствием этих процессов может быть частичная аморфизация графитовых частиц.

 $n24C+3H_2SO_4 \rightarrow C_{24n}^+ HSO_4^- \cdot 2H_2SO_4 + H^+ + e^-,$  (1) где n – номер ступени.

 $\begin{array}{l} C_{24}^{+} \cdot HSO_{4}^{-} \cdot 2H_{2}SO_{4} \rightarrow 2C_{12}^{+} \cdot 2HSO_{4}^{-} \cdot H_{2}SO_{4} + H^{+} + e\ (2) \\ C_{24}^{+} \cdot HSO_{4}^{-} \cdot 2H_{2}SO_{4} \rightarrow 3(C_{8}^{+} \cdot HSO_{4}^{-}) + 2H^{+} + 2e\ (3) \\ C_{24}^{+} \cdot HSO_{4}^{-} \cdot 2H_{2}SO_{4} \rightarrow C_{24}^{+} \cdot 0, 5S_{2}O_{8}^{-} \cdot 2H_{2}SO_{4} + H^{+} + e\ (4) \end{array}$ 

Степень заполнения углеродной матрицы интеркалатом, а, следовательно, и степень терморасширения получаемых соединений зависит от количества электричества, сообщенного графитовому аноду. Для подтверждения высказанных выше положений нами был синтезирован ряд образцов интеркалированного графита в H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, то есть в возможных условиях переокисления гидросульфата графита и с дополнительным наложением на процесс интеркалирования реакции выделения кислорода при потенциалах 2,2 и 2,7 В.

Таблица

## Насыпная плотность ТРГ полученного на основе ИСГ, синтезированных в 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (термообработка при 900°С)

*Table.* The bulk density of thermo expanded graphite on the base of graphite intercalated compounds synthesized in 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (heat treatment at 900°C)

|                                       | d <sub>трг</sub> , г/дм <sup>3</sup> |                           |  |
|---------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------|--|
| Q <sub>уд</sub> , мА <sup>ч</sup> ч/1 | При E <sub>a</sub> =2,2 В            | При E <sub>a</sub> =2,7 В |  |
| 150                                   | 1,0                                  | 1,1                       |  |
| 215                                   | 0,6                                  | 0,7                       |  |
| 300                                   | 0,7                                  | 1,0                       |  |

Как видно из результатов, представленных в таблице, для получения высорасщепленного терморасширенного графита необходимо сообщать в ходе анодной обработки графита удельную емкость порядка 200÷250 мА·ч/г. Это соответствует некоторому переокислению I ступени БГ [6] в «мягких» условиях, то есть при потенциалах, не достигающих потенциалов активного выделения кислорода.

При дальнейшем анодном окислении, особенно при повышенных потенциалах, отмечается увеличение насыпной плотности ТРГ, что как отмечалось выше, обусловлено более глубоким переокислением интеркалированных соединений (реакции 2–4), приводящим к деструкции и нарушению планарности углеродных слоев.

Морфология высокорасщепленного терморасширенного графита представлена на рис. 3. Из него следует, что помимо типичной червеобразной структуры [7] мы наблюдаем расслоенную в большей степени структуру графитовой матрицы. При высокой разрешающей способности (рис. 3 б) видно, что толщина графитовых пачек невелика и можно выделить отдельные фрагменты, состоящие из нескольких графеновых слоев.

Оценка удельной поверхности полученного нами высокорасщепленного графита показала, что она находится в пределах  $180 \div 210 \text{ м}^2/\text{г}$ , сопоставляя с теоретически возможным значением для графена (порядка 2000 м<sup>2</sup>/г) можно предположить наличие в пачках ВТРГ 7÷11 графеновых слоев.



Рис. 3. Микрофотографии высокорасщепленного терморасширенного графита с увеличением (a) – 333×, (б) – 3333× Fig. 3. Microphotos of high-split thermo expanded graphite with magnification of (a) – 333×, (б) – 3333×

Таким образом, в настоящей работе предложено перспективное направление получения высокорасщепленных терморасширенных графитов на основе анодно синтезированных интеркалированных соединений, которые возможно получить в одну стадию без значительного увеличения дефектности графитовой матрицы и нарушения планарности углеродных слоев. Подобные пенографиты могут служить прекурсорами графеновых препаратов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Никольская И.В., Сорокина Н.Е., Семененко К.Н., Авдеев В.В., Монякина Л.А. // Журн. Общ. Химии. 1989. Т. 59. Вып. 12. С. 2653-2659;
   Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N., Avdeev V.V., Monyakina L.A. // Zhurn. Obshch.. Khimii. 1989. V. 59.
- N 12. Р. 2653-2659 (in Russian).
  Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Изв. АН Сер. хим. 2005. Т. 54. Вып. 5. С. 1699-1716;

Sorokina N.E., Nikolskaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // Izv. Academy Nauk. Ser. Khim. 2005. V. 54. N 5. P. 1699-1716 (in Russian).

- 3. Макотченко В.Г., Грайфер Е.Д., Федоров В.Е., Назаров А.С., Логвиненко В.А., Мазин В.И., Мартынов Е.В., Хандорин Г.П. // Матер. 7-й Междунар. конф. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства: Владимир. 17 -19 ноября 2010. С. 220 224; Макоtchenko V.G., Graiyfer E.D., Fedorov B.E., Nazarov A.S., Logvinenko V.A., Mazin V.I., Martynov E.V., Khandorin G.P. // Proc. 7<sup>th</sup> Int. Conf. Carbon: fundamental problems of science, material science, technology. Constructional and functional materials (including nano materials) and technologies of their production. Vladimir. 2010. P. 220-224 (in Russian).
- Апостолов С.П., Краснов В.В., Авдеев В.В., Финаенов А.И // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 1. С. 113-117;
   Apostolov S.P., Krasnov V.V., Avdeev V.V., Finaenov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Khim. Khim. Technol. 1997. V. 40. N 1. P. 113-117 (in Russian).
- 5. Metrot A. // Synthetic Metals. 1983. V. 7. N 3. P. 177-184.
- Сеземин А.В. Разработка основ технологии и оборудования для электрохимического синтеза переокисленного бисульфата графита. Дис. ... к.т.н. Саратов: СГТУ. 2005. 137 с.;

**Sezemin A.V.** Development of the principles of technology and equipment for electrochemical synthesis of over oxidized graphite bisulfate. Dissertation for candidate degree on technical sciences .Saratov: SSTU. 2005. 137 p. (in Russian)

Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Финаенов А.И., Яковлева Е.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 11. С. 1761–1771;
 Yakovlev A.V., Zabud'kov S.L., Finaenov A.I., Yakovlev E.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2006. V. 79. N 11. P. 1761-1771 (in Russian).

## Н.И. Полушин, И.Ю. Кучина, Н.Н. Степарева

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФИТИЗАЦИИ АЛМАЗА МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИФРАКТОМЕТРИИ

(НИТУ «МИСиС»)

e-mail: polushin@misis.ru, kuchinaira@ya.ru, stenn50@mail.ru

В статье отражены результаты исследований влияния температуры и времени выдержки на параметры образовавшегося неалмазного углерода прямым методом высокотемпературной дифрактометрии. В результате проведенных экспериментов было установлено образование хорошо упорядоченного графита для алмазов марок ACM 60/40, AM 14/10 и наноалмаза. Сделано предположение, что образование хорошо структурированного графита происходит за счет эпитаксиального воздействия подложки (алмаз).

Ключевые слова: алмаз, графитизация, структура

#### ВВЕДЕНИЕ

Опубликовано довольно много работ о влиянии температуры на процесс графитизации алмаза. Однако механизм превращения алмаза в неалмазный углерод остается во многом неясным. Известно, что начальная температура превращения алмаза в графит колеблется в широких пределах в зависимости от условий эксперимента [1, 2].

Минимальная температура, при которой удается зафиксировать образование неалмазного углерода на поверхности алмаза, по данным различных авторов, находится в интервале 650–1900°С. Причиной столь широкого интервала температур начала графитизации алмаза является протекание процесса окисления алмаза, которое при низком потенциальном давлении кислорода (> 40 Па) приводит к образованию черной поверхностной пленки углерода.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАЗОВАВШЕГОСЯ НЕАЛМАЗНОГО УГЛЕРОДА

В данной работе было проведено исследование влияния температуры на процесс образования неалмазного углерода на поверхности порошков алмазов марок ACM 60/40, AM 14/10 и на наноалмазе.

Исследования проводили на высокотемпературном дифрактометре Geigerflex фирмы RIGAKU в интервале температур  $25-1300^{\circ}$ C в вакууме  $5\cdot10^{-4}$  Торр (для достижения необходимого вакуума применялись диффузионный и форвакуумный насосы). Порошковый образец помещали в алундовый тигель, который устанавливался на кювету-нагреватель из молибдена. Температуру контролировали платинородиевой термопарой, ошибка измерения  $\pm10^{\circ}$ C.

Нами были определены температуры начала процесса графитизации алмазов. Для марки АСМ 60/40 она составляет 1100°С, для АМ 14/10 – 1200°С, для наноалмаза – 400°С. В дальнейшем при этих температурах производили выдержку и определение параметров структуры образовавшегося неалмазного углерода.

Таблица 1

Параметры кристаллической структуры фазы неалмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях на поверхности порошка АСМ 60/40

*Table 1.* Parameters of crystal structure of non-diamond carbon phase forming on the surface of ASM 60/40 nowder during high-temperature studies

| ponder daring ingir temperature staares |           |                    |       |  |
|---|-----------|--------------------|-------|--|
|   | Время вы- | d <sub>002</sub> , | ОКР   |  |
| № опыта (Т, °С)                         | держки,   | анг.               | (cp), |  |
|   | МИН       | (cp)               | анг   |  |
| 1 (1100)                                | 15        | 3,375              | 296   |  |
| 2 (1100)                                | 35        | 3,383              | 255   |  |
| 3 (1100)                                | 55        | 3,380              | 403   |  |
| 4 (1100)                                | 65        | 3,381              | 313   |  |
| 5 (1100)                                | 75        | 3,380              | 247   |  |
| 6 (1100)                                | 95        | 3,384              | 355   |  |
| 7 (1100)                                | 105       | 3,384              | 331   |  |
| 8 (1100)                                | 115       | 3,387              | 395   |  |
| Турбостратный углерод                   | —         | 3,44               | _     |  |
| Цейлонский графит                       | —         | 3,354              | _     |  |
| ГМЗ ОСЧ                                 | 25        | 3,383              | 302   |  |

На полученных дифрактограммах для микропорошка ACM 60/40 при температуре 1100°С появляются линии с максимумом 26,28°, что соответствует межслоевому расстоянию d = 3,375 анг. Результаты обработки дифрактограмм представлены в табл. 1. При дальнейшей выдержке при этой температуре происходит увеличение количества неалмазного углерода. В нижней части таблицы представлены табличные данные для турбостратного углерода, цейлонского графита и синтетического графита ГМЗ ОСЧ. Из

сопоставления данных видно, что образовавшийся на поверхности алмазного порошка ACM 60/40 при температуре 1100°С неалмазный углерод по межплоскостному расстоянию и размеру (области когерентного рассеяния) ОКР близок к синтетическому графиту ГМЗ ОСЧ, который имеет степень графитации 0,7. Данные по изменению межслоевого расстояния образовавшейся фазы от времени выдержки при заданной температуре представлены на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки ACM 60/40 при заданной температуре

Fig. 1. The dependence of interlayer distance on exposure time of ASM 60/40 at given temperature

Таблица 2

Параметры структурных характеристик фазы неалмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка AM 14/10 Table 2. Parameters of the crystal structure of nondiamond carbon phase formed during hightemperature studies of the AM 14/10 powder

|                       | Время вы- | d <sub>002</sub> , | ОКР   |
|-----------------------|-----------|--------------------|-------|
| № опыта (Т, °С)       | держки,   | анг.               | (cp), |
|                       | мин       | (cp)               | анг   |
| 1 (1200)              | 15        | 3,394              | 474   |
| 2 (1200)              | 35        | 3,397              | 338   |
| 3 (1200)              | 55        | 3,399              | 405   |
| 4 (1200)              | 75        | 3,401              | 397   |
| Турбостратный углерод | _         | 3,44               | -     |
| Цейлонский графит     | _         | 3,354              | _     |
| ГМЗ ОСЧ               | 25        | 3,383              | 302   |

Исследование природного порошка алмаза марки AM 14/10 показало, что при температуре 1200°С образуется новая фаза с межслоевым расстоянием d = 3,394 анг. При дальнейшей выдержке при этой температуре происходит рост интенсивности образовавшейся фазы. В табл. 2 приведены параметры структурных характеристик фазы неалмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка AM 14/10. На рис. 2 показана зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки при заданной температуре.



Рис. 2. Зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки AM 14/10 при заданной температуре Fig. 2. The dependence of interlayer distance on exposure time of AM 14/10 at given temperature

Исследование нанопорошка алмаза показало, что при температуре 400°С происходит образование графита с межслоевым расстоянием d = 3,350 анг. При повышении температуры межслоевое расстояние незначительно увеличивается, происходит увеличение интенсивности. В табл. 3 приведены параметры структурных характеристик фазы неалмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка наноалмаза. На рис. 3 представлена зависимость межслоевого расстояния образовавшейся фазы от времени выдержки, где первые две точки (15–35 мин) соответствуют температуре 400°С, остальные (65– 115 мин) – 800°С.

Таблица 3

Параметры структурных характеристик фазы неалмазного углерода, образовавшегося при высокотемпературных исследованиях порошка наноалмаза Table 3. Parameters of crystal structure of nondiamond carbon phase forming during hightemperature studies of the nano diamond powder

|                       | Время вы- | d <sub>002</sub> , | ОКР   |
|-----------------------|-----------|--------------------|-------|
| № опыта (Т, °С)       | держки,   | анг.               | (cp), |
|                       | МИН       | (cp)               | анг   |
| 400                   | 15        | 3,350              | 410   |
| 400                   | 35        | 3,352              | 315   |
| 800                   | 65        | 3,356              | 167   |
| 800                   | 85        | 3,355              | 210   |
| 800                   | 105       | 3,355              | 270   |
| 800                   | 115       | 3.357              | 250   |
| Турбостратный углерод | -         | 3,44               | _     |
| Цейлонский графит     | _         | 3,354              | _     |
| ГМЗ ОСЧ               | 25        | 3,383              | 302   |



Рис. 3. Зависимость межслоевого расстояния от времени выдержки нанопорошка при заданной температуреFig. 3. The dependence of interlayer distance on exposure time of nano diamond at given temperature

#### выводы

Таким образом, на поверхности трех видов алмазных порошков методом высокотемпературной рентгенографии установлено образование хорошо упорядоченного графита ( $\gamma \ge 0,7$ ). Выдержка при температуре начала графитизации и увеличение толщины слоя неалмазного углерода приводит к снижению кристаллического совершенства образовавшегося графита. С увеличением времени выдержки при заданной температуре происходит увеличение межслоевого расстояния графита.

Сделано предварительное предположение, что образование хорошо структурированного графита происходит за счет эпитаксиального воздействия подложки (алмаз). При дальнейшей выдержке и увеличении толщины слоя влияние подложки ослабевает и межслоевое расстояние растет. Очевидно, что механизм процесса требует более детального исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Давыдов В.Ю., Певцова Ю.А. // Физика твердого тела. 1997. Т. 39. Вып. 6. С. 1125-1134;
   Aleksenskiy A.E., Baiydakova M.V., Vul' A.Ya., Davydov V.Yu., Pevtsova Yu.A. // Physika tverdogo tela. 1997. V. 39. N 6. P. 1125-1134 (in Russian).
- Андреев В.Д. // Физика твердого тела. 1999. Т. 41. Вып. 4. С. 695-701;
  - Andreev V.D. // Physika tverdogo tela. 1999. V. 41. N 4. P.695-701 (in Russian).

УДК 662.73:661.66

#### А.В. Дмитриев\*, И.А. Башарин\*\*

## ПОВЕРХНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ ГРАФИТОВОЙ РУДЫ

(\*Челябинский государственный университет, \*\*ООО НП «Защита») e-mail: admitriev@csu.ru

Выполнен СЭМ анализ поверхности пластинчатых частиц порошка, полученного разрушением разрывом при нагреве увлажненных кусков руды скрытокристаллического графита. Плоские поверхности частиц образованы расщеплением вдоль слоев сланцеватости толщиной 2 – 4 мкм. Торцевые поверхности образованы сколами поперек слоев. В поверхностном слое выявлены кристаллы явно кристаллического графита и внутрислоевые расслоения на отдельные листочки нанометровой толщины. Слой листочков составляет неплотный пакет вдоль сланцеватости, узкие поры между листочками затрудняют выход водяного пара из кусков руды при разрушении разрывом.

**Ключевые слова:** скрытокристаллический графит, руда, поверхность разрушения, слоистость, листочки графита, агрегация, минеральные прослойки, сканирующий электронный микроскоп

#### ВВЕДЕНИЕ

Большие залежи рудного скрытокристаллического графита имеются в Восточной Сибири и на юге Челябинской области [1, 2]. В настоящее время проводится много работ по подготовке и обогащению скрытокристаллического рудного графита для замены явнокристаллического природного и искусственного графитов в производстве функциональных материалов. При добыче и последующем обогащении руда дробится и измельчается. Имеются опыты применения кусковой руды после ручного обогащения и измельчения после прогрева в электродной печи графитации. Отмечается низкая анизометрия частиц после доизмельчения в молотковых дробилках, а также расслоение с отделением тонких слоистых частиц [3]. При использовании световой микроскопии руду характеризуют как аморфную, выделены структурные элементы длиной 20 – 40 мкм и толщиной 2 – 4 мкм [1], а также включения кристалликов явнокристаллического графита и минеральных включений в виде кальцита и слюды [4].

Используя разрушение разрывом при нагреве увлажненных кусков руды Курейского скрытокристаллического графита, получают порошки с пластинчатой формой частиц крупностью от 0,05 мм до 40 мм. Дисперсный состав порошка при данном способе разрушения зависит от размера разрушаемых кусков, степени увлажнения, температуры и скорости нагрева [5-7]. Отмечается, что анизометрия частиц порошка не зависит от размеров частиц и составляет от 15 до 20. При химическом рафинировании обработкой соляной кислотой и шелочью порошков разрушенного разрывом скрытокристаллического графита установлено, что увеличение размера частиц от -0,1 мм до (-1 ÷ +0,315) мм не влияет на остаточное содержание золы при снижении ее содержания от первоначальных 8% ÷ 10% до менее 4% после рафинирования [8]. Процесс химического рафинирования связан с перемещением растворов в порах скрытокристаллического графита, поэтому важно иметь подробные сведения о его пористой структуре.

Разрушение при нагреве увлажненных кусков руды разрывом происходит при перегреве водяного пара в микропорах до давления выше прочности графита на разрыв. При разрушении отслаивается часть материала на такой глубине от поверхности, откуда перегретый пар не успевает выйти через микропоры. Приведенная в [5-7] модель процесса разрушения разрывом различает начальную стадию разрушения с образованием микротрещины и последующее распространение трещины до размеров пластинки и ее отделения от поверхности куска с отломом по торцам под действием сдвиговых усилий. Так как поверхность разрушения при разрыве проходит по наименее прочным скреплениям между отдельными частями материала руды, то структура поверхности разрушения характеризует форму и агрегацию структурных элементов в руде скрытокристаллического графита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для подготовки порошков отбирали крупные куски руды до 15 см в поперечнике с выраженной сланцеватостью и отсутствием минерализованных прослоек. Зольность руды составляла 8 - 10%. Для проведения разрушения разрывом крупные куски дробили до размера кусочков от 10 до 20 мм. Увлажнение проводили длительной выдержкой в воде до насыщения. При разрушении разрывом жестяной закрытый контейнер с кусочком графита помещали в нагретую до 400°С печь. После 3 – 4 минут прогрева графит разрушался с потрескиванием, после затихания контейнер извлекали из печи и охлаждали. Полученный порошок содержал до четверти фракции более 2 мм, пылевидная фракция менее 0,05 мм практически отсутствовала. Для микроскопических исследований использовали частицы размером 1 - 2 мм. Микроструктурные исследования проводили с использованием растрового электронного микроскопа JSM - 6460 LV при увеличении 200 - 5500.

Полученный разрушением разрывом порошок исследовали при различных увеличениях. Отдельные частицы порошка имеют пластинчатую форму (рис. 1).



Рис. 1. Частица порошка скрытокристаллического графита  $\times 70$ Fig. 1. Particle of hidden crystalline graphite powders  $\times 70$ 

Поверхность пластинчатой частицы образована, преимущественно, плоскостями после расслоения вдоль сланцеватости, с участками однородного темного матового цвета. На поверхности слоя сланцеватости видны тонкие отслоения. Отдельно на поверхности частиц выявлены включения кристаллов со слоистой структурой явнокристаллического графита (рис. 2).

Отдельное включение кристалла прямоугольной формы графита выделено прямыми границами в слое сланцеватости и не выступает за поверхность сланцеватости. Кристалл имеет размер 300 x 100 мкм и до 10 мкм в толщину (рис. 2). Поперечная сквозная трещина посредине кристалла, можно полагать, образовалась при разрушении разрывом. Отщепление слоя вдоль трещины показывает монокристаллическую структуру кристалла.



Рис. 2. Кристалл графита со слоистой структурой на поверхности частицы, полученной разрушением разрывом ×250 Fig. 2. Graphite crystal with a sheet structure on the surface of the

particles obtained by rupture destruction  $\times$  250



Рис. 3. Поверхность скола поперек слоев на торцевом участке частицы, полученной разрушением разрывом. Хрупкий скол слоев в середине, деформация с изгибом слоев по краям ×1000
Fig. 3. Cleaved surface across the layers on the front section of

the particle obtained by rupture desruction. A fragile cleavage of layers in the middle, curved deformation of the layers on the edges  $\times 1000$ 

Сколы слоев сланцеватости образуют ступени на поверхности частиц. На участке торцевой поверхности видно, что при отломе слои сланцеватости разрушались отдельно и поперечная магистральная трещина не продолжается от одного слоя к другому. Часть слоев разрушалась сколом поперек слоев, их поверхности имеют однородный темный матовый цвет. Другие слои разрушались с деформацией, что привело к их изгибу и частичному расслоению с утоньшением к месту разрыва. На изгибах видны ступеньки расслоений внутри слоев (рис. 3). Толщина слоев сланцеватости составляет 2 – 4 мкм, она незначительно колеблется, а протяженность захватывает размеры частиц.

Более подробно внутренняя структура слоев сланцеватости раскрыта при большем увеличении, на участке в центральной части частицы (рис. 4). Слой сланцеватости образован слоистой упаковкой тонких листочков графита, расположенных параллельно границе слоя. Поверхность разрушения внутри слоя неровная по высоте, так как отдельные листочки и пакеты разъединяются по наименее прочным связям, под действием флуктуаций давления, и внутри слоя эти факторы определяются условиями разрушения. К условиям разрушения относится большое число параметров, связанных с размерами листочков, пятнами контактов и порами между ними, скоростью подвода тепла и выхода на поверхность перегретого водяного пара. Эти факторы варьируются вдоль слоя по его толщине. Кроме того, при разрушении в зоне повышенного давления связи между листочками ослаблены, и разрушение осуществляется, преимущественно, с вырыванием листочков вдоль слоя без разрыва поперек слоев.



Рис. 4. Поверхность разрушения слоя сланцеватости руды Курейского графита на участках в средней части частицы, где поверхность разрушения проходит внутри отдельного слоя сланцеватости ×7000

Fig. 4. Fracture surface on schistosity layer of Kureiysky graphite ore at sites in the middle of the particle where the fracture surface is placed into a separate layer of schistosity  $\times$  7000

На поверхности разрушения выделены листочки протяженностью до 10 мкм, угловатые выступы выступающих из слоевой упаковки отдельных листочков достигают от 0,5 до 2 мкм.

Толщина листочков, по предварительной оценке, составляет менее 50 нм. Определение толщины листочков затруднено увеличенной яркостью их краев, связанной с образованием изображения в электронном сканирующем микроскопе. Выклинивания листочков способствуют их разделению при разрушении разрывом. Участки выклинивания создают между листочками неплотности упаковки, соединенные в связанную систему тонких микропор. Этим пакетная упаковка тонких листочков графита в структуре слоев сланцеватости скрытокристаллического графита аналогична структуре фольги из листочков терморасширенного графита, что предполагалось ранее [6]. Следует отметить, что отдельно проведенными опытами установлено, что увлажненная фольга из сжатых листочков терморасширенного графита расширяется при нагреве. В отличие от скрытокристаллического графита листочки графита в фольге имеют размеры, сопоставимые с размерами чешуек исходного окисленного графита, что составляет более 100 мкм и на порядок больше размеров листочков в скрытокристаллическом графите

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Поверхность пластинчатых частиц, полученных разрушением разрывом при нагреве кусочков увлажненной руды скрытокристаллического графита Курейского месторождения, имеет характерную для графита слоистую сланцеватую структуру. Эта структура проявляется в сланцевых слоях, выделяемых как ступеньки при увеличении  $\times 70$  и  $\times 250$  (рис. 1, 2), и в ступеньках вследствие разрушения сколом слоев по торцам частиц при увеличении ×1000 (рис. 3). Внутренняя слоистость слоев сланцеватости наблюдается на поверхности слоев в участках сколов по торцам частиц при увеличениях ×1000. Структура в виде пакетной упаковки листочков графита нанометровой толщины наиболее полно выявлена при увеличении ×7000 (рис. 4) на плоской поверхности частиц. Эта структура пакетной упаковки выявлена вследствие разрушения, прошедшего внутри слоя сланцеватости в продольном направлении под действием внутреннего давления. Сложность выявления структуры слоя в виде пакета параллельно упакованных листочков связана с их плотной упаковкой, относительно небольшими, до 10 мкм, размерами и малой толщиной листочков. При толщине слоя сланцеватости 2 – 4 мкм и толщине листочков до 50 нм поперек слоя сланцеватости упаковано до 1000 листочков графита. Менее прочные скрепления слоев сланцеватости, по сравнению со скреплением листочков в слое, создают условия разрушения кусков руды с расслаиванием вдоль слоев сланцеватости, а концентрации напряжений в основании трещины расслоения вызывают скол поперек слоев.

При отрыве частицы от куска разрушение проходит со сколом поперек слоев и с расщеплением по границам слоев сланцеватости вдоль слоев. При таком разрушении внутренняя структура слоев сланцеватости из листочков графита нанометровой толщины практически не проявляется и разрушение производится по хрупкому механизму. Тонкая внутренняя структура слоев сланцеватости выявлена при разрушении разрывом слоя сланцеватости, когда давление внутри пор между листочками графита обеспечивает их разъединение без разрыва. Такое разрушение разрывом происходит в начальный момент образования поверхности разрушения. В дальнейшем при отделении частицы разрушение происходит вдоль менее прочных на разрыв границ слоев сланцеватости. Возможность расслоения на тонкие листочки, скол по границам сланцеватости и поперек слоев снижают прочность кусков руды скрытокристаллического графита по сравнению с конструкционными графитами на основе более прочных нефтяного и пекового коксов с ламелярной структурой.

Для создания внутренних разрушающих напряжений в горных породах выше прочности материала на разрыв используют автоклавный способ (процесс Снайдера) и электроразрядный способ [9]. Использование этих способов основано на мгновенном выделении энергии в разрушаемом объеме в процессе разрушения. Разрушение разрывом при нагреве увлажненных кусков скрытокристаллического графита растянуто по времени. Подобное протекание процесса разрушения наблюдается при расширении в результате быстрого нагрева окисленного явнокристаллического графита при получении терморасширенного графита. Листочки в слоях скрытокристаллических графитов, можно полагать, образовались из исходных углеводородов при деструкции углеродных остатков, а также при твердофазной рекристаллизации с укрупнением структурных элементов.

Структурными элементами руды скрытокристаллического графита можно считать тонкие листочки нанометровой толщины. Слои сланцеватости в руде являются пакетами листочков. Тонкие листочки графита непроницаемы, промежутки в неплотной упаковке листочков создают систему микропор, что вызывает разрушение разрывом при нагреве увлажненных кусочков руды скрытокристаллического графита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Смирнов О.М., Крушенко Г.Г., Щипко М.Л., Махрова Ю.В. // Обогащение руд. 1999. № 1-2. С. 19-22; Smirnov O.M., Krushenko G.G., Shchipko M.L., Mahrova Yu.V. // Obogashchenie rud. 1999. N 1-2. P. 19-22 (in Russian).
- Боже В.С., Черноземцев В.А. Челябинская область. Энциклопедия. Челябинск: Каменный пояс. 2003. Т. 1. 1112 с.;

**Boge V.C., Chernosemtsev V.A.** Chelyabinsk region. Encyclopedia. Chelyabinsk: Kamennyiy poyas. 2003. V. 1. 1112 p. (in Russian).

- Дмитриева Г.В., Рысс М.А. // Сб. тр. ЧЭМК. Вып. 4. М.: Металлургия. 1975. С. 203-212;
   Dmitrieva G.V., Ryss М.А. // Sb. Tr. ChEMK. N. 4. М.: Metallurgia. 1975. P. 203-212. (in Russian).
- 4. Брагина В.И., Бакшеева И.И. // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2012. № 12. С. 133-137; Bragina V.I., Baksheeva I.I. // Gornyiy informazionnyiy byulleten. 2012. N 12. P. 133-137 (in Russian).
- 5. Дмитриев А.В. // Химия твердого топлива. 2010. № 1. С. 39–44;

**Dmitriev A.V.** // Khimya Tverdogo Topliva. 2010. N 1. P. 39–44 (in Russian).

- Дмитриев А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 75–78;
   Dmitriev A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 75-78 (in Russian).
- 7. Дмитриев А.В. Патент РФ № 2357803. 2007; Dmitriev A.V. RF Patent № 2357803. 2007. (in Russian).
- Дмитриев А.В., Бочарников В.А., Башарин И.А. // Материалы 7 международной конференции. Углерод: фундаментальные проблемы науки, технология, конструкционные и функциональные материалы и технологии их производства. Владимир: ВГУ. 2009. С. 120;
   Dmitriev A.V., Bocharnikov V.A., Basharin I.A. // Proceedings of 7th International Conference. Carbon: Fundamental problems of science, technology, xonsruction and functional materials and technologies of its production. Vladimir: VSU. 2009. P. 120 (in Russian).
- 9. Цыганов А.М., Елисеев Н.И., Гришин И.А. Дробление, измельчение и подготовка сырья к обогащению. Изд-во Магнитогорского гос. ун-та. 2006. 245 с.

**Tsyganov A.M., Eliseev N.I., Grishin I.A.** Crashing, milling and preparing of row materials for refining. Isd. Magnitogorskogo gosudarstvennogo universiteta. 2006. 245 p. (in Russian).

УДК 538.9

# Ю.А. Квашнина<sup>\*,\*\*</sup>, А.Г. Квашнин<sup>\*,\*\*</sup>, Л.Ю. Антипина<sup>\*</sup>, Т.П. Сорокина<sup>\*</sup>, П.Б. Сорокин<sup>\*</sup>

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НОВЫХ АЛЛОТРОПНЫХ ФОРМ УГЛЕРОДА

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\*Mосковский физико-технический институт) e-mail: jakvashnina@gmail.com, agkvashnin@gmail.com, antipinalyu@gmail.com, 111tps@gmail.com, pbsorokin@gmail.com

## Были предложены и исследованы новые аллотропные формы углерода, определены их упругие свойства: твердость по Виккерсу и объемный модуль упругости. Найдены давления фазовых переходов из графита в новые фазы углерода.

#### Ключевые слова: DFT, углерод, фазовые переходы, объемный модуль

Углерод – уникальный химический элемент, существующий в различных аллотропных модификациях, проявляющих разные химические и физические свойства. Широкое разнообразие фаз (графит, алмаз, карбин, нанотрубки, фуллерены и аморфный углерод) объясняется способностью углерода к формированию sp-, sp<sup>2</sup>- и sp<sup>3</sup>гибридных связей [1]. Кристалл алмаза является самым известным твердым материалом на данный момент, что обусловлено высокой прочностью ковалентной связи С-С и высокой симметрией кристалла.

Последние достижения в области синтеза искусственных алмазов, углеродного волокна и алмазоподобных пленок значительно расширили область применения углеродных материалов в современной промышленности. Большое количество исследовательских работ направлено на поиск, предсказание и получение новых модификаций углерода с уникальными электронными, механическими и упругими свойствами для потенциального использования в электронике. Особый интерес уделяется поиску новых сверхтвердых материалов с высокими значениями твердости и объемного модуля, сопоставимыми с алмазом [2-4].

Основной целью данной работы является поиск и теоретическое исследование новых сверхтвердых аллотропных форм углерода. Предсказание новых фаз проводилось с использованием теории функционала электронной плотности [5] в рамках формализма обменно-корреляционного функционала обобщенного градиента (GGA) в параметризации Пердью, Бурке и Эрнзерхофа (Perdew-Burke-Ernzerhof, PBE) [6], с использованием программного пакета Quantum ESPRESSO [7]. Энергия обрезания плоских волн была равна 400 эВ. Интегрирование по зоне Бриллюэна осуществлялось по схеме Мокхоста-Пака (Monkhorst-Pack) [8] в сетке из 8×8×8 к-точек. Для всех предложенных структур проводилась оптимизация геометрии до тех пор, пока межатомные силы не становились меньше чем 0.01 эB/Å.

Используя вышеописанные наборы параметров расчета, было проведено тестирование метода на примере структуры алмаза. Получено хорошее соответствие между теоретическими и экспериментальными данными для значений объемного модуля упругости (*B*) и твердости по Виккерсу ( $H_v$ ):  $B_{meopus}$ =432.3 ГПа и  $H_{v,meopus}$ =93.5 ГПа,  $B_{эксперименm}$ =446 ГПа [9],  $H_{v,эксперименm}$ =96±5 ГПа [10].

В работе предложен ряд кристаллических углеродных структур: h-C16, o-C104, с-C28, основное требование к которым заключалось в том, чтобы углерод находился в sp<sup>3</sup>-гибридизованном состоянии. Первый символ в названиях структур означает тип ячейки в пространственной группе симметрии, где h - гексагональная, о - орторомбическая и с - кубическая. Далее указывается количество атомов в элементарной ячейке. Так, структура h-16 имеет пространственную группу симметрии Р6/ттт с 16 атомами углерода в гексагональной элементарной ячейке. Следует отметить, что структура с-С28 имеет отличительную особенность - она получена путем добавления к основной базовой структуре алмазного слоя по поверхности. Так базовым элементом с-С28 является элементарная ячейка bct-C<sub>4</sub>, которая представляет собой кубан. На рис. 1 приведена атомная структура предложенных аллотропных форм углерода.

Построение картины дифракционного рассеяния рентгеновских лучей (XRD) является одним из основных методов определения атомной структуры материала. Для предложенных структур была смоделирована XRD-картина при экспериментальной длине волны 0.3329 Å (рис. 2). Полученные данные могут быть использованы для расшифровки экспериментальных спектров новых неизвестных структур.



Рис. 1. Атомная структура новых аллотропных модификаций углерода: h-C16, c-C28 и o-C104 Fig. 1. Atomic structure of new carbon allotropes: h-C16, c-C28

rig. 1. Atomic structure of new carbon allotropes: n-C10, c-C28 and o-C104

В работе проводилось исследование упругих свойств предложенных фаз углерода. Каждая структура подвергалась гидростатическому сжатию и расширению, на каждом этапе сжатия и расширения проводилась оптимизация ее геометрии. Исходя из полученных данных, определялись основные упругие характеристики материалов, такие как объемный модуль упругости (В) и твердость по Виккерсу ( $H_v$ ).

За основу метода расчета объемного модуля было взято уравнение состояния [11], хорошо подходящее для моделирования твердых тел:

$$E(V) = E_0 + \frac{9B_0V_0}{16} \left\{ \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^3 B'_0 + \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} - 1 \right]^2 \left[ 6 - 4 \left( \frac{V_0}{V} \right)^{2/3} \right] \right\}$$
(1)

С помощью уравнения (1) был найден объемный модуль для всех вышеописанных структур. Данный подход был протестирован на кристалле алмаза и показал хорошее согласие с литературными данными (таблица).



Рис. 2. Картина дифракционного рассеяния рентгеновских лучей (XRD) при экспериментальной длине волны 0.3329 Å для предложенных структур Fig. 2. X-ray diffraction pattern (XRD) for all proposed strurtures. Wave length is 0.3329 Å

Для расчета твердости материалов в работе был использован полуэмпирический метод [12]. Основная идея метода заключается в том, что твердость ковалентного кристалла прямо пропорциональна количеству ковалентных связей в элементарной ячейке  $N_a$  и ширине запрещенной зоны кристалла  $E_g$ :

$$H = AN_{a}E_{g}, \qquad (2)$$

где А – эмпирический коэффициент.

Твердость предложенных в работе структур (в предположении, что между атомами существует чисто ковалентная связь) была найдена с использованием уравнения [12]:

$$H_{v} = 556 \frac{N_{a}}{d^{2.5}},\tag{3}$$

где *d* – длина связи.

С помощью полученного уравнения (3) была найдена твердость структур. Результаты расчета представлены в таблице.

Как видно из данных, приведенных в таблице, самыми большими значениями объемного модуля и твердости из всех предсказанных модификаций углерода обладает структура о-С104 (B = 364.3 ГПа и  $H_v = 89.5$  ГПа), хотя она не превосходит по своим механическим характеристикам алмаз (B = 431.4 ГПа,  $H_v = 93.0$  ГПа).

Таблица

Структурные параметры, упругие и электронные характеристики предложенных форм углерода *Table.* The structural parameters, elastic and electronic characteristics of the proposed forms of carbon

|        | Пространст-<br>венная группа<br>симметрии | р,<br>г/см <sup>3</sup> | Параметры<br>ячейки, Å                                   | <i>В</i> ,<br>ГПа | <i>Н</i> <sub>ν</sub> ,<br>ГПа | <i>Р</i> ,,<br>ГПа |
|--------|---|-------------------------|--|-------------------|--------------------------------|--------------------|
| Алмаз  | Fd3m                                      | 3.470                   | a=3.5700   | 431.4             | 93.0                           | 2.0                |
| h-C16  | P6/mmm                                    | 3.144                   | <i>a</i> =5.1492<br><i>c</i> =4.4194                     | 315.8             | 86.0                           | 23.8               |
| c-C28  | $Pm\overline{3}m$                         | 2.808                   | a=5.8371   | 257.0             | 87.2                           | 68.0               |
| o-C104 | Pmmm                                      | 3.225                   | <i>a</i> =9.7928<br><i>b</i> =7.7116<br><i>c</i> =8.5155 | 364.3             | 89.5                           | 20.8               |

Примечание:  $\rho$  – плотность, *B* – объемный модуль, *H<sub>v</sub>* – твердость по Виккерсу, *P<sub>t</sub>* – давление фазового перехода из графита в новую фазу углерода

Note:  $\rho$  – density, B – bulk modulus,  $H_{\nu}$  – Vickers hardness,  $P_t$  – pressure of phase transition from graphite to new carbon phase



Рис. 3. Зависимость общей энергии от объема для графита и h-C16. Пунктирной линией обозначена общая касательная линия между фазами

Fig. 3. The dependences of total energy on the unit volume for graphite and h-C16. Dashed line shows the tangential line between two phases

На следующем этапе были получены оценочные значения давления фазовых переходов из графита в новые фазы углерода. Известно [13], что давление фазового перехода определяется равенством значений свободных энергий Гиббса двух фаз

$$G = E_{tot} + PV - TS , \qquad (4)$$

что эквивалентно тангенсу угла наклона общей касательной линии между зависимостями полной энергии от объема  $E_{tot}(V)$  для обеих рассматриваемых фаз [13]. Касательная строится путем соединения точек 1 и 2, как показано на рис. 3 для фазового перехода графита в h-C16. Точки касания определяют начальные и конечные значения объемов и соответствующие им энергии. Тангенс угла наклона касательной линии определяет давление фазового перехода ( $P_t$ ). Данные исследования проводились при нулевой температуре, без учета энтропийного вклада в свободную энергию Гиббса (4).

Было получено, что давление фазового перехода графит–алмаз, найденное методом касательной близко к экспериментальному значению:  $P_t$ (теория)=2.0 ГПа и  $P_t$ (эксперимент)=1.7 ГПа. Как видно из таблицы, почти все структуры (кроме с-C28) могут быть получены при давлениях менее 30 ГПа.

Также было проведено изучение электронных свойств этих материалов в рамках теории функционала электронной плотности. Для всех предсказанных аллотропных структур была построена плотность электронных состояний и определена ширина запрещенной зоны (рис. 4).



Рис. 4. Плотность электронных состояний для предложенных структур. Уровень Ферми отмечен вертикальной пунктирной линией

Fig. 4. Density of electron states for all proposed structures. Fermi level is marked by the vertical dashed line

Все полученные аллотропные формы углерода проявляют полупроводниковые свойства. Сравнивая свойства исследованных структур с самым распространенным базовым полупроводниковым элементом – кремнием, важно отметить, что предложенные в данной работе структуры являются сверхтвердыми полупроводниками, и превосходят по своим механическим характеристикам кремний ( $H_v$ =13.6 ГПа [9]), что говорит об их потенциальном применении в современной полупроводниковой электронике.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (12-02-31261) и Министерства образования и науки Российской Федерации (ГК №. 14.В37.21.1645 и 16.552.11.7014). Работа была выполнена с использованием суперкомпьютеров «Ломоносов» и «Чебышев» МГУ им. М.В. Ломоносова.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Miller E.D., Nesting D.C., Badding J.V. // Chem. Mater. 1997. V. 71. P. 18–22.
- Li Q., Ma Y.M., Oganov A.R., Wang H.B., Wang H., Xu Y., Cui T., Mao H.K., Zou G.T. // Phys. Rev. Lett. 2009. V. 102. P. 175506.
- Wang J.T., Chen C.F., Kawazoe Y. // Phys. Rev. Lett. 2011. V. 106. P. 075501.
- Selli D., Baburin I.A., Martonnak R., Leoni S. // Phys. Rev. B. 2001. V. 84. P. 161411R.
- Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. A. 1965. V. 140. P. 1133-1138.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
- Giannozzi P. et al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.
- Monkhorst H.J., Pack J.D. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. P. 5188.
- Occelli F., Loubeyre P., Le Toullec R. // Nat Mater. 2003. V. 2. P. 151.
- Andrievski R. // Int. J. of Refractory Metals and Hard Materials. 2001. V. 19. P. 447.
- 11. Birch F. // Physical Review. 1947. V. 71. N 11. P. 809-824.
- 12. Gao F., He J., Wu E., Liu S., Yu D., Li D., Zhang S., Tian Y. // Phys. Rev. Lett. 2003. V. 91. P. 015502.
- Yin M. T., Cohen M. L. // Phys. Rev. B. 1982. V. 26. P. 5668-5687.

## И.Г. Лемеш, В.Н. Денисов, С.Ю. Мартюшов, С.Н. Поляков

## ЛАБОРАТОРНАЯ АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА КОНТРОЛЯ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов) e-mail: ivan.lemesh@phystech.edu, spolyakov@phys.msu.ru

Разработана лабораторная автоматизированная система распознавания ориентации кристаллов, определения углов разориентации поверхности относительно кристаллографических плоскостей в режиме реального времени. Система разрабатывалась для работы с монокристаллами алмаза, однако она обладает достаточной общностью и пригодна для исследования любых монокристаллов, в том числе кристаллов со сложным профилем поверхности. Система может работать как в схеме на просвет, так и на отражение. Высокая чувствительность системы позволяет проводить эксперименты с временным разрешением до 10 мс.

Ключевые слова: метод Лауэ, лауэграмма, эпиграмма, дифракция рентгеновских лучей

#### ВВЕДЕНИЕ

В дифрактометрии высокого разрешения и рентгеновской топографии при исследовании реальной структуры кристаллов, эпитаксиальных пленок и многослойных структур на предварительном этапе требуется установка кристалла в положение, соответствующее отражению от заданной системы кристаллографических плоскостей. На практике для этой цели используются стандартные методы дифрактометрии, основанные на технике ω- и φ-сканирования в компланарной или некомпланарной геометрии брэгговской дифракции с регистрацией картины рассеяния (обычно с помощью сцинтилляционных детекторов) [1-2]. При наличии углов отклонения поверхности относительно кристаллографических плоскостей такая процедура зачастую занимает довольно много времени. Кроме того, для ряда кристаллов с низкой сингонией кристаллической решетки брэгговские углы, рассчитанные для определения отражений оказываются крайне близки по своему значению, что затрудняет однозначное определение ориентации поверхности образцов. К таким кристаллам, в частности, относятся кристаллы галлата неодима (NdGaO<sub>3</sub>), для которых разница брэгговских углов для отражений (110) и (002) составляет всего 0,2 угл. град. Для решения этих задач наиболее привлекательным и простым в реализации является использование классического метода Лауэ. В настоящее время рядом фирм – изготовителей разработаны предельно чувствительные и высокоразрешающие пространственные полупроводниковые детекторы, с помощью которых в сочетании с мощными источниками рентгеновского излучения с вращающимся анодом в лабораторных условиях можно наблюдать картину Лауэ - дифракции в режиме реального времени. Проведение экспериментов по Лауэ дифракции в режиме реального времени в лабораторных условиях сравнимо с экспериментами на синхротронных источниках. Однако в первом случае эксперименты можно проводить регулярно в течение длительного периода времени в отличие от синхротронов, доступ к которым сильно затруднен и требует больших денежных вложений.

Цель настоящей работы – в лабораторных условиях продемонстрировать возможность наблюдения динамической картины дифракции, что ранее было возможно только с использованием синхротронных источников.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема лабораторной системы определения ориентации кристаллов и углов разориентации поверхности представлена на рис. 1. В основе ее работы лежит сравнение теоретически рассчитанной лауэграммы или эпиграммы [3] с наблюдаемыми экспериментально [4]. Система включает в себя 18 кВт лабораторный источник с вращающимся анодом, круглый коллиматор для формирования узкого рентгеновского пучка диаметром 1 мм, высокоточный дистанционно управляемый пятиосевой гониометр, рентгеновский полупроводниковый детектор для работы в режиме «на просвет» и оптический полупроводниковый детектор в сочетании с флуоресцентным экраном и оптическим объективом для съемки в режиме «на отражение».

В качестве оптического детектора была выбрана высокочувствительная камера с CMOSматрицей, охлаждаемой до температуры -40°С, имеющей разрешение 2560×2160, с максимальной скоростью съемки 100 кадров/с и с темновым током 0,03 электрон/пиксель/сек. Флуоресцентный экран изготовлен из Gd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S(Tb), толщиной 100 мкм, об-

ладающий высокой эффективностью преобразования рентгеновского излучения в видимое с высокой радиационной стойкостью.



Рис. 1. Схема лабораторной системы определения ориентации кристаллов с использованием съемки на просвет и отражение Fig. 1. Scheme of the laboratory system for determination of the crystal orientation in transmission and reflection modes

Тестовые эксперименты по регистрации лауэграмм для различных кристаллов проводили с использованием «белого» излучения серебряного анода в следующем режиме работы источника: напряжение на аноде U = 50 кB, ток I = 100 мА.

Метод определения углов разориентации поверхности относительно системы кристаллографических плоскостей в разработанной системе разбивается на три этапа.

На предварительном этапе выполняется процедура установки поверхности кристалла строго по нормали к рентгеновскому пучку. Обычно для этой цели используют контактные методы, когда образец прижимается к поверхности держателя, однако их погрешность довольно велика [5]. В данной работе используется более точный оптический метод выставления поверхности по лазерному лучу. Для этой цели была разработана оптическая схема на базе He-Ne лазера с малой расходимостью пучка, а также подвижных и неподвижных зеркал с суммарной оптической базой ~2 м. Диафрагмы устанавливаются таким образом, чтобы луч лазера проходил точно по направлению рентгеновского пучка. Луч лазера направляют на поверхность кристалла и, используя подвижки держателя, поворачивают кристалл таким образом, чтобы падающий и отраженный лучи совпали (рис. 1, пунктирная линия). Точность установки кристалла составляет величину ~40 угл. с, следует отметить, что оптический метод пригоден только для кристаллов с плоской полированной поверхностью.

Второй этап заключается в получении лауэграммы (или эпиграммы) методом Лауэ в белом рентгеновском излучении (рис. 1, сплошная линия). В этом режиме два подвижных зеркала сдвигаются в сторону относительно начального положения для того, чтобы обеспечить свободное прохождение рентгеновского пучка. Далее картина дифракции регистрируется с помощью рентгеновского или оптического детектора и при необходимости может записываться и храниться на носителе информации управляющего компьютера.

С помощью программы Laue Pattern [3] строится теоретическая лауэграмма или эпиграмма. Данная программа индицирует все рефлексы

для любой ориентации кристалла, а также рассчитывает интегральные интенсивности каждого из них (в рамках кинематической теории дифракции [3]).

И, наконец, на третьем этапе с помощью поворотов по углам и линейных перемещений кристалла, установленного на дистанционно управляемом высокоточном гониометре, добиваются совпадения экспериментально наблюдаемой лауэграммы или эпиграммы с расчетной, построенной в программе Laue Pattern. В результате этой процедуры определяются эйлеровы углы χ, ω, ψ разориентации поверхности. В разработанной нами системе точность определения углов разориентации составляет величину ~2-3 угл. мин. Процедура определения ориентации кристалла и углов разориентации занимает не более трех минут. При необходимости точность определения углов разориентации может быть повышена. Для этого требуется только увеличить расстояние от образца до детектора или флуоресцентного экрана, а затем провести с помощью подвижек гониометра более точную настройку.

Для дистанционного управления системой, считывания информации о положении осей гониометра и проведения анализа была разработана программа с использованием графического языка программирования LabView. С помощью этой программы также можно устанавливать оси гониометра системы в заданное положение, управлять работой источника излучения, считывать информацию с детектора, проводить юстировочные работы.



Рис. 2. Фотография системы регистрации лауэграмм Fig. 2. Photo of the Laue registration system

Фотография системы регистрации картины дифракции вместе с оптическими компонентами, используемыми для установки кристаллов в точное положение относительно рентгеновского пучка, представлена на рис. 2.

## ЭКСПЕРИМЕНТ

Работоспособность системы отрабатывалась с использованием монокристалла кремния толщиной 400 мкм, выбранного в качестве тестового образца. Эксперимент по определению углов отклонения поверхности пластин относительно кристаллографических плоскостей с помощью разработанной системы проводился на образцах синтетических алмазных пластин толщиной 1 мм, выращенных в ТИСНУМ, с ориентациями поверхности (100) и (111).

Образец совершенного по структуре кристалла был выбран для того, чтобы показать, что чувствительность лабораторной системы настолько высока, что позволяет регистрировать картину дифракции с частотой от 1 до 100 кадров в секунду, что открывает перспективу для проведения экспериментов по динамической дифракции.

На рис. 3 представлены лауэграммы монокристалла кремния, полученные при использовании коллиматора, формирующего рентгеновский пучок диаметром 1 мм, при различных временах экспозиции (в диапазоне от 0,01 до 1 с). Как видно из рис. 3, при уменьшении времени экспозиции даже до 0,01 с (100 кадров/с в видео-режиме) соотношение сигнал/шум существенно падает, однако интенсивные рефлексы все равно остаются различимыми.



Рис. 3. Лауэграммы монокристалла Si толщиной 400 мкм. Время экспозиции: a) 1 c.; b) 0,5 c.; c) 0,1 c.; d) 0,01 c. Все изображения – в одном и том же масштабе

Fig. 3. Transmission Laue images for Si of 400 mm thickness. Exposure times: a) 1 s.; b) 0,5 s.; c) 0.1 s.; d) 0.01 s. All images – in the same scale Продемонстрированная выше, высокая чувствительность системы открывает перспективу для проведения локального анализа с высоким пространственным разрешением. Возможность проведения локального анализа с высокой чувствительностью и высоким пространственным разрешением подтверждена в экспериментах с использованием узких круглых диафрагм с диаметром отверстий 100, 50 и 25 мкм.

На рис. 4 представлены лауэграммы монокристаллов кремния с использованием вольфрамовых диафрагм с различным диаметром отверстия.



Рис. 4. Лауэграммы монокристалла Si толщиной 400 мкм с использованием вольфрамовых диафрагм разных диаметров: а) 50 мкм; время экспозиции 30 с; b) 25 мкм; время экспозиции 360 с

Fig. 4. Transmission Laue images for Si of 400 mm thickness with tungsten diaphragms of different diameters: a) 50 microns, exposure time 30 s; b) 25 microns, exposure time 360 s

Как видно из рисунка, отчетливая картина наблюдается даже при использовании диафрагмы, формирующей рентгеновский пучок диаметром 25 мкм. Время экспозиции при этом составляет 360 с. При использовании диафрагмы, формирующей пучок диаметром 50 мкм, время экспозиции составляет всего 30 с.

Для определения ориентации углов разориентации поверхности пластин монокристалла алмаза использовались пластины с оптической памятью (IP) (с целью повышения качества изображений лауэграммы). На рис. 5 представлены экспериментальные (черные точки) и наложенные на них теоретические (красные точки) лауэграммы в режиме на просвет. Как видно из рисунка, имеется хорошее соответствие экспериментальных и теоретических лауэграмм. Это в итоге позволило определить значения углов разориентации кристаллографических плоскостей относительно нулевого положения, задаваемого с помощью оптической системы. Точность определения углов разориентации при заданном расстоянии от образца до детектора (поверхности IP пластины), апертуры детектора (размера IP пластины) составляет величину ~2-3 угл. мин.



Рис. 5. Наложение экспериментальной и теоретической лауэграмм для алмазных пластин с ориентацией поверхности: а) (001) и б) (111). Углы разориентации поверхности для: а)  $\omega = -2^{\circ}$ ,  $\chi = +1^{\circ}$ ,  $\psi = 39^{\circ}$ . Углы разориентации поверхности для: б)  $\omega = +1^{\circ}$ ,  $\chi = -1^{\circ}$ ,  $8^{\circ}$ ,  $\psi = -8^{\circ}$ 

Fig. 5. Overlay of experimental and theoretical transmission Laue images for diamond plates with surface orientation: a) (001) and 6) (111). Misorientation angles of the surface for: a)  $\omega = -2^{\circ}$ ,  $\chi = +1^{\circ}$ ,  $\psi = 39^{\circ}$ . Misorientation angles of the surface for: 6)  $\omega = +1^{\circ}$ ,  $\chi = -1^{\circ}, 8^{\circ}, \psi = -8^{\circ}$ 

#### выводы

В экспериментах с использованием монокристаллов кремния и алмаза в лабораторных условиях продемонстрирована высокая эффективность разработанной системы. Использование источника рентгеновского излучения с вращающимся анодом в сочетании с высокочувствительными детекторами позволяет наблюдать картину дифракции с высоким разрешением в режиме реального времени. Максимальная частота кадров, при которой можно отчетливо наблюдать картину дифракции, составляет 100 кадров/с, что позволяет проводить эксперименты по динамической дифракции, в частности, наблюдать изменение структуры кристалла под воздействием внешних сил, например, высоких давлений или высоких температур [9]. Возможность работы с пучками в несколько десятков микрон позволяет использовать данную систему для локального анализа с высоким пространственным разрешением и чувствительностью [6].

Разработанная лабораторная система была успешно использована для определения ориентации алмазных пластин, используемых в дальнейшем в качестве брэгговских зеркал [7] и монохроматоров [8] в экспериментах, проводимых в Аргонской национальной лаборатории и Стэнфордовском центре линейных ускорителей, для создания лазеров на свободных электронах.

Данная система была использована и также показала более высокую эффективность по сравнению с традиционными методами рентгеновской дифрактометрии при анализе тонких ~300 мкм ВТСП проводов YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> [9].

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках ФЦП «Исследование и разработки по приоритетным направлениям научно-технологического комплекса России на 2007-2013 гг.», ГК № 12.527.12.5003.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Горелик С.С. Рентгенографический и электроннооптический анализ. М.: МИСИС. 1994. 328 с.; Gorelik S.S. Radiographic and electron-optical analysis. M: MISIS. 1994. 328 p. (in Russian).
- Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. М.: Наука. 1961. 604 с.;
   Ginye A. X-ray of crystals. Theory and practice. M: Nauka. 1961. 604 p. (in Russian).
- 3. **Huang X.R.** // Journal of Applied Crystallography. 2010. V. 43. N 4. P. 926-928.
- Polyakov S.N., Denisov V.N., Kuzmin N.V., Kuznetsov M.S., Martyushov S.Y., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Blank V.D. // Diamond and Related Materials. 2011. V. 20. N 5-6. P. 726-728.
- 5. Поляков С.Н. Рентгенодифракционные исследования эпитаксиальных пленок и многослойных структур сверхпроводниковой электроники. Дис. ... к.ф.-м.н. 1998. 131 с.; Polyakov S.N. X-ray diffraction researches of epitaxial films and multilayered structures of superconductor electronics. Dissertation for the degree of candidate of physical and mathematical sciences. 1998. 131 p. (in Russian).
- Budai J.D. // Materials Science Forum. 2004. V. 467-470. P. 1373-1378.
- Shvydko Yu.V., Stoupin S., Cunsolo A. // Nature Physics. 2010. V. 6. N 3. P. 196-199.
- 8. Amann J., Berg V., Decker F. –J., Din Y. // Nature Photonics to be published in 2012.
- Yongli Xu et al. // IEEE Transactions on Applied Superconductivity. 2011. V. 21. N 3. P. 3281-3284

УДК 661.666.23:544.46

# Т.Ф. Юдина\*, И.В. Братков\*, Н.Н. Смирнов\*, Т.В. Ершова\*, Н.Ю. Бейлина\*\*, Е.П. Маянов\*\*, П.Г. Елизаров\*\*

## ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СОСТАВ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*ОАО «НИИграфит») e-mail: yudina@isuct.ru

Исследовано влияние продолжительности механохимической активации кокса марки КП на его структуру и состав поверхностных функциональных групп. Установлено, что изменение указанных параметров происходит волнообразно. Полученные данные свидетельствуют о протекании конкурирующих процессов упругих и пластических деформаций, а также окислительно-восстановительных процессов на поверхности кокса.

Ключевые слова: механохимическая активация, поверхностные функциональные группы

## введение

Актуальным направлением в современном материаловедении является разработка новых углерод-углеродных композитов. В качестве наполнителя в таких материалах часто используют кок-

сы различной природы. Одним из факторов, влияющих на характеристики композитов, может быть состав и концентрация поверхностных функциональных групп на коксах [1]. Природа и концентрация этих групп определяется, в основном, способностью материала к поверхностному
окислению. Окисляемость углеродных материалов будет зависеть от их структурных характеристик, таких как межплоскостное расстояние  $d_{002}$ , соотношение размеров кристаллитов  $L_a$  и  $L_c$ , а также дефектности к ристаллической решетки. Эти параметры можно менять с помощью механохимической обработки.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе исследовалось влияние продолжительности механохимической активации (МХА) пекового кокса марки КП на состав его поверхностных функциональных групп (ПФГ). Размол проводили в вибромельнице средней энергонапряженности VM-4, время обработки составляло от 0 до 60 мин.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (СиК<sub> $\alpha$ </sub>-излучение). Профили дифракционных максимумов записывали при скорости вращения гониометра 2 градуса в минуту. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, а средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) по соотношению Селякова – Шеррера:

$$D_{OKP} = \frac{\alpha}{\cos\theta \cdot b_s}$$

где  $\alpha$  – длина волны излучения (для CuK<sub> $\alpha$ </sub>излучения равная 1,54 Å);  $\theta$  – угол максимума на дифракционной картине;  $b_s$  – уширение профиля образца. В качестве эталона использовался оксид алюминия.

Для идентификации поверхностных групп использован метод обратного кислотно-основного титрования. Сущность метода заключается в последовательном титровании суспензии кокса сначала кислотой, а затем щелочью. Ионную силу суспензии задавали фоновым раствором NaCl. Для титрования использовали суспензии с концентрацией NaCl равной 1 моль/л, содержащие в 25 мл 1 г кокса. Образцы титровали 0,1 М и 0,05 М растворами HCl и NaOH соответственно. Титрование проводили при температуре 298,15 К и постоянном перемешивании магнитной мешалкой. Значения рН растворов регистрировали при помощи рН-метра рН-150. Расчет значений рК поверхностных групп и их концентрации проводили согласно методике, описанной в работе [2].

Для детального анализа процессов, сопровождающих МХ воздействие, использован интегрированный комплекс синхронного термического анализа (производства Netzsch-Geratebau GmbH, Германия), который состоит из:

- синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter® NETZSCH;

# - масс-спектрометра QMS 403 С Aëolos®.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Детальное исследование поведения кокса в процессе МХА, основанное на анализе физикохимических свойств продукта и температурного режима в мельнице, показывает, что на начальном этапе (0-10 мин, рис. 1) преобладают упругие деформации, приводящие к некоторому увеличению степени кристалличности. Из данных рентгенофазового и рентгеноструктурного анализа следует, что после 10 мин МХА в окислительной среде наблюдается существенное уменьшение интегральной интенсивности дифракционных линий, свидетельствующее об образовании аморфной фазы углерода. В свою очередь, значительного изменения межслоевого расстояния не наблюдается, что говорит о протекании процесса интеркаляции в поверхностных графитизированных слоях.



Рис. 1. Зависимость межплоскостного расстояния от времени размола

Fig. 1. The dependence of inter planar space on grinding time

Периодический характер изменения физико-химических свойств при МХА (рис. 1), может быть связан с полиморфной перестройкой структуры в форме сдвиговых деформаций графеновых слоев, инициированных механохимическим воздействием и приводящих к изменению их способа укладки. Известно, что гексагональный (2H) политип графита представляет собой последовательность графеновых сеток, чередующихся по типу ABAB..., а тригональный (3R) политип последовательность типа АВСАВС... [4]. Таким образом, такая одномерно разупорядоченная структура будет представлять собой наногетерогенную смесь 2H и 3R политипов углерода, когерентно стыкующихся в пределах каждой микрочастицы. Этот тип беспорядка встречается в реальных системах, т.к. известно, что 3R политип графита не может быть получен в чистом виде и

всегда существует совместно с 2Н политипом.

На последующем этапе (15–40 мин, рис. 1) обработки на поверхности мельницы и мелющих телах наблюдалось образование прочной, трудноудаляемой пленки графитоподобного материала. Это явление сопровождалось повышением плотности, определяемое визуально по объему активируемого материала в мельнице. Особенности поведения углеродного материала на данном этапе МХА указывает на преобладание пластических деформаций материала над упругими.

Последующие изменения структуры углеродного материала происходят вследствие локального повышения температуры в зоне интенсивного МХ воздействия, инициирующего экзотермическое окисление накопленных в объеме в ходе активации углеродного материала карбоксильных и лактоновых групп до СО и СО<sub>2</sub>.

Как показано выше, в результате МХА происходит интеркаляция поверхностных графеновых слоев кислородом воздуха. При накоплении достаточного количества кислорода возможно его взаимодействие с поверхностными атомами углерода, расположенными на дефектных участках, приводящее к образованию поверхностных групп различного типа, как кислых, так и щелочных. Ниже представлен анализ результатов определения поверхностных групп.



Рис. 2. Зависимость концентрации и природы ПФГ от времени обработки: 1- общая концентрация; 2- концентрация кислых групп; 3- концентрация основных групп

Fig. 2. Dependence of the concentration and nature of SFG on the treatment time: *1*- the total concentration, *2*- the concentration of acidic groups, *3*- the concentration of basic groups

Установлено, что продолжительность МХА влияет на состав и концентрацию ПФГ. Если на поверхности исходного кокса содержится порядка 0,03 ммоль/г ПФГ, то по истечении 60 мин обработки концентрация увеличивается до 0,249 ммоль/г. На рис. 2 приведена зависимость концентрации и природы ПФГ от времени обработки.

Видно, что изменение состава и концентрации ПФГ, как и структуры, также происходит волнообразно. Пик концентрации ПФГ приходится на 30 мин обработки и соответствует резкому увеличению количества групп типа C=O. Полученные данные совпадают с увеличением межплоскостного расстояния (рис. 1) и очевидно свидетельствуют о поверхностном окислении и интеркаляции графеновых слоев кокса за счет кислорода воздуха. Дальнейшая обработка приводит к снижению общей концентрации ПФГ. Концентрация кислых групп меняется незначительно, а концентрация основных групп остается непостоянной и колеблется в пределах 0,25–0,85 ммоль/г.

Для более детального исследования активности углеродного материала нами был использован метод синхронного и дифференциального термического анализа. Полученная информация о локальной температуре частиц дает возможность корректно обосновать химический фактор воздействия среды на материал. За счет образования большого количества оборванных связей при МХА в момент воздействия мелющих тел на частицы возрастает реакционная способность поверхностных атомов углерода и, вследствие взаимодействия их с окружающей средой, формируется значительное количество поверхностных функциональных центров.



Рис. 3. Дериватограммы механохимически активированного кокса: *1* – до МХ обработки; 2 – в воздушной среде (30 мин); *3* – в среде СО<sub>2</sub> (30 мин)

Fig. 3. Derivatograms of mechanochemically activated coke: 1 - before MC treatment; 2 - in the air environment (30 min); $3 - \text{in the CO}_2 \text{ environment (30 min)}$ 

На кривых ДТА (рис. 3) у кокса, активированного механохимически, в газовых средах появляются дополнительные экзотермические эффекты в диапазоне температур 440–550°С, которые вызваны окислением поверхностных группировок до СО и СО<sub>2</sub>. Выделение при этих температурах оксидов углерода указывает на появление на поверхности карбоксильных и лактоновых кислотных групп [3]. Окисление материала сопровождается потерей массы. Для исходного кокса значение потери массы в диапазоне температур 300– 450°C составляет 4 %, в то время как для механо-



Рис. 4. Синхронный термический анализ углеродных материалов. Данные дифференциально-сканирующей калориметрии для:: 1- кокса размолотого в мельнице VM-4 (60 мин),

2- кокса размолотого в мельнице VM-4 (30 мин) Fig. 4. Simultaneous thermal analysis of carbon materials. The data of differential scanning calorimetry for: *1*- coke milled in the mill VM-4 (60 min), 2- coke milled in the mill VM-4 (30 min) химически активированного материала в течение 30 мин убыль массы составляет уже 29 %.

Данные синхронного термического анализа (рис. 4) свидетельствуют о том, что у кокса, активированного в течение 30 мин, углеродный скелет начинает выгорать при более низких температурах. Это указывает не только на повышенную реакционную способность активированного твердого тела, но и на частичное окисление углеродной поверхности при МХА.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.12.3003 от 16.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Фиалков А.С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.; Fialkov A.S. Carbon, interlayer compounds and composites on its base. М.: Aspekt Press. 1997. 718 p. (in Russian).
- Пухов И.Г., Смирнова Д.Н., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 117-122;
   Pukhov I.G., Smirnova D.N., Ilin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).
- Burg P. // Chemistry and physics of Carbon. 2008. V. 30. P. 129-176.
- Городцов В.А., Лисовенко Д.С. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. Вып. 1. С. 35-41; Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S. // Pisma v Zhurn.Tekh. Phys.. 2005. V. 31. N 1. P. 35-41 (in Russian).

УДК 549.211:548.33:539.26

# Л.Л. Буйлов, А.А. Ботев

# ВЛИЯНИЕ ПОЛИТИПОВ АЛМАЗА НА ПРОФИЛЬ РЕНТГЕНОГРАММ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

(Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) e-mail: leonid.bouilov@gmail.com

Проанализирована опубликованная в литературе рентгенограмма образцов, полученных при статическом сжатии графита. Все особенности дифрактограммы могут быть объяснены присутствием в этих образцах политипов алмаза различной слойности. Проведено математическое моделирование профиля дифрактограммы.

Ключевые слова: алмаз, лонсдейлит, политипизм, рентгеновские дифрактограммы, численное моделирование, синтез кристаллов

#### ВВЕДЕНИЕ

Явление политипизма часто определяют [1, 2] как существование одного и того же вещества в виде многослойных кристаллических структур, отличающихся способом упаковки (укладки) одинаковых слоев и их числом N. В политипах алмаза и карбида кремния такие слои аналогичны сдвоенным С–С и Si–С слоям в плоскостях {111} кубических модификаций этих веществ. Разнообразие способов укладки слоев в тетраэдрических структурах связано с возможностью двух вариантов сшивания (как в совершенном кубическом алмазе и как на границах его двойников) двух соседних слоев и с различной последовательностью сшивок в длиннопериодных политипах. Разные политипы имеют почти одинаковое межслойное расстояние  $c_1$ , разные размеры  $c_N = N c_1$  элементарной ячейки вдоль оси z и близкие параметры а решетки в плоскости ху. Последовательность упаковки определяет тип симметрии политипной структуры: С – кубический, Н – гексагональный, R – ромбоэдрический (кубические и ромбоэдрические ячейки могут рассматриваться в гексагональных осях). Широко используемые обозначения Рамсделла [1] включают еще и число слоев: 3С-, NH- и NR-политипы.

Наиболее подробно изучен политипизм карбида кремния (кристаллографического аналога алмаза) - в настоящее время известно о существовании более 200 его политипов. Некоторые из них имеют очень большую слойность - есть сообщения о политипах с N = 1200 [1] и даже 4680 [2], параметр с<sub>N</sub> в них достигает ~300 нм и 1,2 мкм соответственно. Однако детальная структура установлена не для всех обнаруженных модификаций SiC. Сложность определения последовательности укладки слоев связана с тем, что при увеличении N число возможных вариантов упаковки возрастает в геометрической прогрессии (явление, которое можно назвать политипной многоликостью). Не все эти варианты реализуются на практике и не все они являются независимыми (т.е. уникальными, несводимыми к другим), поэтому количество независимых способов укладки значительно меньше числа потенциально возможных [1, 3]. Тем не менее, например, для политипов со слойностью N = 12 должно существовать уже 60 уникальных вариантов упаковки [3]. Обычно ситуация осложняется еще и присутствием в одном образце целого семейства политипов с разной слойностью. Это явление, называемое синтаксией, является одной из причин разброса данных о параметрах элементарных ячеек политипов SiC даже с небольшим числом слоев (особенно в старых публикациях). Для политипов, у которых координаты атомов в элементарной ячейке не установлены, не могут быть рассчитаны интенсивности рефлексов. Поэтому такие расчеты известны только для нескольких гексагональных политипов SiC и для ограниченного числа ромбоэдрических.

Исследования политипизма в алмазе начались в 1962-1967 гг. [4–6]. Важно отметить, что существование двухслойного 2Н-политипа (названного в 1967 г. лонсдейлитом) было предсказано [4] в 1962 г. на основании теоретического рассмотрения возможности образования тетраэдрических связей между соседними атомами в различных структурах углерода, кремния, SiC, AlN и др. Этот политип (как примесь к кубическому алмазу), был получен впервые в 1965 г. методом ударного сжатия графита [5]. Высокая концентрация лонсдейлита была достигнута при фазовом превращении Г→А (графита в алмаз) под действием высоких давлений и температур [6]. Параметры решетки лонсдейлита в [5, 6] совпадали: а = 0,252 и с = 0,412 нм. В дальнейшем присутствие некубического алмаза с числом слоев N ≤ 21 было обнаружено в природных алмазах, в метеоритах, в пленках газофазного алмаза и в алмазных порошках, полученных ударным сжатием и взрывными методами [7, 8]. Межплоскостные расстояния и интенсивности рефлексов для гексагональных политипов алмаза с N = 2-10, а также для 15R и 21R были рассчитаны несколькими авторами и приведены в картотеках ASTM/PDF (JCPDS/ICDD).

О возможности образования многослойных политипов алмаза (МПА) в ходе фазовых превращений Г≒А при высоких давлениях упоминалось в нескольких работах [2], однако слойность таких политипов не была указана. Продолжая аналогию между алмазом и карбидом кремния, отмеченную в [4], можно предположить существование алмазных политипов с очень большими периодами. В [8] проведен анализ нескольких публикаций, содержащих данные о структуре алмазосодержащих наночастиц, синтезированных в активируемой газовой фазе, и показана возможность присутствия в этих образцах политипов алмаза со слойностью N = 100-200. Цель настоящей работы – исследовать влияние МПА на профиль рентгеновских дифрактограмм алмазосодержащих материалов. Для этого будут обсуждены особенности дифрактограммы, полученной в [9] при изучении образцов, синтезированных в условиях статического сжатия графита, и будет предложена альтернативная интерпретация этой рентгенограммы.

### АНАЛИЗ ДИФРАКТОГРАММЫ, ОПУБЛИКОВАННОЙ В [9]

В анализируемой работе приводятся два участка дифрактограммы в диапазонах углов отражения 20 от  $37^{\circ}$  до  $51^{\circ}$  и от  $61^{\circ}$  до  $97^{\circ}$  (использовалось CuK<sub>α</sub>-излучение). Эти рисунки были нами увеличены, профиль кривых частично сглажен (удалены только мелкие неровности контура) и оцифрован через  $0,05^{\circ}$ . Наиболее сложный и весьма информативный район углов отражения от  $39^{\circ}$  до  $48,5^{\circ}$  воспроизведен на рисунке. Часть точек на экспериментальной кривой исключена для

того, чтобы расчетный профиль дифрактограммы (сплошная жирная линия) был лучше виден. Интенсивность (условные единицы) главного максимума  $I_{max1}(2\theta = 43,70^\circ) = 150$ ,  $I_{max2}(41,65^\circ) = 144$ ,  $I_{min}(42,70^\circ) = 91,5$  у.е. (оба максимума смещены на ~0,3° относительно значений для недеформированных алмаза и лонсдейлита).



Рис. Точки – рентгеновская дифрактограмма образцов, исследованных в [9]; линии – компоненты её разложения и суммарная расчетная кривая



Авторы [9] считали, что основной особенностью полученных ими дифрактограмм является отсутствие интенсивных линий 10.1, 10.2 и 10.3 (при углах  $2\theta = 47,1^{\circ}$ ;  $61,9^{\circ}$  и  $83,1^{\circ}$  соответственно), что «обусловлено полной или существенной (более 50 %) частичной одномерной разупорядоченностью базисных плоскостей лонсдейлита». Для кубического алмаза было найдено а<sub>к</sub> = 0,3558 нм; параметры решетки лонсдейлита составили  $a_{\pi} = 0,2516$  нм и  $c_{\pi} = 0,418$  нм. Таким образом, согласно [9] координационные тетраэдры в лонсдейлите не являются правильными: они несколько сжаты в базисной плоскости и сильно растянуты вдоль оси z – относительное растяжение составляет ~1,5 %, что в ~5 раз больше, чем у политипа 2Н карбида кремния. Эти параметры решетки лонсдейлита были воспроизведены в обзорах и монографиях, изданных позже [10]; они, одназаметно отличаются от значений ко  $a_{\pi} = 0,2522$  нм и  $c_{\pi} = 2.0,2059 = 0,4118$  нм, используемых многими исследователями.

На анализируемой экспериментальной дифрактограмме имеются и другие особенности (не упомянутые в [9]), которые являются признаками присутствия в продуктах синтеза кристаллитов, отличных от кубического алмаза и лонсдейлита. Например, при углах отражения 20 ~37,2° и 38,4° на дифрактограмме видны небольшие «выступы»; от 39,5° до 40,1° интенсивность отражения постоянна и профиль образует «полочку»; явные «пле-

чи» наблюдаются В угловых интервалах 40,2°-40,6° и 42,8°-43,0°; подобные особенности имеются также на участке от 61° до 97°. Все перечисленные особенности экспериментальной рентгенограммы могут быть объяснены и смоделированы при построении расчетной дифрактограммы, если предположить, что кроме кубического алмаза и лонсдейлита в образцах, исследованных в [9], присутствуют несколько МПА различной слойности. Диапазон их возможной слойности может быть оценен из данных [9]: размер кристаллитов алмаза составляет ~10 нм, а блоков лонсдейлита ~4 нм. Распределение кристаллитов по размерам при синтезе бывает существенно асимметричным, и можно предположить, что в изученных образцах имеется некоторое количество кристаллитов некубического алмаза, размер которых достигает 10 нм. Поэтому максимально возможное число слоев В алмазных политипах составляет N(макс.) = 10/0,206 ~ 48, а нижний предел близок, видимо, к значению N(мин.) = 4/0,206 ~ 20.

Выбор конкретных политипов из этого диапазона следует из анализа двух районов экспериментальной дифрактограммы, соответствующих межплоскостным расстояниям d < 0,126105 нм (рефлекс 220 идеального кубического алмаза) и d > 0,21842 нм (рефлекс 10.0 неискаженного лонслейлита).

## РАЗЛОЖЕНИЕ НА КОМПОНЕНТЫ ДИФРАКТОГРАММЫ ИЗ [9]

Параметры решеток кубического алмаза и лонсдейлита были определены в цитируемой работе по пику, максимум которого расположен вблизи рефлекса 220 кубического алмаза. Точное положение максимума в тексте [9] не указано, но оно может быть легко определено из приведенного там значения а<sub>к</sub> = 0,3558 нм. Действительно,  $d(220) = a_{\kappa}/(8)^{1/2} = 0,1258$  нм, и для CuK<sub>a</sub>-излучения получим 20 = 75,59°. Этот максимум смещен на ~ $0,2^{\circ}$  относительно значения  $2\theta = 75,37^{\circ}$ , соответствующего неискаженной решетке кубического алмаза. Такой сдвиг может быть обусловлен политипами, не имеющими отражений 10-1 при  $2\theta = 75,37^{\circ}$ , но имеющими довольно интенсивные рефлексы в диапазоне от 75,6° до примерно 76°. Мы исключаем из рассмотрения политипы с N = 3n, поскольку они имеют отражения  $10 \cdot l$  при l = 4N/3, находящиеся при  $2\theta = 75,37^{\circ}$ . Из проведенных нами расчетов (при а = 0,25221 И  $c_N = 0,20593N$  нм) следует, что семь гексагональных МПА имеют рефлексы 10-*l* в диапазоне углов 75,70-76,11°. Это политипы с числом слоев N = 20, 26, 32, 38, 40, 44 и 46.

Из приведенного перечня МПА необходи-

мо выбрать такой набор политипов, который объяснял бы также упомянутые выше особенности экспериментальной кривой при углах отражения 37,2° и 38,4°, а также в угловых интервалах 39,5-40,1° и 40,2-40,6°, где могут проявляться только рефлексы 00.1. Анализ отражений 00.1 указанных политипов показал, что для объяснения особенностей экспериментальной дифрактограммы, наблюдаемых в диапазоне 37-41,34°, необходимо использовать набор МПА, состоящий из 3-5 политипов. Для построения расчетной дифрактограммы мы выбрали набор из трех политипов: 26Н, 32Н и 40Н. Необходимо специально подчеркнуть, что такое решение не является единственно возможным, но оно позволило успешно осуществить моделирование наиболее сложного района экспериментальной рентгенограммы при  $39^{\circ} < 2\theta < 48,5^{\circ}$ .

Профиль модельных пиков, сумма которых образует контур расчетной дифрактограммы, аппроксимировался модифицированным Лоренцианом:

$$\mathbf{y} = \mathbf{I}_{\max} \left[ 1 + 4\left(\sqrt{2} - 1\right) \omega^{-2} x^2 \right]^2 \cdot$$

Для данного диапазона углов полная ширина  $\omega$  пиков на половине их высоты была принята равной 1,0° для всех алмазных структур, что является первым приближением. В диапазоне 39,4°  $\leq 2\theta \leq 48,25^{\circ}$  от трех указанных МПА потенциально могут реализоваться 66 рефлексов 00.1 и 10.1, в том числе 18 отражений от политипа 26H, 21 отражение от 32H и 27 – от 40H. В таблице, опубликованной нами в [10], приведены интенсивности и угловые положения для центров 18 модельных пиков, пронумерованных на рисунке, а также 34 отражения от алмазных структур, соответствующих этим пикам.

Минимизация отклонений суммарной расчетной кривой от экспериментальной осуществлялась в несколько этапов, путем перебора вариантов сочетания потенциально возможных рефлексов (метод подбора). При этом учитывались упомянутые выше особенности экспериментальной дифрактограммы, а также тенденции изменения интенсивностей отражений для политипов алмаза и SiC при увеличении их слойности, отмеченные в [8]. Особенности экспериментальной дифрактограммы [9] в диапазоне углов от 61° до 97° (смещение и уширение пиков, наличие «плеч» и «полочек» на их склонах) также можно объяснить наличием в продуктах синтеза гексагональных политипов с N = 26, 32 и 40. Отсутствие интенсивных отражений при  $2\theta = 61,9^{\circ}$  и  $83,1^{\circ}$  свидетельствует о том, что концентрация лонсдейлита в образце не очень велика.

Выше отмечалось, что состав набора политипов для моделирования можно изменить. Неоднозначность математического разложения экспериментальной дифрактограммы связана также с возможностью несколько изменять ширину пиков и варьировать набор модельных пиков от каждого политипа. Кроме того, трудности расшифровки состава алмазосодержащих образцов связаны с вероятностью присутствия (даже в очищенных продуктах синтеза) неалмазных углеродных фаз и с многовариантностью упаковки многослойных политипов. Способы поэтапного решения этих проблем были намечены в [8]. Они включают, в частности, создание банка данных о МПА, что позволит со временем определить наиболее стабильные политипы, набор разрешенных отражений для каждого из них и соотвествующие интенсивности.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нам представляется, что все вышеизложенное является убедительным доказательством наличия МПА в некоторых алмазосодержащих образцах. Ряд упрощений, принятых здесь при моделировании дифрактограммы, и неоднозначность проведенного ее разложения не могут повлиять на этот принципиальный вывод. Присутствие МПА в алмазосодержащих материалах вызывает уширение пиков на дифрактограмме, их асимметрию и смещение. Игнорирование этих эффектов приведет к ошибочным оценкам размеров кристаллитов, параметров решеток, состава образцов, а также напряжений в кристаллах и пленках. Симметрия политипов с большими периодами должна быть, как правило, ниже, чем у лонсдейлита; они могут иметь значительное число слабых, перекрывающихся пиков, что будет увеличивать «фон» на дифрактограммах, и приводить к ошибкам при определении содержания аморфного углерода в продуктах синтеза. Нет сомнений в том, что в некоторых МПА возможна частичная разупорядоченность структуры, как это имеет место в ряде политипов SiC. Однако степень искажений решеток лонсдейлита и других алмазных политипов едва ли будет такой большой, как предполагалось в [9]. Более того, некоторые МПА должны иметь хорошо упорядоченную структуру даже при N ~ 100, как это наблюдается у SiC [1].

Настоящая работа может быть полезна для уточнения представлений о механизмах синтеза алмаза различными методами; в некоторых случаях многослойные политипы являются промежуточными продуктами взаимных превращений между графитом, кубическим алмазом и лонсдейлитом. Отклонение условий синтеза от оптимальных значений также может привести к появлению МПА в полученных образцах. В результате будут отличаться и свойства образцов (партий) алмазосодержащих материалов; наличие в них даже небольших включений МПА ухудшит стабильность характеристик создаваемых на их основе устройств и препаратов (в частности, медицинских) из-за возможных политипных переходов в алмазных структурах или превращений МПА → графит. Поэтому методы обнаружения и идентификации МПА в алмазосодержащих материалах (ныне практически не разработанные) имеют важное практическое значение.

Авторы весьма признательны Б.В. Спицыну, Н.М. Буйловой и Е.К. Захаровой за постоянную помощь в поисках публикаций, посвященных синтезу алмаза, исследованию его свойств и структуры, а также И.Л. Костиной за помощь в оформлении статьи.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Верма А., Кришна П. Полиморфизм и политипизм в кристаллах. М.: Мир. 1969. 276 с.;
  - Verma A.R., Krishna P. Polymorphism and polytypism in crystals. M.: Mir. 1969. 276 p. (in Russian).

- Олейник Г.С., Даниленко Н.В. // Успехи химии. 1997. Т. 66. № 7. С. 615-640;
   Oleiynik G.S., Danilenko N.V. // Usp. Khim. 1997. V. 66. N 7. P. 615-640 (in Russian).
- Беленков Е.А., Агалямова Э.Н. // Вестник Челябинского Гос. ун-та. 2009. Вып. 5. Физика. № 24. С. 13-21; Belenkov E.A., Agalyamova E.N. // Vestnik Cheliabinsk. State Univ. 2009. Issue 5. Phyzika. N 24. P. 13-21 (in Russian).
- 4. Ergun S., Alexander L.E. // Nature. 1962. V. 195. N 4843. P. 765-767.
- 5. Netherland Patent Release № 6506395. 22 November 1965.
- Bundy F.P., Kasper J.S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 9. P. 3437-3446.
- Wen B., Zhao J., Buckman M.J., Yao P., Li T. // Diam. Rel. Mater. 2008. V. 17. P. 356-364.
- Буйлов Л.Л. Современные проблемы физической химии наноматериалов. М.: Изд. дом «Граница». 2008. С. 194–205; Buiylov L.L. Modern problems of physical chemistry of nanomaterials. М.: Izdat. Gruppa «Granitsa». 2008. Р. 194-205 (in Russian).
- Курдюмов А.В., Слесарев В.Н., Островская Н.Ф., Голубев А.С., Дубицкий Г.А., Пилипенко В.А. // Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. № 5. С. 1382-1385;
   Kurdyumov A.V., Slesarev V.N., Ostrovskaya N.F., Golubev A.S., Dubitskiy G.A., Pilipenko V.A. // Dokl. Acad. Nauk USSR. 1980. V. 255. N 5. P. 1382-1385 (in Russian).
- Буйлов Л.Л., Ботев А.А. // Тез. докл. VIII Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 4-88.
   Buiylov L.L., Botev А.А. // Presentations of VIII Int. Conf. "Carbon: fundamental problems of science, material science,"

technology". Troitsk: Trovant. 2012. P. 4-88 (in Russian).

## Н.С. Саенко, А.М. Зиатдинов

# ОЦЕНКА РАЗМЕРОВ НАНОЧАСТИЦ ГРАФИТА – СТРУКТУРНЫХ БЛОКОВ АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, ПУТЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПРОФИЛЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

### (Институт химии ДВО РАН) e-mail: saenko@ich.dvo.ru

Размеры нанографитов – структурных блоков активированных углеродных волокон (АУВ) оценены без использования формулы Шеррера, путем компьютерного моделирования экспериментального профиля рентгеновской дифракции с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов. Расчет кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов был выполнен в терминах теории Уоррена – Боденитейна с учетом зависимости межатомных расстояний в нанографене от его размера. Приведены также данные исследований мотивов строения АУВ методами малоуглового рентгеновского и комбинационного рассеяний.

**Ключевые слова:** активированные углеродные волокна, нанографит, нанографен, рентгеновская дифракция, спектроскопия комбинационного рассеяния, малоугловое рентгеновское рассеяние

#### ВВЕДЕНИЕ

На многих объектах показано, что переход от их макроскопических к нанометрическим размерам приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и систем наночастиц [1–3]. В частности, это связано с тем, что при переходе к наноразмерным частицам существенно изменяется соотношение между количеством объемных и поверхностных атомов объекта. В результате, из-за сильного влияния поверхностных атомов электронное строение наноразмерной частицы и определяемые им эластические, тепловые, оптические, магнитные и другие свойства могут существенно отличаться от соответствующих характеристик ее объемного аналога. Из сказанного очевидно, что данные о размерах исследуемых частиц являются одними из ключевых в науке о наноматериалах.

Для оценки размеров наночастиц, наряду с техникой получения прямого изображения, например с помощью различных модификаций метода электронной микроскопии, широко используют и метод рентгеновской дифракции. Однако из-за малой длины когерентности и, обусловленного этим уширения и смещения брэгговских отражений, общепринятые методы рентгеноструктурного анализа применительно к порошкам и агломератам наночастиц не работают. Одним из перспективных способов оценки средних размеров наночастиц в порошках и агломератах является аппроксимация профиля рентгеновской дифракции таких систем с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных наночастиц. Большое семейство агломератов наноразмерных частиц образуют активированные углеродные материалы, к которым относятся и хорошо известные активированные углеродные волокна (АУВ). В структурном отношении они представляют собой разупорядоченную в разной степени трехмерную сетку наноразмерных частиц графита (нанографитов) [4]. Целью настоящей работы является развитие методов определения размеров и некоторых структурных характеристик нанографитов – структурных блоков АУВ, путем компьютерного моделирования профиля их рентгеновской дифракции. Приводятся также данные о мотивах строения АУВ, найденные некоторыми другими физическими методами.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В работе были использованы коммерческие полиакрилонитрильные АУВ с удельной поверхностью  $\approx 2000 \text{ м}^2/\text{г}$ . Профили рентгеновской дифракции АУВ были записаны на приборе «D8 Advance» (фирма «Bruker», Германия) в установке Гобеля с источником излучения СиК<sub>а</sub> ( $\lambda = 0,15418$  нм). Измерения проводились в угловом диапазоне 20 от 2° до 90° с шагом 0,1° и временем счета 5 с на шаг. Спектры комбинационного рассеяния АУВ были записаны на приборе «Vertex-70» (фирма «Bruker», Германия) с длиной волны лазерного возбуждения  $\lambda_{exc} = 1064$  нм. Экспериментальные кривые малоуглового рентгеновского рассеяния были записаны на модифицированном дифрактометре «ДРОН-2.0».

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно данным традиционного анализа профилей рентгеновской дифракции АУВ (рис. 1, профиль 1), с использованием условия Брэгга-Вульфа и формулы Шеррера [5], домены графита в изученных волокнах имеют нанометрические размеры как вдоль (L<sub>a</sub> = 2,56 нм), так и перпендикулярно углеродным слоям ( $L_c = 0,74$  нм) и состоят в среднем из 3 нанографенов, расстояние между которыми в различных образцах находится в интервале 0,37 нм < d<sub>002</sub> < 0,405 нм, т.е. всегда существенно больше расстояния между слоями углерода в макроскопическом упорядоченном графите ( $d_{002} = 0.335$  нм). Проблема, однако, заключается в том, что согласно последним расчетам [6], значение численного коэффициента (К) в формуле Шеррера зависит от размеров частицы, причем особенно сильно эта зависимость проявляется для частиц нанометрического размера. Из сказанного очевидна необходимость развития методики оценки размеров частиц графита из анализа спектра рентгеновской дифракции их порошков или агломератов без использования выражения Шеррера.



Рис. 1. Экспериментальный (1) и рассчитанный (2) профили рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон. Линия 3 – вклад аморфной фазы углерода в рассчитанный профиль

Fig. 1. Experimental (1) and simulated (2) X-ray diffraction profiles of activated carbon fibers. Line (3) is the contribution of amorphous carbon phase to the simulated profile

Для решения указанной выше задачи нами была развита методика аппроксимации экспериментального профиля рентгеновской дифракции трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов кривыми рентгеновского рассеяния модельных нанографитов. При вычислениях мы полагали, что образец содержит набор нанографитов, отличающихся толщиной L<sub>c</sub> (числом нанографеновых слоев М) и линейными размерами образующих их нанографенов L<sub>a</sub>. В качестве моделей нанографенов были использованы модели бензола и пирена. Возможный вклад в интенсивность рентгеновской дифракции аморфной фазы углерода был учтен путем включения в расчеты выражения, пропорционального квадрату атомного форм-фактора [7]. При этих условиях рентгеновская дифракция трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов описывается выражением:

$$I(s) = G(s) \left( \sum_{i=1}^{q} w_i (I_{tot}(s))_i + w_a f_c(s)^2 + \frac{w_b}{G(s)} \right), \quad (1)$$

где  $(I_{tot}(s))_i = (I_{coh}(s) + I_{inc}(s))_i - полная интенсив$ ность дифракции от *i*-го нанографита;  $I_{coh}(s)$  – интенсивность когерентной компоненты рентгеновской дифракции; I<sub>inc</sub>(s) – интенсивность некогерентного рассеяния в приближении Хайджу (F. Hajdu) [8]; w<sub>i</sub> – относительный вклад *i*-го нанографита в полную интенсивность; q/2 – число отличающихся размерами нанографитов в наборе с одним из двух выбранных моделей строения нанографенов;  $f_c(s)^2$  – атомный форм-фактор углерода; w<sub>a</sub> – доля аморфной фракции углерода; w<sub>b</sub> – величина, учитывающая вклад возможного постоянного фона;  $s = 2 \sin\theta/\lambda$  ( $\lambda - длина$  волны рентгеновского источника,  $\theta$  – брэгговский угол). Функция G(s) учитыает изменения интенсивности дифракции, обусловленные поглощением, поляризацией, а также фактором Лоренца.

В выражении (1) интенсивность когерентной компоненты рентгеновской дифракции трехмерной разупорядоченной сетки нанографитов, каждый из которых состоит из *M* турбостратно упакованных слоев нанографена и содержит N идентичных атомов в слое, равна сумме слоевой и межслоевой компонент интенсивности [9]:

$$I_{\rm coh}(s) = \frac{f(s)^2}{N} \left( N + \sum_{\substack{i=1\\i \neq j}}^{N} \sum_{\substack{j=1\\i \neq j}}^{N} \frac{\sin(2p\,sr_{ij})}{2p\,sr_{ij}} \right) +$$
(2)

$$+\frac{2f(s)^2}{N}\sum_{p=1}^{M-1}\left(1-\frac{p}{M}\right)i(s,p),$$

где

$$i(s, p) = \frac{8}{p s a_0^2 \sqrt{3}} \int_{p d_{002}}^{\sqrt{L_a^2 + (p d_{002})^2}} \frac{\arccos(u) - u \sqrt{1 - u^2}}{\csc(2p s r)} dr, (3)$$
$$u = \frac{\sqrt{r^2 - (p d_{002})^2}}{L_a}.$$
(4)

В выражениях  $(2, 3) r_{ij}$  – расстояние между атомами *i* и *j*, *r* – переменная интегрирования, равная расстоянию между элементами площади нанографенов в первом (внешнем) и *p*-ом слое

модельного нанографита [9]. Расстояния между атомами углерода, нужные для вычисления интенсивности, определялись с помощью эмпирического выражения, связывающего между собой межуглеродные расстояния в нанографене с его размерами [10]. Интервалы изменений L<sub>a</sub> и M были выбраны с учетом данных традиционного анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ как:  $0,23 \le L_a \le 5,1$  нм и  $1 \le M \le 5$ . Расчет полной интенсивности дифракции от модельных нанографитов был выполнен для значений  $d_{002}$  из интервала от 0,335 нм (межслоевое расстояние в макроскопическом упорядоченном графите) до 0,405 нм (максимальное межслоевое расстояние в изученных АУВ, найденное по традиционной методике) с шагом 0,005 нм. Для межслоевых расстояний из указанного интервала поиск минимального расхождения между рассчитанными с помощью выражений (1) и (2) и экспериментальными значениями интенсивности рентгеновской дифракции был выполнен методом наименьших квадратов путем вариации в выражении (1) параметров  $w_i, w_a$  и *w*<sub>b</sub>. В результате было найдено, что контур с наименьшей суммой квадратов отвечает значению  $d_{002} = 0,345$  нм (рис. 1, профиль 2). Для наборов модельных нанографитов этому значению межслоевого расстояния соответствуют средние арифметические взвешенные значения  $L_{\rm a} = 1,53$  нм и  $L_{\rm c} = 0,53$  нм. Как видим, значения структурных параметров нанографитов, найденные с помощью изложенной методики, заметно отличаются от вычисленных традиционным способом с использованием условия Брэгга – Вульфа и формулы Шерpepa [5].

Расхождение между экспериментальным и расчетным профилями рентгеновской дифракции АУВ при  $\theta < 20^{\circ}$  (рис. 1) обусловлено тем, что при этих углах имеют место значительные осцилляции интерференционной функции (1) для тонких модельных нанографитов. Амплитуды этих осцилляций уменьшаются при уменьшении интервала варьируемых значений  $L_c$ . При уменьшении  $\theta$  растет также неучтенный в (1) вклад в интенсивность малоуглового рентгеновского рассеяния.

Спектр комбинационного рассеяния изученного АУВ после вычета фонового рассеяния можно представить в виде суммы трех лоренцианов (рис. 2), называемых в литературе G (1601 см<sup>-1</sup>), D (1290 см<sup>-1</sup>) и T (1220 см<sup>-1</sup>) линиями [11, 12]. Отношение интегральных интенсивностей линий D и G больше 1. Известно [13–15], что спектр комбинационного рассеяния упорядоченного монокристаллического графита содержит только одиночную линию G (~1580 см<sup>-1</sup>), обусловленную продольными и поперечными колебаниями атомов углерода. В поликристаллическом графите происходит нарушение правил отбора за счет конечных размеров кристаллитов, их разупорядоченности и разного рода дефектов. Это приводит к появлению линии D, интегральная интенсивность которой увеличивается по мере увеличения степени разупорядочения углеродного материала, уменьшения размеров кристаллитов и увеличения количества дефектов [11]. Согласно [11], исходя из значения отношения интегральных интенсивностей линий D и G в изученном AУB ( $I_D/I_G > 1$ ), можно сделать вывод о присутствии в нем наноразмерных частиц графита. Об этом же свидетельствует и смещение линии G в изученном АУВ в высокочастотную область, а также ее заметное уширение по сравнению с монокристаллическим графитом [11, 16]. Наличие линии Т в спектре комбинационного рассеяния углеродного материала обычно связывают с присутствием в нем связей *sp*<sup>3</sup>-типа [16] и/или графеновых слоев [17].



Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния активированных углеродных волокон (1) и его разложение на три лоренциана G(2), D(3) и T(4)



Массовая функция распределения частиц по размерам D(r), рассчитанная по кривым малоуглового рентгеновского рассеяния АУВ и нормированная на интенсивность первичного пучка, представлена на рис. 3. Как видим, в области малых неоднородностей присутствует единственный выраженный максимум при ≈1,1 нм резко (рис. 3а). В области крупных неоднородностей дисперсная структура более сложная и имеет несколько максимумов, основной из которых наблюдается при ≈10 нм (рис. 36). Эти данные указывают, что в изученных АУВ нанографиты отделены друг от друга порами, преимущественно, двух размеров: ≈1,1 и ≈10 нм.



Рис. 3. Массовая функция распределения D(r) в области наименьших (а) и наибольших (б) размеров неоднородностей в активированных углеродных волокнах по данным метода малоуглового рентгеновского рассеяния. *I*<sub>0</sub> – интенсивность первичного рентгеновского пучка

Fig. 3. The distribution function of the mass D(r) for the areas of the smallest (a) and largest (6) sizes of inhomogeneities in activated carbon fibers on data of the low-angle X-ray scattering.  $I_0$  is the intensity of the primary X-ray beam

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данные спектроскопии комбинационного рассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют, что в структурном аспекте АУВ представляют собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов, преимущественно с двумя типами наноразмерных пор между ними. В работе развита методика определения размеров нанографитов путем компьютерного моделирования экспериментального профиля рентгеновской дифракции с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов, рассчитанных в терминах теории Уоррена – Боденштейна [9] с учетом зависимости межатомных расстояний в нанографене от его размера. Очевидным достоинством предложенной методики является возможность оценки размеров нанографитов в АУВ без использования формулы Шеррера.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.12.3003 от 16.05.2011).

## ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Burchell T.D.** Carbon materials for advanced technologies. Amsterdam: Elsevier Science. 1999. 558 p.
- Сергеев Г.Б. Нанохимия. М.: Изд-во МГУ. 2003. 288 с.; Sergeev G.B. Nanochemisty. М.: MGU. 2003. 288 p. (in Russian).
- 3. **Pool C.P., Owens F.J.** Introduction to nanotechnology. Hoboken: John Wiley & Sons. 2003. 400 p.
- 4. MarshH., Rodriguez-Reinoso F. Activated Carbon. London: Elsevier Science. 2006. 554 p.
- Langford J.I., Wilson A.J.C. // J. Appl. Crystallogr. 1978.
   V. 11. N 2. P. 102-113.
- 6. Fujimoto H. // Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585-1592.
- Short M.A., Walker P.L. // Carbon. 1963. V. 1. N 1. P. 3-9.
   Hajdu F. // Acta Crystallogr. Sect. A: Found. Crystallogr.
- 1972. V. 28. N 3. P. 250-252.
- Warren B.E., Bodenstein P. // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. N 2. P. 282-286.
- 10. Беленков Е.А. // Изв. ЧНЦ РАН. 1999. Вып. 2. С. 27-32; Belenkov E.A. // Izv. ChNTs RAN. 1999. N 2. P. 27-32 (in Russian).
- Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. 50. № 1. С. 83-91;
   Викаlov S.S., Mikhalitsyn L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N. // Ros. Khim. Zhurn. 2006. V. 50. N 1.

L.A., Novikov Yu.N. // Ros. Khim. Zhurn. 2006.V. 50. N 1. P. 83-91 (in Russian).

- Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. N 2. P. 385-393.
- Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130.
- Nemanich R.J., Solin S.A. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 1979. V. 20. N 2. P. 392-401.
- Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. // Chem. Mater. 1979. V. 2. N 5. P. 557-563.
- Ferrari A.C., Robertson J. // Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 2000. V. 61. P. 14095-14107.
- Tan P.H., Dimovsky S., Gototsi Yu. // Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A. 2004. V. 362. N 184. P. 2289-2310.

# Б.П. Сорокин\*, Г.М. Квашнин\*, А.В. Теличко\*'\*\*, М.С. Кузнецов\*, Г.И. Гордеев\*'\*\*

# УПРУГИЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛА СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\* Московский физико-технический институт (государственный университет) e-mail: bpsorokin2@rambler.ru, mat-inf@rambler.ru

Приводятся результаты экспериментальных исследований распространения объемных акустических волн (10-200 МГц) в синтетическом монокристалле алмаза. Полученные данные использованы для определения упругих модулей и других упругих характеристик алмаза, а также для расчета анизотропии характеристик распространения акустических волн. Проанализированы особенности распространения волн в окрестности точек вырождения.

Ключевые слова: синтетический монокристалл алмаза, объемные акустические волны, упругие свойства, упругие постоянные, анизотропия распространения объемных акустических волн

## ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на давнюю историю добычи и обработки алмазов, их широкое использование в технике в качестве абразивов для обработки твердых материалов и сплавов началось лишь после освоения технологии массового производства искусственных технических алмазов в 50-х гг. ХХ века. Крупные природные монокристаллы алмазов хорошего качества весьма редки, имеют большую стоимость и поэтому не могут рассматриваться как значимый источник сырья в таких наукоемких областях, как оптика и электроника. Тем не менее, монокристаллы алмаза обладают рядом уникальных свойств и особенностей, которые представляют интерес для их потенциального применения в акустоэлектронике: самыми высокими среди известных твердых тел скоростями объемных (ОАВ) и поверхностных (ПАВ) акустических волн, высокой теплопроводностью, стабильностью при воздействии ионизирующих излучений, химической стойкостью и др. Начало систематических исследований упругих свойств алмазов было положено работой [1], в которой с помощью возбуждения ОАВ методом клина были впервые получены данные по всем модулям упругости. Более высокая точность измерений была достигнута авторами [2, 3], где был развит новый метод измерений скоростей ОАВ - метод длинного импульса, удобный для высокочастотных ультразвуковых исследований образцов с малыми геометрическими размерами. К числу наиболее современных относятся измерения модулей упругости, полученные методом резонансной ультразвуковой спектроскопии (РУС) [4].

В России в последние 3-4 года ФГБНУ ТИСНУМ освоил производство достаточно крупных образцов синтетических диэлектрических алмазов с линейными размерами до 10 мм воспроизводимого качества. Целью данной работы было измерение скоростей ОАВ, вычисление упругих констант и расчет анизотропии распространения ОАВ в синтетическом диэлектрическом алмазе (тип Па, с пониженным содержанием азота).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для измерений был изготовлен ориентированный с точностью ±5' образец монокристалла алмаза с плоскостями [110],  $[1\overline{10}]$  и [001], неплоскостностью не хуже ±100 нм/мм и непараллельностью противоположных граней не хуже ±1 мкм/см. Фазовые скорости ОАВ измерялись импульсно-фазовым методом (методом длинного импульса) [2, 3] на установке Ritec Advanced System RAM-5000 в частотном диапазоне 10-200 МГц. В эксперименте использовались кварцевые преобразователи с основными частотами 12 МГц для продольных (L) и 18 МГц для сдвиговых (S) волн. Измерения проводились на гармониках преобразователей вплоть до 200 МГц. Для создания акустического контакта между образцом и буфером из плавленого кварца использовалась эпоксидная смола. В процессе измерения определялись частоты f<sub>n</sub>, при которых отраженные волны оказывались точно в фазе. Фазовая скорость рассчитывалась по формуле:

$$\mathbf{v} = \frac{2df_n}{n + \frac{\gamma}{360}},\tag{1}$$

где d – толщина образца, n – число полуволн, укладывающихся на толщине образца,  $\gamma$  – угол фазового сдвига (в градусах) акустической волны,

отраженной от границы «образец-смазка». Поскольку достаточно точно толщину слоя акустической смазки определить сложно, применяют методику минимизации ее влияния. С этой целью была исследована частотная зависимость скорости звука в алмазе, связанная с изменением фазового угла. Как было показано в работах [2, 3], угол у с ростом частоты уменьшается. При этом увеличивается число полуволн n. В наших экспериментах значение n превышало 60 для продольных и 90 для сдвиговых волн. В итоге поправка у/360 к п в знаменателе формулы (1) становится несущественной, а скорость звука асимптотически приближается к скорости звука в бесконечной среде. Измерения на высоких частотах позволяют также минимизировать дисперсионные ошибки, обусловленные дифракционными эффектами, а также пренебречь отражением волн от боковых стенок образца как волновода.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена частотная зависимость скорости сдвиговой волны  $v_s$  в направлении [100] (акустическая ось), и фазовая скорость стремится к значению 12828 м/с.



Рис. 1. Частотная зависимость фазовои скорости сдвиговои волны v<sub>s</sub> в алмазе в направлении [100]

Fig. 1. Frequency dependence of phase velocity of the shear wave propagating along the [100] crystalline direction of diamond

Учет фазовой погрешности и неточности изготовления образца позволил оценить погрешность измерения абсолютных значений фазовых скоростей не хуже  $\pm 0,05$  %. Результаты асимптотических значений фазовых скоростей ОАВ приведены в табл. 1 (*N* и *U* – единичные векторы волновой нормали и поляризации ОАВ). Полученные данные были использованы для вычисления упругих модулей и расчета других характеристик упругости (табл. 2), а также для расчета анизотропии распространения ОАВ в алмазе. Из табл. 1 ясно, что для определения всех трех независимых модулей упругости С<sub>11</sub>, С<sub>12</sub> и С<sub>44</sub> в кубическом кристалле алмаза достаточно знать фазовые скорости трех

упругих волн. Еще две моды использованы как проверочные. В расчете были использованы данные по «рентгеновской» плотности  $\rho = 3516 \text{ кг/m}^3$ , полученной исходя из измерений параметра элементарной ячейки [5].

|          | Таблица 1  |
|----------|--|
| Скорос   | ти объемных упругих волн в алмазе (Т <sub>комн</sub> ) |
| Table 1. | Velocities of volume elastic waves in diamond          |
|          | single crystal at room temperature                     |

|       | single er jour at room temperatur e              |                       |                             |        |  |  |  |  |  |  |
|-------|--|-----------------------|-----------------------------|--------|--|--|--|--|--|--|
| N     | U  | Волна                 | $\rho v^2$                  | V, м/с |  |  |  |  |  |  |
| [100] | [100]  | L                     | C <sub>11</sub>             | 17542  |  |  |  |  |  |  |
| [100] | $\perp$ (100)                                    | S                     | $C_{44}$                    | 12828  |  |  |  |  |  |  |
| [110] | [110]  | L                     | $(C_{11}+C_{12}+2C_{44})/2$ | 18333  |  |  |  |  |  |  |
| [110] | [001]  | $S_1$                 | C <sub>44</sub>             | 12829  |  |  |  |  |  |  |
| [110] | $\begin{bmatrix} 1 \overline{1} 0 \end{bmatrix}$ | <b>S</b> <sub>2</sub> | $(C_{11}-C_{12})/2$         | 11659  |  |  |  |  |  |  |

Таблица 2

Модули упругости С<sub>іј</sub> (ГПа) в сравнении с известными данными, модули Юнга Е (ГПа) в различных кристаллографических направлениях и сдвига G (ГПа), объемный модуль упругости К (ГПа) и пара-

метр анизотропии A алмаза ( $T_{\text{комн}}$ ) *Table 2.* Elastic moduluses  $C_{ij}$  (GPa) in comparison with previous data, Young's moduluses E (GPa) in different crystallographic directions, shear moduluses G (GPa), bulk moduluses K (GPa), and anisotropy parameter A of diamond at room temperature

|                      | C <sub>11</sub>  | C <sub>12</sub>   | C <sub>44</sub> |  |  |  |
|----------------------|--|---|-----------------|--|--|--|
| Наши<br>данные       | 1081,9±1,0   | 125,2±0,8   | 578,6±0,2       |  |  |  |
| [3]                  | 1079   | 124   | 578             |  |  |  |
| E <sub>100</sub>     | $\frac{(C_{11} - C_{12})(C_{11} - C_{12})}{(C_{11} + C_{12})}$ | $\frac{C_{11} + 2C_{12}}{C_{12}}$                       | 1055,0±1,0      |  |  |  |
| E <sub>110</sub>     | $\frac{4C_{44}(C_{11}-C_{12})}{2C_{11}C_{44}+(C_{11}-C_{12})}$ | $(C_{11}+2C_{12})$<br>$(C_{11}+2C_{12})$                | 1167,3±1,0      |  |  |  |
| E <sub>111</sub>     | $\frac{3C_{44}(C_{11}}{C_{11}+2C_{12}}$                        | $\frac{3C_{44}(C_{11}+2C_{12})}{C_{11}+2C_{12}+C_{44}}$ |                 |  |  |  |
| G (в пл-ти<br>(100)) | C <sub>4</sub> .   | 4   | 578,6±0,2       |  |  |  |
| K                    | $\frac{1}{3}(C_{11}+$  | $2C_{12}$ )   | 444,1±0,6       |  |  |  |
| А                    | $\frac{2C_4}{C_{11}}$  | <sup>44</sup><br>C <sub>12</sub>                        | 1,21            |  |  |  |
|                      |  |   |                 |  |  |  |

Сравнение полученных нами данных показывает близкое соответствие с результатами работы [3]. Если принять во внимание, что в [3] использовано значение плотности  $\rho = 3512 \text{ кг/м}^3$ , соответствие будет еще более точным.

Для анализа анизотропии таких характеристик ОАВ, как фазовые скорости, углы поляризации и углы отклонения потока энергии, была использована собственная программа для ЭВМ, с помощью которой удобно получать сечения вол-



Рис. 2. Анизотропия параметров распространения ОАВ в плоскости (110) монокристалла алмаза: а – фазовые скорости v; б – углы поляризации θ; в – углы отклонения потока энергии γ. QL – квазипродольная, QFS и QSS - быстрая и медленная квазисдвиговые волны. Знаком ♦ отмечена максимальная скорость продольной волны в алмазе вдоль направления [111]

Fig. 2. Anisotropy of BAW propagation parameters in a plane  $(1\bar{1}0)$  of diamond single crystal: a - phase velocities v,  $\delta$  - polarization angles  $\theta$ , B – power flow angles  $\gamma$ . QL denotes the quasi-longitudinal wave curves, QFS and QSS denote the fast and slow quasishear wave curves, respectively. Plot  $\blacklozenge$  represents the maximal longitudal acoustic wave velocity in [111] direction of diamond

новых поверхностей в заданных секторах направлений распространения ОАВ  $\vec{N}$ . В качестве примера на рис. 2 приводится сечение волновых поверхностей алмаза в плоскости (110). В данном

сечении (рис. 2a) фазовая скорость продольной волны в направлении [111] (угол  $\phi \approx 55^{\circ}$ ) достигает максимального среди известных для твердых тел значений 18593,6 м/с.

Из числа известных в кубических кристаллах особенностей распространения ОАВ отметим наличие акустических осей касательного типа – в направлениях <100> и конического типа - в направлениях <111>. На рис. 26 имеется характерное явление «обмена решениями» для сдвиговых волн при переходе через точку вырождения в направлении [111], при котором векторы смещений поворачиваются на 90 градусов. Пользуясь рис. 2б и рис. 2в, можно легко определить, что в направлениях [100] и [110] реализуются условия распространения «чистых мод» в широком и узком смыслах, однако в направлении акустической оси [111] имеется известное явление внутренней конической рефракции, при котором энергия сдвиговых волн отклоняется от волновой нормали и распределена по конусу направлений. Как следует из рис. 2в, угол раствора конуса составляет ~5,3°. Отклонение потока энергии для SS-волны имеет максимальное значение 8,3°. Естественно, что практически интересными являются направления распространения и упругие волны с минимальным отклонением вектора потока энергии от волновой нормали.

Полученные результаты могут быть полезны для определения упругих характеристик и параметров ОАВ монокристалла алмаза в любых кристаллофизических направлениях, в том числе, для оптимизации рабочих элементов акустоэлектронных устройств.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования РФ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007-2013 годы» (Государственный контракт № 16.513.12.3025).

### ЛИТЕРАТУРА

- Bhagavantam S., Bhimasenachar J. // Proc. R. Soc. Lond. A. 1946. V. 187. P. 381-384.
- McSkimin H.J. // J. Acoust. Soc. Am. 1961. V. 33. N 5. P. 606-615.
- McSkimin H.J., Andreatch P. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. N 7. P. 2944-2948.
- 4. Migliori A., Ledbetter H., Leisure R.G., Pantea C., Betts J.B. // J. Appl. Phys. 2008. V. 104. P. 053512.
- Haruna K., Maeta H., Ohashi K., Koike T. // Jpn. J. Appl. Phys. (Pt. 1). 1992. V. 31. P. 2527-2529.

#### А.И. Савватимский, А.М. Кондратьев, С.В. Онуфриенко

# ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО ПЛАВЛЕНИЮ ГРАФИТА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРЕВЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ТОКОМ

(Объединенный институт высоких температур РАН) e-mail: savva@iht.mpei.ac.ru, arkondrat@gmail.com

В работе представлены результаты экспериментов по импульсному нагреву электрическим током анизотропного и изотропного графитов в воде. Приведена оценка давления («пинчевого»), вызванного протеканием тока по исследуемому образцу. Обсуждается влияние начального электросопротивления исследуемого графита на возможность его плавления. Рассматриваются некоторые вопросы методики исследования веществ методом электровзрыва («пинч-эффект», скин-эффект).

Ключевые слова: графит, импульсный нагрев, электровзрыв, пинч-эффект, плавление, сублимация, электросопротивление

#### ВВЕДЕНИЕ

Быстрый нагрев электрическим током это эффективный метод исследования свойств различных тугоплавких материалов при высоких температурах. Главной особенностью метода является высокая плотность тока  $(10^6 - 10^7 \text{ A/cm}^2)$ , которая обеспечивается мощным импульсом тока (десятки кА за ~ 10 мкс), проходящим через образец. Это обеспечивает объемный джоулев нагрев исследуемого материала. Преимуществом метода является то, что исследуемый образец не изменяет начальную форму и положение в пространстве за малое время эксперимента (даже после плавления). Это позволяет измерять объемные и поверхностные свойства. Таким образом, исследуемое вещество может быть исследовано в широком диапазоне температур, как в твердой, так и в жидкой фазе. Главными требованиями к исследуемому веществу являются достаточная однородность и растущее электросопротивление при повышении температуры.

Экспериментальная установка представляет собой конденсаторную батарею емкостью 6-15 мкФ, малой индуктивности, заряжаемую до напряжения 15 кВ. В качестве высоковольтных ключей запуска и обрыва греющего тока используются высоковольтные водородные тиратроны ТГИ1-1000/25. Конденсаторная батарея разряжается через балластные сопротивления и исследуемый образец. Ток включается тиратроном подачей на тиратрон импульса от генератора импульсов Г5-63 величиной 30 В, усиленного блоком запуска до 500 В. Водородные тиратроны ТГИ-1000-25 рассчитаны на средний ток до 1000А и напряжение до 25 кВ. Практически за счет коротких импульсов тока (до десятка микросекунд) ток в импульсе мог достигать 5-10 кратной перегрузки без ущерба для тиратронов.

Следует упомянуть о роли давления, создаваемого магнитным полем тока, протекающего через образец (так называемый «пинч-эффект»). В наших экспериментах за счет больших значений тока этот эффект играет значительную роль, что будет показано ниже. «Пинчевое» давление в образце рассчитывалось на основании формулы:

$$\overline{P} = \frac{I^2}{2\pi R^2 C^2}$$

где P – среднее давление, дин/см<sup>2</sup>; I – ток, ед. сгс; R – радиус, см;  $C = 3 \cdot 10^{10}$  см/с. Расчет «пинчевого» давления производился в системе единиц СГС. В данной системе единиц 1 атмосфера = 1,01325 · 10<sup>6</sup> дин/см<sup>2</sup>.

Максимальное «пинчевое» давление в два раза больше среднего. Оно достигается в центре образца. В общем виде зависимость магнитного давления по радиусу образца указана на рис. 1. На рис. 1 также указана индукция магнитного поля Во в образце и вне образца.





Fig. 1. Calculated values of magnetic pressure due to pinch-effect: J – current density, p – pressure,  $B_{\phi}$  – magnetic induction, R – radius of the conductor Кроме пинчевого давления, существует скин-эффект, который проявляется при быстром нагреве проводящих веществ. Его отрицательная роль состоит в том, что выделение энергии концентрируется в поверхностных слоях, что приводит к неоднородному нагреву хорошо проводящего образца по сечению. Приведем рис. 2, полученный для оценки глубины проникновения тока металлов различной проводимости [1].

Здесь следует отметить, что при быстром нагреве током глубина проникновения электромагнитного поля в металл зависит от скорости нагрева (или от частоты переменного тока). Глубина проникновения поля (или тока) будет зависеть и от удельного сопротивления исследуемого проводника. Согласно рис. 2, для случая нагрева в течение 1 микросекунды, например, образца пиролитического графита высокой плотности (квазимонокристалл), имеющего начальное электросопротивление около 100 мкОм см (равное сопротивлению нихрома), радиус образца может быть равен 0,5 мм. При этом времени 0,3 мкс будет достаточно, чтобы плотность тока в центре проволочки достигла 99% от поверхностной плотности. В наших экспериментах, приведенных ниже, радиусы образцов лежат в пределах 0,3-0,6 мм, а время эксперимента порядка 10 мкс. Таким образом, обеспечивается однородность тепловыделения, а, следовательно, и нагрева по всему объему исследуемых образцов.

Только что было приведено ограничение по высокой скорости нагрева для обеспечения однородности нагрева по объему образца. Однако существует ограничение и со стороны медленного нагрева, особенно при исследовании жидкого состояния проводников. При временах нагрева, начиная с 30-50 микросекунд, возможно изменение положения образца в пространстве. При этом может деформироваться поперечное сечение образца в различных точках (по его длине), что делает невозможным правильное измерение, например, удельного сопротивления или объема. В конечном счете, это сказывается и на измерении введенной энергии. Именно поэтому исследования нашей лаборатории были направлены на короткие времена нагрева (не более 10-20 микросекунд). Нужно только обеспечить разгрузку вещества по радиусу, то есть скорость звука в жидком веществе (порядка 1 км/с) должна обеспечить расширение по радиусу в пределах времени нагрева.



Рис. 2. Зависимость времени нагрева  $t_0$  от радиуса и материала проволочки [1]:  $t_0$  - время, необходимое для того, чтобы плотность тока в центре проволочки достигла значения 99% от поверхностной плотности; А – нихром, удельное электросопротив-

ление  $\rho = 100$  мкОм·см; Б – платина,  $\rho = 9.8$  мкОм·см; В – медь,  $\rho = 1.72$  мкОм·см; Г – серебро,  $\rho = 1.47$  мкОм·см Fig. 2. Time of heating t<sub>0</sub> versus radius and material of a wire [1]:  $t_0$  – time required for current density in the center of the wire to reach a value of 99% of the surface current density; A – nichrome, resistence  $\rho = 100 \ \mu\Omega$ ·cm; Б – platinum,  $\rho = 9.8 \ \mu\Omega$ ·cm; B – copper,  $\rho = 1.72 \ \mu\Omega$ ·cm;  $\Gamma$  – silver,  $\rho = 1.47 \ \mu\Omega$ ·cm

### ЭКСПЕРИМЕНТЫ С ИЗОТРОПНЫМ ГРАФИТОМ

Использовался изотропный графит MF-307 (Nippon Techno-Corporation, Japan) начальной плотностью 2 г/см<sup>3</sup> исходным сопротивлением 1250 мкОм·см. Образцы помещались в емкость с прокипяченной ранее водой. Этим обеспечивалось отсутствие микропузырьков воздуха на поверхности образца, т.е. предотвращалось возникновение шунтирующего разряда вдоль образца.

Зависимости электросопротивления  $\rho$  и пинчевого давления P (за счет протекающего тока) от введенной удельной энергии E показаны ниже (рис. 3). Следует отметить, что в экспериментах как с изотропным, так и с анизотропным графитом зависимость удельной введенной энергии от времени нагрева практически линейна. Вид кривых, приведенных на рисунках, практически не изменится при замене энергии E на время, т.е. удельная введенная энергия E может быть рассмотрена как своеобразная временная шкала. На рисунках приведены свойства от введенной энергии E, поскольку величина E определяет температуру образца.

Можно видеть, что электросопротивление начинает резко расти при введенной энергии ~10 кДж/г (рис.3, кр. 1). При введенной энергии ~12 кДж/г сопротивление достигает ~10000 мкОм см, позже образец разрушается.



Рис. 3. Удельное сопротивление и пинчевое давление для случая импульсного нагрева изотропного графита в воде: *1*– удельное электросопротивление  $\rho$ , мкОм·см; *2* – среднее пинчевое давление *P*, бар; *E* – введенная удельная энергия, кДж/г Fig. 3. Dependences of resistance and «pinch» pressure for impulse heating the isotropic graphite in water: *1* – resistence  $\rho$ ,  $\mu\Omega$ ·cm; *2* – average «pinch» pressure *P*, bar; *E* – specific input energy, kJ/g

Слабое падение электросопротивления в самом начале нагрева связано с падением индуктивного напряжения из-за индуктивности цепи вблизи мест контакта с образцом и крутым ростом тока в самом начале нагрева. Оценка давления в этом эксперименте дает величину менее 100 бар (рис.3, кр. 2). Принимая во внимание, что 10.5 кДж/г есть энергия начала плавления графита [2,3] и что давление в тройной точке для графита составляет 107 бар [4,5], можно заключить, что эффект роста электросопротивления может быть вызван объемным расширением и объемной сублимацией графита при давлении меньшем, чем давление в тройной точке.

# ЭКСПЕРИМЕНТЫ С АНИЗОТРОПНЫМ ГРАФИТОМ

Эксперименты выполнялись с анизотропным графитом марки УПВ-1ТМО (высокоориентированный графит). Начальная плотность 2.25 г/см<sup>3</sup> и начальное электросопротивление ~100 мкОм см. Образцы этого графита также помещались в емкость с ранее прокипяченной водой для исключения шунтирующего разряда. Зависимости электросопротивления о и пинчевого давления Р от введенной удельной энергии Е показаны ниже (рис. 4). Электросопротивление анизотропного графита вдоль плоскостей осаждения гораздо ниже, чем для изотропного графита. Благодаря этому, при одинаковом напряжении на батарее конденсаторов, греющий ток гораздо выше в случае эксперимента с анизотропным графитом и достигает 10 кА и более. Для такого тока средняя величина пинчевого давления выше, чем давление в тройной точке графита. Образец (как целое) начинает плавиться при введенной энергии примерно 10.5 кДж/г, плавление заканчивается примерно при 20.5 кДж/г [3].



Рис. 4. Удельное сопротивление и пинчевое давление для случая импульсного нагрева анизотропного графита в воде: *I*- удельное электросопротивление р, мкОм·см; 2 – среднее пинчевое давление *P*, бар; *E* – введенная удельная энергия, кДж/г

Fig. 4. Resistance and «pinch» pressure for impulse heating the anisotropic graphite in water:  $1 - \text{resistivity } \rho$ ,  $\mu\Omega \cdot \text{cm}$ ; 2 - average «pinch» pressure P, bar; E - specific input energy, kJ/g

Повышенное электросопротивление в начале нагрева и его крутой спад связаны с теми же причинами, что и в эксперименте, описанном выше. Экстраполяция линии электросопротивления (от 15 до 5 кДж/г дает начальное значение ~100 мкОм·см).

Следует обратить внимание на тот факт, что при введенной энергии 30 кДж/г (указано стрелкой на рис. 4), когда давление спадает до 100 бар (рис. 4, кр. 2), электросопротивление начинает активно расти (рис. 4, кр. 1). Исследуемый образец теряет проводимость из-за объемной сублимации при давлении меньшем, чем в тройной точке (меньше 100 бар). Судя по величине введенной энергии, в этом эксперименте графит был расплавлен (за исключением тонкого поверхностного слоя, где пинчевое давление практически нулевое). Это подтверждается также величиной электросопротивления в начале жидкого состояния при введенной энергии 21 кДж/г (~620 мкОм см). Близкая величина сопротивления получена для жидкого углерода в ряде других работ [6, 7].

# РЕЗУЛЬТАТЫ СРАВНИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕН-ТОВ С АНИЗОТРОПНЫМ И ИЗОТРОПНЫМ ГРАФИТАМИ

1. Эксперименты с изотропным графитом показали, что графит MF-307 с высоким начальным электросопротивлением может быть расплавлен только при повышенном давлении выше 107 бар (как и любой другой графит). В наших экспериментах среднее пинчевое давление в изотропном графите меньше, чем давление в тройной точке для графита (из-за высокого начального электросопротивления этой марки графита). Поэтому изотропный графит не удается расплавить в воде. Гипотетически можно расплавить и в воде, если обеспечить прохождение большего тока. Однако для обеспечения большого тока, следует значительно увеличить напряжение, что нежелательно возникновения шунтирующих разрядов из-за вдоль образца.

2. Эксперименты с анизотропным графитом показали, что графит этой марки (УПВ1-ТМО) можно расплавить (в целом) даже при нагреве в воде, так как величина греющего тока (большего в этом случае) обеспечивает создание повышенного давления (в среднем по сечению) выше 107 бар. В наших экспериментах среднее пинчевое давление в анизотропном графите превышает давление тройной точки графита, благодаря низкому начальному электросопротивлению, т.е. большему току, а, следовательно, и большему давлению. Несмотря на возможность расплавления графита в целом, верхний слой образца (в котором пинчевое давление всегда равно нулю) не будет плавиться. Это нами экспериментально проверено в этих же экспериментах: излучение поверхности не дает температурной полки в области введенных энергий, соответствующих плавлению (10.5 – 20.5 кДж/г). Для регистрации плавления оптическими методами по поверхностному свечению необходимо создавать давление на поверхности образца другими методами. Например, помещая образец между двумя изолирующими пластинами. При нагреве графита, последний, расширяясь, создает избыточное давление за счет инерции внешних пластин (термокомпрессия) [8].

Экспериментальная работа была выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (инициативный научный грант № 10-08-00114-а).

#### ЛИТЕРАТУРА

 Маннингер Р. Взрывающиеся проволочки. / Под ред. А.А. Рухадзе. М.: Изд.-во иностр. лит.-ры. 1963. С. 142-154;

Manninger R. Exploding wires. / Ed. A.A.Rukhadze. M.: Inostr. Literatura. 1963. P. 142-154 (in Russian).

- 2. **Bundy F.P.** // J. Chem Physics. 1963. V. 38. N 3. P. 618-630;
- 3. Savvatimskiy A.I. // Carbon. 2005. V. 43. N 6. P. 1115-1142;
- 4. **Haaland D.M.** Determination of the solid-liquid-vapor triple point pressure of carbon. SAND760074. 1976. Sandia Labs. Albuquerque. N.Mex., P. 1-50;
- Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахомов И.С., Ситников С.Ф. // Теплофизика высоких температур. 2004. Т. 42. Вып. 1. С. 64-71; Basharin A.Yu., Brykin M.V., Marin M.Yu., Pakhomov I.S., Sitnikov S.F. // Teplophyzika Vysokikh Temperatur. 2004. V. 42. N 1. P. 64-71 (in Russian).
- Князьков А.М., Савватимский А.И. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. Вып. 2. С. 210-216; Кпуаzkov А.М., Savvatimskiy А.І. // Teplophyzika Vysokikh Temperatur. 2010. V. 48. N 2. P. 210-216 (in Russian).
- 7. Togaya M. // Phys. Rev. Lett. 1997. V. 79. P. 2474-2477.
- Коробенко В.Н., Савватимский А.И. // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 5. С. 725-731; Korobenko V.N., Savvatimskiy А.I. // Teplophyzika Vysokikh Temperatur. 1998. V. 36. N 5. С. 725-731 (in Russian).

# В.С. Бормашов, А.В. Голованов, А.П. Волков, С.А. Тарелкин, С.Г. Буга, В.Д. Бланк

# ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФНЫХ СТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Московский физико-технический институт) e-mail: anton.golovanov2012@gmail.com

Методом лазерной литографии и реактивного ионного травления на поверхности монокристаллов синтетического алмаза получены рельефные структуры высотой до 2 мкм. Определены скорости и селективности травления к алюминию и хрому в плазмах различного газового состава. Наибольшая скорость реактивного ионного травления (70 нм/мин) достигнута при использовании плазмы на основе гексафторида серы, при этом наибольшая селективность травления (14) наблюдалась к хрому.

Ключевые слова: реактивное ионное травление, синтетический алмаз, лазерная литография

# ВВЕДЕНИЕ

Синтетические монокристаллы алмаза с высокой степенью совершенства кристаллической структуры находят применение в различных высокотехнологичных областях, в частности, в рентгеновской оптике [1] и электронике [2, 3]. Важной задачей в технологии изготовления приборов на основе алмаза является подготовка его поверхности [4].

Реактивное ионное травление может применяться для постмеханической полировки и сглаживания алмазной поверхности [5], так как снимает приповерхностный слой, поврежденный полировкой. В настоящее время для создания рельефных структур на поверхности алмазных монокристаллов и пленок применяется реактивное ионное травление с источником емкостносвязанной плазмы [6], индуктивно-связанной плазмы [7], плазмы электрон-циклотронного резонанса [8]. Применение простых механических масок приводит к геометрическим искажениям требуемых структур на поверхности алмаза, создаваемых плазмохимическим травлением. Поэтому оптимально использование контактных металлических масок, изготовляемых напылением металлических пленок с последующим процессом фотолитографии и химического травления. С целью отработки методик создания структур на поверхности синтетического монокристаллического алмаза нами были проведены следующие исследования: подбор материала масок для реактивного ионного травления, исследование влияния газового состава плазмы на скорость и селективность травления, применение метода взрывной литографии.

# МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

Монокристаллы алмаза типа IIb и IIa были выращены в ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента на затравке при высоком давлении и температуре (НРНТ) [9, 10]. Затем методом лазерной резки из них были вырезаны тонкие пластины прямоугольной формы. Они были отполированы механически. Отклонение поверхностей от кристаллографической плоскости (001), определяемое рентгеноструктурным анализом, для всех образцов не превышало 5°.

Нанесение металлических пленок на поверхность образцов производилось магнетронным осаждением на установке AJA ORION 8.

Лазерная литография осуществлялась на установке Heidelberg µPG 101.

Система реактивного ионного травления с источником емкостно-связанной плазмы была создана на основе камеры предварительной плазменной чистки поверхности системы магнетронного осаждения АЈА ORION 8. В камере находятся плоскопараллельные электроды, на которые подается ВЧ напряжение частотой 13,56 МГц мощностью до 50 Вт. Диаметр верхнего электрода 60 мм, нижнего – 20 мм. Расстояние между электродами 15 мм. В камере имеются кварцевые лампы для нагрева образцов до 300°С и три газовых магистрали с контроллерами потоков. Нижний электрод оборудован термопарой для контроля температуры непосредственно вблизи экспериментального образца.

Реактивное ионное травление соединяет физическое распыление материала подложки положительными ионами и химическую эрозию при взаимодействии с активными радикалами. Для травления такого прочного материала, как алмаз, выбирались режимы с максимальной интенсивностью распыления. Из газов, используемых в кремниевой технологии, был выбран  $SF_6$  как дающий самые тяжелые ионы.

Рельеф поверхности образцов исследовался в растровом электронном микроскопе.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Контактные маски для травления формировались методом стандартной литографии, включающей жидкостное травление металлической пленки через маску из фоторезиста, и взрывной литографии. Алюминиевая маска вскрывалась проявителем для фоторезиста AZ726MIF (на основе гидроксида тетраметиламмония), а хромовая – специализированным травителем CR-7.

Далее образцы с нанесенными масками подвергались реактивному ионному травлению. Параметры травления представлены в таблице.

После плазмохимического травления остатки масок химически удалялась.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице приведены данные о параметрах реактивного ионного травления: мощности ВЧ источника напряжения, давлении, достигнутых скоростях и селективностях.

Смещение потенциала, ускоряющее ионы, устанавливалось в зависимости от мощности ВЧ источника, газового состава, давления в реакторе.

Таблица 1 Параметры реактивного ионного травления синтетического алмаза, скорости и селективности травления Table 1. Reactive ion etching parameters, rates and selectivities

| Газовый<br>состав<br>плазмы             | N,<br>Bt | Р,<br>Па | U, B | t,<br>мин | V <sub>тр</sub> ,<br>нм/мин | Маска | S  |
|---|----------|----------|------|-----------|-----------------------------|-------|----|
| Ar/O <sub>2</sub><br>1:1                | 30       | 4        | 220  | 420       | 6                           | Al    | 10 |
| SF <sub>6</sub>                         | 30       | 5,3      | 170  | 30        | 70                          | Al    | 4  |
| SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub><br>1:1  | 20       | 5,7      | 110  | 85        | 12                          | Al    | >4 |
| SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub><br>20:1 | 20       | 5,7      | 120  | 45        | 8,2                         | Cr    | 14 |
| SF <sub>6</sub> /O <sub>2</sub><br>20:1 | 30       | 4        | 140  | 60        | >35                         | Cr    | 14 |

Примечание: N – мощность ВЧ источника плазмы, P – давление в камере, t – время травления,  $V_{\tau p}$  – скорость травления, U – ускоряющее напряжение, S – селективность травления к материалу маски

Note: N-RF power supply, P- pressure, U- accelerating voltage, t- etching time,  $V_{etch}-$  etching rate, S- selectivity to mask material

Температура подложки устанавливалась в процессе травления и определялась параметрами

плазмы, прежде всего энергией ионов. В процессе травления в плазме на основе аргона, кислорода и их смесей с различной концентрацией температура подложки устанавливалась в пределах 150-200°С, в плазме на основе гексафторида серы – 250-300°С.

РЭМ изображения алмазной поверхности после травления в плазме с масками из алюминия и хрома, сформированными стандартной литографией, представлены, соответственно, на рис. 1 и 2. По высоте ступеньки на границе маски определялась скорость травления. РЭМ изображение поверхности образца после травления с маской из хрома, сформированной по методу взрывной литографии, представлено на рис. 3.



Рис. 1. РЭМ изображение алмазной поверхности после травления в плазме на основе SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 1:1 в течение 85 мин с маской из алюминия

Fig. 1 SEM image of the diamond surface after 85 min. of etching in  $SF_6/O_2$  (1:1) based plasma with aluminum mask



Рис. 2. РЭМ изображение алмазной поверхности после травления в плазме на основе SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 20:1 в течение 45 мин с маской из хрома

Fig. 2. SEM image of the diamond surface after 45 min. of etching in  $SF_6/O_2$  (20:1) based plasma with chromium mask



Рис. 3. РЭМ изображение алмазной поверхности после травления в плазме на основе SF<sub>6</sub>/O<sub>2</sub> 20: 1 в течение 60 мин с маской из хрома, сформированной по методу взрывной литографии

Fig. 3. SEM image of the diamond surface after 60 min. of etching in  $SF_6/O_2$  (20:1) based plasma with chromium mask formed by explosive lithography

С помощью лазерной литографии и реактивного ионного травления на монокристаллах синтетического алмаза получены рельефные структуры высотой до 1,5 мкм. Из рис. 1 и 2 видно, что после стандартной литографии продукты жидкостного травления металлов остались на открытой поверхности алмаза и послужили микромасками для ионов плазмы. Кроме того, маски из алюминия не дали резкой границы травления. Методика взрывной литографии с маской из хрома дает как ровную поверхность алмаза после травления, так и вертикальную границу получаемых структур. Видимые на рис. 3 неровности поверхности алмаза, защищенной металлической маской (верхняя часть изображения), возможно, обусловлены полным протравливанием маски в плазме.

Анализ процессов, происходящих в плазме  $SF_6$  [11], позволяет сделать вывод о том, что физическое распыление осуществляется, в основном, ионами  $SF_5^+$ , а химическое травление поверхности - с участием атомарного фтора, образуемого при диссоциации

$$SF_6 + e \rightarrow SF_6 + F + e$$
 (1)

Наличие небольшого количества кислорода в плазме SF<sub>6</sub>, в соответствии с [12] увеличивает концентрацию F из-за реакций с нейтральными осколками молекулы SF<sub>6</sub>

$$SF_5 + O \rightarrow SOF_4 + F,$$
 (2)

уменьшая тем самым долю физического механизма травления в пользу химического. Это приводит к уменьшению скорости травления и выглаживанию алмазной поверхности.

Также кислород, возможно, улучшает отвод распыляемого углерода от алмазной поверхности, окисляя его.

#### выводы

Наибольшая скорость реактивного ионного травления (70 нм/мин) достигается при использовании плазмы на основе гексафторида серы, при этом наибольшая селективность травления (14) наблюдается к хрому.

Использование взрывной литографии и хрома в качестве металлической маски при плазмохимическом травлении позволяет получать гладкую поверхность в области травления алмаза и рельефные структуры с вертикальной границей.

Работа выполнена в рамках госконтракта № 16.552.11.7014.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Shvyd'ko Y., Stoupin S., Blank V., Terentyev S. // Nat. Photon. 2011. V. 5. P. 539-542.
- Blank V.D., Buga S.G., Terentiev S.A., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Krechetov A.V., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G.,Kytin G.A. // Phys. Sat. Sol. (b). 2007. V. 244. P. 413– 417.
- Буга С.Г., Бланк В.Д., Терентьев С.А., Кузнецов М.С.,Носухин С.А., Кульбачинский В.А., Кречетов А.В., Кытин В.Г., Кытин Г.А. // ЖЭТФ. 2007. Т. 131. С. 662-667;
   Buga S.G., Blank V.D., Terentiev S.A., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Kulbachinskiy V.A., Krechetov A.V., Kytin V.G., Kytin G.A. // JETP. 2007. V. 131. P. 662-667 (in Russian).
- Friel I., Clewes S.L., Dhillon H.K., Perkins N., Twitchen D.J., Scarsbrook G.A. // Diam.&Relat. Mat. 2009. V. 18. P. 808-815.
- Бормашов В.С., Волков А.П., Голованов А.В., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 71-73;
   Bormashov V.S., Volkov A.P., Golovanov A.V., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 6. C. 71-73 (in Russian).
- 6. Ando Y., Nishibayashi Y., Kobashi K., Hirao T., Oura K. // Diam.&Relat. Mat. 2002. V. 11. P. 824-827.
- Lee C.L., Gu E., Dawson M.D., Friel I., Scarsbrook G.A. // Diam.&Relat. Mat. 2008. V. 17. N 7-10. P. 1292-1296.
- Tran D.T., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. // Diam.&Relat. Mat. 2008. V. 17. P. 717-721.
- 9. Wentorf R.H. // J. Chem. Phys. 1971. V. 75. P. 1833-1837.
- Blank V.D., Kuznetsov M.S., Nosukhin S.A., Terentiev S.A., Denisov V.N. // Diam.&Relat. Mat. 2007. V. 16. P. 800-804.
- Kokkoris G., Panagiotopoulos A., Goodyear A., Cooke M., Gogolides E. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. N 5. P. 055209.
- 12. Knizikevicius R. // Acta Phys. Pol. A. 2010. V. 117. N 3. P. 478-483.

## С.Ю. Суздальцев\*, А.В. Маркин\*\*, Д.В. Нефёдов\*, Ю.А. Филимонов\*

# АНИЗОТРОПНЫЙ РОСТ АЛМАЗОГРАФИТОВОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА В СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ПЛАЗМЕ НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ

(\*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН (Саратовский филиал), \*\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского) e-mail: suzdaltsevsy@rambler.ru

Показана возможность селективного осаждения углеродного материала на участки подложки с различающейся электропроводностью, в условиях приложения потенциала к участку с большей электропроводностью. Определено, что исследованные алмазографитовые пленки обладают отрицательным температурным коэффициентом сопротивления, при этом энергия активации проводимости изменяется в диапазоне 0,26– 1,45 эВ, зависящем от толщины пленки. Это связывается с достижением порога перколяции.

Ключевые слова: алмазографитовый композит, энергия активации, перколяция, СВЧ плазма низкого давления

Углеродные материалы различных аллотропных модификаций и их композиты можно применять в качестве активных элементов устройств с уникальными электронными характеристиками [1, 2]. Однако необходимость в уменьшении размеров составных элементов для микро- и наноэлектронных приборов и потребность в сокращении технологических операций при их изготовлении заставляет разработчиков не только применять углеродные материалы, но и искать способы формирования составных элементов без включения литографических процессов в технологическую цепочку. Поэтому, актуальной задачей является получение углеродных проводниковых или полупроводниковых элементов для микро- и наноэлектронных приборов без использования литографии. Одним из путей селективного осаждения материала в заданных местах подложки является использование разности скоростей роста из-за влияния электрофизических неоднородностей уже содержащихся на поверхности [3]. Безусловно, привлекательно применять топологические неровности и/или участки разнородных материалов от уже изготовленных элементов электронных приборов. Целью представляемой работы является исследование влияния участков разнородных материалов с различающейся электропроводностью (элементов электронных приборов уже содержащихся на подложках) на селективное осаждение углеродного композита в СВЧ (сверхвысокочастотной) плазме с электронным циклотронным резонансом (ECR-CVD).

Формирование пленок при разложении углеродсодержащего вещества методом ECR-CVD происходит путем конденсации преимущественно ионизованных мономеров роста. Поэтому, к существенному ускорению роста углерода (рис. 1) [4] приводит усиление поступления мономеров при приложении потенциала к электропроводной поверхности подложки. В таком случае процессы на поверхности подложки, которая состоит из диэлектрического участка и электропроводного участка, находящегося под потенциалом, будут различаться и способствовать селективному осаждению углеродного материала. Рост углерода в таких условиях будет происходить в два этапа. На начальном этапе, из-за привлечения ионизованных мономеров роста, скорость осаждения на электропроводную часть подложки значительно превосходит скорость осаждения на диэлектрик. Это происходит лишь до момента появления на диэлектрике пусть очень тонкой, но электропроводной углеродной пленки, наличие которой уравнивает условия осаждения и приводит к переходу ко второму этапу – этапу равномерного роста по всей площади подложки.

В первой части проведенных нами экспериментальных исследований определяется толщина электропроводной углеродной пленки, приводящая к этапу равномерного роста по всей площади подложки. Исследовались пленки толщиной от 20 до 200 нм, полученные по существующей методике [5] на стеклянных подложках. Температура подложки во время осаждения составляла  $350^{\circ}$ С и ограничивалась переходом стекла в термопластическое состояние. На рис. 2 представлен вид типичного спектра комбинационного рассеяния света (КРС) полученных пленок, на котором присутствуют отклики  $1150 \text{ см}^{-2}$ ;  $1330 \text{ см}^{-2}$  и  $1575 \text{ см}^{-2}$ .



Рис. 1. Зависимости плотности тока I (1) и толщины d (2) углеродных пленок от величины ускоряющего потенциала на подложке после осаждения в течение 20 мин Fig. 1. Dependence of current density I (1) and thickness d (2) of carbonic films on accelerating potential on substrate after 20 min





Рис. 2. Спектр комбинационного рассеяния света (КРС) композитной алмазографитовой пленки (лазер 473 нм, 35 мВт) Fig. 2. Raman spectrum of graphite-diamond composition film (laser 473 nm, 35 mW)

Широкая линия на 1575 см<sup>-2</sup> (пик G) показывает наличие графита и аморфизованного графита. Появление в спектре КРС углерода сигнала в районе  $1150 \text{ см}^{-2}$  обычно [6] связывают с уменьшением дальнего порядка в алмазных кристаллитах до величины в несколько нанометров и/или наличии sp<sup>2</sup>-гибридизации на поверхности кристаллитов. Широкая линия на частоте около 1330 см<sup>-2</sup> (пик D), характерная для алмазного sp<sup>3</sup> типа связи, свидетельствует о значительном содержании углерода алмазного типа в полученных пленках. Это показывает на композитную алмазографитовую структуру полученного материала.

Для композитных (диспергированных) пленок характерно наличие отрицательного температурного коэффициента сопротивления (ТКС). После исследования электропроводности полученных пленок при изменении их температуры, нами обнаружено, что алмазографитовые пленки обладают таким свойством. В материалах, обладающих отрицательным ТКС, этот коэффициент обычно представляют в виде энергии активации проводимости. Рассчитанные по методике [7] энергии активации менялись в диапазоне 0,26-1,45 эВ, в зависимости от толщины пленки, причем у пленок с толщиной менее 50 нм эти значения оказались существенно выше (рис. 3). Кроме того, такой рост энергии активации происходил одновременно со значительным ростом удельного сопротивления от 0,008 до 66 Ом м (рис. 3). Известно, что для композитных пленок малых толщин, состоящих из электропроводных кластеров в диэлектрической матрице, при приближении к порогу перколяции, рост удельного сопротивления и энергии активации объясняются снижением вероятности проводимости по цепочке кластеров и резким возрастанием роли электропроводности через диэлектрическую матрицу [1]. Таким образом, довольно толстые алмазографитовые композитные углеродные пленки с толщиной 25-50 нм уже можно не рассматривать как сплошные, их электропроводность окажет несущественное влияние на осаждение при наличии вытягивающего потенциала.



Рис. 3. Энергия активации проводимости ( $E_{act}$ ), удельное сопротивление углеродного нанокомпозита ( $\rho$ ), осажденного на стеклянные подложки при различной толщине пленки Fig. 3. Activation energy of conductivity ( $E_{act}$ ), specific resistance of carbonic nanocomposite ( $\rho$ ) deposited on glass substrate at different thickness of film

Полученный вывод позволяет перейти ко второй части работы – исследовать динамику роста углеродного композита на подложках с участками различающейся электропроводности. Использованы показанные выше условия осаждения углеродного композита, приводящие к росту пленок с толщиной 20–40 нм на диэлектрической подложке (по методике [4, 5]). В качестве подложек мы применили стеклянные пластины с нанесенными термовакуумным методом полосками Ni толщиной ~50 нм. В процессе осаждения углеродных пленок, к электропроводному участку подложки прикладывался потенциал -5 В относительно стенок вакуумной камеры.

Обнаружено, что с ростом толщины пленки смещается граница между электропроводным и диэлектрическим участком. Это происходит за счет прирастания углеродного материала к электропроводному участку вдоль диэлектрической поверхности подложки (рис. 4). Ускоренное образование пленки по границе с диэлектрическим участком показывает, что поступление мономеров роста не было изотропным. Вероятно, на границу электропроводного участка поступал более плотный поток мономеров роста из-за привлечения заряженных частиц не только из объема плазмы, но и уже адсорбированных на диэлектрический участок и мигрирующих по поверхности. Причем с ростом температуры подложки эффективность такого дополнительного поступления должна возрастать, поскольку с температурой подложки увеличивается и время миграции частиц по поверхности от момента их адсорбции до момента закрепления в виде конденсата.





Рис. 4. Вид сверху в оптический микроскоп (а) и схематическое изображение (б) границы между диэлектрическим участком (1) и электропроводным участком подложки (2) с приросшей углеродной пленкой (3) Fig. 4. Top view in optical microscope (a) and schematic picture

(6) of border between dielectric part (1) and conductive part of substarte (2) with adherent carbonic film (3)

Показанные условия осаждения углерода могут быть использованы при разработке процессов ориентированного роста углеродных нанотру-

бок. Для формирования углеродных нанотрубок обычно требуется проводить CVD процессы при высоких температурах подложки (600-900°C), а в качестве катализаторов использовать металлы Ni, Fe, Cr и др. [8, 9]. На участках подложки без катализатора, в таких условиях, не только не происходит формирование углеродных нанотрубок, но и чрезвычайно замедляется конденсация иных форм углерода из-за почти полного исключения закрепления мономеров роста углерода. Столь высокие температуры подложки должны еще сильнее проявить особенности показанного выше механизма конденсации углеродных композитных пленок, поскольку поступление мономеров роста со стороны диэлектрического участка поверхности, окажется еще более значительным, и углеродный конденсат (нанотрубки) на границе диэлектрик (подложка) – проводник (катализатор) будет расти существенно быстрее. При этом учитывается, что при использовании плазменных методов, когда температура газовой фазы выше, чем температура подложки, формирование углеродных нанотрубок происходит между частицами катализатора и подложкой, так чтобы частица катализатора оставалась на вершине трубки [9]. Тогда, в условиях анизотропного поступления мономеров роста при использовании подложки с границей диэлектрик проводник, будет происходить перемещение частиц катализатора на верхушках каждой из трубок вдоль градиента концентрации мономеров роста, т.е. преимущественно вдоль диэлектрического участка поверхности. Это обеспечит получение углеродных нанотрубок, ориентированных параллельно подложке под ориентирующим влиянием ее диэлектрической поверхности. Такой подход может лечь в основу альтернативного способа получения ориентированных углеродных нанотрубок в противовес активно разрабатываемым методам, основанным на росте трубок в сильном электрическом поле [8] или в ламинарном потоке газа [10].

Таким образом, показано, что методом ECR-CVD возможно организовать условия для анизотропного роста пленки алмазографитового композита в заданных местах подложки. Для этого необходимо использовать подложки, поверхность которых состоит из диэлектрических и электропроводных участков. В процессе осаждения углерода, к электропроводному участку на подложке должен прикладываться электрический потенциал относительно стенок вакуумной камеры. Рост углеродного композита будет происходить по всей поверхности, но значительно быстрее он образуется вдоль границы электропроводного и диэлектрического участков. Такие условия, но при более высоких температурах подложки и с катализатором на ее электропроводных участках, могут привести к росту углеродных нанотрубок, ориентированных параллельно подложке под ориентирующим влиянием ее диэлектрической поверхности.

Работа выполнена в рамках Госконтракта ГК № П485.

### ЛИТЕРАТУРА

- Золотухин И.В., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. // Природа. 2006. № 1. С. 11-19;
   Zolotukhin I.V., Kalinin Yu.E., Sitnikov A.V. // Priroda.
- 2006. N 1. P. 11-19 (in Russian). 2. Караева А.Р., Мордкович В.З., Хасков М.А., Митберг Э.Б., Кульницкий Б.А., Кириченко А.Н., Денисов В.Н.,

Пережогин И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 20-25; Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Hascov M.A., Mitberg E.B., Kulnitskiy B.A., Kirichenko A.N., Denisiov V.N., Peregogin I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 6. P. 22-25 (in Russian).

3. Леденцов Н.Н., Устинов В.М., Щукин В.А., Копьев П.С., Алферов Ж.И., Бимберг Д. // Физика и техника полупроводников. 1998. Т. 32. № 4. С. 385-410;

ОНИ наноструктур и биосистем

Ledentsov N.N., Ustinov V.M., Shchukin V.A., Kop'ev P.S., Alferov Zh.I., Bimberg D. // Fizika i Tekhnika Poluprovodnikov. 1998. V. 32. N 4. P. 385-410 (in Russian).

- Гладкий А.Н., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Журнал технич. физики. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 133-135; Gladkiy A.N., Suzdal'tsev S.Yu., Yafarov R.K. // Zhurnal Tekhnicheskoiy Fiziki. 2000. V. 70. N 5. P. 133-135 (in Russian).
- Алехин А.А., Суздальцев С.Ю., Яфаров Р.К. // Письма в журн. технич. физики. 2003. Т. 29. Вып. 15. С. 73-78; Alekhin A.A., Suzdal'tsev S.Yu., Yafarov R.K. // Pis'ma v Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki. 2003. V. 29. N 15. P. 73-78 (in Russian).
- 6. Filik J. // Spectroscopyeurope. 2005. V. 17. N 5. P. 10-17.
- Усанов Д.А. Исследование температурной зависимости электропроводности полупроводников. Саратов: Изд-во Саратов. ун-та. 2005. 20 с.; Usanov D.A. Researching of temperature dependence of semiconductor electroconductivity. Saratov: Izd-vo Sar. Univ. 2005. 20 p. (in Russian).
- 8. Englander O., Christensen D., Liwei Lin // Applied Physic Letters. 2003. V. 82. N 26. P. 4797-4799.
- Wunderlich W. // Diamond & Related Materials. 2007. N 16. P. 369–378.
- Kim H.K., Kim S., Kang J., Park Y.C., Chun K.-Y., Boo J.-H., Kim Y.-J., Hong B.H., Choi J.-B. // Nanotechnology. 2011. V. 22. P. 095303.

УДК 538.93

# Д.А. Овсянников\*, М.Ю. Попов\*'\*\*, С.Г. Буга\*'\*\*, А.Н. Кириченко\*, С.А. Тарелкин\*, В.В. Аксененков\*

# ВЛИЯНИЕ НАНОФРАГМЕНТИРОВАНИЯ И МОДИФИКАЦИИ ФУЛЛЕРЕНОМ ГЕРМАНИЯ НА ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА Ge-C<sub>60</sub>

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\*Московский физико-технический институт (государственный университет)) e-mail: dao.tisnum@gmail.com

В работе исследованы транспортные свойства германия, нанофрагментированного и модифицированного фуллереном С<sub>60</sub>. Обнаружены эффекты модуляции концентрации носителей заряда в зависимости от размера кристаллитов германия в нанокомпозите и влияния фуллерена на механизм переноса заряда. Присутствие фуллерена по границам зерен германия обеспечивает дополнительное рассеяние фононов, что приводит к уменьшению теплопроводности. Совокупность факторов наноструктурирования и модификации фуллереном в нанокомпозитах Ge-C<sub>60</sub> позволяет достигнуть существенного увеличения термоэлектрической эффективности.

Ключевые слова: наноструктурирование, термоэлектричество, фуллерен, транспортные свойства

#### ВВЕДЕНИЕ

Одной из перспективных методик улучшения термоэлектрических свойств материалов является создание наноструктурированного композита, образованного нанокристаллами термоэлектрика, покрытых слоями молекул С<sub>60</sub>.

Создание наноструктурных термоэлектриков, в первую очередь, направлено на увеличение термоэлектрической эффективности путем уменьшения теплопроводности за счет рассеяния фононов на границах наноструктур, а также на изменение транспортных свойств материала, что обусловлено квантовыми эффектами. В наноструктурных системах были достигнуты значения коэффициента термоэлектрической эффективности ZT до 1,6 [1–3], в основном, из-за эффекта блокирования фононов. Также в наноструктурированных образцах имеет место эффект квантовой локализации, который, в значительной мере, влияет на электронные транспортные свойства в наноструктурированных материалах [4–6].

Создание и исследование нанофрагментированных материалов – одно из важнейших направлений в современном физическом материаловедении и в физике конденсированного состояния. Наноструктурирование позволяет кардинально изменять функциональные и механические свойства материалов [7–9]. Идея выборочной модификации характеристик материала с помощью наноструктурирования предложена, в частности, в работе [10], где было показано, что с помощью одно-, двух-, и нуль-мерных структур можно значительно улучшить электронные транспортные свойства. В работах [11, 12] отмечено, что наноструктурирование существенно уменьшает решеточную теплопроводность.

Одна из основных проблем создания наноструктурированных материалов – их ускоренная рекристаллизация при спекании и дальнейшей эксплуатации при высоких температурах. При этом значительная часть улучшенных функциональных характеристик утрачивается. В работах [13–18] было предложено использовать в качестве вещества, препятствующего рекристаллизации нанофрагментированных металлов (Сu, Al) и полупроводниковых термоэлектрических сплавов Bi-Sb-Te, фуллерен С<sub>60</sub>. Обнаружено, что добавление фуллерена способствует дополнительному нанофрагментированию [15].

В данной работе исследовано влияние размерного эффекта и влияние фуллерена на транспортные свойства наноструктурированного германия.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения наноразмерных структур использовался метод механической активации: исходный низколегированный высокоомный германий был размолот в планетарной мельнице с добавлением фуллерена различной концентрации. Полученный порошок спрессовывался в таблетку и спекался при температуре 500–600°С. Таким образом, были получены образцы наноструктурированного германия и нанокомпозитов, состоящих из наночастиц Ge, покрытых слоями молекул фуллерена С<sub>60</sub>, как и в работе [15] либо наноуглерода, образовавшегося из молекул С<sub>60</sub> в результате последующей высокотемпературной обработки. Присутствие фуллерена С<sub>60</sub> в нанокомпозите препятствует перекристаллизации образцов в процессе спекания, что наблюдалось ранее в работах [13, 16, 19]. Также, добавление фуллерена обеспечивает эффект блокирования фононов, тем самым уменьшая теплопроводность материала [2, 3, 19]. Структура полученных нанокомпозитных материалов была исследована методами спектроскопии КРС, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифракции.

На основании обработки данных рентгеновской дифракции был определен средний размер нанокристаллов германия в нанокомпозите с  $C_{60}$ , который составлял 13–15 нм. Средний размер нанокристаллов в спеченных образцах зависел от концентрации фуллерена (которая варьировалась от 0 до 9 объемных %) и температуры спекания. Этот размер изменялся от 17 до 100 нм.

На дифрактограммах наблюдаются линии германия с алмазной кристаллической решеткой, линии других кристаллических фаз германия отсутствовали, также отсутствовали линии кристаллических фаз фуллерита. Средний размер нанокристаллов, полученный из обработки данных рентгеновской дифракции, согласуется с данными просвечивающей электронной микроскопии. В полученных нанокомпозитах фуллерен сохраняется, что подтверждается исследованием спектров комбинационного рассеяния света. При высокотемпературном отжиге молекулы фуллерена разрушаются. Тем не менее, эффект подавления рекристаллизации германия сохраняется [21].

Для исследования термоэлектрической эффективности на образцах с содержанием 0%, 1% и 2%, были проведены измерения теплопроводности на приборе LFA 457 Netzsch laser flash system, коэффициента Зеебека и электрической проводимости и концентрации носителей заряда на приборе LSR-3 Linsies.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате исследования электрической проводимости и эффекта Холла было обнаружено значительное увеличение электрической проводимости в поликристаллическом образце по сравнению с исходным легированным кристаллом германия, более чем на порядок [20].

Исходный монокристаллический германий имел электронный тип проводимости с концентрацией носителей зарядов 10<sup>14</sup> см<sup>-3</sup>. После наноструктурирования образцы меняли тип проводимости с электронной на дырочную с концентрацией носителей заряда до 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>. Изменение концентрации носителей заряда приводит к существенному изменению проводимости. Так, сопротивление исходного германия 11 Ом·см, а в наноструктурированных образцах 0,1–1 Ом·см в зависимости от среднего размера нанокристаллов, что подробно обсуждалось в предыдущей работе [20]. Подобные исследования проводились и для легированного галлием германия (р-тип) с исходной концентрацией носителей заряда 10<sup>15</sup> см<sup>-3</sup>. После наноструктурирования концентрация носителей заряда в материале р-типа также увеличивалась до 10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup>.

В наноструктурированных образцах теплопроводность уменьшается на порядок по сравнению с исходным монокристаллом (теплопроводность исходного монокристалла германия ~58 Вт/м·К) из-за рассеяния фононов на границах зерен, а добавление  $C_{60}$  дополнительно уменьшает теплопроводность материала за счет рассеяния фононов на молекулах  $C_{60}$  (рис. 1).



Рис. 1. Теплопроводность нанокомпозитов Ge-C<sub>60</sub> (средний размер кристаллита 30 нм)

Fig. 1. Thermal conductivity of  $\text{Ge-C}_{60}$  nanocomposites (the mean crystalline size is 30 nm)



Рис. 2. Температурные зависимости электропроводимости в нанокомпозитах Ge-C<sub>60</sub> (средний размер кристаллита 30 нм) Fig. 2. The dependencies of conductivity for nanocomposites Ge-C<sub>60</sub> on temperature (the mean crystalline size is 30 nm)

Результаты измерения электропроводности представлены на рис. 2. В содержащих фуллерен образцах наблюдается рост проводимости при увеличении температуры, что указывает на «легирующее» воздействие фуллерена, по-видимому, аналогичное наблюдавшемуся ранее в нанокомпозитах Bi-Sb-Te-C<sub>60</sub> [19].

На рис. 3 представлены данные коэффициента Зеебека для исходных монокристаллических образцов n- и p-типа, а также значения коэффициента Зеебека наноструктурированных образцов с различной концентрацией С<sub>60</sub>. Абсолютное значение коэффициента Зеебека в наноструктурированных образцах ниже, чем в исходном материале, добавление С<sub>60</sub> также снижает коэффициент Зеебека. В наноструктурированных образцах значение коэффициента Зеебека слабо изменяется с увеличением температуры в диапазоне от 300 К до 800 К. В исходном монокристалле, коэффициент Зеебека меняет знак с ростом температуры, что обусловлено низкой концентрацией легирующих примесей и, вследствие температурной активации, в эффекте Зеебека вклад собственной проводимости является преобладающим.



Рис. 3. Результаты измерения коэффициента Зеебека монокристаллов германия, исходного «нелегированного» n-типа и легированного галлием p-типа, и нанокомпозитных образцов Ge-C<sub>60</sub> (средний размер кристаллита в наноструктурированных образцах 30 нм)

Fig. 3. Zeebeck's coefficient of single crystals of initial pure n-type and doped by Ga p-type germanium,  $\text{Ge-C}_{60}$  nanocomposite samples (the mean crystalline size of nanoscaled samples is 30 nm)

По результатам измерения теплопроводности, проводимости и коэффициента Зеебека был рассчитан коэффициент термоэлектрической эффективности ZT, зависимость от температуры которого представлена на рис. 4. В наноструктурированных образцах за счет увеличения проводимости и уменьшения теплопроводности наблюдается увеличение ZT. В образцах модифицированных фуллереном, несмотря на уменьшение абсолютного значения коэффициента Зеебека, из-за увеличения проводимости с ростом температуры, наблюдается увеличение ZT по сравнению с образцами с нулевой концентрацией C<sub>60</sub>.



Рис. 4. Коэффициент термоэлектрической эффективности ZT в нанокомпозитах Ge-C<sub>60</sub> (средний размер кристаллита 30 нм) Fig. 4. The coefficient of thermo electrical efficiency ZT of Ge-C<sub>60</sub> nanocomposite (the mean crystalline size is 30 nm)

Полученные зависимости концентрации носителей заряда и проводимости от среднего размера кристалла могут быть обусловлены как наличием неравновесных дефектных вакансий и оборванных связей на границах зерен нанокристаллов [8], так и квантово-размерным эффектом [4-6, 20]. Аналогичный эффект наблюдался в работах [21-25] и на других полупроводниках после радиационного облучения быстрыми нейтронами. При этом в кристаллической решетке образовывались радиационные дефекты, что приводило к увеличению концентрации свободных носителей зарядов и проводимости. Наличие дефектов приводит к смещению уровня Ферми – Е<sub>f</sub> в сторону Е<sub>fs</sub> – энергии Ферми стабилизации (энергия нейтрализации заряда), что приводит к увеличению концентрации носителей [26-28].

#### выводы

Наноструктурирование модулирует концентрацию носителей заряда, подвижность и проводимость. Присутствие фуллерена в нанокомпозите предотвращает рекристаллизацию и обеспечивает дополнительное рассеяние фононов, что приводит к уменьшению теплопроводности. При высокотемпературном отжиге фуллерен разрушается, однако процесс рекристаллизации нанокомпозита по-прежнему подавляется образовавшимися углеродными нанокластерами. Нанофрагментирование и модификация фуллереном полупроводникового композита позволяет увеличить термоэлектрическую эффективность материала в несколько раз.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.522.11.7014, ГК № 16.523.11.3002.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Thermoelectric Handbook: Macro to Nano. Ed. by D.M. Rowe. CRS Press. 2006. 1014 p.
- Kim W., Zide J., Gossard A., Klenov D., Stemmer S., Shakouri A., Majumdar A. // Phys. Rev. Lett. 2006. V. 96. P. 045901.
- 3. Venkatasubramanian R., Siivola E., Colpitts T., O'Quinn B. // Nature. 2001. V. 413. P. 597.
- Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Us M.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. // Nanotechnology. 2002. V. 13. P. 1-7 (PII: S0957-4484(02)53569-8).
- Rogacheva E.I., Nashchekina O.N., Tavrina T.V., Us M., Dresselhaus M.S., Cronin S.B., Rabin O. // Physica E. 2003. V. 17. P. 313-315.
- Rogacheva E.I., Tavrina T.V., Nashchekina O.N., Grigorov S.N., Nasedkin K.A., Dresselhaus M.S., Cronin S.B. // App. Phys. Lett. 2002. V. 80. N 15. P. 2690-2692.
- 7. Bulk Nanostructured Materials. Ed. by M.J. Zehetbauer. Y.T. Zhu. Weinheim: Wiley-VCH. 2009. 710 p.
- Валиев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 398 с.; Valiev R.Z., Aleksandrov I.V. Bulk nanostructured metallic materials: Preparation, Structure and Properties. M.:IKC «Akademkniga». 2007. 398 p. (in Russian).
- 9. **Davies J.H.** The physics of low-dimensional semiconductors: an Introduction. Cambridge University Press. Cambridge. 1989. 438 p.
- Hicks L., Dresselhaus M. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 16631.
- 11. Venkatasubramanian R. // Academic Press. 2001. V. 71. P. 175-201.
- 12. Chen G. // Academic Press. 2001. V. 71. P. 203-259.
- Medvedev V.V., Popov M.Y., Mavrin B.N., Denisov V.N., Kirichenko A.N., Tat'yanin E.V., Ivanov L.A., Aksenenkov V.V., Perfilov S.A., Lomakin R.L., Blank V.D. // Applied Physics A. 2011. V. 105. N 1. P. 45-48 (doi: 10.1007/s00339-011-6544-4).
- Popov M., Buga S., Vysikaylo P., Stepanov P., Skok V., Medvedev V., Tatyanin E., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Blank V.D. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. N 12. P. 2783-2789.
- Кульбачинский В.А., Кытин В.Г., Бланк В.Д., Буга С.Г., Попов М.Ю. // ФТП. 2011. Т. 45. Вып. 9. С. 1241-1245;
   Kulbachinskiy V.A., Kytin V.G., Blank V.D., Buga S.G., Popov M.Yu. // FTP. 2011. V. 45. N 9. P. 1241-1245 (in Russian).
- Popov M., Medvedev V., Blank V., Denisov V., Kirichenko A., Tat'yanin E., Aksenenkov V., Perfilov S., Lomakin R., D'yakov E., Zaitsev V. // J. App. Phys. 2010. V. 108. N 9. P. 094317.
- Kulbachinski V.A., Bulychev B.M., Kytin V.G., Krechetov A.V., Konstantinova E.A., Lunin R.A. // Advances in Condensed Matter Physics (Hindawi Publishing Corporation). 2008. V. 2008. Article ID 941372. 6 p. (doi: 10.1155/ /2008/941372).
- Kulbachinski V.A., Bulychev B.M., Kytin V.G., Krechetov A.V., Tarasov V.P., Konstantinova E.A., Velikorodny Yu.A., Muravlev Yu.B. // Central Europ. J. Phys. 2010. V. 8. P. 101.
- Popov M., Buga S., Vysikaylo Ph., Stepanov P., Tatyanin E., Medvedev V., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Skok V., Blank V. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. N 12. P. 2783–2789 (DOI: 10.1002/pssa.201127075).
- 20. Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Буга С.Г., Ломакин Р.Л., Аксененков В.В., Кириченко А.Н., Тарелкин

**С.А., Татьянин Е.В., Бланк В.Д.** // Труды МФТИ. 2012. Т. 4. № 15. С. 36-43;

Ovsyannikov D.A., Popov M.Yu., Buga S.G., Lomakin R.L., Aksenenkov V.V., Kirichenko A.N., Tarelkin S.A., Tat'yanin E.V., Blank V.D. // Trudy MFTI. 2012. V. 4. N 15. P. 36-43 (in Russian).

- Ermolaev O.P., Mickulchik T.Y. Hopping conductivity of germanium «doped» by radiation defects // Preference 3-d International Conference «Interaction of 'Radiation with Solids». October 6-8. Minsk, Belarus. 1999. P. 103-104.
- 22. Брудный В.Н. // Вестник ТГУ. 2005. Т. 285. С. 97-102; Brudnyiy V.N. // Vestnik TGU. 2005. V. 285. P. 97-102 (in Russian).
- 23. Брудный В.Н., Колин Н.Г., Смирнов Л.С. // ФТП. 2007. Т. 41. № 9. С. 1031-1040;

**Brudnyiy V.N., Kolin N.G., Smirnov L.S.** // FTP. 2007. V. 41. N 9. P. 1031-1040 (in Russian).

24. Винецкий В.Л., Смирнов Л.С. // ФТП. 1971. Т. 5. № 1. С. 176;

Vinetskiy V.L., Smirnov L.S. // FTP. 1971. V. 5. N 1. P. 176 (in Russian).

- 25. Козлов В.А., Козловский В.В. // ФТП. 2001. Т. 35. № 7. С. 769-795;
  Коzlov V.А., Kozlovskiy V.V. // FTP. 2001. V. 35. N 7. Р. 769-795 (in Russian).
- 26. Khanal D.R., Joanne W.L., Walukiewicz W., Wu J. // Nano Letters. 2007. V. 7. N 5. P. 1186-1190.
- 27. Walukiewicz W. // Appl. Phys. Lett. 1989. V. 54. N 21. P. 2094-2096.
- Walukiewicz W. // Physica B: Condensed Matter. 2001. V. 302-303. P. 123-124.

УДК 538.911;538.913

# Т.А. Иванова\*,\*\*\*, Б.Н. Маврин\*

# МЕХАНИЧЕСКИЕ И КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ АЛМАЗА

(\*Институт спектроскопии РАН,

\*\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)

e-mail: mavrin@isan.troitsk.ru

Методом теории функционала плотности исследованы структурные, упругие и колебательные свойства легированного азотом алмаза и сравнены со свойствами чистого алмаза. Внедрение азота приводит к сильной деформации решетки вблизи примеси, уменьшает упругие модули и твердость, а также их анизотропию. Подтверждены данные эксперимента, что в алмазе грань (111) тверже, чем (100). Исследованы резонансные локализованные моды азота и вычислены интенсивности спектров комбинационного рассеяния и ИК поглощения.

Ключевые слова: алмаз, примесь, упругие модули, твердость, плотность фононных состояний, колебательные спектры

#### ВВЕДЕНИЕ

Квантово-механические методы обеспечивают высокую точность в вычислении физических свойств материалов, а также для исследования резонансных колебательных состояний в кристаллах с примесью. Атом азота является простейшей и доминирующей примесью в большинстве природных алмазов, причем, в основном, в позиции замещения атома углерода при концентрациях  $< 10^{21}$  атомов/см<sup>3</sup> (алмаз типа Ib). Азот в позиции замещения является донорной примесью в алмазе с энергией ионизации ~1.7 эВ. Экспериментально [1] и теоретически [2, 3] было установлено, что при замещении углерода азотом одна из четырех связей N-C удлиняется, обусловливая их локальную симметрию  $C_{3v}$ . В ИК спектрах алмаза было обнаружено появление полосы поглощения вблизи 1130 см<sup>-1</sup> с ростом степени легирования азотом [4]. Влияние легирования азотом алмаза на радиальное и угловое распределение связей, фононную структуру и механические свойства ранее не исследовалось.

В данной работе, используя методы в приближении теории функционала плотности, исследуются структурные параметры, упругие константы, модули упругости, анизотропия упругих свойств и твердости, а также плотность фононных состояний и локализация колебательных возбуждений азотсодержащего алмаза, которые сопоставляются с данными для алмаза без примеси.

#### МЕТОДИКА ВЫЧИСЛЕНИЙ

Вычисления были проведены в базисе плоских волн, используя пакет ABINIT [5]. В расчетах применялось градиентное приближение для электронной плотности с использованием Perdew-Burke-Ernzerhof GGA функционала [6] и ультрамягкие псевдопотенциалы взаимодействия ядер с валентными электронами. Были выбраны энергии обрезания 20 Хартри для волновых функций и 60 для плотности заряда. Мы использовали решетку волновых векторов 8×8×8, сходимость расчетов контролировалась параметром 10<sup>-10</sup> На для полной энергии электронов E<sup>tot</sup> и менее 0.01 эB/Å – для сил на атомах. В качестве исходной структуры азотсодержащего алмаза была выбрана 64атомная кубическая суперячейка, в которой один атом углерода замещался на азот (ячейка NC<sub>63</sub>).

Процесс релаксации производился в два этапа. Сначала релаксация структуры осуществлялась при фиксированном значении постоянной решетки. На втором этапе релаксации варьировалась как постоянная решетки, так и координаты атомов.

Для вычисления упругих констант  $c_{ij}$  применялся метод малых деформаций  $\varepsilon_{ij}$  к равновесной структуре с объемом примитивной ячейки  $V_0$ , которые приводили к изменению полной энергии электронов  $E^{tot}$  на величину упругой энергии  $\Delta E$ после релаксации атомов. Кубический кристалл имеет лишь три независимые упругие константы жесткости:  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  [7], которые могут быть найдены при использовании 3 типов деформаций с  $\delta = -0.02 \div 0.02$  (табл. 1).

#### Таблица 1

Деформации, применяемые для вычисления упругих констант в кубическом кристалле NC<sub>63</sub>. Деформации 2 и 3 с сохранением объема.  $B_2^V$  и  $B_2^\delta$  - квадратичные коэффициенты в разложении  $\Delta E(V)$  и  $\Delta E(\delta)$  соответственно

*Table 1.* Deformations used to calculate the elastic constants of cubic NC<sub>63</sub>. Deformations 2 and 3 are volumeconserving.  $B_2^V$  and  $B_2^\delta$  are quadratic coefficients in the polynomial decomposition of  $\Delta E(V)$  and  $\Delta E(\delta)$  re-

|   | spectively  |   |  |  |  |  |  |  |
|---|---|---|--|--|--|--|--|--|
|   | Деформации  | Упругие константы   |  |  |  |  |  |  |
| 1 | $\varepsilon_{xx} = \varepsilon_{yy} = \varepsilon_{zz} = \delta$   | $c_{11} + 2 c_{12} = 3 B_2^V \cdot V_0$                         |  |  |  |  |  |  |
| 2 | $\varepsilon_{xx} = \delta, \ \varepsilon_{yy} = -\delta, \\ \varepsilon_{zz} = \delta^2 (1 - \delta^2)^{-1}$ | $c_{11}$ - $c_{12}$ = $B_2^{\delta}$ /· $V_0$                   |  |  |  |  |  |  |
| 3 | $\varepsilon_{xy} = \varepsilon_{yx} = \delta/2, \\ \varepsilon_{zz} = \delta^2 (4 - \delta^2)^{-1}$          | $c_{44} = 2 \boldsymbol{B}_2^{\boldsymbol{\delta}} / \cdot V_0$ |  |  |  |  |  |  |

Константы упругой податливости  $s_{ij}$  связаны с упругими константами жесткости  $c_{ij}$  в кубическом кристалле соотношениями [7]:

$$s_{11} = (c_{11+} c_{12})/s_0, \ s_{12} = -c_{12}/s_0,$$
  

$$s_{44} = 1/c_{44},$$
  

$$s_0 = (c_{11-} c_{12})(c_{11+} 2c_{12}).$$
 (1)

В приближении изотропной среды объемный модуль B, модуль сдвига G, модуль Юнга E и коэффициент Пуассона  $\sigma$  также определяются константами  $c_{ii}$  [8]:

$$B = (c_{11+} 2c_{12})/3,$$
  

$$G = (G_V + G_R)/2,$$
  

$$G_V = (c_{11-} c_{12} + 3c_{44})/2,$$
  

$$G_R = 5(c_{11-} c_{12})c_{44}/(4c_{44} + 3(c_{11-} c_{12})),$$
  

$$E = 9BG/(3B+G).$$
(2)

При учете анизотропии кубической среды модули упругости зависят от направления [9].

Для вычисления плотности фононных состояний NC<sub>63</sub> был использован прямой метод вычисления силовых констант межатомных взаимодействий. В этом методе сначала вычислялись силы, возникающие между атомами при смещении поочередно каждого из атомов ячейки в направлении осей x, y и z на  $\pm 0.02$  Å. Для уменьшения числа вычислений мы использовали симметрийные свойства кристалла NC<sub>63</sub>.

Матрица силовых констант размерностью 192×192 была построена путем деления полученных сил на величину смещения атомов, после чего была применена стандартная теория динамики кристаллической решетки для вычисления плотности фононных состояний (PDOS). Были вычислены полная и парциальные PDOS, отражающие вклады отдельно атомов углерода и азота.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как и в предыдущих расчетах [2,3], после релаксации атом азота оказался смещенным по направлению [111], занимая локальную позицию  $C_{3\nu}$  и сохраняя координационное число 4. В ячейке NC<sub>63</sub> углеродные тетраэдры, примыкающие к азоту, деформировались. Для исследования локальной структуры NC<sub>63</sub> были найдены радиальное распределение длин связей и угловое распределение связей в кристалле.

Из распределения длин межатомных связей в ячейке кристалла NC<sub>63</sub> (рис. 1) видно, что одна связь N-C<sub>3</sub> имеет длину около 2 Å, в то время как три других – менее 1.5 Å. Большинство остальных длин связей C-C сгруппированы вблизи 1.54 Å, т.е. длины связи C-C в алмазе. Однако 3 связи C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>, примыкающие к длинной связи N-C<sub>3</sub>, становятся короче 1.5 Å. Из углового распределения связей найдено, что средний угол между связями близок к тетраэдрическому углу  $\theta = 109.47^{\circ}$ . Некоторые отклонения от  $\theta (\leq \pm 5^{\circ})$  наблюдаются лишь для связей, примыкающих непосредственно к атому азота и к соседним атомам углерода.



Рис. 1. Распределение длин связей в кристалле NC<sub>63</sub>: вставка – ближайшее окружение атома азота, длины связей N-C<sub>1</sub> (1), N-C<sub>3</sub> (2), N-C<sub>2</sub> (3), C-C (4)

Fig. 1. The distribution of bond lengths in  $NC_{63}$  crystal: insert – a schematic arrangement of the nearest carbon atoms near nitrogen, the bond lengths  $N-C_1$  (1),  $N-C_3$  (2),  $N-C_2$  (3), C-C (4)

Используя вычисленные зависимости  $\Delta E^{tot}(V)$ и  $\Delta E(\delta)$ ), были найдены объемный модуль *B* и упругие константы  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  и  $c_{44}$  для кристалла NC<sub>63</sub>. Для алмаза теоретические значения сравнивались с экспериментальными данными [10-12]. Упругие константы и модули кристалла в NC<sub>63</sub>, вычисленные по формуле (2), оказались меньшими, чем в алмазе, свидетельствуя о меньшей жесткости легированного азотом алмаза (табл. 2).

Таблица 2

Упругие константы и модули алмаза и NC<sub>63</sub> (в ГПа) в изотропном приближении

*Table 2.* Elastic constants and modules in the isotropic approximation (in GPa) for diamond and NC<sub>63</sub>

|                  | F F   |          | - (      | _        |     |     |      |       | 0.   | ,    |
|------------------|-------|----------|----------|----------|-----|-----|------|-------|------|------|
|                  |       | $c_{11}$ | $c_{12}$ | $c_{44}$ | В   | G   | Ε    | σ     | Α    | k    |
| Алмаз            | Выч.  | 1022     | 151      | 595      | 467 | 543 | 1174 | 0.081 | 1.37 | 1.16 |
|                  | Эксп. | 1078     | 126      | 577      | 444 | 535 | -    | -     | -    | -    |
| NC <sub>63</sub> | Выч.  | 1026     | 134      | 532      | 432 | 496 | 1076 | 0.084 | 1.19 | 1.15 |

Упругая анизотропия изотропной среды обычно оценивается фактором Зенера [13]:

 $A = 2 c_{44} / (c_{11} - c_{12})^{-1}.$ 

Из табл. 2 видно, что фактор A уменьшается в кристалле NC<sub>63</sub> по сравнению с алмазом, т.е. алмаз при легировании азотом становится более изотропным.

Более детальный анализ анизотропии упругих свойств может быть проведен при учете анизотропии модулей [9], использующем вычисленные константы упругой податливости  $s_{ij}$  (табл. 3) по формулам (1).

Анизотропные модули сдвига, как  $G_{100}$ , так и  $G_{111}$  (табл. 3), превышают изотропные значения G (табл. 2), что может указывать на недостаточность приближения изотропной среды для алмаза и кристалла NC<sub>63</sub>. Анизотропия упругих свойств в NC<sub>63</sub>, т.е. отношения  $G_{111}/G_{100}$  и  $E_{111}/E_{100}$ , меньше в кристалле NC<sub>63</sub>, чем в алмазе.

Таблица 3 Упругие константы податливости ( $10^{-4}\Gamma\Pi a^{-1}$ ) и анизотропные упругие модули ( $\Gamma\Pi a$ ) для алмаза и NC<sub>63</sub> *Table 3.* Elastic constants of compliance  $s_{ij}$  ( $10^{-4}$  GPa<sup>-1</sup>) and anisotropic elastic moduluses (GPa) for diamond

| and NC <sub>63</sub> |                        |                        |                        |           |           |           |           |                |                |
|----------------------|------------------------|------------------------|------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------------|----------------|
|                      | <i>s</i> <sub>11</sub> | <i>s</i> <sub>11</sub> | <i>s</i> <sub>11</sub> | $G_{100}$ | $G_{111}$ | $E_{100}$ | $E_{111}$ | $\sigma_{100}$ | $\sigma_{111}$ |
| Алмаз                | 10.172                 | -1.309                 | 16.806                 | 595       | 787       | 1017      | 1231      | 0.128          | 0.035          |
| NC <sub>63</sub>     | 10.054                 | -1.161                 | 18.801                 | 532       | 610       | 1005      | 1131      | 0.115          | 0.063          |

Для вычисления твердости мы воспользовались моделью, устанавливающей корреляцию между твердостью Н и упругими модулями [14,15]. Эта модель удовлетворительно описала твердость различных материалов [131]. Если использовать значения G в приближении изотропной среды (табл. 1), твердость алмаза составляет 92 ГПа и 86 ГПа кристалла NC<sub>63</sub>. Таким образом, твердость алмаза при легировании азотом уменьшается. Если воспользоваться анизотропными значениями модуля сдвига (табл. 3), мы получаем, что  $H_{100} = 108$  ГПа и  $H_{111} = 152$  ГПа для алмаза и 98 и 132 ГПа для кристалла NC<sub>63</sub>. Вычисленная анизотропия твердости алмаза коррелирует с экспериментальными данными [16], подтверждая, что твердость грани (111) заметно больше, чем грани (100). Отношение  $H_{111}$ : $H_{100}$  в алмазе выше, чем в кристалле NC<sub>63</sub>, т.е. твердость алмаза при легировании азотом не только уменьшается, но и имеет тенденцию уменьшения анизотропии.



Рис. 2. Частотная зависимость колебательных состояний в алмазе (1) и NC<sub>63</sub> (2)

Fig. 2. The frequency dependence of vibration states in diamond (1) and NC<sub>63</sub> (2)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2013 том 56 вып. 7

Полная плотность фононных состояний (PDOS) кристалла NC<sub>63</sub>, как и алмаза, содержит наиболее интенсивной полосу вблизи 1220 см<sup>-1</sup>, но ее максимум смещен почти на 40 см<sup>-1</sup> в область низких частот и, кроме того, все полосы значительно шире (рис. 2). Поскольку максимум в области 1220 см<sup>-1</sup> обусловлен вкладом оптических мод с участием атомов углерода в алмазе, его низкочастотное смещение в NC<sub>63</sub> свидетельствует об уменьшении константы взаимодействия между атомами углерода в алмазе при легировании азотом.

Для исследования вклада атома азота в PDOS были вычислены парциальные вклады атомов ячейки NC<sub>63</sub>, из которых было найдено, что атом азота участвует в колебаниях на частотах внутри PDOS алмаза, т.е. при замещении атома углерода азотом образуются только резонансные моды примеси в фононной структуре алмаза.



Рис. 3. Вычисленный спектр комбинационного рассеяния света NC<sub>63</sub> для тензорных компонент  $\alpha_{zz}$  (1) и  $\alpha_{xz}$  (2) Fig. 3. The calculated Raman spectrum of NC<sub>63</sub> for the tensor components  $\alpha_{zz}$  (1) and  $\alpha_{xz}$  (2)





Мы вычислили спектры комбинационного рассеяния света (КР) и ИК поглощения кристалла

 $NC_{63}$  в приближении локальной электронной плотности приближения [17, 18] (рис. 3, 4). В геометрии рассеяния, определяемой компонентой тензора КР  $\alpha_{zz}$ , более интенсивны полосы в области ниже 900 см<sup>-1</sup>, в то время как в геометрии  $\alpha_{xz}$  интенсивные полосы сосредоточены вблизи 1300 см<sup>-1</sup> (рис. 3). Атом азота вносит самый большой вклад в интенсивность ИК полос вблизи 500 и 1100 см<sup>-1</sup> (рис. 4). Полоса вблизи 1100 см<sup>-1</sup> наблюдалась ранее [4] в спектре ИК поглощения, и ее интенсивность зависела от концентрации азота.

#### выводы

Используя расчеты, исследованы структурные и упругие свойства азотсодержащего алмаза и сопоставлены со свойствами чистого алмаза. Вычисленные результаты для алмаза согласуются с экспериментальными данными и с другими расчетами. При легировании алмаза азотом в позиции замещения упругие константы жесткости, модули упругости, твердость и их анизотропия уменьшаются. Вычисленная анизотропия твердости алмаза подтвердила вывод экспериментальных исследований о том, что твердость грани (111) заметно выше, чем грани (100). Максимумы плотности колебательных состояний в легированном азотом алмазе смещены к низким частотам и уширены. Колебательные моды с участием азота находятся в пределах плотности колебательных состояний алмаза. В спектрах КР они ожидаются в области 400-800 см<sup>-1</sup>, а в ИК поглощении – вблизи 500 и 1100 см<sup>-1</sup>.

Расчеты проведены на суперкомпьютере Межведомственного вычислительного центра РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Smith W.V., Sorokin P.P., Gelles I.L., Lasher G.J. // Phys. Rev. 1959. V. 115. P. 1546-1553.
- Kajihara S.A., Antonelli A., Bernholc J., Car R. // Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. P. 2010-2013.
- 3. Lombardi E.B., Mainwood A., Osuch K., Reynhardt E.C. // J. Phys.: Condens. Matter 2003. V. 15. P. 3135-3149.
- 4. Zaitsev A.M. Optical properties of diamond. A Data Handbook. Springer. 2001. 450 p.
- 5. www.abinit.org
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3868.
- 7. Nye J.F. Physical Properties of Crystals: Their Representation by Tensors and Matrices. Oxford Univ. Press. 1985. 321 p.
- Wu Z.-j., Zhao E.-j., Xiang H.-p., Hao X.-f., Liu X.-j., Meng J. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. P. 054115-15.
- Date E. H.F., Andrews K.W. // Brit. J. Appl. Phys. (J. Phys. D) 1969. V. 2. Ser. 2. P. 1373-1381.
- McSkimin H.J., Andreath J.P. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2944-2951.

- Grimsditch M.H., Ramdas A.K. // Phys. Rev. B. 1975.
   V. 11. P. 3139-3148.
- 12. Zouboulis E.S., Grimsditch M., Ramdas A.K., Rodriguez S. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. P. 2889-2896.
- Zener C. Elasticity and anelasticity of metals. Chicago. University of Chicago Press. 1948. 52 p.
- 14. Chen X.-Q., Niu H., Li D., Li Y. // arXiv: 1102.4063v1 [cond-mat.mtrl-sci] 20 Feb 2011. 10 p.
- Niu H., Wei P., Sun Y., Chen X.-Q., Franchini C., Li D., Li Y. // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 031901-3.
- 16. Blank V., Popov M., Lvova N., Gogolinsky K., Reshetov V. // J. Mater. Res. 1997. V. 12. P. 3109-3114.
- 17. Sosso G.S., Caravati S., Gatti C., Assoni S., Bernasconi M. // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 245401-8.
- Giustino F., Pasquarello A. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. P. 075307-11.

УДК 539.2

## Ф.И. Высикайло

# ЗАХВАТ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛЫЕ ПОЛЯРИЗУЮЩИЕСЯ МОЛЕКУЛЫ УГЛЕРОДА В НАНОКОМПОЗИТАХ. АНАЛИТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СПЕКТРОВ ИЗЛУЧЕНИЯ СТОЯЧИХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ IV ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ, ЛЕГИРОВАННЫХ As, B, P

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов) e-mail: filvys@yandex.ru

Сформулированы основы кумулятивной квантовой механики (ККМ). ККМ описывает: 1) неограниченную кумуляцию симметричных  $\psi_{n-\frac{1}{2}}$ -функций волн де Бройля электронов (со спектром  $E_{n-\frac{1}{2}} \sim \pm (n-\frac{1}{2})^{\pm 2}$ ), захваченных потенциалами в сферические или цилиндрические полые резонаторы; 2) поляризационные квантово-размерные эффекты; 3) расщепление уровня с главным квантовым числом п на два (с  $\psi_n$  и с  $\psi_{n-\frac{1}{2}}$ ) с энергией между уровнями  $\Delta E_{n-\frac{4}{2},n} \sim n^{-\frac{1}{4}}$  в случае барьера и с  $\Delta E_{n-\frac{4}{2},n} = 13,56 \cdot (n-\frac{1}{4})/\varepsilon^2 (n-\frac{1}{2})^2 n^2$  [эВ] для ямы с U(r) ~ 1/єг) и 4) спектры переходов между состояниями с различной симметрией  $\psi$ -функций ( $\psi_n \rightarrow \psi_{n-\frac{1}{2}}$ ) в сверхрешетках из стоячих экситонов в кристаллах IV группы, легированных As, B и P.

Ключевые слова: кумулятивная квантовая механика, квантовый резонатор, полая молекула фуллерена, поляризационные квантово-размерные эффекты, симметричные и асимметричные ψфункции, расщепление уровня на два

#### ВВЕДЕНИЕ

В лабораториях ведутся работы по исследованию изделий на квантовых точках (КТ) или квантовых линиях (КЛ). КТ и КЛ – ловушки для электронов, т.е. квантовые резонаторы для захвата волн де Бройля электронов. В будущем КТ и КЛ – это огромное перспективное поле деятельности в квантовой электронике и практике. Ловушки для свободных электронов позволяют структурировать и управлять объемными зарядами и электрическими полями в наномире, тем обусловливая физическое легирование нанокристаллитов [1], что приводит к изменению диэлектрической проницаемости, электропроводимости, теполопроводности и других физических свойств нанокомпозитов при таком электрокатализе. Уже можно выделить несколько направлений, где КТ или КЛ имеют большие перспективы применения. Это биотехнологии и медицина. В этой области применение квантовых ловушек для электронов из молекул углерода может оказаться наиболее предпочтительным. Следующее направление – это оптоэлектроника и светодиоды нового типа – экономичные, миниатюрные, яркие. В перспективе на основе светодиодов можно делать дисплеи для мониторов – очень тонкие, гибкие, с высокой контрастностью изображения. Возможно применение КТ (при создании из них мерцающих кристаллов, сверхрешеток или подрешеток) в ювелирной промышленности и для мощных СВЧ транзисторов с частотами до 1011 Гц. Четвертое направление – использование отрицательно заряженных ловушек – КТ или КЛ для кулоновского упрочнения (обжатия) и улучшения характеристик солнечных батарей и термоэлектриков [1, 2].

Сферически симметричные молекулы фуллерена и замкнутые цилиндрически симметричные нанотрубки могут, из-за поляризационных сил, захватывать в свой объем ранее свободные электроны с резонансной кинетической энергией (до 6 шт. на молекулу фуллерена) и образовывать метастабильные сферически симметричные КТ или цилиндрически симметричные КЛ с полной энергией электронов больше нуля [1–3]. Это явление – квантово-размерный поляризационный эффект Высикайло первого типа описан в [1–3] с помощью модели, восходящей к модели Гамова – Гельмгольца, примененной Г.А. Гамовым для описания  $\alpha$ -распада атомных ядер, т. е. прохождения  $\alpha$ -частицы через потенциальный барьер (U(r)), окружающий атомное ядро.

Волновые свойства частиц давно открыты, обобщены де Бройлем в его гипотезе, и их  $\psi$ функция волны де Бройля в полом квантовом резонаторе с внешним потенциальным барьером описывается стационарным уравнением Шредингера или уравнением Гельмгольца в случае первой краевой задачи [4], если потенциальный барьер заменяется бесконечной потенциальной стенкой (U(r) = 0 при  $r \le R + r_{ind}$  и  $U(r) = \infty$  при  $r > R + r_{ind}$ ):  $\Delta_3 \psi_n + k_n^2 \psi_n = 0.$  (1)

В теории сферически (КТ) и цилиндрически (КЛ) симметричных резонаторов имеется ряд вопросов, на которые необходимо ответить для: развития математического описания кумулятивных явлений в квантовой механике, которые, в частности, явно происходят при фокусировке электрона с резонансной энергией в объем С<sub>60</sub> [1–3], и дальнейшего эффективного применения ККМ для правильного описания наблюдаемых в экспериментах, но относимых к «загадочным» спектральным линиям или «загадочным» резонансным сечениям захвата электронов (рис. 1, 2).



Рис. 1. Экспериментально измеренные сечения захвата электрона фуллереном С<sub>60</sub> в зависимости от его энергии [9]. Прямыми жирными пунктирными вертикальными линиями отмечены собственные энергии E<sub>n-1/2</sub> (с главными числами n=1, 2, 3, 4), рассчитанные по (1) с учетом действия сил поляризации С<sub>60</sub> на стабилизацию эндоиона фуллерена

Fig. 1. Experimentally measured cross sections for electron capture by  $C_{60}$ , depending on its energy [9]. Straight bold dotted vertical lines is marked the eigenenergy  $-E_{n-1/2}$  (with the main numbers -n=1, 2, 3, 4) calculated from (1) taking into account the

polarization forces for stabilization of fullerene endoione



Рис. 2. Относительная вероятность  $W=4\pi r^{2}|\psi(r)|^{2}dr$  найти электрон в области полой сферически симметричной молекулы [6–8] от расстояния до её центра для косинус-резонанса (с  $E_{1-1/2}$ ) обозначается сплошной линией и для синус-резонанса (с  $E_{1}$ ) – пунктирная линия. Прямой вертикальной линией разделены внутренние и внешние области полой поляризующейся сферически симметричной молекулы. Затемнена относительная вероятность нахождения электрона при косинусрезонансе вне оболочки полой молекулы (расчеты выполнены для  $C_{60}$ )

Fig. 2. Relative probability  $W=4\pi r^2 |\Psi(r)|^2 dr$  finding an electron in a hollow spherically symmetric molecule [6–8] on the distance from its center to the cos-resonance (with  $E_{1-1/2}$ ) is denoted by the solid line and the sine-resonance (with  $E_1$ ) – dotted line. The interior and exterior areas of a hollow spherically symmetric polarizable molecule are separated with the straight vertical line. The relative probability of finding the electron at cos-resonance outside a shell of hollow molecule is shaded (the calculations were made for the C<sub>60</sub>)

Основным парадоксом, по мнению автора, является следующий факт. При плоскостной симметрии в квантовых резонаторах классической квантовой механикой разрешается полный спектр собственных резонансных энергий и у-функций, как для асимметричных относительно центра резонатора sin-волн ( $\psi_n(0) = 0$  в центре резонатора), так и для симметричных относительно центра резонатора соя-волн (основного тона), у которых  $\psi_{n-1/2}$ -функции, в случае плоскостной симметрии резонаторов, ограниченно кумулируют к центру квантового резонатора ( $\psi_{n-1/2}(0) \sim \cos(0) \sim 1$  в центре). Для случаев сферической и цилиндрической симметрии квантовых резонаторов весь энергетический спектр симметричных соѕ-волн (с полной энергией уровней  $E_{n-1/2} \sim \pm (n-1/2)^{\pm 2}$ ) выбрасывается из-за требования ограниченности у-функций [5]. По нашему мнению, можно утверждать, что во многих экспериментах наблюдаются состояния с, ошибочно запрещенными Дираком резонансными симметричными ( $\psi_{n-1/2}$ ) соз-волнами и соответствующие им, запрещенные Дираком, энергетические переходы и соответствующие таким переходам спектры электромагнитного излучения (с  $\Delta E_{n, n-1/2}$ ). Эти наблюдения связать со структурами резонаторов с плоскостной симметрией невозможно, так как в этих экспериментах явно участ-

вуют структуры со сферической симметрией. Решение таких парадоксов, обусловленных неограниченной кумуляцией  $\psi_{n-1/2}$  в центре полого сферически или цилиндрически симметричного квантового резонатора, проведено автором в [1-3, 6-8], поэтому будем эти парадоксы в квантовой механике называть парадоксами Высикайло (ПВ). Именно идеальная сферическая форма С<sub>60</sub> позволила решения ПВ обосновать не только аналитически, но и впервые провести сравнения аналитических расчетов [1-3, 6-8] с имеющимися экспериментальными исследованиями формирования отрицательно заряженных метастабильных сферически симметричных КТ на базе молекул фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> [9]. Согласно [1–3, 6–9] в случае сферически симметричных полых резонаторов можно подойти к проблеме формально – учесть все процессы и спектры, в которых участвуют состояния с симметричными ( $\psi_{n-1/2}$ ) соѕ-волнами и разрешить переходы между состояниями с  $\psi_n$  (sin-) и  $\psi_{n-1/2}$  (cos-) состояниями, которые запретил Дирак, тем более что решения с cos-волнами в случае сферической и цилиндрической симметрий для первой краевой задачи Гельмгольца приведены в справочниках линейных уравнений математической физики [4].



Рис. 3. Модификация свойств композитных материалов слоями объемного заряда, формируемого ловушками для электронов. Схема физического принципа легирования материалов. Структуризация заряда в объеме нанокомпозита, обусловленная захватом свободных электронов ловушками – квантовыми резонаторами для волн де Бройля электронов в нанокомпозите [6–8]: D-размер зерна нанокомпозита; h-характерный размер квантового резонатора-ловушки Fig. 3. Modification of properties of composite by layers of space charge formed traps for electrons. The scheme of the physical principle of materials doping. Structuring a charge in a nanocomposite bulk caused by capture of free electrons with trapes – quan-

tum resonators for de Broglie waves of electrons in the nanocomposite [6–8]: D–grain size of nanocomposite,

h-characteristic size of the quantum cavity - trap



Рис. 4. Характерная зависимость параметров нанокомпозита, например, концентрации ионов или электронов n от объемного содержания квантовых резонаторов – С<sub>60</sub> в композите

Fig. 4. Characteristic dependence of nanocomposite parameters, for example, a concentration of ions or electrons n on a concentra-

tion of quantum resonators  $-C_{60}$  in a composite

Применим ККМ для систематизации аналитических расчетов и их сравнения с экспериментальными наблюдениями за резонансным захватом электронов в полые поляризующиеся молекулы фуллеренов (рис. 1-4) и для описания спектров комбинационного рассеивания стоячих экситонов по модели Высикайло в опорных кристаллах алмаза, кремния и германия, допированных (химически легированных) бором, мышьяком, фосфором, внедряющимися в кристаллическую решетку опорного кристалла (табл. 1, 2). Внедренный в решетку трехвалентный атом бора или пятивалентный атом фосфора, или мышьяка смещается относительно узла решетки опорного кристалла из четырехвалентных атомов и тем появляется возможность формирования состояний с  $\psi_{n-1/2}(r)$ -функциями стоячих экситонов Высикайло с соответствующим спектром  $E_{n-1/2} = -13,56 \times$  $\times Z^{2}((n-\frac{1}{2})\varepsilon)^{-2}$  эВ, где Z – заряд КТ. Наличием этих состояний и соответствующих им переходов отличается модель автора от модели Ванье - Мотта - Френкеля - Бора, в которой разрешены только состояния с  $\psi_n(r)$  и, соответственно, с  $E_n = -13,56 \times$  $(n\epsilon)^{-2}$  эВ [10]. Здесь  $\epsilon$  – относительная диэлектрическая проницаемость кристалла.

#### ФУЛЛЕРЕНЫ

Фуллерены представляют ловушку для электронов, обладающих резонансной энергией  $E_n > 0$ . При резонансном захвате во внутреннюю полость формируется эндоэлектрон в фуллеренах и иных полых молекулах. Отрицательный ион фуллерена  $C_N^{-m}$  с эндоэлектроном или их системой в полости можно назвать эндоионом и ввести обозначение для него  $e_m@C_N$  [6–8]. Здесь е – электрон, m – число эндоэлектронов в эндоионе, N – число атомов углерода в молекуле фуллерена.

В случае полой молекулы С<sub>60</sub> наблюдается следующая картина для резонансного сечения захвата электрона (рис. 1) с полной энергией E > 0[9]. Продуктов распада С<sub>60</sub> или С<sub>70</sub> после захвата резонансного электрона обнаружено не было. Согласно [9] (рис. 1), эффективный радиус поляризационного взаимодействия R<sub>Σ</sub> превышает характерный радиус молекулы  $C_{60}$  ( $R_{C60} \approx 0.36$  нм) и для электронов с энергией порядка 2 эВ достигает  $R_{\Sigma} \approx 0,62$  нм, что на  $r_{\text{ind}} \approx 0,26$  нм превышает радиус молекулы – *R*. Это явление связано с поляризационными силами, достигающими своего максимального значения на расстоянии rind, между уже внешним (экзо) электроном и поляризованной этим экзоэлектроном молекулой С<sub>60</sub> (рис. 2). В поляризационного взаимодействия результате происходит формирование в полости молекулы стоячей сферической волны – эндоэлектрона (рис. 2) с симметричной  $\psi_{n-1/2}(r)$  или с асимметричной  $\psi_n(r)$ . Аналитическое исследование поляризационных явлений проводилось в [1-3, 6-8] в рамках модели с резким поляризационным барьером, отражающим электрон в полость молекулы. Барьер расположен за оболочкой С<sub>60</sub> на расстоянии 0,26 нм, т.е.  $\psi(r \ge R + r_{ind} = 0,62 \text{ нм}) \equiv 0$ . Вычислены собственные (резонансные) энергии для волн де Бройля эндоэлектрона в фуллерене с  $\psi_{n-1/2}(r)$ :

$$E_{n-1/2} = \pi^2 (n - 1/2)^2 \hbar^2 / 2m(R + r_{ind})^2 =$$

$$= 0.37 \cdot (n - 1/2)^2 / (R + r_{ind})^2 [\Im B]$$
(2)

и с асимметричной  $\psi_n(r)$ :

$$E_{n} = \pi^{2} n^{2} \hbar^{2} / 2m(R + r_{ind})^{2} =$$
  
= 0,37 \cdot n^{2} / (R + r\_{ind})^{2} [\cdot B] (3)

Согласно (2, 3), учитывая разницу в характерных размерах С<sub>60</sub> и иных фуллеренов, можно рассчитать резонансные энергии электронов для любых фуллеренов. Так для  $C_{60} - E_{n-1/2} = 0,23; 2,1;$ 6,0; 11,8 эВ; для C<sub>70</sub> – *E*<sub>n-1/2</sub> = 0,21; 1,9; 5,6; 11,1; 17,8 эВ и т.д. Определены  $\psi_{n-1/2}(r) = A_{n-1/2}\cos(k_{n-1/2}r)/r$ . Построены соответствующие им профили собственных у-функций, определяющих вероятность  $(W_n)$  нахождения электрона в области молекулы и действия сил поляризации (рис. 2). В результате аналитически описана неограниченная кумуляция волн де Бройля ( $\psi_{n-1/2}$ -функций, рис. 2) электронов в поляризующихся, сферически симметричных, квантовых резонаторах для волн де Бройля электронов – полых молекулах (на примере С<sub>60</sub>, 70 и др.). Эндоэлектрон имеет положительную полную энергию, но из-за поляризационных сил, действующих на него, постоянно отражается от поляризационного барьера и кумулирует к центру полой сферически симметричной молекулы (С<sub>60</sub>), в результате формируется отрицательный эндоион (атом наоборот) с электроном, запертым внутри полой молекулы (вероятность нахождения электрона с  $\psi_{n-1/2}$ -функцией внутри полой молекулы  $\approx 90$  %). Эндоэлектрон, с резонансной энергией активации  $E \ge 0,23$  эВ, локализуется (в виде локализованного солитона), не образует с атомами углерода химических связей, при  $r \ge R + r_{ind}$  вероятность его нахождения равна нулю (т.е.  $\psi_n(r \ge R + r_{ind}) \equiv 0)$ . По мнению автора, механизмом «стабилизации» электронов, с энергиями менее 12 эВ, сталкивающихся с молекулой фуллерена, является их отщепление во внутреннюю полость молекулы С<sub>60</sub> и последующая локализация электронов к центру поляризующейся молекулы. Совпадение экспериментальных наблюдений с аналитическими расчетами дает основание автору считать полученные аналитически решения правильными. Функция –  $\psi_{n-1/2} \sim \cos(k_n r)/r$  кумулирующего к центру электрона растет неограниченно к центру поляризующейся молекулы, однако вероятность нахождения электрона в центре ограничена из-за геометрического мультипликатора  $4\pi r^2$ . Учет геометрического мультипликатора, строгое выполнение гипотезы де Бройля, т.е. сохранение собственного резонансного энергетического спектра с  $\psi_{n-1/2}$  и является основой кумулятивной квантовой механики, предложенной автором в [1-3, 6-8]. Учетом энергетического спектра  $E_{n-1/2}$  с  $\psi_{n-1/2}$  отличается ККМ от квазиклассической модели атома водорода Бора, учитывающей и в полых резонаторах только спектр с E<sub>n</sub> и  $\psi_n$ . Захват электронов обеспечивает изменение проводимости и иных параметров нанокомпозитных материалов с квантовыми резонаторами. Существенно модифицируются свойства полупроводников n- и p-типа (рис. 4), когда концентрации ловушек по порядку величины совпадают с концентрацией носителей заряда, осуществляющих перенос тока.

#### КУМУЛЯТИВНО-ДИССИПАТИВНЫЕ ВОДОРОДО-ПОДОБНЫЕ КВАНТОВЫЕ ТОЧКИ

В кристаллах, в области захваченных в кристаллическую решетку атомов примеси, открыты кумулятивно-диссипативные структуры с профилированной относительной диэлектрической проницаемостью – є, кумулирующей экситоны к атомам примеси.

В табл. 1 приведены уровни водородоподобной полой квантовой точки в алмазе, допированном бором, с  $E_{n-1/2} = -13,56 \cdot ((n-\frac{1}{2})\epsilon)^{-2}$  эВ и  $E_n = -13,56 \cdot (n\epsilon)^{-2}$  эВ. В табл. 2 приведены энергетические уровни водородоподобной полой квантовой точки в кремнии, допированном бором, фосфором и мышьяком, с  $E_{n-1/2} = -13,56 \cdot ((n-\frac{1}{2})\epsilon)^{-2}$  эВ и  $E_n = -13,56 \cdot (n\epsilon)^{-2}$  эВ.
#### Таблица 1

Уровни водородоподобной полой квантовой точки в алмазе, допированном бором, с

 $E_{n-1/2}$ =-13,56·( $(n-1/2)\varepsilon$ )<sup>-2</sup> эВ и  $E_n$  = -13,56·( $n\varepsilon$ )<sup>-2</sup> эВ

 Table 1. The energy levels of the hydrogen-like hollow

 quantum dot in diamond doped with boron –

| $E_{n-1/2}$ | $E_{n-1/2} = -13,56 \cdot ((n-1/2)\epsilon)^{-2} \text{ eV and } E_n = -13,56 \cdot (n\epsilon)^{-2} \text{ eV}$ |                             |                  |   |  |  |
|-------------|--|-----------------------------|------------------|---|--|--|
| 12          | <i>E</i> <sub>n</sub> , мэВ  | <i>E</i> <sub>n</sub> , мэВ | c(n)             | $\Delta E = E_{\rm n} - E_{\rm n-1/2},$ |  |  |
| п           | (Теория)   | (Эксп. [лит.])              | $\mathcal{E}(n)$ | мэВ                                     |  |  |
| 1 - 1/2     | Нет  | -                           | 6,06             |   |  |  |
| 1           | -369   | -369 [11; 12]               | 6,06             | —                                       |  |  |
| 2 - 1/2     | -164   | -161÷165 [11]               | 6,06             | 72                                      |  |  |
| 3 - 1/2     | -60,27   | —                           | 6,0              | 17,37                                   |  |  |
| 3           | -42,9  | -42,9 [13]                  | 5,925            | 17,36 [13]                              |  |  |
| 4 - 1/2     | -30,74   | -30,99 [13]                 | 6,0              | 7,96                                    |  |  |
| 4           | -22,78   | -22,56 [13]                 | 6,1              | 7,9 [13]                                |  |  |
| 5 - 1/2     | -19,10   | —                           | 5,92             | 3,97                                    |  |  |
| 5           | -15,13   | -15,13 [13]                 | 5,987            | 3,97 [13]                               |  |  |
| 6 - 1/2     | -13,51   | -13,51 [13]                 | 5,76             | 2,1                                     |  |  |
| 6           | -11,41   | -11,41 [13]                 | 5,745            | 1,98 [13]                               |  |  |
| 7 - 1/2     | -9,31  | -9,3 [13]                   | 5,87             | 1,38                                    |  |  |
| 7           | -7,93  | -7,93 [13]                  | 5,906            | _                                       |  |  |

Таблица 2

Энергетические уровни водородоподобной полой квантовой точки в кремнии, допированном бором, фосфором и мышьяком, с  $E_{n-1/2} = -13,56 \cdot ((n-\frac{1}{2})\epsilon)^{-2}$  эВ и  $E_n = -13,56 \cdot (n\epsilon)^{-2}$  зВ

Table 2. The energy levels of the hydrogen-like hollow quantum dot in silicon doped with B, P and As  $-E_{n-1/2} = = -13.56 \cdot ((n-\frac{1}{2})\epsilon)^{-2}$  eV and  $E_n = -13.56 \cdot (n\epsilon)^{-2}$  eV

| - 15,5  | U((n / 2)c) U(n / 2)c)                  | $L_n = 15,50 (nc)$                            | C V           |
|---------|---|---|---------------|
| n       | <i>E</i> <sub>n</sub> , мэВ<br>(Теория) | <i>Е</i> <sub>n</sub> , мэВ<br>(Эксп. [лит.]) | ε( <i>n</i> ) |
| 1-1/2   | -259,2                                  | -   | 14,5          |
| 1       | -64,8                                   | -64,8 [14]                                    | 14,5          |
| 2-1/2   | -28,8                                   |   | 14,5          |
| Si:B, P | -38,6                                   | -37,9[14]                                     | 12,5          |
| 3-1/2   | -10,3                                   |   | 14,5          |
| Si:P    | -13,8                                   | -13 [14]                                      | 12,5          |
| 2-1/2   | -22,3                                   | 22,3 [15]                                     | 16,5          |
| Si:As   |   |   |               |
| 2       | -16,2                                   | -16,12 [15]                                   | 14,5          |
| Si:As   |   |   |               |
| 3-1/2   | -10,4                                   | _   | 14,5          |
| Si:As   |   |   |               |

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обоснованы и применены методы кумулятивной квантовой механики для описания поляризационного захвата электронов полыми молекулами (рис. 1–4) и расщепления Высикайло спектральных линий мерцающих кристаллов (сверхрешеток) в кристаллах IV группы, допированных Аs, В и Р (табл. 1, 2). Выявлена причина расщепления уровней с главным квантовым числом *n*. Установлена зависимость относительной диэлектрической проницаемости –  $\varepsilon$  наноразмерных кристаллов от радиуса –  $r_{n-1/2} = a_0 \cdot \varepsilon \cdot (n-1/2)^2$  водородоподобной КТ ( $a_0 = 0,529$  Å – радиус боровской орбиты (табл. 1, 2).

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014 и ГК № 16.523.11.3002 (работы по термоэлектрическим материалам).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Vysikaylo Ph.I. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. V. 46. N 4. P. 291-298.
- Popov M., Buga S., Vysikaylo Ph., Stepanov P., Skok V., Medvedev V., Tatyanin E., Denisov V., Kirichenko A., Aksenenkov V., Blank V. // Phys. Status Solidi A. 2011. V. 208. N 12. P. 2783-2789 (DOI 10.1002/pssa.201127075).
- 3. Vysikaylo Ph.I. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. V. 46. N 6. P. 547-557.
- Полянин А.Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2001. 511 с.; Polyanin A.D. Handbook of Linear Equations of Mathematical Physics. M.: FIZMATLIT. 2001. 511 p. (in Russian).
- Дирак П.А.М. Принципы квантовой механики. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. 1979. 480 с.; Dirac P.A.M. The Principles of Quantum Mechanics. Oxford. 1958. 324 p.
- Vysikaylo Ph.I. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. V. 48. N 4. P. 293-305.
- 7. Vysikaylo Ph.I. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2012. V. 48. N 5. P. 395-411.
- Высикайло Ф.И. // Нанотехника. 2011. № 1(25). С. 19-36; Vysikaylo Ph.I. // Nanotekhnica. 2011. N 1(25). P.19-36 (in Russian).
- 9. Jaffke T., Illenbergen E., Lezius M., Matejcik S., Smith D., Mark T.D. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 226. P. 213.
- Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Ч. 2. Теория конденсированного состояния. Т.9. М.: Физматлит. 2004. 496 с.; Lifshits E.M., Pitaevskiy L.P. Theoretical Physics. Part 2. Condensed matter theory V. 9. М.: Fizmatlit. 2004. 496 p. (in Russian).
- 11. Collins A.T., Lightowlers E.C., Dean P.J. // Phys. Rev. 1969. V. 183. N 3. P. 725-730.
- Collins A.T., Williams A.W.S. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1971. V. 4. P. 1789-1800.
- Denisov V.N., Mavrin B.N., Polyakov S.N., Kuznetsov M.S., Terentiev S.A., Blank V.D. // Physics Letters A. 2012. V. 376. P. 2812-2815.
- Wright G.B., Mooradian A. // Phys. Rev. Letter. 1967. V. 18. N 15. P. 608-610.
- Jain K., Lai S., Klein M.V. // Physical Review B. 1976.
   V. 13. N 12. P. 5448-5464.

### М.А. Хасков\*\*\*\*, А.Р. Караева\*,\*\*, В.Н. Денисов\*, Б.А. Кульницкий\*, В.З. Мордкович\*\*\*

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО ДЕПОЗИТА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\*ООО «ИНФРА-технологии»)

e-mail: khaskovma@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, denisovvn@ntcstm.troitsk.ru, boris@ntcstm.troitsk.ru, mordkovich@tisnum.ru

В работе изучена возможность получения волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок методом каталитического газофазного разложения этилового спирта. Показано, что при варьировании условий синтеза удается получить волокнистый депозит на основе углеродных нанотрубок, содержащий остаточное железо, а также многостенные и малостенные углеродные нанотрубки в количестве более 50 масс.%. Изменение исходного соотношения  $C_2H_5OH/H_2$  и частичная замена водорода инертным газом различной природы позволяют изменять долю углеродных нанотрубок, их структуру и физикохимические свойства получаемого волокнистого депозита.

Ключевые слова: каталитическое газофазное разложение, углеродные нанотрубки, волокна на основе углеродных нанотрубок, термический анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, электронная микроскопия, газовая хроматография

#### ВВЕДЕНИЕ

Возможность получения волокон на основе углеродных нанотрубок (УНТ) привлекает все большее внимание вследствие целого ряда уникальных свойств, которыми обладают индивидуальные УНТ. Высокие прочность на разрыв (до 63 ГПа для многостенных УНТ) [1] и электропроводность (~2.107 См/м) [2] УНТ позволяют сделать предположение о возможности создания на основе УНТ материалов нового поколения, например, сверхлегких проводников и сверхпрочных материалов. В литературе описано несколько подходов для получения волокон на основе УНТ [3-7]. Одним из интересных и, возможно, перспективных подходов получения волокнистых материалов из УНТ является метод их скручивания непосредственно в зоне синтеза из аэрогеля нанотрубок в реакционном газе [8]. Такой подход позволяет избежать некоторых промежуточных стадий, таких как растворение УНТ, формование, подготовка подложки и т.д. В этой работе и был выбран данный метод, несколько нами модифицированный.

Для создания волокон на основе УНТ, способных заменить существующие на данный момент электропроводящие материалы, возможно, необходимо уметь целенаправленно получать нанотрубки с преимущественно металлической проводимостью. Такие нанотрубки можно отделить после синтеза смеси УНТ перед получением волокон [9] или сразу получить в процессе синтеза, предварительно варьируя свойства катализатора [10,11]. Согласно [12], отжиг катализатора в атмосфере инертного газа различной природы позволяет получать, преимущественно, металлические или полупроводниковые нанотрубки. В данной работе была предпринята попытка варьировать электропроводящие свойства волокон на основе УНТ, добавляя в реакционную смесь заданное количество инертного газа различной природы (аргона или гелия). Также в работе были проведены эксперименты с различным соотношением  $C_2H_5OH/H_2$ , поскольку варьируя соотношение  $C/H_2$  можно изменить средний диаметр УНТ, их распределение по диаметру, структуру [13] и электронные свойства [14].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез проводили при температуре 1150 °С и постоянной скорости газового потока равной 400 мл/мин. Состав газового потока варьировали в зависимости от условий синтеза. В качестве углеродсодержащего прекурсора, катализатора и активатора роста использовались этиловый спирт, железо в виде ферроцена и сера в виде тиофена соответственно.

Термический анализ продуктов синтеза проводили на синхронном термическом анализаторе NETZSCH STA 449 F1 с хроматографическим анализом газовой смеси. Спектроскопию комбинационного рассеяния проводили на спектрометре TRIAX 552 (Jobin Yvon). Растровую (РЭМ) и просвечивающую (ПЭМ) электронную микроскопию проводили на приборах JEOL JSM-7600F и JEOL JEM 2010 соответственно.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе синтеза в реакторе образовывалось низкоплотное войлокообразное углеродное отложение, однако при этом непосредственно в процессе из зоны синтеза удавалось вытягивать низкоплотный волокнистый депозит непрерывной длиной до 500 мм и диаметром порядка 100-300 мкм.



Рис. 1. РЭМ-микрофотографии низкоплотного волокнистого депозита (а, в), войлокообразного углеродного отложения (б, г) Fig. 1. SEM-microphotos of low-density fibrous deposit (а, в) and felt-like carbon deposit (б, г)

На основании хроматографического анализа количественного и качественного состава газовой смеси, образуемой при синтезе, и данным по выходу продукта было предположено, что каталитическое разложение этилового спирта в данных условиях происходит согласно уравнению:

$$C_{2}H_{5}OH_{(\Gamma)} \rightarrow [C_{2}H_{4(\Gamma)} + H_{2}O_{(\Gamma)}] \rightarrow$$
  
$$\rightarrow C_{(TB)} + H_{2}O_{(\Gamma)} + CH_{4(\Gamma)}$$
(1)

При этом образуемый твердый углеродный осадок также подвергается реакциям гидрогенизации и газификации парами воды:

$$C_{(TB)} + H_2O_{(\Gamma)} + 2H_{2(\Gamma)} \rightarrow [CO_{(\Gamma)} + 3H_{2(\Gamma)}] \rightarrow \rightarrow CH_{4(\Gamma)} + H_2O_{(\Gamma)}$$
(2)

Согласно данным ПЭМ и РЭМ (рис. 1), в состав волокнистого углеродного депозита входят мало- и многостенные полые углеродные нанотрубки с внешним диаметром от 5 до 100 нм, тогда как в войлокообразном депозите, помимо полых нанотрубок, также встречаются углеродные наночастицы с высоким аспектным соотношением, напоминающими пластинчатые или бамбукообразные УНТ. Исходя из различного времени нахождения волокнистого и войлокообразного депозитов в зоне синтеза и различий в структуре получаемых продуктов, можно предположить, что длительное нахождение полых углеродных нанотрубок при условиях синтеза приводит к их частичному «раскрытию» с образованием структур типа «рыбья кость» или «колода карт». Просто нагрев УНТ при данной температуре в атмосфере инертного газа приводит лишь к незначительному гофрированию их поверхности [15].

Для определения содержания остаточного катализатора [16] и дифференциации различных форм углерода, присутствующих в образце [17], в работе использовали метод термического анализа в окислительной атмосфере. Типичные ДСК и ТГкривые, полученные при нагревании исследуемых образцов в динамической окислительной атмосфере, представлены на рис. 2.



Рис. 2. Данные термического анализа в окислительной атмосфере войлокообразного (а) и волокнистого отложений (б) Fig. 2. Data of the oxyreactive thermal analysis of felt-like (a) and fibrous carbon deposits (б)

Показано, что в войлокообразном отложении находится меньше железа (2,3 $\pm$ 1,0 масс.%), чем в низкоплотном волокнистом депозите (7,5 $\pm$ 0,5 масс.%). Также можно предположить, что в случае волокнистого депозита, избыточное количество железа катализирует более раннее окисление аморфного углерода, присутствующего в образце [18-20]. Из величин парциальных площадей, полученных при разложении суперпозиций пиков на ДТГ-кривых с помощью программы NETZSCH PEAK SEPARATION, предположено, что в войлокообразном отложении содержится ~10 $\pm$ 5 масс.% нанотрубок, тогда как в волокнистом депозите содержится свыше 50 % УНТ. Интересно отметить, что при анализе выделяемых газов при сжигании образцов было обнаружено только увеличение содержания углекислого газа в процессе реакции окисления войлокообразного депозита, тогда как в случае волокнистого депозита до начала реакции интенсивного окисления наблюдается выделение метана, этилена и других углеводородов.

Показано, что частичная замена водорода инертным газом различной природы приводит к увеличению суммарного выхода по углероду, однако доля УНТ в волокнистом депозите при этом понижается. В случае повышения соотношения  $C_2H_5OH/H_2$  доля углеродных нанотрубок также понижается без существенного изменения выхода по углероду.

Полученные образцы исследовались методом КР-спектроскопии. Согласно [21, 22], максимумы на спектрах были идентифицированы как дыхательная мода (RBM) внутренних слоев малослойных углеродных нанотрубок (110-130 см<sup>-1</sup>), D (1350±5 см<sup>-1</sup>), G (1577±5 см<sup>-1</sup>), D' (1616±10 см<sup>-1</sup>), G\* (2442±8 см<sup>-1</sup>) и G'-моды (2694±3 см<sup>-1</sup>).

В таблице 1 представлены результаты КРспектроскопии волокнистых депозитов, полученных при различных условиях синтеза.

#### Таблица 1 Результаты КР спектроскопии волокнистых депозитов

 Table 1. The results of Raman-spectroscopy of fibrous deposits

| <b>_</b>   |             |                    |
|--|-------------|--------------------|
| Условия синтеза <sup>1</sup>                           | $I_D/I_G^2$ | $I_{G'}/I_{G}^{3}$ |
| $H_2=1$  | 0.44        | 0.69               |
| $Ar/H_2=2$   | 0.58        | 0.70               |
| $He/H_2=2$   | 0.34        | 0.43               |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> =0,035 | 0.22        | 0.74               |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> =0,07  | 0.44        | 0.69               |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH/H <sub>2</sub> =0,14  | 0.63        | 0.83               |

Примечание: <sup>1</sup>Исходное мольное соотношение; <sup>2</sup>  $I_D/I_G$  - отношение интенсивностей D- и G-мод; <sup>3</sup>  $I_{G'}/I_G$  - отношение интенсивностей G'- и G-мод

Note: <sup>1</sup>Initial mole ratio; <sup>2</sup> $I_D/I_G$  – the intensity ratio of D- and G-modes; <sup>3</sup> $I_G/I_G$  – the intensity ratio of G'- and G-modes

Согласно [22, 23], отношение интенсивностей D- и G-мод, является хорошим индикатором плотности дефектов в углеродных наноматериалах. Предположено, что увеличение соотношения  $C_2H_5OH/H_2$  приводит к получению более дефектных образцов. В случае частичной замены водорода аргоном также получается более дефектный образец, однако в случае использования гелия дефектность образца понижается. Стоит также отметить, что в случае использования гелия, отношение интенсивностей G' и G-мод минимально из всех исследованных образцов, из чего можно предположить, что в данном случае образуются нанотрубки с большим количеством слоев [22].

В табл. 2 приведены некоторые свойства волокнистого депозита, полученного при стандартных условиях (без добавок инертного газа и без изменения соотношения C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>).

Таблица 2

Свойства волокнистого депозита, полученного при стандартных условиях синтеза

 Table 2. The properties of fibrous deposit obtained under standard synthesis conditions

| <sup>1</sup> d, мкм   | <sup>2</sup> р, г/см <sup>3</sup> | <sup>3</sup> <del>,</del> МПа | <sup>4</sup> R <sub>УД</sub> , Ом∙м |  |  |
|---|-----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------|--|--|
| 160±40  | 0,28±0,11                         | 11±5                          | (5±3)*10 <sup>-5</sup>              |  |  |
| Примечание: <sup>1</sup> d - диаметр волокна; <sup>2</sup> р - объёмная плот-                         |                                   |                               |                                     |  |  |
| ность волокна; <sup>3</sup> $\sigma$ - прочность на разрыв волокна; <sup>4</sup> $R_{y_{\text{Д}}}$ - |                                   |                               |                                     |  |  |
| удельное электросопротивление волокна   |                                   |                               |                                     |  |  |

Note:  $^1$  d – diameter of filament;  $^2\rho$  – volume density of filament;  $^3\sigma$  – tensile strength of filament;  $^4$   $R_{y \ensuremath{,}I}$  – specific electrical conductivity of filament

Следует отметить, что значения прочности на разрыв получены, в связи со спецификой измерения, для образцов длиною более 20 мм. При уменьшении длины исследуемого образца до 1 мм прочность на разрыв волокон на основе нанотрубок, полученных газофазным разложением этилового спирта, согласно [24], возрастает более чем на порядок. Таким образом, с учетом этого факта, при данной методике эксперимента удается получить волокна на основе нанотрубок с прочностью на разрыв, близкой к получаемым волокнам на основе УНТ другими методами [3, 4, 6, 8].

Полученные величины удельного сопротивления волокнистого депозита сравнимы со значениями, характерными для волокон на основе УНТ, приготовленными такими методами, как скручивание с подложки [6], мокрым формованием из суспензии нанотрубок в водном растворе полимера [4] или электрофорезом [5]. Следует отметить, что при увеличении объемной плотности волокнистого депозита с сохранением его линейной плотности, например, обработкой ацетоном непосредственно в процессе намотки волокна [25], или термомеханической обработкой [26], можно дополнительно уменьшить удельное электросопротивление. В этом случае, возможно, удастся получить углеродный материал с удельным сопротивлением, близким к таким материалам, как реакторный и электродный графиты [27].

Для сравнения влияния условий синтеза на электропроводность и прочность на разрыв волокнистых депозитов, все значения были приведены к их плотностям и нормированы к стандартным условиям синтеза, то есть без добавок инертного газа и без изменения соотношения  $C_2H_5OH/H_2$ . Полученные результаты представлены на рис. 3.



Рис. 5. зависимость прочности на разрыв, удельнои электропроводности и массовой доли нанотрубок для волокнистых депозитов, полученных при разных условиях синтеза:

(1) -  $H_2=1$ , (2) -  $He/H_2=2$ , (3) -  $Ar/H_2=2$ , (4) -  $C_2H_5OH/H_2=0,035$ , (5) -  $C_2H_5OH/H_2=0,07$ , (6) -  $C_2H_5OH/H_2=0,14$ 

Fig. 3. The dependence of tensile strength, specific conductivity and weight fraction of carbon nanotubes in fibrous deposits obtained under different synthesis conditions: (1)-  $H_2 = 1$ ,

(2)- He/H<sub>2</sub> = 2, (3)- Ar/H<sub>2</sub> = 2, (4)- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub> = 0.035, (5)- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub> = 0.07, (6)- C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub> = 0.14

Из полученных зависимостей можно проследить тенденцию того, что и прочность на разрыв и электропроводность увеличиваются пропорционально массовой доли УНТ в волокнистом депозите, а попытка повлиять на природу УНТ исследуемыми методами к заметному результату не приводят.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.552.11.7014).

Авторы выражают благодарность сотрудникам ТИСНУМа, проводившим измерения по тематике данной работы: Н.А. Львовой, А.Н. Кириченко, Б.А. Кульницкому и И.А. Пережогину.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Yu M.-F., Lourie O., Dyer M.J., Moloni K., Kelly T.F., Ruoff R.S. // Science. 2000. V. 287. N 5453. P. 637-640;
- 2. Ebbesen T.W., Lezec H.J., Hiura H., Bennett J.W., Ghaemi H.F., Thio T. // Nature. 1996. V. 382. P. 54-56
- Ericson L.M., Fan H., Peng H., Davis V.A., Sulpizio J., Wang Y., Booker R., Zhou W., Vavro J., Guthy C., Ramesh S., Kittrell C., Lavin G., Schmidt H., Adams W.W., Pasquali M., Hwang W.-F., Hauge R.H., Fischer J.E., Smalley R.S. // Science. 2004. V. 305. N 5689. P. 1447-1450.
- Vigolo B., Pénicaud A., Coulon C., Sauder C., Pailler R., Journet C., Bernier P., Poulin P. // Science. 2000. V. 290. N 5495. P. 1331-1334.

- Ma J., Tang J., Cheng Q., Zhang H., Shinya N., Qin L.-C. // Sci. Technol. Adv. Mater. 2010. V.11. N 6. 065005. P. 1-7.
- Zhang M., Atkinson K.R., Baughman R.H. // Science. 2004. V. 306. N 5700. P. 1358-1361.
- Ci L., Punbusayakul N., Wei J., Vajtai R., Talapatra S., Ajayan P.M. // Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 1719-1723.
- Li Y.-L., Kinloch I.A., Windle A.H. // Science. 2004. V. 304. N 5668. P. 276-278.
- 9. Komatsu N., Wang F. // Materials. 2010. V. 3. P. 3818-3844.
- Chiang W.-H., Sankaran R.M. // Nat. Mater. 2009. V.8. P.882-886.
- 11. Zhu H., Suenaga K., Wei J., Wang K., Wu D. // J. Cryst. Growth. 2008. V. 310. P. 5473-5476.
- Harutyunyan A.R., Chen G., Paronyan T.M., Pigose., Kuznetsov O.A., Hewaparakrama K., Kim S.M., Zakharov D., Stach E.A., Sumanasekera G.U. // Science. 2009. V. 36. P. 116-120.
- Behr M.J., Gaulding E.A., Mkhoyan K.A., Aydil E.S. // J. Appl. Phys. 2010. V. 108. P. 053303-1-053303-8.
- Reynolds C., Duong B., Seraphin S. // J. Undergrad. Res. Phys. August 27. 2010. P. 1-11.
- 15. Yudasaka M., Ichihashi T., Kasuya D., Kataura H., Iijima S. // Carbon, 2003. V. 41. P. 1273-1280.
- Behabtu N., Green M.J., Pasquali M. // Nanotoday. 2008.
   V. 3. N 5-6. P. 24-34.
- 17. Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S., Misz M., Morawski A. W. // J. Therm. Anal. Calorim. 2004. V. 77. P. 201-206.
- Wu C., Xu J., Li J., Dong G., Guan L. // Phys. E. 2009. V. 41. N 8. P. 1591-1595.
- Bom D., Andrews R., Jacques D., Anthony J., Chen B., Meier M.S., Selegue J.P. // Nano Lett. 2002. V. 2. N 6. P. 615-619.
- Scaccia S., Carewska M., Prosini P.P. // Thermochim. Acta. 2005. V. 435. P. 209-212.
- Costa S., Borowiak-Palen E., Kruszyńska M., Bachmatiuk A., Kalenczuk R J. // Mater. Sci.-Poland. 2008. V. 26. N 2. P. 433-441.
- 22. Saito R., Hofmann M., Dresselhaus G., Jorio A., Dresselhaus M.S. // Adv. Phys. 2011. V. 60. N 3. P. 413-550.
- Jorio A., Ferreira E.H.M., Cançado L.G., Achete C.A., Capaz R.B. // Physics and Applications of Graphene – Experiments. April 19. 2011. Dr. Sergey Mikhailov (Ed.). ISBN: 978-953-307-217-3. P. 439-455
- Koziol K., Vilatela J., Moisala A., Motta M., Cunniff P., Sennett M., Windle A. // Science. 2007. V. 318. P. 1892-1895.
- 25. Stano K.L., Koziol K., Pick M., Motta M.S., Moisala A., Vilatela J.J., Frasier S., Windle A.H. // Int. J. Mater. Form. 2008. V. 1. P. 59-62.
- Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. М.: Металлургия. 1972. 166 с.;
   Shulepov S.V. Physics of carbon materials. М.: Metallurgia. 1972. 166 p. (in Russian).
- 27. Мелешко А.И., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. М.: «Сайнс-Пресс». 2007. 192 с.;

Meleshko A.I., Polovnikov S.P. Carbon, carbon fibers, carbon composites. M.: "Science-Press". 2007. 192 p. (in Russian).

# Т.Ф. Юдина\*, Н.Н. Смирнов\*, И.В. Братков\*, Т.В. Ершова\*, Г.М. Строгая\*, Н.Ю. Бейлина\*\*, Е.П. Маянов\*\*, П.Г. Елизаров\*\*

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ ОКСИДА ГРАФЕНА

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*ОАО «НИИграфит») e-mail: yudina@isuct.ru

# Показана возможность получения коллоидов оксида графена путем механохимического диспергирования на ультразвуковой установке водных суспензий терморасширенного графита.

Ключевые слова: оксид графена, коллоиды, механохимическое диспергирование

### ВВЕДЕНИЕ

Для получения наноструктурированных изделий на основе углеродных материалов (катализаторов, сорбентов и композиционных материалов) 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 [1].

В 2010 г. Гейм и Новоселов стали лауреатами Нобелевской премии за получение и исследование свойств графена. Графен представляет собой 2-мерный слой графита и обладает уникальными механическими, электрическими и химическими свойствами [1]. Основными проблемами, тормозящими промышленное применение графена в качестве нанонаполнителя в новых конструкционных материалах, являются трудоемкий синтез и нестабильность графена в обычных условиях. На сегодняшний день существуют три основных метода получения графена. Первый, так называемый «скотч-метод», предложен Геймом и Новоселовым и заключается в многократном микромеханическом расщеплении графита с помощью липкой ленты [2]. Такой способ позволяет получать графен с довольно совершенной структурой, но промышленное применение такого способа невозможно ввиду его трудоемкости и низкого выхода графена. Второй способ заключается в эпитаксиальном росте графеновых частиц на подложке из SiC в сверхвысоком вакууме [3]. В этом случае также образуется графен с совершенной структурой, но такой метод слишком сложен в аппаратурном плане и не может быть использован в масштабном производстве. С точки зрения промышленного масштабного производства наиболее

интересен химический способ получения графена [4]. Данный метод основан на расслоении оксида графита в полярных растворителях и превращении его в коллоидный раствор оксида графена (ОГ). Оксид графена представляет собой один или несколько слоев графита, покрытых кислородсодержащими группами.



Рис. 1. Модель оксида графена Лерфа-Клиновского Fig. 1. Graphene oxide model of Lerf-Klinovsky

На рис. 1 представлена схематическая модель плоскости оксида графена, покрытого кислородсодержащими группами – карбоксильными, карбонильными и эфирными. Эти группы играют важную роль в стабильности коллоидного раствора. При наличии ковалентных связей типа углерод-кислород будет происходить смещение электронной плотности от углеродного атома к кислороду, благодаря чему графеновый слой будет заряжаться отрицательно, т.е. дзета-потенциал графеновой частицы в растворе будет увеличиваться. Следовательно, повышается и стабильность коллоида [5].

Целью данной работы является выбор условий получения стабильных коллоидов оксида графена с помощью механохимического диспергирования терморасширенного графита.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ТРГ получали по методике, описанной в работе [6]. С целью функционализации поверхности ТРГ проводили его повторное окисление по той же методике.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (СиК<sub>а</sub>-излучение). Профили дифракционных максимумов записывали при скорости вращения гониометра 2 градуса в минуту.

Обработку ТРГ проводили с использованием ультразвукового дезинтегратора UD-20, TECHPAN, Польша при рабочей частоте 22 ± 1,65 кГц и выходной мощности 100–180 Вт. Суспензию ТРГ помещали в толстостенный стеклянный стакан. Наконечник излучателя погружали непосредственно в суспензию и проводили «озвучивание» в течение 10–30 мин.

Для исследования дзета-потенциала и размера коллоидных частиц использовали лазерный анализатор размеров частиц Malvern Zetasizer Nano.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ряд авторов для получения коллоидных растворов ОГ использовали УЗ обработку суспензий графитовых материалов, таких как природный графит, оксид графита [4, 7–9]. В последнее время появились работы по диспергированию этим методом терморасширенного графита (ТРГ) [10–11].

В качестве исходного материала в настоящей работе использован ТРГ, полученный из графита марки ГСМ-1 методом химического окисления. В результате такой обработки частицы графита представляют собой агрегаты графеновых пачек. Такие пачки могут состоять из 10–50 слоев графена [12]. Предполагалось, что УЗ обработка будет способствовать разрушению слабосвязанных агрегатов и получению наночастиц одно- и многослойного графена.

В результате ультразвукового расщепления ТРГ образуется суспензия, содержащая три основных фракции: крупная, средняя, мелкая. Крупная фракция представляет собой практически не разбитые частицы ТРГ и оседает на дне сосуда. Средняя фракция состоит из агрегатов наноразмерных гидрофобных частиц, скапливающихся на поверхности суспензии. Мелкая фракция представляет собой коллоидный раствор с содержанием твердой фазы порядка 50 мкг/мл.

На рис. 2 приведены данные рентгеноструктурного анализа фракций, полученных при ультразвуковой обработке 0,05 гр ТРГ в водной среде объемом 50 мл в течение 30 мин при подведенной мощности 100 Вт и частоте 22 ± 1,65 кГц.



Рис. 2. Рентгенограмма фракций суспензии терморасширенного графита: крупная (1), средняя (2), мелкая (3) фракции Fig. 2. X-Ray pattern of fractions of thermal-expanded graphite suspension: large (1), middle (2) and small (3) fractions

Анализ полученных данных показывает, что при 30 мин УЗ обработке основное количество ТРГ переходит в высокодисперсное состояние, о чем свидетельствует снижение интенсивности дифракционной линии 002. Интегральная ширина В дифракционных линий 002 увеличивается незначительно с ростом времени обработки. При этом интенсивность дифракционной линии, характеризующей расстояние между графеновыми пакетами и их количество в домене, падает практически до нуля при 60 мин обработке. Такое изменение интегральной интенсивности и ширины линии обусловлено не столько изменением средних размеров областей когерентного рассеивания (ОКР) или L<sub>c</sub> в направлении кристаллографической оси «с», перпендикулярной слоям L<sub>c</sub>, сколько полным разрушением слоистой структуры графита.

Снижение интегральной интенсивности линии 002 сопровождается смещением положения центра тяжести дифракционных максимумов в сторону больших углов (рис. 2). Это обусловливается постепенным уменьшением средних межплоскостных расстояний d<sub>002</sub> за счет преимущественного разрушения частиц с высокой дефектностью.

Важным параметром коллоидного раствора является его стабильность, которая определяется значением дзета-потенциала частиц твердой фазы. По данным авторов [13, 14], повысить стабильность коллоида можно введением в него солей некоторых металлов. Нами рассмотрена стабильность полученного раствора в присутствии ионов Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>. Установлено, что в этом случае стабильность коллоида снижается. В таблице приведены значения дзета-потенциалов исследуемых коллоидов.

Очевидно, положительно заряженные ионы металлов, адсорбируясь на поверхности диспергированных частиц ТРГ, компенсируют их собственный заряд, изменяя при этом структуру двойного слоя. Полученные результаты согласуются с данными по устойчивости суспензий диспергированных с помощью ультразвука частиц ТРГ в дистиллированной воде и в исследуемых водных растворах солей.

|   | Таблица     |
|---|-------------|
| Значение дзета-потенциала частиц твердо           | ой фазы     |
| Table. Values of zeta-potential of the solid phas | e particles |

| № опыта | Среда                            | ξ-потенциал, mV |
|---------|----------------------------------|-----------------|
| 1       | Водный p-p CuSO <sub>4</sub>     | 0,29            |
| 2       | Водный раствор NiCl <sub>2</sub> | 1,74            |
| 3       | Дистиллированная вода            | -22             |



Рис. 3. Распределение частиц графита после обработки ТРГ в ультразвуковом поле мощностью 180 Вт частотой 22 кГц в воде. Параметры 1 пика: размер 125,5 нм; интенсивность 93,4 %; ширина 13,41 нм. Параметры 2 пика: размер 26,75 нм; интенсивность 6,6 %; ширина 1,905 нм

Fig. 3. The distribution of graphite particles after treatment with TEG in a ultrasonic field with power of 180 W and frequency of

22 kHz in water. Parameters of the first peak: the size is 125.5 nm, the intensity is 93.4 %, the width is 13.41 nm. Parameters of the second peak: the size is 26.75 nm, the intensity is 6.6 %, the width is 1.905 nm

В полученном устойчивом коллоиде (опыт 3, таблица) было определено распределение частиц по радиусу.

Результаты измерений размера углеродных частиц приведены на рис. 3. Полученный коллоид характеризуется двумя пиками с размерами частиц порядка 15–30 и 110–200 нм соответственно. Наличие второго пика на спектрах в некоторых работах интерпретируется как сигнал, вызванный вращательной диффузией [15]. Принимая во внимание особенности слоистой структуры графитовых материалов, полученные результаты хорошо согласуются с имеющимися данными. Бидисперсная структура распределения коллоидов графена по размеру указывает на несферичность частиц полученного материала, связанную с механизмом диспергирования терморасширенного графита (ТРГ) при УЗ обработке [16].

Проведенные исследования показали возможность использования ТРГ для получения коллоидных растворов оксида графена. Выход оксида графена составляет ~5 % от массы исходного ТРГ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.12.3003 от 16.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

 Грайфер Е.Д., Макотченко В.Г., Назаров А.С., Ким С.-Дж., Федоров В.Е. // Успехи химии. 2011. Т. 80. Вып. 8. С. 784-804;

Graiyfer E.D., Makotchenko V.G., Nazarov A.S., Kim S.-Dzh., Fedorov V.E. // Uspekhi khimii. 2011. V. 80. N 8. P. 784-804 (in Russian).

- Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V. // Science. 2004. V. 306. N 5696. P. 666-669.
- Berger C., Song Z., Li X., Wu X., Brown N., Naud C. // Science. 2006. V. 312. N 5777. P. 1191-1196.
- 4. Park S., Ruoff R.S. // Nat. Nanotechnol. 2009. V. 4. P. 217.
- Boccaccini A.R., Cho J., Roether J.A., Thomas B.J.C., Minay E.J., Shaffer M.S.P. // Carbon. 2006. V. 44. N 15. P. 3149-3160.
- Ершова Т.В., Скурихин А.А., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 87-89; Ershova T.V., Skurikhin A.A., Yudina T.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 10. P. 87-89 (in Russian).
- Stankovich S., Piner R.D., Chen X., Wu N., Nguyen S.T., Ruoff R.S. // J. Mater. Chem. 2006. V. 16. N 2. P. 155-158.
- Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W., Ruoff R.S. // Chem. Soc. Rev. 2010. V. 39. N 1. P. 228-240.
- 9. Eda G., Chhowalla M. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 2392.
- 10. Cravotto G., Cintas P. // Chem.-Eur. J. 2010. V. 16. P. 5246.
- Li X., Wang X., Zhang L., Lee S., Dai H. // Science. 2008.
   V. 319. N 5867. P. 1229-1232.
- Veca L.M., Meziani M.J., Wang W., Wang X., Lu F., Zhang P., Lin Y., Fee R., Connell J.W., Sun Y.-P. // Adv. Mater. 2009. V. 21. P. 2088.
- 13. Gao B., Yue G.Z., Qiu Q., Cheng Y., Shimoda H., Fleming L. // Adv. Matter. 2001. V. 13. N 23. P. 1770-1773.
- Kurnosov D.A., Bugaev A.S., Nikolski K.N., Tchesov R.G., Sheshin E.P. // Appl. Surf. Sci. 2003. V. 215. N 1-4. P. 232-236.
- Хлебцов Б.Н., Хлебцов Н.Г. // Коллоидный журнал. 2011. Т. 73. Вып. 1. С. 105-114;
   Khlebtsov B.N., Khlebtsov N.G. // Colloidnyiy zhurnal. 2011. V. 73. N. 1. P. 105-114 (in Russian).
- 16. Карпов О.В., Балаханов Д.М., Лесников Е.В., Данькин Д.А. // Измерительная техника. 2011. Вып. 2. С. 3-6; Кагроv О.V., Balakhanov D.M., Lesnikov E.V., Dankin D.A. // Izmeritelnaya tekhnika. 2011. V. 2. P. 3-6.

# В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, С.А. Подкопаев, В.В. Чуриков ТОНКАЯ СТРУКТУРА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

(Челябинский государственный университет) e-mail: tyum@csu.ru

Получены данные по компонентному составу и текстуре полиакрилонитрильных нитей, зависимости размеров областей когерентного рассеяния от угла ориентировки относительно оси нити. Показано, что материал углеродных волокон гетерогенен, его компонентный состав определяется условиями получения и также зависит от угла ориентировки областей когерентного рассеяния.

Ключевые слова: полиакрилонитрильное волокно, углеродное волокно, текстура, область когерентного рассеяния

#### ВВЕДЕНИЕ

Конечная структура углеродного волокна определяет его физико-механические свойства и формируется на всех этапах получения, зависит как от состава и условий формования полиакрилонитрильных (ПАН) нитей, так и от режимов последующих термомеханических обработок. Процесс формирования конечной структуры развивается в твердой фазе, сопровождается существенным изменением химического состава и объема. частичной рекристаллизацией и текстурированием материала. В результате в объеме исходного ПАН прекурсора формируется новая наноструктура углеродного волокна. Считается, что во многом структура углеродного волокна наследует структуру полиакрилонитрильной нити. Однако изучению тонкой структуры волокна на различных стадиях ее формирования уделяется недостаточное внимание. В данной работе методами рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии рассмотрена тонкая структура, в том числе текстура исходных полиакрилонитрильных нитей, а также углеродных волокон, отличающихся технологией изготовления и режимами термомеханической обработки.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное CuK<sub>a</sub>излучение, анализ профилей максимумов проводили используя Origin 8). Были записаны профили дифракционного максимума 010 ПАН, формируемого областями когерентного рассеяния (ОКР), ориентированными относительно оси нити под углом  $\phi$  от 0 до ±5°, а также максимума 002 ОКР углеродного волокна, ориентированными относительно его оси под углом  $\phi$  от 0 до ±9°. Для выполнения условия самофокусировки рентгеновского пучка исследуемым объемом материала, формирующим дифракционную картину, волокно располагали в виде тонкого (~0,1 мм) слоя. Ось нитей ориентирована в плоскости первичного и дифрагированного пучка.

В ряде экспериментов исходный углеродный жгут до высокотемпературной обработки пропитывали борсодержащим раствором заданной плотности [1]. Для характеристики текстуры материала ПАН использовали величину 2Z – ширину (в градусах) на половине высоты зависимости интенсивности дифракционного максимума 010 (при фиксированном значении  $2\theta = 16,8^{\circ}$ ) от угла  $\varphi$  ориентировки ОКР относительно оси нити [2]. Межплоскостное расстояние и средние размеры ОКР определяли по центру тяжести и интегральной ширине дифракционных максимумов, эталон – кварц. Растровую электронную микроскопию углеродных волокон выполнили с использованием прибора Jeol 7001F.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Профили характерного для кристаллической структуры полиакрилонитрила дифракционного максимума 010 несколько асимметричны и уширены в основании, что, как показано в [2-4], обусловлено наложением максимумов ОКР, отличающихся размерами и межслоевым расстоянием. При разложении таких профилей на минимальное число максимумов оказалось, что кристаллическая составляющая материала ПАН волокон может быть представлена двумя видами областей когерентного рассеяния, средние размеры которых ОКР1 и ОКР2 отличаются на порядок. Наряду с интенсивным и характерным для структуры ПАН максимумом 010 на рентгенограмме волокон наблюдается широкий дифракционный максимум при значении 20 ~25°, обусловленный рассеянием излучения наноразмерными ОКР2'.

Результаты обработки дифракционных максимумов исследованных ПАН волокон приведены в табл. 1. Среднее значение размеров ОКР1 волокон № 1-4 (состав полиакрилонитрил + метилакрилат и итаконовая кислота) при  $\phi = 0^{\circ}$  равно 11.3 нм, на ~ 15% меньше таковых ОКР1 волокон № 5,6 (состав полиакрилонитрил + метилакрилат). При этом материал ПАН нитей 1 – 4 более текстурирован, среднее значение параметра 2Z, равного величине телесного угла, в пределах которого относительно оси нити ориентированы ~75% областей когерентного рассеяния, для волокон серий № 1-4 и № 5,6 составляет 4,4 и 4,7 градуса соответственно. Причем по мере увеличения угла ориентировки ОКР1 относительно оси нити ф от 0 до 5° средние размеры L уменьшаются практически линейно на 20 – 25%, рис. 1.

#### Таблица 1

Среднее значение межплоскостного расстояния d, размеров ОКР L, количества компонента C и параметра текстуры Z ПАН волокон

*Table 1.* The average value of interplaner spacing d, the size of SCR L, the number of components C and polyacrylonitrile fiber texture parameters Z

| ПАН<br>волокно | Виды<br>ОКР | d, Á  | L, нм | C,<br>% | Z,° |
|----------------|-------------|-------|-------|---------|-----|
|                | OKP1        | 5,282 | 11,8  | 58,0    |     |
| 1              | ОКР2        | 5,194 | 1,0   | 15,1    | 3,8 |
|                | ОКР2′       | 3,411 | 1,1   | 26,9    |     |
|                | OKP1        | 5,225 | 10,0  | 64,4    |     |
| 2              | ОКР2        | 5,225 | 1,5   | 9,3     | 4,7 |
|                | ОКР2′       | 3,393 | 1,1   | 26,3    |     |
|                | OKP1        | 5,297 | 12,7  | 62,9    |     |
| 3              | ОКР2        | 5,366 | 1,1   | 21,1    | 4,8 |
|                | ОКР2′       | 3,413 | 1,5   | 16,0    |     |
|                | OKP1        | 5,275 | 10,7  | 67,0    |     |
| 4              | ОКР2        | 5,350 | 1,3   | 11,5    | 4,4 |
|                | ОКР2′       | 3,367 | 1,4   | 21,5    |     |
|                | OKP1        | 5,297 | 14,4  | 54,4    |     |
| 5              | ОКР2        | 5,304 | 1,3   | 22,2    | 4,4 |
|                | ОКР2′       | 3,337 | 1,3   | 23,4    |     |
|                | OKP1        | 5,289 | 13,2  | 56,2    |     |
| 6              | ОКР2        | 5,235 | 0,9   | 26,5    | 5,0 |
|                | ОКР2′       | 3,378 | 1,7   | 17,3    |     |

Компонентный состав волокон № 1–4 и № 5,6 также заметно отличается, среднее значение количества ОКР1 в этих сериях составляет 63% и 55,3% соответственно. Отметим, что в волокнах второй серии содержится существенно большее количество ОКР2. Таким образом, размеры ОКР1 волокон № 5,6 превышают таковые образцов 1–4. Однако материал волокон второй серии менее текстурирован, содержит больше высокодисперсной компоненты ОКР2.



Рис. 1. Зависимость размеров L OKP1 полиакрилонитрильных волокон, приведенных в таблице 1, от угла ориентировки относительно оси нити ф

Fig. 1. Dependence of the sizes L of SCR1 of polyacrylonitrile fibers listed in Table 1 on the angle of orientation with respect to the filament axis  $\varphi$ 

Таблица 2

Влияние температуры Т, скорости транспортирования о, м/час на компонентный состав и параметры структуры углеродных волокон. Исходные жгуты 3-7 и 8,9 до высокотемпературной обработки пропитаны борсодержащим раствором плотностью 1,035 и 1,1 г/см<sup>3</sup> соответственно

*Table 2.* Effect of temperature T, transport speed  $\upsilon$  (m / h) on the component composition and parameters of the structure of carbon fibers. Precursor bundles 3-7 and

8,9 before the high-temperature treatment were impregnated with boron-containing solution of density of

1.035 and 1.1 g/cm<sup>3</sup>

| Mo T °C                                   |  |  | Межплоскостное расстояние, Å   |   |   |   |  |
|---|--|--|--|---|---|---|--|
| J∥⊇                                       | 1, C   | υ  | $d^{1}_{002}$  | $d^{2}_{002}$   | $d_{002}^3$   | $d^{4}_{002}$   | $d_{002}^{5}$  |
| 1   | 2500   | 12   | 1  | -   | 3,396   | 3,422   | 3,50   |
| 2   | 3000   | 30   | 3,350  | -   | 3,391   | 3,415   | -  |
| 3   | 2450   | 15   | -  | -   | 3,385   | 3,413   | 3,50   |
| 4   | 2500   | 12   | -  | 3,373   | -   | 3,410   | 3,46   |
| 5   | 2600   | 12   | 3,362  | -   | 3,398   | -   | 3,44   |
| 6   | 2650   | 12   | 3,360  | -   | 3,388   | -   | 3,44   |
| 7   | 2650   | 20   | -  | 3,370   | -   | 3,412   | 3,48   |
| 8   | 2500   | 10,5   | 3,348  | 3,379   | 3,406   | -   | -  |
| 9   | 2500   | 12   | 3,359  | -   | 3,394   | -   | 3,45   |
| Мо  | T °C   | - · ·  | Размеры ОКР, нм  |   |   |   |  |
| JN⊡                                       | 1, C   | U  | I <sup>1</sup>   | $I^{2}_{000}$   | т 3   | <b>T</b> <sup>4</sup>   | т 5  |
|   |  |  | L 002  | L 002   | L 002   | $L_{002}$   | $L_{002}$  |
| 1   | 2500   | 12   | - L 002  | - L 002   | L 002<br>14,0   | 5,6   | 2,9  |
| 1<br>2                                    | 2500<br>3000   | 12<br>30   | -<br>20,5  | -<br>-  | L 002<br>14,0<br>15,5   | L 002<br>5,6<br>5,6   | 2,9  |
| 1<br>2<br>3                               | 2500<br>3000<br>2450   | 12<br>30<br>15   | -<br>20,5<br>-   | -<br>-<br>-   | L 002<br>14,0<br>15,5<br>18,6   | L 002           5,6           5,6           6,3   | 2,9<br>-<br>3,0  |
| 1<br>2<br>3<br>4                          | 2500<br>3000<br>2450<br>2500   | 12<br>30<br>15<br>12                                       | -<br>20,5<br>-   | -<br>-<br>14,3  | L 002<br>14,0<br>15,5<br>18,6   | L 002<br>5,6<br>5,6<br>6,3<br>8,0   | 2,9<br>-<br>3,0<br>3,3   |
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5                     | 2500<br>3000<br>2450<br>2500<br>2600                                 | 12<br>30<br>15<br>12<br>12                                 | -<br>20,5<br>-<br>23,2   | -<br>-<br>-<br>14,3<br>-  | L 002<br>14,0<br>15,5<br>18,6<br>-<br>11,0  | L 002<br>5,6<br>5,6<br>6,3<br>8,0   | 2,9<br>-<br>3,0<br>3,3<br>4,2  |
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6                | 2500<br>3000<br>2450<br>2500<br>2600<br>2650                         | 12<br>30<br>15<br>12<br>12<br>12<br>12                     | -<br>20,5<br>-<br>23,2<br>23,0   | -<br>-<br>-<br>14,3<br>-  | L 002<br>14,0<br>15,5<br>18,6<br>-<br>11,0<br>12,0  | L 002           5,6           5,6           6,3           8,0   | 2,9<br>-<br>3,0<br>3,3<br>4,2<br>4,4   |
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7           | 2500<br>3000<br>2450<br>2500<br>2600<br>2650<br>2650                 | 12<br>30<br>15<br>12<br>12<br>12<br>12<br>20               | -<br>20,5<br>-<br>23,2<br>23,0<br>-  | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>- | L 002<br>14,0<br>15,5<br>18,6<br>-<br>11,0<br>12,0<br>-   | L         002           5,6         5,6           6,3         8,0           -         -           7,5         - | $ \begin{array}{c} L_{002} \\ 2,9 \\ \hline \\ 3,0 \\ 3,3 \\ 4,2 \\ 4,4 \\ 3,3 \\ \end{array} $  |
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7<br>8      | 2500<br>3000<br>2450<br>2500<br>2600<br>2650<br>2650<br>2500         | 12<br>30<br>15<br>12<br>12<br>12<br>12<br>20<br>10,5       | -<br>20,5<br>-<br>23,2<br>23,0<br>-<br>27,9  | $-\frac{1002}{-}$   | L 002<br>14,0<br>15,5<br>18,6<br>-<br>11,0<br>12,0<br>-<br>6,3  | L         002           5,6         5,6           6,3         8,0           -         -           7,5         - | L         002           2,9         -           3,0         3,3           4,2         4,4           3,3         -  |
| 1<br>2<br>3<br>4<br>5<br>6<br>7<br>8<br>9 | 2500<br>3000<br>2450<br>2500<br>2600<br>2650<br>2650<br>2500<br>2500 | 12<br>30<br>15<br>12<br>12<br>12<br>12<br>20<br>10,5<br>12 | $ \begin{array}{c}             12002 \\             - \\             20,5 \\             - \\             23,2 \\             23,0 \\             - \\             27,9 \\             24,9 \\             24,9 \\             $ | -<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>-<br>- | $ \begin{array}{r} L & _{002} \\ \hline 14,0 \\ 15,5 \\ \hline 18,6 \\ \hline - \\ 11,0 \\ \hline 12,0 \\ \hline - \\ 6,3 \\ \hline 10,2 \\ \end{array} $ | 2 002<br>5,6<br>5,6<br>6,3<br>8,0<br>-<br>7,5<br>-<br>-   | $ \begin{array}{r}         L_{002} \\         2,9 \\         - \\         3,0 \\         3,3 \\         4,2 \\         4,4 \\         3,3 \\         - \\         4,0 \\         $ |

Рассмотрим результаты исследования тонкой структуры углеродных волокон. Пространственная неоднородность материала наиболее от-

четливо выявляется методом растровой электронной микроскопии на волоках, полученных в присутствии добавки бора. На электронно-микроскопическом изображении периферийная (приповерхностная) часть волокна толщиной до ~1 мкм имеет отчетливо выраженное пластинчатое строение. Пакеты пластин длиной до ~0,5 мкм ориентированы вдоль боковой поверхности нити. По мере продвижения от поверхности к центру нити размеры таких пластинчатых образований постепенно уменьшаются до ~0,05 мкм. Наблюдаемый эффект обусловлен тем, что при высокой температуре перекристаллизация материала наиболее активно развивается в обогащенной бором периферийной области. В том случае, если жгут пропитывали борсодержащим раствором высокой плотности (образцы № 8, 9, табл. 2), от поверхности к центру нити формируются пакеты слоистой структуры (микрообъемы рекристаллизованного углеродного материала) размером в сечении более 1 мкм, рис. 2. Процесс сопровождается значительным перераспределением вещества, волокно теряет в сечении круглую форму.



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения углеродного волокна, образец № 8 Fig. 2. Electron microscope image of the cross-section of carbon fiber, sample № 8

Таким образом, поскольку в углеродных материалах экспериментально наблюдается зависимость межплоскостного расстояния d<sub>002</sub> от размеров ОКР [5, 6], полидисперсность обусловливает появление асимметрии наиболее интенсивного и характерного для структуры углеродных волокон дифракционного максимума 002, рис.3. Анализ асимметричных профилей дифракционных максимумов предоставляет возможность оценить дисперсный (компонентный) состав исследуемого углеродного материала.

Разделение дифракционных максимумов на симметричные выполнили опираясь на сле-

дующую физическую модель процесса. По литературным данным в углеродном материале может реализоваться ряд метастабильных состояний, которым соответствуют межслоевые расстояния:  $d_{002}^{1} =$  $= 0,335, d_{002}^{2} = 0,337, d_{002}^{3} = 0,340, d_{002}^{4} = 0,3425,$ d<sup>5</sup><sub>002</sub> = 0,3440 и d<sup>6</sup><sub>002</sub> = 0,367 нм [7-11]. Асимметричные максимумы разделяли на минимальное число симметричных, описываемых функцией Гаусса, положение которых 20 соответствует возможным метастабильным состояниям, перечисленным выше (вводили значения d<sub>002</sub> предполагаемых компонент, программа рассчитывала и оптимизировала интенсивность, интегральную ширину и корректировала положение максимумов). По результатам разделения оценивали количество материала компонент, средние размеры L<sub>002</sub> и величину d<sub>002</sub>.



Рис. 3. Профили максимумов 002, формируемых ОКР, ориентированными относительно оси углеродного волокна (образец № 8) под углом ф от 0 до 9°

Fig. 3. The profiles of diffraction peak 002 generated by SCR oriented relative to the axis of the carbon fiber at angle  $\phi$  from 0 to 9 degree

Из данных, приведенных в табл. 2, следует, что изменение продолжительности и температуры обработки, а также количества вводимой борсодержащей добавки существенно влияет как на компонентный состав, так и на средние размеры ОКР, ориентированных параллельно оси нити. Так, например, в углеродном волокне, прошедшем обработку при 2500°С (образец №1), выявляются компоненты К<sub>3</sub>, К<sub>4</sub> и К<sub>5</sub>, количество которых 5, 49 и 46% соответственно. После термообработки при ~3000°С (образец №2) – компоненты К<sub>1</sub>, К<sub>3</sub> и К<sub>4</sub> в количестве 38, 34 и 28%.

Повышение температуры обработки от 2450 до 2650°С (волокна №3-6) в присутствии добавки бора обусловливает формирование в составе материала компонент с меньшим межплоскостным расстоянием. Углеродное волокно, полученное при 2600 и 2650°С (образцы №5 и 6) по компонентному составу и средним размерам ОКР, ориентированным параллельно оси нити, оказалось наиболее близким к таковому, полученному при 3000°С. Однако в материале этих волокон третьей компонентой является  $K_5$ , в то время как в волокне №2 –  $K_4$ . Сокращение продолжительности термообработки при 2650°С вследствие увеличения скорости протягивания жгута через печь (образец №7) обусловливает кардинальное изменение компонентного состава ОКР – сформировались  $K_2$ ,  $K_4$  и  $K_5$ . Средние размеры ОКР одинаковых компонент, регистрируемых в исследованных материалах, оказались достаточно близкими.

При повышенном содержании добавки бора и наибольшей продолжительности термообработки (образец № 8) формируются также три компоненты, параметры структуры d<sub>002</sub> которых оказались наиболее близкими к таковому графита. Соотношение компонент в волокнах № 8 и № 9, отличающихся скоростью протяжки жгута, составляет 42, 30, 28% и 17, 45, 38% соответственно. Следовательно, повышение температуры и продолжительности термообработки, а также увеличение количества вводимой борсодержащей добавки, обусловливает формирование в наноструктурированном углеродном материале компонент, структура которых приближается к таковой графита.

По мере увеличения угла ориентировки ф компонентный состав материала изменяется в сторону состояний, соответствующих увеличивающимся значениям межплоскостных расстояний d<sub>002</sub>. Так в материале углеродного волокна № 2 при значении  $\phi = 0^{\circ}$  присутствуют компоненты  $K_1, K_3$  и  $K_4$ , в интервале значений  $\phi = 1-3^{\circ}$  компоненты  $K_1$ ,  $K_3$  и  $K_5$ , при  $\phi = 4$ ,  $5^\circ - K_2$ ,  $K_3$  и  $K_5$ , при φ = 6° – компоненты К<sub>2</sub>, К<sub>4</sub> и К<sub>5</sub>. В образце № 6 компонента К<sub>1</sub> наблюдается в составе ОКР, ориентированных к оси нити под углом  $\phi = 0$  и 1°. Угловой интервал существования К<sub>2</sub> –  $\phi$  от 2 до 6°. Компоненты К<sub>3</sub> и К<sub>5</sub> присутствуют в составе ОКР, ориентированных под углом ф от 0 до 6°. В образце № 9 компоненты К1 и К2 наблюдаются в составе ОКР, ориентированных под углом ф от 0 до 3° и от 4 до 6° соответственно. Компонента К<sub>3</sub> присутствует при ф от 0 до 5°, К<sub>4</sub> только при  $\phi = 6^{\circ}, K_5$  – во всем исследованном угловом интервале  $\phi$  от 0 до 6°.

Таким образом, 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 исследо-

ванных углеродных волокон, полученных по существенно отличающимся режимам, гетерогенен, его компонентный состав определяется режимами термомеханической обработки и наличием добавки бора, а также зависит от угла ф ориентировки ОКР относительно оси нити. Повышение температуры или продолжительности обработки обусловливает формирование в материале углеродного волокна компонент, которым соответствуют меньшие значения межплоскостных расстояний. Увеличение количества борсодержащей добавки активирует массоперенос, обусловливает формирование при сравнительно низких температурах ОКР, значение d<sub>002</sub> которых близко к таковому графита. Методом растровой электронной микроскопии на поперечных срезах углеродных волокон отчетливо выявляются микрообъемы такого рекристаллизованного углеродного материала.

Наблюдаемая на исследованных углеродных волокнах зависимость компонентного состава от режимов высокотемпературной обработки позволяет предположить, что процесс перехода углеродного материала в более равновесное состояние, по-видимому, развивается через ряд метастабильных. При этом образование новых компонент, межплоскостное расстояние которых приближается к таковому графита, а также увеличение их количества обусловливает постепенное смещение экспериментально наблюдаемого дифракционного максимума 002 в сторону возрастания угла дифракции.

### выводы

Тонкая структура полиакрилонитрильных нитей определяется технологией изготовления, размеры областей когерентного рассеяния уменьшаются при увеличении угла ориентировки относительно оси волокна.

Материал углеродных волокон гетерогенен, его компонентный состав зависит от условий получения и угла ориентировки областей когерентного рассеяния относительно оси нити. Размеры областей когерентного рассеяния по мере перехода к компонентам, соответствующим меньшим значениям d<sub>002</sub>, увеличиваются.

Повышение температуры и продолжительности обработки, а также введение добавки бора стимулирует массоперенос и обусловливает формирование в углеродном материале волокон компонент, межплоскостное расстояние  $d_{002}$  которых приближается к таковому графита.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Чуриков В.В., Тюменцев В.А., Подкопаев С.А. // ЖПХ. 2010. Т. 87. № 6. С. 938 - 941;

Churikov V.V., Tuymentsev V.A. Podkopaev S.A. // Zhurn. Prikl. Khim. 2010. V. 87. N 6. P. 938 - 941 (in Russian).

 Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А. // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 12. С. 70 - 76;
 Fazlitdinova A.G. Tuymentsev V.A. // Zhurn. Tekh. Phys.

2011. V. 81. N 12. P. 70 - 76 (in Russian).

- 3. Fazlitdinova A.G. Tuymentsev V.A. Podkopaev S.A., Shveikin G.P. // J. Material Sci. 2010. V. 45. P. 3998 - 4005.
- Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 51 – 55.
   Fazlitdinova A.G. Tuymentsev V.A. // Izv.Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Rhim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 6. P. 51 – 55 (in Russian).
- Dongfeng Li, Haojing Wang, Xinkui Wang // J. Mater. Sci. 2007. V. 42. P. 4642 - 4649.

- 6. Fujie Liu, Haojing Wang, Linbing Xue, Lidong Fan, Zhenping Zhu // J Mater Sci. 2008. V. 43. P. 4316 4322.
- Tadjani M., Lechter Jacil, Kabret T.S., Bragg R.H. // Carbon. 1986. V. 24. N 4. P. 447 - 449.
- Lachter J., Bragg R.M. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 12. P. 8903-8905.
- Байтингер Е.М. Электронная структура конденсированного углерода. Свердловск: Изд-во Уральск. ун-та. 1988. 152 с.;

**Baiytinger E.M.** Electronic structure of condensed carbon. Sverdlovsk. Publishing office of Ural University. 1988. 152 p. (in Russian).

- Kawamura K., Bragg R.H. // Carbon. 1986. V. 24. N 3. P. 301- 309.
- Lachter J., Bragg R.M., Close Z. // J. Appl. Phys. 1986.
   V. 60. N 5. P.1841-1843.

УДК 678.06.7

## И.А. Бубненков, Ю.И. Кошелев, Т.В. Орехов, Е.Г. Чеблакова, И.А. Кондрашова, Ю.А. Малинина

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАРБОНИЗАЦИИ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ И УГЛЕРОДПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ЕЕ ОСНОВЕ

(OAO «НИИграфит») e-mail: i.bubnenkov@mail.ru

Проведены исследования влияния структуры углеродного наполнителя на процесс карбонизации графит-полимерного композиционного материала. Установлено, что структурные характеристики материала углеродного наполнителя оказывают существенное влияние на процесс карбонизации. Экспериментально определено, что для проведения процесса карбонизации достаточно температуры 800°С. Показано, что с увеличением температуры карбонизации возможно регулирование макроструктурных характеристик (пористости) получаемого материала.

Ключевые слова: углеродный наполнитель, карбонизация, графит-полимерный композиционный материал

Фенолформальдегидная смола используется для создания различных конструкционных материалов, в частности, такие смолы применяются для создания графитопластов ATM-1 [1, 2]. Материалы подобного класса обладают низкой теплостойкостью и теплопроводностью. Ранее, для химического аппаратостроения уже разрабатывались материалы из карбонизованного ATM-1, что позволяло значительно увеличивать теплостойкость и теплопроводность [3]. Однако, в связи с изменением сырьевой базы для производства и новыми требованиями к конечному продукту, процесс получения материалов подобного класса требует значительной доработки и оптимизации.

Ранее достаточно подробно рассматривался процесс карбонизации различных фенолформальдегидных смол в зависимости от их исходных свойств [4], в то же время, при наличии графитированного наполнителя, по всей видимости, процессы карбонизации фенолформальдегидной смолы новолачного типа должны зависеть не только от свойств самой смолы, используемой для создания графитопласта, но и от свойств наполнителя, используемого в композиции. В связи с этим, для определения влияния кристаллической структуры углеродного наполнителя, проведено исследование не только карбонизации самой смолы, но и процесса карбонизации графитопластов с наполнителем из двух искусственных графитов (далее по тексту графит-1 и графит-2). Графиты были получены на основе нефтяного пиролизного специального кокса и среднетемпературного пека, но со значительным отличием по уровню кристаллического совершенства, обусловленным разными параметрами процесса графитации. Степень графитации для графита-1 и графита-2 составляет, соответственно, 0,66 и 0,56.

Для проведения исследования были получены крупногабаритные детали на основе двух графитовых наполнителей и резольной фенолформальдегидной смолы новолачного типа. После полимеризации смолы из крупногабаритных деталей получали стержни диаметром 20 мм и длиной 60 мм. В дальнейшем стержни были подвергнуты карбонизации при температурах от 600°C до 1000°C с шагом 100°C. Нагрев осуществляли со скоростью 100°C в час с выдержкой при максимальной температуре карбонизации в течение одного часа.

Поскольку одним из наиболее чувствительных к структурным дефектам свойств вещества является удельное электросопротивление, после карбонизации образцов определяли их удельное электросопротивление. По полученным значениям построена зависимость, представленная на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость удельного электросопротивления от температуры карбонизации: *1* – графит-1; *2* – графит-2
Fig. 1. Dependence of specific resistance on the carbonization temperature: *1* – graphite-1; *2* – graphite-2

Анализ зависимости удельного электросопротивления от температуры карбонизации показал, что при малых температурах обработки удельное электросопротивление в случае композиции, основанной на наполнителе из графита-1, значительно выше, чем в случае композиции основанной на графите-2, но с ростом температуры обработки образцов, значения удельного электросопротивления снижаются и, при температурах карбонизации от 800°С до 1000°С, различие между ними значительно сокращается.

Отличия в значениях удельного электросопротивления, в целом, пропорциональны разнице удельных электросопротивлений графитированных наполнителей, которые составляют 8,6 Ом·мм<sup>2</sup>/м и 10,0 Ом·мм<sup>2</sup>/м для графита-1 и графита-2, соответственно, но влияние, оказываемое карбонизованной смолой на удельное электросопротивление, весьма значительно. Стоит также отметить, что на графите-1, обладающем более высокой степенью кристаллического совершенства, падение электросопротивления с увеличением температуры карбонизации происходит быстрее.

Наиболее точно степень карбонизации РФФС можно оценить по содержанию летучих соединений после процесса карбонизации. Поскольку основная часть летучих соединений, предположительно, находится в полимеризованном связующем, исследовали не только графит со смолой, но и чистую полимеризованную смолу после карбонизации. Смола была спрессована и полимеризована, а полученный полимер был подвергнут карбонизации при таких же температурах, как и исследуемые композиции.

Характер изменения концентрационных кривых (рис. 2, 3), показал, что процесс карбонизации имеет затухающий характер и заметно замедляется при температурах 800-900°С. Эти температуры также соответствуют резкому замедлению скорости уменьшения удельного электросопротивления. Исходя из характера концентрационной зависимости для чистого кокса РФФС, можно заключить, что полного удаления летучих соединений из смолы при подобных температурах не происходит. Это указывает на нецелесообразность дальнейшего увеличения температуры карбонизации. Необходимо отметить, что в случае использования в качестве наполнителя графита с более упорядоченной углеродной структурой, во время карбонизации происходит более быстрое и полное удаление летучих соединений.

Было получено, что удельная поверхность карбонизованных образцов достаточно равномерно уменьшается с ростом температуры карбонизации, но в случае использования наполнителя из графита-1, характеризующегося большей степенью структурного совершенства, скорость уменьшения удельной поверхности значительно выше. Одновременно с уменьшением удельной поверхности образцов происходит рост общей пористости, вызванный карбонизацией фенольной смолы, при этом необходимо отметить, что скорость увеличения общей пористости для композиции на основе графита-1 значительно уменьшается уже при температуре 800°С, тогда как в случае композиции с наполнителем из графита-2 скорость падает только при достижении 900°С, что дополнительно подтверждает предположение о более полном протекании процесса карбонизации при меньших температурах в случае использования наполнителя с более совершенной кристаллической структурой.



Рис. 2. Зависимость содержания водорода (относительно содержания водорода после карбонизации при 600°С) в карбонизованных образцах в зависимости от температуры карбонизации: *I* – графит-1; *2* – графит-2; *3* – кокс РФФС Fig. 2. Dependence of hydrogen content (relative to hydrogen content after carbonization at 600°С) in carbonized samples on carbonization temperature: *I* – graphite-1; *2* – graphite-2; *3* – resole phenol formaldehyde resin coke



Рис. 3. Зависимость содержания кислорода (относительно содержания кислорода после карбонизации при 600°С), в карбонизованных образцах в зависимости от температуры карбонизации: *1* – графит-1; *2* – графит-2; *3* – кокс РФФС Fig. 3. Dependence of oxygen content (relative to oxygen concentration after carbonization at 600°С) in carbonized samples on carbonization temperature: *1* – graphite-1; *2* – graphite-2; *3* – resole phenol formaldehyde resin coke

С ростом температуры обработки выше 900°С уменьшается доля открытой пористости

(рис. 4). Очевидно, что с увеличением температуры термообработки общая пористость растет за счет процесса коксования фенолформальдегидной смолы, который протекает почти с двукратной потерей массы, а в области высоких температур происходит его замедление. В ходе всего процесса имеет место постепенная усадка материала, вызванная теми же причинами. Из этого следует, что, вероятно, в области относительно высоких температур обработки скорость усадки начинает превышать скорость порообразования.



Рис. 4. Зависимость открытой пористости (относительно открытой пористости после карбонизации при 600°С) карбонизованных образцов в зависимости от температуры карбонизации: 1 – графит-1; 2 – графит-2

Fig. 4. Dependence of open porosity (relative to open porosity after carbonization at 600°C) of carbonized samples on carbonization temperature: 1 – graphite-1; 2 – graphite-2

Исследование зависимости изменения открытой пористости от температуры карбонизации показало, что относительная открытая пористость при температуре 1000°С практически равна и составляет 1,043 для графита-1 и 1,045 для графита-2, но в интервале температур 800–1000°С относительная открытая пористость для графита-2 претерпевает гораздо более резкие изменения.

По-видимому, с увеличением температуры термообработки общая пористость растет за счет коксования новолачной смолы, которое происходит почти с двукратной потерей массы, однако, в области высоких температур процесс несколько замедляется. Учитывая, что на протяжении всего процесса идет постепенная незначительная усадка материала, вызванная теми же причинами, вероятно, в области относительно высоких температур обработки скорость усадки начинает превышать скорость порообразования, либо за счет увеличения скорости усадки, либо из-за замедления вскрытия пористости, что, по всей видимости, приводит к уменьшению доли открытой пористости.

Результаты исследований показали, что структура графитированного наполнителя оказывает значительное влияние на процесс карбонизации. Карбонизация протекает более полно при использовании в качестве наполнителя графита с более высокой степенью совершенства структуры, при этом процесс карбонизации практически заканчивается при температуре 800°С.

Установлено, что макроструктурными параметрами получаемого материала (пористостью), можно управлять в определенных пределах при температурах выше температуры фактического окончания процесса карбонизации.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сагалаев Г.В. Антегмит и его применение. М.: Госхимиздат. 1953; **Sagalaev G.V.** Antegmit and its applications. M.: Goskhimizdat. 1953 (in Russian).

- Крылов В.Н., Вильк Ю.Н. Углеграфитовые материалы и их применение в химической промышленности. М.: «Химия». 1965. 147 с.; Krylov V.N., Vilk Yu.N. Carbon-graphite materials and its applications in chemical industry. М.: Khimiya. 1965. (in Russian).
- Зареченский Е.Т., Фокин В.П., Тащилова Л.П., Стромина О.В. Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия. 1970. С. 18-22;
   Zarechenskiy E.T., Fokin V.P., Tashchilova L.P., Stromina O.V. Graphite based construction materials. M.: Metallurgiya. 1970. P. 18-22 (in Russian).
- Журавлева Т.А., Лапина Н.А., Максимова Н.А., Филимонов В.А., Островский В.С., Сигарев А.М. Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия. 1972. С. 116-121;

Zhuravleva T.A., Lapina N.A., Maksimova N.A., Filimonov V.A., Ostrovskiy V.S., Sigarev A.M. Graphite based construction materials. M.: Metallurgiya. 1972. P. 116-121 (in Russian).

УДК 54.057

# Ю.Г. Кряжев, В.С. Солодовниченко, И.В. Аникеева

# НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ *sp*<sup>2</sup>-углеродных структур С использованием превращений карбоцепных перхлорполимеров

(Омский научный центр СО РАН, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН) e-mail: kriaghev@ihcp.ru

Дегидрохлорированием карбоцепных перхлорполимеров под действием гидроксида калия в органических средах получены реакционноспособные хлорзамещенные полимеры с системой сопряженных двойных связей – полихлорвинилены, термообработка которых приводит к образованию углеродных материалов. Показана возможность синтеза углеродных композитов, в аморфную углеродную матрицу которых встроены наноразмерные модифицирующие добавки – глобулы углерода (технический углерод) и оксиды металлов (Fe, Co, Ni).

### Ключевые слова: низкотемпературный синтез углерода, полихлорвинилены, углеродные композиты

Развивается подход к управляемому синтезу углеродных материалов с регулируемыми морфологией и текстурой, основанный на использовании в качестве предшественников углерода реакционноспособных полимеров с системой сопряжения (ПСС). Обогащенные углеродом и стабилизированные системой сопряжения макромолекулярные структуры способны сохранять конфигурацию, размеры и взаиморасположение надмолекулярных образований при термических обработках и, тем самым, определять структурные параметры конечного материала. С другой стороны, возможность полимераналогичных превращений ПСС и их склонность к донорно-акцепторным взаимодействиям [1] значительно расширяют возможности модификации углеродных материалов, например, допированием гетероатомами или встраиванием модифицирующих добавок на ранних стадиях формирования углеродного скелета. Так, введение нанодисперсных веществ в растворы ПСС или в реакционную среду при синтезе последних открывает новые пути получения углеродных композиционных материалов с объемным распределением наночастиц в углеродной матрице.

Указанный подход реализован на примерах использования полихлорвиниленов - реакционноспособных ПСС, образующихся при химическом (под действием оснований) дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров (этот термин используется нами для обозначения аналогов поливинилхлорида, отличающихся от последнего более высоким содержанием хлора) - хлорированного поливинилхлорида, полимеров и сополимеров винилиденхлорида. Было показано, что полихлорвинилены в необычно мягких условиях (нагревание до 200°С) образуют углеродные материалы [2, 3]. Отмечалось [4], что такая последовательность операций (синтез реакционноспособных ПСС и их низкотемпературная карбонизация) может явиться альтернативой общепринятым трудно контролируемым процессам получения углеродных материалов, основанным на пиролизе органического сырья.

Дегидрогалогенирование карбоцепных галогенполимеров, полученных полимеризацией винилгалогенидов, известно как один из методов синтеза полимеров с системой сопряженных двойных связей – поливиниленов [1, 5], аналогичных по строению продуктам полимеризации мономеров ацетиленового ряда. Сообщалось, что при дегидрогалогенировании сильными основаниями карбоцепных полимеров, элементарное звено которых содержит более 1 атома галогена (поливинилиденхлорида, поливинилиденфторида и т.п.), можно получить линейно-цепочечный углерод (карбин) [6]. Однако ранее [7] было описано поливинилиденхлорида дегидрохлорирование амилатом натрия с образованием сопряженной хлорполиеновой структуры – полихлорвинилена.

Нами было обнаружено, что при дегидрохлорировании карбоцепных перхлорполимеров под действием NaOH и KOH в органических средах (например, диметилсульфоксиде или тетрагидрофуране при температурах 20–80°С) не достигается высоких (выше 50 % от теоретического) степеней превращения, и образуются хлорзамещенные ПСС – полихлорвинилены.

Прямое подтверждение этого получено при потенциометрическом титровании реакционной среды, позволившем контролировать расход ОН-ионов и накопление хлорид-ионов в процессе дегидрохлорирования хлорполимеров. Химический анализ полимеров, выделенных из реакционной смеси по завершении дегидрохлорирования, показал, что содержание в них хлора составляет около 50 % масс., что согласуется с расчетами, проведенными на основе данных потенциометрического титрования. Важно подчеркнуть, что количество щелочи, вводимой в реакцию, соответствовало ее двукратному избытку от теоретически необходимого для полного дегидрохлорирования используемых хлорполимеров.

По-видимому, полихлорвиниленовые структуры, в которых электроноакцепторное влияние боковых заместителей – атомов Cl – передается по цепи сопряжения, могут быть стабилизированы донорно-акцепторным взаимодействием с электронодонором – основанием, используемым в качестве дегидрохлорирующего агента.

Экспериментально показано, что попытки дополнительного дегидрохлорирования полимера, выделенного из реакционной среды после прекращения расходования щелочи и роста концентрации хлорид-ионов, приводят лишь к повторному образованию аддукта полихлорвинилен – щелочь.

Образование в выбранных условиях дегидрохлорирования системы сопряженных двойных связей было подтверждено методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Согласно спектру КР, приведенному на рис. 1, в продуктах химического дегидрохлорирования наблюдаются характерные для сопряженных полиенов узкие линии при 1102 и 1493 см<sup>-1</sup>.





Термогравиметрический анализ (ТГА) продуктов химического дегидрохлорирования использованных хлорполимеров показывает, что в области 150–400°С наблюдается интенсивная потеря массы, которая, согласно масс-спектрометрическому анализу летучих продуктах деструкции, обусловлена термическим дегидрохлорированием. Суммарное количество отщепленного HCl по данным потенциометрического титрования хлорид-ионов и потери массы в области термического дегидрохлорирования составляет 94–96 % от теоретически возможного.

Отдельными экспериментами по термообработке полимеров, выделенных из реакционной среды после химического дегидрохлорирования, было показано, что при 200°С в течение 2 ч в инертной атмосфере от продукта химического дегидрохлорирования отщепляется не менее 95 % HCl от теоретически возможного, что соответствует данным ТГА.

Таким образом, химическое дегидрохлорирование карбоцепных перхлорполимеров в выбранных условиях протекает с образованием хлорзамещенных ПСС – полихлорвиниленов – по следующей принципиальной схеме (для поливинилиденхлорида):



Полученные полихлорвинилены чрезвычайно легко трансформируются в  $sp^2$ -углеродные структуры уже при 200°С за счет межцепной поликонденсации, обусловленной высокой реакционной способностью макромолекул с подвижными и электроноакцепторными заместителями (Clатомами) при цепи сопряжения:



Переход от полиеновой к углеродной структуре в данных условиях подтверждается методом спектроскопии КР (рис. 1): после температурного воздействия типичные для сопряженных двойных связей узкие полосы поглощения исчезают, и продукт термообработки полихлорвиниленов, как сообщалось ранее [2], дает характерные для углеродных материалов линии D и G, положение и полуширина которых соответствуют сильно разупорядоченному наноструктурированному *sp*<sup>2</sup>-углеродному материалу типа сажи [8].

Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), продукт термообработки полихлорвинилена при 900°С в атмосфере  $CO_2$  представляет собой типичный сильноразупорядоченный углерод турбостратной структуры (рис. 2).

Было показано, что изменение условий синтеза полихлорвиниленов и их последующей термообработки, включая активацию H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>, позволяет получать углеродные материалы с широкой вариацией параметров пористой структуры, обеспечивая развитие пор заданного размера (ультрамикропор, микропор, мезопор) и регулирование характера распределения пор по размерам (моно-, би- и тримодального).



Рис. 2. Данные ПЭМ продукта термообработки полихлорвинилена (900°С, CO<sub>2</sub>, 2 ч) Fig. 2. TEM data of heat treatment product of polyvinylene chloride (900°С, CO<sub>2</sub>, 2 h)

Предложенный подход (получение реакционноспособных ПСС и их низкотемпературная карбонизация с последующей активацией с целью развития пористой структуры) был использован нами для синтеза модифицированных углеродных материалов, в том числе допированных гетероэлементами и наночастицами. Так, было установлено, что при использовании органических аминов в качестве дегидрохлорирующих агентов удается получить азотсодержащие углеродные материалы (содержание N до 9 % масс.). Процесс осуществляется в три стадии: взаимодействие перхлорполимера с аминами (диэтиламин, полиэтиленполиамин) в органических средах и последующие ступени термообработки образующегося комплекса ПСС – амин с целью формирования углеродного скелета и развития в нем пористой структуры.

Образование ПСС (полихлорвинилена) и азотсодержащих углеродных материалов по предложенному способу подтверждено методами потенциометрического титрования реакционной среды, элементного анализа и РФЭС.

Термообработкой тройных систем полихлорвинилен – полиэтиленполиамин – нитраты переходных металлов (Fe, Ni, Co) были получены углеродные материалы, модифицированные гетероатомами азота и содержащие до 5 % масс. металла (таблица).

### Таблица

#### Состав и параметры пористой структуры модифицированных углеродных материалов *Table*. Composition and parameters of the porous struc-

| ture of modified carbon materials |                 |                  |                                   |  |      |   |                          |
|-----------------------------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|--|------|---|--------------------------|
| Моди-<br>фикатор                  | N,<br>%<br>масс | Ме,<br>%<br>масс | $S_{\text{BET}},$<br>$M^2/\Gamma$ | V <sub>микро</sub> ,<br>см <sup>3</sup> /г | D, Å | V <sub>мезо</sub> ,<br>см <sup>3</sup> /г | D <sub>мезо</sub> ,<br>Å |
| Без мо-<br>ди-<br>фикатора        | _               | _                | 1100                              | 0,37                                       | 8,5  | 0,28                                      | 80                       |
| Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | 9,0             | 3,0              | 205                               | 0,07                                       | 5,0  | 0,02                                      | 94                       |
| $\overline{\text{Co(NO}_3)_2}$    | 4,5             | 0,8              | 370                               | 0,14                                       | 10,5 | 0,06                                      | 20                       |
| Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | 5,8             | 4,5              | 660                               | 0,25                                       | 6,0  | 0,015                                     | 79                       |

Примечание: Исходный полимер – хлорированный поливинилхлорид; дегидрохлорирующий агент – полиэтиленполиамин; условия термообработки: CO<sub>2</sub>, 400°C – 2 ч, 900°C – 1 ч

Note: Initial polymer – chlorinated polyvinyle chloride, dehydrochlorination agent – polyethylene polyamine, heat treatment conditions:  $CO_2$ ,  $400^{\circ}C - 2$  h,  $900^{\circ}C - 1$  h

Анализ изотерм сорбции азота (77 К) на указанных образцах показал, что все полученные материалы являются микропористыми ( $V_{MИКРО}$  до 0,37 см<sup>3</sup>/г,  $D_{MИКРО} = 4-6$  Å). Их удельная поверхность по БЭТ составила 200–600 м<sup>2</sup>/г. Введение даже небольшого количества металла, как показано на примере кобальта, приводит к существенному изменению пористой структуры материала, подавляя рост мезопор и способствуя формированию микропористого композита (таблица).

Результаты просвечивающей электронной микроскопии показывают, что полученные азот-, металлсодержащие углеродные материалы представляют собой нанокомпозиты, в которых металлсодержащий компонент (оксид, нитрид или карбид) распределен в объеме пористой углеродной матрицы в виде частиц правильной шарообразной формы диаметром 100–150 нм (рис. 3).

По данным РФЭС азот в рассматриваемых материалах находится в нескольких химических состояниях, причем во всех случаях преобладают пиридиновая и «скелетная» формы.

Возможности синтеза модифицированных, в том числе композитных, углеродных материалов, с использованием реакционноспособных растворимых полимерных прекурсоров углерода были проиллюстрированы также на примере встраивания нанодисперсных добавок в структуру конечного материала путем их введения в реакционную среду на начальной стадии формирования обогащенных углеродом структур (химического дегидрохлорирования). В частности, получены углерод-углеродные нанокомпозиты с объемным распределением частиц наноглобулярного углерода в аморфной углеродной матрице, что подтверждено результатами атомно-силовой и просвечивающей электронной микроскопии.



Рис. 3. Данные просвечивающей электронной микроскопии углеродного материала, полученного на основе композиции полихлорвинилен – полиэтиленполиамин – Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Fig. 3. TEM data of carbon material obtained on the basis of polyvinylene chloride – polyethylene polyamine – Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> composition

Таким образом, сопряженные полихлорвинилены, учитывая подвижность атомов хлора при цепи сопряжения, следует рассматривать как реакционноспособные предшественники углерода, которые могут быть использованы для синтеза новых модифицированных углеродных материалов, в том числе, нанокомпозитных и допированных гетероэлементами.

Предложенный подход к синтезу углеродных материалов, основанный не на трудно контролируемых высокотемпературных процессах, а на низкотемпературном формировании углеродных или предуглеродных структур в растворимых промышленно-доступных полимерах, значительно расширяет возможности создания углеродных материалов с заданными характеристиками (включая химический состав, морфологию, текстуру и геометрическую форму). Авторы выражают благодарность за получение и интерпретацию данных спектроскопии КР, РФЭС и ПЭМ С.С. Букалову, Р.И. Квону и А.В. Ищенко.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Берлин А.А., Гейдерих М.А., Давыдов Б.Э. Химия полисопряженных систем. М.: Химия. 1972. 271 с.; Berlin A.A., Geiyderikh M.A., Davydov B.E. Chemistry of polyconjugated systems. М.: Khimiya. 1972. 271 p. (in Russian).
- Кряжев Ю.Г., Букалов С.С., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 3. С. 418-420; Kryazhev Yu.G., Bukalov S.S., Drozdov V.A., Likholobov V.A. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2007. V. 81. N 3. P. 346-348.
- Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. № 4. С. 366-370;

**Kryazhev Yu.G., Solodovnichenko V.S., Drozdov V.A.** // Protection materials and physical chemistry of surfaces. 2009. V. 45. N 4. P. 400-404.  Кряжев Ю.Г. // Материалы X Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности». 18–22 апреля 2005 г. Москва – Клязьма. 2005. С. 41;

**Kryazhev Yu.G.** // Proceedings of X All-Russian symposium with foreign scientists participation "Actual problems of adsorption theory, porosity and adsorption selectivity". April 18 – 22. 2005. Moscow – Klyazma. 2005. P. 41 (in Russian).

- 5. Евсюков С.Е., Кудрявцев Ю.П., Коршак Ю.В. // Успехи химии. 1991. Т. 60. № 4. С. 764; Evsyukov S.E., Kudryavtsev Yu.P., Korshak Yu.V. // Rus. Chem. Reviews. 1991. V. 60. N 4. P. 373-390.
- Сладков А.М. Карбин третья аллотропная форма углерода. М.: Наука. 2003. 152 с.;
   Sladkov A.M. Carbine the third allotropic form of carbon. M.: Nauka. 2003. 152 p. (in Russian).
- Берлин А.А., Асеева Р.М., Каляев Г.И. // Докл. АН СССР. 1962. Т. 144. С. 1042;
   Berlin A.A., Aseeva R.M., Kalyaev G.I. // Dokl. AN SSSR. 1962. V. 144. P. 1042 (in Russian).
- 8. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В. // РХЖ. 2006. Т. 1. № 1. С. 83-91;
- 9. Bukalov S.S., Mikhalitsyn L.A., Zubavichus Ya.V. // Ross. Khim. Zhurn. 2006. V. 1. N 1. P. 83-91 (in R Russian).

УДК 541.64, 541.66

# В.Е. Ваганов\*, С.М. Ломакин\*\*, Е.В. Нефедова\*, В.Ю. Орлов\*\*\*, В.В. Решетняк\*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ГОРЮЧЕСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

(\*Владимирский государственный университет, \*\*Институт физической химии РАН, \*\*\*Ярославский государственный университет) e-mail: viktorr@email.ua

Изучено влияние углеродных нанодобавок на параметры горения нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Установлено стабилизирующее действие нанодобавок на процесс горения ПЭТФ. По результатам исследований сформулированы возможные механизмы влияния углеродных нанодобавок на горючесть ПЭТФ.

Ключевые слова: углеродные наноструктуры, горение полимеров, полиэтилентерефталат

#### ВВЕДЕНИЕ

Снижение воспламеняемости и горючести полимеров и создание пожаробезопасных материалов, в первую очередь, применяемых в качестве строительных материалов – актуальная проблема современного материаловедения. В разработке полимерных негорючих материалов существует три основных направления – синтез малогорючих базовых полимеров, химическая и физическая модификация и применение замедлителей горения (антипиренов).

В качестве антипиренов применяются различные вещества, механизм действия которых сильно отличается. Галогеносодержащие антипирены позволяют значительно уменьшить горючесть разных полимерных материалов, однако при деструкции полимерных композитов на основе таких добавок выделяются ядовитые газы, что, в свою очередь, не способствует снижению пожарной опасности, даже при снижении горючести. По этой причине галогеносодержащие антипирены все реже используются в производстве.

На смену галогеносодержащим антипиренам приходят фосфоросодержащие добавки, оксиды и гидроксиды металлов. В последнее время все большее внимание уделяется вопросу создания полимерных нанокомпозитов, использующих в качестве наполнителя наночастицы слоистых силикатов, углеродные нановолокна и нанотрубки, а также комбинации наночастиц.

Впервые добавление в полимерную матрицу наночастиц с целью повышения пожарной безопасности было предложено в работах Gilman с соавторами [1]. В последующих работах Kashiwagi [2], Ломакина и др. [3], было установлено, что наиболее эффективны в этой роли слоистые алюмосиликаты, многослойные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), способствующие карбонизации полимерных композитов на их основе.

Настоящая работа направлена на исследование возможности снижения горючести полиэтилентерефталата (ПЭТФ). ПЭТФ нашел широкое применение в упаковочной промышленности, а в последнее время все чаще используется в строительстве. Строительные материалы на основе ПЭТФ имеют ряд преимуществ перед традиционными аналогами, а их использование может служить решением проблемы утилизации бытовых отходов.

Структурная формула полимерного звена ПЭТФ имеет вид:



Процесс термоокислительной деструкции ПЭТФ имеет свои характерные особенности. ПЭТФ, содержащий в своей структуре ароматические циклы, может быть отнесен к условно карбонизующимся полимерам. В условиях пиролитического процесса в макромолекулах образуются участки с сопряженными кратными связями. В результате происходит переход от линейной структуры к пространственно-сетчатой, и формирование нелетучего карбонизированного остатка. Поэтому, для снижения горючести ПЭТФ необходимо создать условия, которые бы способствовали замедлению процесса пиролиза и образованию защитного карбонизированного слоя.

При термодеструкции ПЭТФ первоначально происходит разрыв эфирных связей молекулярной цепи и деполимеризация макромолекул. Затем идут вторичные реакции, приводящие к выходу летучих низкомолекулярных фрагментов, и/или нелетучего остатка при температуре 500°С. Ход реакции определяется разными факторами: характеристиками связей в молекуле полимера, присутствием катализатора реакций окисления или сшивки низкомолекулярных фрагментов. Таким образом, снизить или остановить образование летучих фрагментов может ингибирование первой стадии деструкции, присутствие синергиста, или способствующая карбонизации структурная модификация ПЭТФ.

### ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве наполнителей ПЭТФ были выбраны углеродные нанотрубки, полученные методом CVD на установке ВлГУ тамбовского производства [4].

Весьма существенным для формирования характеристик является степень взаимодействия углеродных нанообъектов (для нашего случая – УНТ) с полимерным материалом.

Наличие в структуре ПЭТФ полярных функциональных групп позволяет предположить, что усиления взаимодействия с УНТ следует ожидать при дополнительной поляризации фрагментов последних.

Одним из способов управляемой регулировки структуры нанотрубок (а соответственно и тонкого варьирования свойств) является их химическая модификация как за счет создания дополнительных ковалентных связей (формирование на поверхности объекта гетероатомных функциональных групп, например, атомов галогена, карбоксильной группы и др.), так и нековалентных ( $\pi$ - $\pi$ ) взаимодействий [5, 6]. В настоящей работе при получении композитов использовалась ковалентная модификация углеродных нанотрубок карбоксильными функциональными группами, методика которой подробно описана в [6].

Карбоксилизация УНТ осуществлялась при использовании в качестве окислителя водного раствора азотной кислоты. Обработка нанотрубок в азотной кислоте решает проблему очистки наноматериала от аморфного углерода и остатков катализатора, способствует дезагрегации нанотрубок и их равномерному распределению в объеме полимерной матрицы.

Во избежание значительных изменений морфологии УНТ и появления большого числа разрывов стенок использовался мягкий режим окисления. При этом на поверхность УНТ было введено сравнительно небольшое число функциональных групп, которое варьировалось при изменении условий функционализации в диапазоне от 3,03 ммоль до 13,85 ммоль кислотного фрагмента на 100 г полученного продукта.

Для контроля процессов функционализации УНТ применялись физико-химические методы анализа (ИК спектроскопия, потенциометрическое титрование). Эти методы хороши тем, что не требуют обязательного перенесения анализируемых объектов в раствор.

Термические характеристики образцов изучали на дериватографе МОМ Q1500 (Венгрия). Кинетический анализ термической деструкции композиций выполняли с использованием программного обеспечения Thermokinetics NETZSCH-Geratebau GmbH (Германия). Испытания на горючесть образцов проводили по стандартным методикам ASTM1354-92 и ISO/DIS 13927 на кон-калориметре. Суть метода заключается в измерении потери массы исследуемого образца при постоянном воздействии теплового излучения (в данном случае плотность теплового потока составляла 20 кВт/м<sup>2</sup>).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На ИК спектре окисленных УНТ видны полосы поглощения с волновыми числами 1640 см<sup>-1</sup> и 3410 см<sup>-1</sup>. Эти полосы соответствуют валентным колебаниям карбонильной и гидроксильной групп (рис. 1).

Образцы модифицированных карбоксильными группами трубок были внесены совместно с вторичным пластиком в зону плавления. О равномерном распределении УНТ в полимерной матрице свидетельствуют данные микроскопии (рис. 2). При этом были получены волокна с содержанием УНТ 0,1-0,5 % масс%.





Термогравиметрические исследования ряда образцов ПЭТФ показали, что в отличие от линейных полиолефинов (ПП, ПЭ), а также (возможно) органических полимеров термически разлагающихся по "закону случая", углеродные добавки нанотруб различных морфологий не влияют на первую (основную) стадию термодеструкции. На первой стадии термодеструкции ПЭТФ (400 – 450°С) в присутствии кислорода воздуха происходит, преимущественно, внутримолекулярный разрыв сложноэфирных связей, приводящий к образованию кислотных фрагментов фталиевой кислоты и набора углеводородов различной химической природы.



Рис. 2. УНТ в пористых гранулах ПЭТФ Fig. 2. CNT in porous granules of PET

Основной интерес представляет вторая стадия термодеструкции (450 – 550°С), где деструкция происходит по радикальному механизму. На этой стадии наблюдается стабилизирующий эффект углеродных добавок. Природа стабилизирующего эффекта может иметь как химический (коксообразование), так и физический характер (образование защитного барьерного слоя на поверхности деструктирующего полимера, затрудняющего диффузию летучих продуктов).

Поскольку температура на поверхности горящего полимера может достигать 400 - 450°С, данный эффект может способствовать понижению горючести материалов на основе ПЭТФ.

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА МОЛЕКУЛЯР-НУЮ СТРУКТУРУ ПЭТФ

Характер термоокислительной деструкции полимера определяется его структурой и присутствием катализатора. В настоящей работе исследовано влияние УНТ на молекулярную структуру ПЭТФ, которое рассматривалось как один из возможных механизмов снижения горючести нанокомпозита.

Расчеты выполнялись с использованием методов квантовой химии и программного пакета firefly [7]. Полуэмпирический метод РМЗ был применен для определения равновесной конфигурации молекул и супрамолекулярных систем. Метод DFT использовался в настоящей работе при расчете энергетических характеристик системы. Для расчетов методом DFT использовался функционал плотности O3LYP [8, 9], хорошо зарекомендовавший себя при расчете органических соединений.

Как известно, квантово-химические расчеты чрезвычайно требовательны к вычислительным ресурсам. Поэтому квантово-химическое описание взаимодействия УНТ с полимерной матрицей требует использования упрощенных моделей. В настоящей работе молекула ПЭТФ моделировалась олигомером, а УНТ – фрагментом. Для снижения влияния граничных эффектов, оборванные связи были замкнуты атомами водорода.

Диаметр фрагмента УНТ составлял 1 нм, а длина выбиралась таким образом, чтобы расстояние от атомов функциональных групп (наиболее активных центров, через которые осуществляется взаимодействие с ПЭТФ) до границы УНТ составляло не менее 2 гексагональных ячеек. Поскольку дополнительное увеличение размеров фрагмента влияет на электронную структуру атомов функциональных групп не существенно, использование такой модели считалось допустимым.

Рассматривалась функционализация дефектов боковой поверхности (рис. 3), которая имеет место в эксперименте. Атомы углерода, кислорода и водорода отличаются размерами и заливкой, как это показано на рис. 3.

Соотношение количества карбоксильных групп к количеству атомов углерода в УНТ, рассчитанное для максимального содержания карбоксильных групп, не превышает одной карбоксильной группы на 1000 атомов углерода. Поскольку фрагменты УНТ, которые рассматриваются в расчетах, содержат намного меньше атомов, каждый из фрагментов модифицировался только одной карбоксильной группой.

Для моделирования молекулы ПЭТФ использовался олигомер, состоящий из 2 мономерных циклов (рис. 3). Использование такой модели позволяет оценить влияние УНТ на параметры связей С-О и С-С, определяющих основные фазы термической деструкции.



Рис. 3. Взаимодействие олигомера ПЭТФ с УНТ Fig. 3. Interaction of PET oligomer with CNT

Согласно результатам расчета, немодифицированная УНТ чрезвычайно слабо взаимодействует с олигомером ПЭТФ. Энергия взаимодействия составляет около 0,012 эВ. Этот факт можно объяснить химической инертностью боковой поверхности УНТ и слабой полярностью наночастицы. Расчетное значение дипольного момента УНТ составило 1,92 Д., что примерно в 2,6 раза меньше чем 5,17 Д - значение дипольного момента карбоксильно функционализированной УНТ.

Взаимодействие химически модифицированной УНТ с ПЭТФ так же осуществляется без переноса заряда и имеет физическую природу (диполь-дипольное). В результате перераспределения электронной плотности в атомах карбоксильной функциональной группы атом кислорода приобретает отрицательный заряд, а атом углерода – положительный, что является причиной полярности фрагмента УНТ. Энергия взаимодействия димера ПЭТФ с фрагментом УНТ, модифицированным карбоксильной группой, составила около -0,031 эВ. Таким образом, в результате функционализации УНТ, энергия взаимодействия с олигомером ПЭТФ выросла пропорционально изменению дипольного момента УНТ (в 2,6 раз). Это подтверждает вывод о дипольном характере взаимодействия.

При полярном взаимодействии молекулы могут перестраиваться, увеличивая свою полярность и снижая полную энергию системы. При этом их геометрия и распределение электронной плотности, а значит и характеристики связей, могут заметно изменяться.

Энергетический анализ связей в олигомере ПЭТФ позволяет сделать следующие выводы:

1. При взаимодействии с поверхностью УНТ, заметного изменения геометрии олигомера

ПЭТФ не происходит. Среднеквадратическое отклонение, рассчитанное для равновесных координат атомов ПЭТФ без УНТ и в ее присутствии, составило 0,17 Å.

2. Наиболее слабыми, как для исходного олигомера, так и для олигомера в присутствии УНТ, являются эфирные связи, соединяющие мономеры ПЭТФ, и именно они будут определять начальную фазу деструкции. Порядок этих связей в присутствии УНТ составляет 0,758, а для исходного олигомера 0,756. Это говорит о незначительном влиянии УНТ на энергию связей, определяющих параметры начальной фазы термодеструкции. Таким образом, наблюдаемое в эксперименте стабилизирующее действие УНТ не связано с влиянием на молекулярную структуру нанокомпозита. По-видимому, механизм снижения горючести нанокомпозитов на основе ПЭТФ может быть связан со свойствами УНТ, позволяющими им выступать в роли катализаторов реакции карбонизации.

Выводы, сделанные по результатам расчетов, согласуются с экспериментальными данными, свидетельствующими о неизменности температуры начала деструкции и повышении выхода карбонизированного остатка.

### ЛИТЕРАТУРА

- Gilman J.W., Kashiwagi T., James E.T. Brown, Lomakin S. // SAMPE Symposium and Exhibition, 43rd International Proceedings. V. 43. Book 1 of 2 Books. May 31-June 4. 1998. P. 1053-1066
- Azat D. Rakhimkulov, Lomakin S.M., Dubnikova I.L., Shchegolikhin A.N., Davidov E.Ya., Kozlowski R. // J. Mater. Sci. 2009.
- 3. **Kashiwagi T.** Flame retardant mechanism of the nanotubes based nanocomposites. Final report. Prepared for US Department of Commerce Building and Fire Research Laboratory National Institute of Standarts and Technology. September. 2007.
- 4. Ткачев А.Г., Мищенко С.В., Коновалов В.И. // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 7-8. С. 100-108; Tkachev A.G., Mishchenko S.V., Konovalov V.I. // Rossiyskie nanotekhnologii 2007. V. 2. N 7-8. Р. 100-108 (in Russian).
- 5. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 934 973;
  - **Rakov E.G.** // Uspekhi Khimii. 2001. V. 70. N 10. P. 934–973 (in Russian).
- 6. Eder D. // Chem. Rev. 2010. V. 110. P. 1348–1385.
- 7. http://classic.chem.msu.su/
- Handy N.C., Cohen A.J // J. Mol. Phys. 2001. V. 99. P.403-412.
- Guner V.A., Khuong K.S., Houk K.N. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 2959-2965.

T 56 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 621.762:548:537.611.44

### А.Д. Рудь\*, Н.И. Кускова\*\*, Л.З. Богуславский\*\*, И.М. Кирьян\*, Г.М. Зелинская\*, Н.М. Белый\*\*\*

# СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ВЫСОКОВОЛЬТНЫМИ ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНЫМИ МЕТОДАМИ

(\*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, \*\*Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, \*\*\*Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко) e-mail: rud@imp.kiev.ua, , nataljakuskova@mail.ru, biliy@univ.kiev.ua

Разработаны электроразрядные методы обработки углеродсодержащих веществ, при реализации которых синтезированы различные углеродные наноматериалы (УНМ). Проведены комплексные исследования структурного состояния УНМ, полученных электроразрядной обработкой газообразных и жидких углеводородов класса алканов и циклоалканов, в которых атомы углерода находятся в состоянии sp<sup>3</sup>-гибридизации. Установлено, что УНМ представляют собой аморфный углерод с графитоподобным типом ближнего порядка и луковичной структурой.

Ключевые слова: аморфный углерод, электроразрядные методы синтеза, углеводороды, луковичные структуры углерода

### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на большое разнообразие существующих методов синтеза углеродных наноматериалов, до сих пор остается актуальным создание высокопроизводительных технологий получения УНМ различного аллотропного состава с низкой себестоимостью, что является непременным условием для применения в промышленных масштабах. Одним из существенных недостатков современных методов синтеза УНМ является необходимость отделения целевого продукта от побочных продуктов реакции, что приводит к значительному возрастанию себестоимости получаемых материалов. В связи с этим, значительный интерес представляют методы синтеза различных аллотропных модификаций УНМ (фуллеренов, угленаноалмазов. нанотрубок, родных онионов, аморфного углерода и др.), основанные на применении высоковольтных импульсных электрических разрядов, например: электрический взрыв проводников (ЭВП), разрядноимпульсная обработка углеводородов в жидком и газообразном состояниях, высокочастотный (ВЧ) плазменный разряд в газообразных углеводородах. Электроразрядные методы отличаются высоким коэффициентом использования энергии (до 80 %), установки работают при атмосферном давлении и комнатной температуре и не требуют вакуумирования [1-9].

В [1-4] было экспериментально показано, что с помощью метода электрического взрыва графитовых проводников можно получать практически все известные формы УНМ, причем управлять фазовым составом можно, контролируя величину введенной удельной энергии (w) в графит. Так, в случае, если она меньше энергии сублимации графита ( $w_s \approx 62 \text{ кДж} \cdot \Gamma^{-1}$ ), то в продуктах синтеза кроме нанодисперсного графита содержатся нанотрубки и фуллерены, в случае, если w> *w*<sub>s</sub>, то в продуктах присутствуют наноалмазы. Происходящие при электровзрыве графита процессы хорошо описываются системой магнитогидродинамических уравнений, решение которой позволяет прогнозировать получение новых аллотропных форм наноуглерода [4, 10]. В работе [10] проведены расчеты энерговременных условий высокоэнергетического (введенная энергия 2,5 МДж) наносекундного электрического взрыва графита, компактированного в металлических трубочках. Показано, что в продуктах взрыва присутствуют наноалмазы и новые структуры углерода, которые требуют дополнительного исследования. Одними из потенциально используемых продуктов электровзрыва графита могут быть высшие фуллерены, доля которых в традиционно получаемой электродуговым методом саже ничтожно мала. Однако, несмотря на дешевизну и технологическую простоту, метод электрического взрыва графита не позволяет получать УНМ в объемах, необходимых для промышленного применения. Поэтому более перспективными с этой точки зрения являются методы электроразрядной обработки углеродсодержащих веществ, позволяющих получать УНМ в макроколичествах.

Следует также отметить, что представляет существенный практический интерес создание эффективных технологий получения луковичных форм углерода – онионов. Использование онионов показало перспективность их применения в качеприсадок к моторным маслам, корректистве рующих добавок к электролитам в процессе нанесения гальванохимических покрытий, в биотехнологии, а также как эффективных поглотителей электромагнитного излучения в гигагерцовом диапазоне [11, 12]. Известны различные способы формирования луковичных, или фуллереноподобных структур – вакуумное напыление, отжиг наноалмазов, дуговой разряд, облучение сажи электронами, имплантация ионов углерода в металлическую матрицу и взрыв [11]. Однако все они отличаются либо низкой производительностью, либо высокой стоимостью.

В работе развиты высоковольтные разрядноимпульсные методы синтеза луковичных структур углерода, основанные на периодическом воздействии коротких импульсов тока на углеводороды, являющиеся источником углерода, проведено их сравнение, а также изучено структурное состояние полученных УНМ в зависимости от условий синтеза.

#### МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ИССЛЕДОВАНИЯ

Физическая основа электроразрядных методов синтеза различных форм УНМ заключается в создании неравновесной плазмы из исходного углеводородного сырья – источника углерода, в которой протекают плазмо-химические реакции деструкции молекул и синтеза наноструктурного углерода при условии сверхбыстрого охлаждения кластеров. Плазма генерируется в органической жидкости в результате высоковольтного электрического разряда в разрядном промежутке с помощью генератора импульсов тока заданной формы и частоты (0,1-10 Гц) или в результате воздействия объемного высокочастотного разряда на газовую среду. Эффективно управлять структурнофазовым состоянием синтезированных таким образом УНМ возможно благодаря

- варьированию вводимой в рабочую среду энергии за счет изменения запасенной энергии конденсаторной батареи;

- выбору рабочей среды – источника углерода (использование углеводородов различной химической природы).

Электроразрядная обработка углеводородов была реализована в реакторах, заполненных рабочей средой, представляющей собой жидкости или газы, отличающиеся числом атомов углерода и количеством С-С связей:

- смесь пропан-бутан (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>), пентан (C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>), гексан (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>) – принадлежат к классу алканов, характеризующихся sp<sup>3</sup>-гибридизацией атомов углерода и линейными молекулами,

- циклопентан ( $C_5H_{10}$ ) и циклогексан ( $C_6H_{12}$ ) – принадлежат к классу циклоалканов, характеризующихся  $sp^3$ -гибридизацией атомов в непланарных замкнутых в кольцо молекулах.

Жидкие углеводороды обрабатывали в цилиндрическом электроразрядном реакторе объемом 1 л, подавая на межэлектродный промежуток 20000 импульсов тока с частотой 5 Гц [4]. После проведения серии электрических разрядов рабочую жидкость, содержащую коллоидный раствор наночастиц углерода, сливали из разрядной камеры и центрифугировали в течение 0,5 часа, а затем сушили при умеренных температурах (до 500 К) до образования сухого порошка. Необходимо отметить, что синтезированные УНМ содержали около 3 вес. % железа вследствие эрозии электродов.

Газовое углеводородное сырье – смесь пропана и бутана в пропорции 0,7:0,3, при нормальных условиях в проточном режиме с расходом газа 1 л/мин подавали в электроразрядный реактор объемом 3 л, в котором межэлектродный промежуток был образован подвижным и неподвижным медными электродами [6]. Благодаря подвижному электроду, длину межэлектродного промежутка можно изменять, компенсируя его уменьшение за счет нарастания продуктов синтеза на электродах. Эрозия электродов не происходила вследствие их покрытия продуктами синтеза, отсутствие меди в полученных УНМ было подтверждено данными рентгеноспектрального анализа. Для обеспечения условий спонтанной кристаллизации углерода в разные аллотропные формы использовали переменный ток в диапазоне частот от 1 до 100 кГц и создавали импульсно-периодическую дугу с разными формами импульсов. Изменяя электрические параметры разрядного контура, получали дугу, в которой неравновесная плазма имела электродинамические и термодинамические характеристики, необходимые для синтеза углеродных наноматериалов заданной структуры с малым статистическим разбросом их физикохимических характеристик.

Для обеспечения объемного воздействия на газообразные углеводороды использовали многоострийную электродную систему, с помощью которой получали одновременно несколько дуг переменного импульсно-периодического тока. Такая конструкция позволила увеличить величину выхода углеродных наноматериалов. Разные формы разрядных импульсов тока (треугольную, синусоидальную или прямоугольную) и коэффициент заполнения разрядных импульсов тока обеспечивали с помощью изменения параметров разрядного контура и частоты [6].

Рентгеновские исследования выполняли на стандартном дифрактометре в  $CuK_{\alpha}$  и  $MoK_{\alpha}$  - излучениях. Электронная микроскопия проводилась на микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F. Спектры комбинационного рассеяния света были получены при комнатной температуре на спектрометре на базе ДВС-8 ( $\lambda$ =514 нм).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение плазмохимических процессов, происходящих в углеводородной среде при воздействии на нее высоковольтных импульсных разрядов, позволит разработать и усовершенствовать методы целенаправленного синтеза разных УНМ. Деструкция молекул при воздействии электрических разрядов является результатом комплексного воздействия всех видов энергии (энергия электрического поля, тепловая энергия, ударные волны, ионизирующие излучения и др.).

Действие электрического поля на органические жидкости порождает химические реакции сначала в жидкой, а потом в газоплазменной фазе, которые существенно отличаются. Действие поля начинается с диссоциации молекул жидкости, вследствие которой чаще всего происходят разрывы сильных С-С связей в центральных частях линейных молекул, что приводит к образованию низших углеводородов - газов. Однако вторичные цепные реакции разложения молекул газов протекают таким образом, что преобладающим продуктом в плазмохимическом процессе является водород, несмотря на то, что химическая связь С-Н может не быть самой слабой [2-4]. При действии электрических импульсов тока на углеводороды происходит деструкция молекул и отщепление атомов водорода, что можно схематически представить как

$$C_n H_k = \mathbf{n} \mathbf{C}^S + \mathbf{0}, 5kH_2, \tag{1}$$

при этом углерод может выделяться в твердой фазе *s* в разных аллотропных формах. Для теоретического расчета максимальной массы наноуглерода  $m_{meop}$ , которая может быть получена в результате плазмохимической реакции по схеме (1) вследствие электроразрядной обработки сырья массой  $m_c$ , рассчитывали молярные массы сырья  $M_c = 12n+k$  и продукта  $M_{np} = 12n$ . Тогда

$$m_{meop} = m_c M_{np} / M_c = m_c \cdot 12n / (12n+k).$$
 (2)

Практический выход наноуглерода  $\gamma_1$  рассчитывали, определяя экспериментально массу  $m_{3\kappa cn}$  наноуглерода, полученного в результате полной электроразрядной обработки органической жидкости, если углерод выделен со всей массы сырья без остатка

 $\gamma_1 = m_{3\kappa cn} / m_{meop} = (1 + k/12n) (m_{3\kappa cn} / m_c).$  (3)

При электроразрядной обработке жидких углеводородов с увеличением количества атомов углерода п в молекулах сырья практический выход полученных УНМ увеличивается:  $\gamma_1 = 5,2$  % (пентан);  $\gamma_1 = 12,2$  % (гексан).

При равном количестве атомов углерода в молекулах выход УНМ выше для тех жидкостей, молекулы которых имеют большее количество С-С связей. Для исследованного ряда жидкостей такая ситуация отвечает парам пентан-циклопентан и гексан-циклогексан, для которых большее количество связей отображает наличие цикла в строении молекулы циклоалканов. Установлено, что при равном количестве атомов углерода и переходе от ациклического соединения к циклическому выход УНМ возрастает на 20 % и достигает значения у<sub>1</sub>= 14,4 % (циклогексан). Удельные энергозатраты на синтез УНМ при одинаковых условиях и параметрах электроразрядной обработки алканов и циклоалканов уменьшаются, соответственно, от 500 до 400 кДж/г.

По результатам измерения потребляемой на входе установки энергии и массы полученного углеродного наноматериала рассчитана удельная потребляемая энергия для плазмохимического ВЧ синтеза наноуглерода из смеси пропан-бутана (таблица). Зависимость удельной энергии синтеза наноуглерода от максимального напряжения холостого хода на выходе генератора показывает, что в исследованном диапазоне при уменьшении напряжения генератора удельное энергопотребление также уменьшается. Этот экспериментальный результат свидетельствует о наличии минимума энергопотребления при синтезе наноуглерода из газового сырья в диапазоне напряжений от 1 до 10 кВ. При напряжении холостого хода на выходе генератора 20 кВ она составляет 300 кДж/г, что хорошо согласуется с удельными энергозатратами при электроразрядном синтезе наноуглерода из жидких углеводородов.

Таблица Зависимость удельной энергии (*P*<sub>yd</sub>) от электротехнических параметров (выходного напряжения) ВЧ электроразрядного синтеза наноуглерода из смеси пропан-бутана

*Table.* The dependence of the specific energy  $(P_{sp})$  on electrical parameters (output voltage) of RF electricdischarge synthesis of nanocarbon from a mixture of propane-butane

| propune suture |                              |                      |  |  |  |  |
|----------------|------------------------------|----------------------|--|--|--|--|
| № опыта        | $U_{\rm вых}, \kappa { m B}$ | $P_{\rm yg}$ , кДж/г |  |  |  |  |
| 1              | 10                           | 133                  |  |  |  |  |
| 2              | 11                           | 141                  |  |  |  |  |
| 3              | 14                           | 198                  |  |  |  |  |
| 4              | 20                           | 307                  |  |  |  |  |



Рис. 1. Микрофотографии высокого разрешения продуктов электроразрядной обработки различных углеводородов: а, б циклогексана, в, г – пропан-бутана Fig. 1. High-resolution microphotos of products of electricdischarge treatment of various hydrocarbons: a, б - cyclohexane, в, г - propane-butane

В результате проведенных экспериментов для всех рассмотренных режимов были синтезированы углеродные материалы, макроскопические свойства которых – малая насыпная плотность, развитая поверхность ( $S_{BET}$ ~50-300 м<sup>2</sup>/г) указывают на их наноразмеры. Типичные микрофотографии УНМ, полученных в результате электроразрядной обработки углеводородов в жидком и газообразном состояниях, имеющих *sp*<sup>3</sup>-гибридизацию атомов углерода в молекуле, приведены на рис. 1. Частицы порошков собраны в агломераты и имеют сложное иерархическое строение (рис. 1а, в). Индивидуальные частицы имеют сфероидальную форму, размер ~ 10-20 нм и характеризуются луковичной (onion-like) структурой (рис. 1, б, г). Они состоят из многослойных дефектных графеновых оболочек неправильной формы. Среднее значение межслоевого расстояния – 0,332±0,001 нм (межслоевое расстояние графита – 0,3354 нм). Разброс межслоевых расстояний в частицах и отклонение их формы от идеальной сферической отражают незавершенность процесса формирования луковичных структур.



Рис. 2. Структурный фактор i(s) УНМ, полученных электроразрядной обработкой жидких и газообразных углеводородов (а - смесь пропан-бутан, б - циклогексан)

Fig. 2. The structure factor i(s) of CNM produced by electricdischarge treatment of liquid and gaseous hydrocarbons (a - mixture of propane-butane, δ - cyclohexane)

На дифрактограммах всех полученных наноуглеродных порошков присутствует широкий асимметричный пик, характерный для углеродных аморфных материалов. Для определения структуры ближнего порядка порошков по методике, подробно описанной в [13,14], используя экспериментальные дифрактограммы, были рассчитаны структурный фактор (СФ) и функция радиального распределения (ФРР) атомов. СФ всех углеродных наноматериалов характеризуется наличием пика  $s_{l}=1,8 \text{ Å}^{-1}$  в положении, свойственном графиту (рис. 2). Для УНМ, синтезированных ВЧ электроразрядной обработкой пропан-бутана, второй  $(s_1=3.05 \text{ Å}^{-1})$  и третий  $(s_1=5.20 \text{ Å}^{-1})$  максимумы имеют существенно меньшие интенсивности, чем первый, и значительное уширение (рис. 2 а), что можно объяснить суперпозицией нескольких соседних пиков, и находятся в положениях, которые могут быть приписаны как графиту, так и алмазу. Наличие интенсивного второго пика для УНМ, синтезированного электроразрядной обработкой циклогексана, в положении, близком к пику алмаза (рис. 2 б), может быть объяснено присутствием в

УНМ наноразмерных частиц железа в аустенитном состоянии (материал эрозии стальных электродов), которое имеет параметр решетки, практически совпадающий с параметром решетки алмаза.

По ширине первого максимума на структурном факторе были определены размеры областей упорядочения R<sub>0</sub> по методике, описанной в работе [13]. Оказалось, что они находятся в пределах 4-6 нм для всех синтезированных материалов. Положения первого  $r_1$  ( $r_1 \sim 0,145$  нм) и второго r<sub>2</sub> максимумов на функции радиального распределения атомов характеризуются значениями, несколько отличающимися, хотя и близкими, от свойственных графиту ( $r_1 = 0,1418$  нм), что указывает на деформацию графеновых плоскостей. Таким образом, поведение СФ и ФРР синтезированных УНМ свидетельствует об их сильном разупорядочении с преобладающим вкладом графитоподобного типа ближнего порядка, что свойственно луковичным структурам.



Рис. 3. Типичный КР спектр аморфного углерода, полученного в результате электроразрядной обработки циклогексана Fig. 3. A typical Raman spectrum of amorphous carbon produced by electric-discharge treatment of cyclohexane

Исследования, проведенные с помощью КР-спектроскопии, также показали, что продукты электроразрядной обработки различных углеводородов являются типичными аморфными углеродными материалами. Как видно из приведенного на рис. 3 характерного КР спектра, *G*-полоса (1585 см<sup>-1</sup>), соответствующая растягивающим колебаниям атомов с  $sp^2$ -гибридизированными валентными связями, несколько смещена в сторону больших значений волнового числа. Также в КР спектрах присутствует интенсивная *D*-полоса (1350 см<sup>-1</sup>), происхождение которой связано с нарушением правил отбора за счет малых размеров областей упорядочения, разного рода дефектов и разупорядочения структуры. Соотношение интегральных интенсивностей I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> указанных полос может служить мерой разупорядочения структуры, а также быть использовано, согласно уравнения Туинстра - Кенига [15], для оценки размеров частиц (областей упорядочения) наноуглерода L<sub>a</sub> вдоль графеновой плоскости. Рассчитанные значения L<sub>a</sub> не превышают 6 нм, что коррелирует с величинами, полученными из анализа структурных данных. К сожалению, данные КР-спектроскопии не позволяют сделать однозначный вывод о наличии атомов углерода в *sp*<sup>3</sup>-состоянии. Необходимо также указать на небольшое отличие в размерах индивидуальных частиц, определенных из электронномикроскопических изображений, и данных анализа структурного фактора и КР спектров, что, скорее всего, свидетельствует об индивидуальных особенностях применения указанных методик.

#### выводы

Показано, что электроразрядная обработка как жидких, так и газообразных углеводородов класса алканов и циклоалканов с *sp<sup>3</sup>*гибридизированными атомами углерода позволяет синтезировать углеродные наноматериалы с луковичной структурой в количествах, достаточных для их промышленного использования. Состав полученных продуктов практически однороден: до 90 % частиц имеют подобную сфероидальную форму и характерный размер от 10 до 20 нм.

Установлено, что при равном количестве атомов углерода в молекулах жидких алканов и циклоалканов выход УНМ в случае использования последних возрастает на 20 %. Удельные энергозатраты на синтез УНМ при одинаковых условиях и параметрах электроразрядной обработки жидких алканов и циклоалканов уменьшаются, соответственно, от 500 до 400 кДж/г.

Высокое содержание химически чистого наноуглерода (до 100 %), полученного ВЧ электроразрядной обработкой газообразных углеводородов, позволяет устранить трудоемкую операцию очистки УНМ, что существенно уменьшает себестоимость углерода луковичной структуры. Удельные энергозатраты на синтез луковичного углерода из газообразных алканов лежат в диапазоне 130-300 кДж/г, в зависимости от технологических условий (электротехнических параметров) синтеза.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Кускова Н.И., Рудь А.Д., Иващук Л.И., Бакларь В.Ю. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 9. С. 57-62;
 Kuskova N.I., Rud A.D., Ivashchuk L.I., Baklar V.Yu. // Technical Physics. 2010. V. 55. N 9. P. 1288–1293.

- Булгаков А.В., Булгакова Н.М., Бураков И.М. и др. Синтез наноразмерных материалов при воздействии мощных потоков энергии на вещество. Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. 2009. 462 с.; Bulgakov A.V., Bulgakova N.M., Burakov I.M. at al. Nanosized materials synthesis by action of high-power energy fluxes on matter. Novosibirsk: Institute of thermal physics SB RAS. 2009. 462 p. (in Russian).
- Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I., Zelinskaya G.M., Biliy N.M. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2011. V. 19. № 1-2. P. 120-126;
- Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I., Boguslavskii L.Z., Perekos A.E. (2011). Synthesis of Carbon Nanomaterials Using High-Voltage Electric Discharge Techniques, in Nanomaterials, Mohammed Muzibur Rahman (Ed.), ISBN: 978-953-307-913-4, InTech, Available from: http://www.intechopen.com/ articles/show/title/synthesis-of-carbon-nanomaterials-usinghigh-voltage-electric-discharge-techniques.
- Рудь А.Д., Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Ивашук Л.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М. // Изв. РАН. Серия физическая. 2011. Т. 75. № 11. С. 1528-1532; Rud A.D., Kuskova N.I., Baklar V.Yu., Ivashchuk L.I., Boguslavskiy L.Z., Kiryan I.M. // Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 2011. V. 75. N 11. P. 1435– 1441.
- 6. Богуславский Л.3. // Электронная обработка материалов. 2010. №4. С. 73-82; Водизаvskiy L.Z. // Elektronnaya Obrabotka Materialov.
- 2010. N 4. Р. 73-82 (in Russian).
  7. Цолин П.Л., Кускова Н.И., Петриченко С.В., Малюшевская А.П., Зубенко О.О., Хайнацкий С.А. Патент Украины № 201106006. 2012;
  Tsolin P.L., Kuskova N.I., Petrichenko S.V., Malyushevskaya A.P. Zubenko O.O., Khaiynatskiy S.A. Patent of Ukraine N 201106006. 2012. (in Russian).
- 8. Вовченко А.И., Кускова Н.И., Петриченко С.В., Богуславский Л.З. Патент Украины. № и 2011 08415. 2012; Vovchenko A.I., Kuskova N.I., Petrichenko S.V., Boguslavskiy L.Z. Patent of Ukraine. № и 2011 08415. 2012 (in Russian).

- 9. Koprinarov N.S., Konstantinova M.A. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2012. V. 20. N 4-7. P. 463-467.
- Орешкин В.И., Чайковский С.А., Лабецкая Н.А., Иванов Ю.Ф., Хищенко К.В., Левашов П.Р., Кускова Н.И., Рудь А.Д. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 2. С. 41-45;
   Oreshkin V.I., Chaiykovskiy S.A., Labetskaya N.A., Ivanov Yu.F., Khishchenko K.V., Levashov P.R., Kuskova N.I., Rud A.D. // Technical Physics. 2012. V. 57. N 2. P. 198–202.
- Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 49-59;

Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Mavrin B.N., Aksenenko V.V., Bagramov P.Kh., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 49-59 (in Russian).

- Kuzhir P.P., Bychanok D.S., Maksimenko S.A., Gusinski A.V., Ruhavets O.V., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I., Jones C., Shenderova O., Lambin Ph. // Solid State Sciences. 2009. V. 11. № 10. P. 1762-1767.
- Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И., Зелинская Г.М., Уваров В.Н., Мельничук Е.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 38-43; Rud A.D., Ivashchuk L.I., Kuskova N.I., Zielinskaya G.M., Uvarov V.N., Melnichuk E.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 38-43 (in Russian).
- 14. Алексеев А.Д., Зелинская Г.М., Ильинский А.Г., Кабан И.Г., Лепеева Ю.В., Могильный Г.С., Ульянова Е.В., Шпак А.П. // Физика и техника высоких давлений. 2008. Т. 18. № 3. С. 35-52;
  Alekseev A.D., Zelinskaya G.M., Ilinskiy A.G., Kaban I.G., Lepeeva Yu.V., Mogilnyiy G.S., Ulyanova E.V., Shpak A.P. // Phisika i tehnika vysokih davleniy. 2008. V. 18. N 3. P. 35-52
- (in Russian).
  15. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys. 1970. V. 53. P. 1126-1130.

## П.А. Витязь\*, М.Л. Хейфец\*, В.Т. Сенють\*\*, А.Г. Колмаков\*\*\*

# СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

(\*Президиум НАН Беларуси, \*\*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, \*\*\*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН) e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by, vsenyut@tut.by, kolmakov@imet.ac.ru

Проведен анализ диаграммы состояния графит – алмаз, учитывающий размер частиц и изучены режимы синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков. Выявлены особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности. Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода, синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную.

**Ключевые слова:** наноалмазы, наноструктурные сверхтвердые материалы, синтез, высокие давления, углерод, фазовые превращения, спекание, кристаллизация

#### ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью синтетических алмазов и подобных материалов является наивысшая твердость, а также возможность изготовления из них острых лезвийных и самозатачивающихся абразивных инструментов [1]. Поэтому сверхтвердые материалы, обеспечивающие высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы инструментов, заняли важное место в современном производстве [2].

Основой получения и рационального применения сверхтвердых материалов являются необратимые фазовые превращения углерода или нитрида бора при высоких давлениях и температурах [1, 2].

Для управляемого синтеза алмаза особо важен анализ фазовой диаграммы состояния, согласно которому можно определять *p*-*T*-параметры кристаллизации и их временные изменения [3, 4]. В этом направлении в научной и технической литературе имеется достаточно информации. В то же время, научно-обоснованных данных по синтезу алмазных наноструктурных материалов недостаточно.

Целью настоящей работы является поиск перспективных путей синтеза наноструктурных алмазных материалов на основе анализа фазовых диаграмм состояния.

#### ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА, УЧИТЫВАЮЩАЯ РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Рассмотренные с позиций термодинамики открытых неравновесных систем и принципов самоорганизации процессы в физико-химических

системах показали, что синтез алмаза проходит двумя путями [2, 5, 6]: прямым и каталитическим; при этом возможно их сочетание за счет перехода с одного на другой. Синтез алмаза из графита, в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза, может осуществляться по различным механизмам [1, 2, 7]:

 при экстремальных условиях (условия прямого перехода графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация решетки графита в алмазную (переход мартенситного типа);

2) при синтезе монокристаллического алмаза (при малых пересыщениях) рост кристаллов происходит за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл;

 при синтезе поликристаллического алмаза (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл.

Граница области стабильности алмаза и графита впервые с достаточной точностью определена в работе [8] и затем неоднократно уточнялась [2, 7] в других исследованиях. Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический потенциал значителен, условия фазового равновесия графит – алмаз существенно отличаются от предсказанных принятой фазовой диаграммой состояния углерода. Есть подтвержденные расчетами предположения [9], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода. Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве «давление-температура-размер кристаллитов» [10]. При уменьшении размеров кристаллитов ( $r \le 10$  нм) поверхность фазового равновесия заметно отклоняется от плоскости в сторону малых давлений, а при  $r \cong 1$  нм алмаз стабилен и при отсутствии внешнего давления до  $T \le 2000$  К. Область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при P = 0, составляет  $r \cong 0,3-$ 1,5 нм.

У нанопорошков алмаза детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего зерно, составляет величину порядка межатомного расстояния [11]. В случае ударноиндуцированной коалесценции детонационных нанопорошков алмаза при слабом динамическом нагружении с амплитудой 10 ГПа происходит взаимодействие алмазных нанокластеров, обладающих возбужденными кристаллическими решетками. В результате могут образовываться ковалентные связи между внешними атомами кристаллических зерен соприкасающихся частиц. В силу малой длительности импульса давления, составляющей 10<sup>-5</sup> с, можно полагать, что рост частиц происходит, в основном, в метастабильных условиях для алмаза на фазовой диаграмме углерода (при «нулевом» давлении и при повышенных остаточных температурах).

Выполненные оценки показывают, что за время остывания образца порядка 100 с в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами 1,5·10<sup>-5</sup> и 1,5·10<sup>-4</sup> м. В условиях скоростного охлаждения размеры алмазных частиц уменьшаются на 2–3 порядка [11]. Установленное соответствие совокупности расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу модели роста алмазоподобных структур при уровне нагрузок, исключающих образование жидкой фазы.

Данные выводы подтверждаются результатами ряда экспериментальных работ, в которых также наблюдались превращения наночастиц графита, луковичного углерода в алмаз путем нагрева без приложения внешнего давления [12]. В условиях относительно невысоких статических давлений, соответствующих области стабильности графита, например, из фуллеренсодержащей шихты при P = 2 ГПа и температуре T > 1300 К в присутствии металлов-растворителей углерода были получены алмазные кристаллы размером 100-800 мкм [7].

### ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ КОМПАКТИРОВАНИЯ

В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек измельчают механически, а затем продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрометра до нескольких микрометров, областью практического применения которых является суперфинишная абразивная обработка различных материалов [13].

По первому варианту, в условиях высоких давлений и температур спекают наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной около 1 нм. Порошок алмаза и графит (неалмазный углерод), находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией.

Синтез алмазного наноструктурного материала в этом случае происходит путем, подобным каталитическому, с использованием сочетания механизмов роста кристаллов и поликристаллов, в результате которых образуются две подсистемы частиц – за счет диффузии атомов углерода (2-ой механизм) и диффузии микрогруппировок графита (3-ий механизм).



Рис.1. Поликристаллическая алмазная частица размером 1 мкм, полученная из очищенных нанопорошков алмаза

Fig. 1. The polycrystalline diamond particle of 1 µm size obtained from purified nanopowders of diamond

По второму варианту, после химической очистки, также спекают очищенные нанопорошки алмаза в условиях высоких давлений и темпера-

тур, но как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности (рис. 1). Создание материала в этом случае идет преимущественно диффузионным путем.

Таким образом, по первому варианту, при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямым путем, посредством трансформации решетки графита в алмазную. В результате наночастицы углерода можно рассматривать в качестве катализаторов при синтезе алмаза.

В этом случае при термобарической обработке шихты в тонких поверхностных слоях на основе неалмазных форм углерода происходит их превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из частиц наноалмаза объединяются в более крупные частицы с сохранением первичной структуры. В этом случае возможно образование частиц алмаза субмикронного и микронного диапазонов [7]. Из анализа данных рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков (рис. 2).



Рис. 2. Алмазные микрочастицы размером 1-4 мкм, полученные из нанопорошков алмаза, покрытых тонким слоем неалмазного углерода

Fig. 2. Diamond microparticles of 1–4 microns size obtained from nanopowders of diamond covered with the thin layer of nondiamond carbon

На основе нанопорошков алмаза детонационного синтеза путем индуцированной самосборки могут быть получены достаточно крупные (несколько десятков микрон) псевдокристаллы, обладающие характерной для частиц алмаза огранкой [7].

В результате проведенных экспериментов по термообработке алмазосодержащей шихты на основе нанопорошков алмаза в условиях пониженных давлений ( $P \, 10^{-3}$  мм рт.ст.) в диапазоне температур 773–1373 К [7] получены отдельные частицы с характерным алмазным габитусом в диапазоне размеров от 100 до 800 мкм, прозрачные для видимого света. В частицах не было обнаружено включений графита. Наиболее крупные из них обладают огранкой и по внешнему виду не отличаются от кристаллов алмаза статического синтеза (рис. 3).



Рис. 3. Нанокристаллическая частица размером свыше 700 мкм, полученная из наноалмазов [7] Fig. 3. Nanocrystalline particle over than 700 microns size obtained from nanodiamonds [7]

Использование методов ударно-волновой консолидации возможно во втором случае для очищенных поверхностей с целью получения порошков поликристаллического алмаза из нанопорошков алмаза детонационного синтеза [14]. Нанопорошки алмаза после очистки и предварительной подпресовки в ампуле из нержавеющей стали до плотности  $\rho \sim 1,23$  г/см<sup>3</sup> и вакуумного рафинирования при 700 К в течение 30 мин подвергались ударноволновой обработке зарядом бризантных взрывчатых веществ, что позволило получить поликристаллические частицы материала размером до 500 мкм (рис. 4).

Данные рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы имеют поликристаллическое строение, при этом анализ дифрактограмм подтвердил наличие в образцах монокристальных областей.



 Рис. 4. Микроструктура поликристалла, полученного ударноволновой консолидацией алмазных нанопорошков
 Fig. 4. Microstructure of the polycrystal obtained by shock-wave consolidation of diamond nanopowders

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ диаграммы состояния графиталмаз, учитывающий размер частиц, изучение режимов синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков позволили выявить особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности.

Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную. В рассмотренном процессе наночастицы углерода являются катализаторами при синтезе алмаза.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Витязь П.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л., Чижик С.А., Солнцев Л.А., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Баринов С.М. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий. / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. Минск: Белорус. наука. 2011. 283 с.; Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kheiyfetz M.L., Chizhik S.A., Solntsev K.A., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Barinov S.M. Technologies of Constructional Nanostructured Materials and Coatings. / Ed. P.A. Vityaz and K.A. Solntsev. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 283 p. (in Russian).  Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сенють В.Т. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. / Под общ. ред. Витязя П.А. Минск: Белорус. наука. 2011. 522 с.;

Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A., Komarov A.I., Senyut V.T. Modification of Materials and Coatings by Nanosized Diamond-Containing Additives. / Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 527 p. (in Russian).

- Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с.; Anosov V.Ya, Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Foundations of the Physical and Chemical Analysis. M: Nauka. 1976. 504 p. (in Russian).
- Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.-Л.: АН СССР. 1940. 562 с.;
   Киглакоv N.S. Introduction to the Physical and Chemical Analysis. M.-L.: Acad. Sci. USSR. 1940. 562 p. (in Russian).
- Битязь П.А., Хейфец М.Л. // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т. 51. № 2. С. 95 - 99;
   Vityaz P.A., Kheiyfetz M.L. // Doklady NAN Belarusi.
- 2007. V. 51. N 2. P. 95-99 (in Russian). 6. Хейфен М.Л. // Доклады НАН Беларуси. 2011. Т. 55. № 4. С. 100-105;
  - **Kheiyfetz M.L.** // Doklady NAN Belarusi. 2011. V. 55. N 4. P. 100-105 (in Russian).
- Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Белорус. наука. 2005. 359 с.;
   Vityaz P.A., Gritsuk V.D., Senyut V.T. Synthesis and Ap-

plications of Superhard Materials. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2005. 359 p. (in Russian).

 Лейпунский О.И. // Успехи химии. 1939. Вып. 8. С. 1519-1534;

Leiypunskiy O.I. // Uspekhi Khimii. 1939. N 8. P. 1519-1534 (in Russian).

- Gamarnik M.Y. // Phys. Rev. B. 1996. 54. N 3. P. 2150-2156.
- 10. Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 279. № 6. С. 1372-1375;
   Chaiykovskiy E.F., Rosenberg G.H. // DAN USSR. 1984. V. 279. N 6. P. 1372-1375 (in Russian).
- Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПбГПУ. 2003. 344 с.;
   Dolmatov V.Yu. Ultradispersed Diamonds of Detonation Synthesis. Production, Properties, and Applications. St. Petersburg State University. 2003. 344 p. (in Russian).
- 12. Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. N 3-6. P. 856-860.
- Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н., Падалка В.И., Славинский Ю.С. // Инструментальный свет. 2002. № 1. С. 13-15;
   Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Voloshin M.N., Padalka V.I., Slavinskiy Yu.S. // Instrumentalnyiy svet. 2002. N 1. P. 13-15 (in Russian).
- 14. Vityaz P.A., Roman O.V., Smirnov G.V., Komorny A.A. // J. Phys. IV France. 2000. N 10. P. 107 - 112.

### В.Е. Перельман, Л.А. Губенко

### НОВОЕ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ГРАФИТОВ

(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, ООО "АВДТ" (Автоклавы высокого давления и температуры)) e-mail: perelman@mail.ru, ahptanna@mail.ru

В статье приводятся данные о продукции и свойствах заготовок из высокодисперсных коксо-пековых композиций, полученных на инековом прессе. Материал в канале пресса на стадии формования заготовки при давлениях от 10 до 40 МПа подвергают как поэтапно, так и одновременно разнознаковым и разнонаправленным деформациям вытяжки, осадки, сдвига и кручения. При этом суммарная деформация обрабатываемой шихты достигает нескольких сотен процентов, что позволяет обеспечить высокое качество смешения и однородность свойств высокодисперсных коксо-пековых заготовок из высокодисперсных шихт, содержащих не более 24 ÷ 28% пека.

Ключевые слова: дисперсность, кокс, пек, прессование, обжиг, плотность

Для получения высокодисперсных графитов используются порошки кокса с размерами частиц менее 10 мкм. Задачу качественного смешения таких порошков с существенно более крупными порошками пека решают применяя технологию горячего смешения, при которой порошок кокса смешивают с расплавом пека. Фотографии порошков кокса и пека приведены на рис. 1. Фотографии порошков коксо-пековых композиций приведены на рис. 2.

Как правило, в процессах горячего смешения весовые доли пека в композиции составляют 34 и более процентов. На практике это означает, что объемная доля пека достигает 2/3. Порошок, полученный после размола такой композиции, имел насыпную плотность 0,7 – 0,75г/см<sup>3</sup>. Плотность цилиндрических заготовок после прессования порошка в жесткой матрице в зависимости от давлений прессования находилась в диапазоне 1,3÷1,42г/см<sup>3</sup>. Плотность материала после карбонизации (980°С, 300 часов) достигала 1,55÷1,58 г/см<sup>3</sup> (НИИГРАФИТ). Для повышения их плотности используют достаточно дорогостоящие операции пропитки пеком заготовок, уже прошедших первичный этап температурной обработки. Полученные по такой схеме материалы, несмотря на приемлемую плотность, имеют слабую связь между первичным коксовым каркасом и коксом, полученным на дополнительных этапах технологического передела. Это, в конечном итоге, не приводит к повышению механических свойств изделий адекватному росту плотности материала.

Альтернативная технология получения высокодисперсных заготовок была разработана и внедрена на фирме ООО «АВДТ». Для этого был создан комплекс машин и установок, включающий





Рис. 1. Снимки порошков кокса (а), пека (б) Fig. 1. Pictures of coke powders (a), pitch (б)



PC: 9 SEM MAG: 8.00 loc Digital Microscopy imaging Puc. 2. Снимки порошков коксо-пековой шихты Fig. 2. Pictures of coke-pitch blend powders

в себя дробилки, мельницы, смесители, шнековый пресс специальной конструкции, снабженный различными типами оригинальной формообразующей оснастки, автоклавы и газостаты. Использованные в работе способы и устройства для формования шихт и формообразующие оснастки пресса проходят процесс патентования, что исключает возможность их описания в тексте настоящего сообщения. Такой набор оборудования позволяет проводить предварительное холодное смешение порошков, горячую экструзию заготовок различной формы (стержни диаметром до 80 мм, трубы с наружным диаметром 125 мм, листы шириной 300 мм и толщиной ≈12 мм), а также формовать по схеме изостатического нагружения мелкие (диаметром до 80 мм), средние (диаметром до 140 мм) и крупные (диаметром до 400 мм) заготовки.

Практика показала, что процесс карбонизации отформованных заготовок может быть проведен как по обычной схеме, так и в имеющихся на предприятии газостатах высокого давления. Основные типы продукции представлены на рис. 3.



Рис. 3. Основные виды продукции, освоенные в АВДТ: а – стержень Ø 60 мм; б – лист (ширина 300 мм, толщина ≈ 12 мм, длина любая); в – труба Ø 125 мм; г – заготовка Ø 140 мм (изостатическое прессование) Fig. 3. The main products utilized in AHPT: a - rod Ø 60 mm, б - sheet (width is 300 mm, thickness is 12 mm, any length), в - tube of Ø 125 mm, г - blank of Ø 140 mm (isostatic pressing)

На имеющемся оборудовании может быть организован процесс вытяжки стержней с прямоугольной и другими неосесимметричными формами сечений, а также заготовок различной формы для получения изделий из изостатического графита. Снимки структур материалов, полученных по новой технологии, представлены на рис. 4.

Проведенные исследования показали, что разработанная в «АВДТ» технология, в которой материал в канале пресса на стадии формования заготовки подвергают при давлениях от 10 до 40 МПа как поэтапно, так и одновременно разнозна-ковым и разнонаправленным деформациям вытяжки, осадки, сдвига и кручения, причем суммарная деформация обрабатываемой шихты достигает нескольких сотен процентов, что позволяет обеспечить высокое качество смешения и однородность свойств высокодисперсных коксопековых заготовок из высокодисперсных шихт, содержащих не более 24 – 28% пека.

Плотности отформованных на шнековом прессе заготовок различной формы из высокодисперсных шихт (размеры частиц кокса менее 10мкм), содержащих 24, 26 и 28% пека, а также их плотность после карбонизации по обычной схеме и в газостате приведены в табл. 1.


Рис. 4. Микроструктуры высокодисперсного материала после обжига (излом)

Fig. 4. Microstructures of high dispersive material after annealing (fracture)

#### Таблица 1

Плотности материалов, полученных прессованием на шнековом прессе ABДТ и термической обработки *Table 1.* Densities of materials obtained by pressing on screw AHPT press and heat treatment

| Тип      | Пек | Плотность<br>прессовки, | Плотно<br>термоо<br>г/ | ость после<br>бработки,<br>/см <sup>3</sup> |
|----------|-----|-------------------------|------------------------|---|
| ооразца  |     | г/см <sup>3</sup>       | Обжиг в<br>печи        | Газостат                                    |
| Truto    | 28% | 1,721                   | 1,660                  | 1,707                                       |
| труба    | 26% | 1,763                   | 1,650                  | 1,735                                       |
|          | 28% | 1,748                   | 1,620                  | 1,689                                       |
| Стержень | 26% | 1,762                   | 1,690                  | 1,726                                       |
|          | 24% | 1,772                   | 1,720                  | 1,751                                       |
|          | 28% | 1,739                   | 1,610                  | 1,691                                       |
| Лист     | 26% | 1,751                   | 1,650                  | 1,712                                       |
|          | 24% | 1,765                   | 1,690                  | 1,756                                       |

В табл. 2 приведены данные о давлениях и температурах формования и плотности заготовок, отформованных по схеме изостатического прессования в автоклавах порошков дисперсностью 100÷600 мкм, полученных после дробления и размола высокодисперсных шихт, прошедших обработку на шнековом прессе конструкции «АВДТ». В табл. 2 также приведены данные по плотности этих материалов после процесса обжига полученных заготовок по обычной схеме и в газостате.

#### Таблица 2

Результаты изостатического прессования и обжига шихт (кокс 10 мкм, 26% среднетемпературного пека, размеры гранул 100-600 мкм), прошедших обработку на шнековом прессе АВДТ

*Table 2.* Results of isostatic pressing and annealing the charges (coke of 10 micrometers, 26% of medium temperature pitch, grain sizes are 100-600 microns)

| PI (      | Jeebbeu n | the set e w       | min i pi   | ebb          |
|-----------|-----------|-------------------|------------|--------------|
| Порионио  | Темпе-    | Плотнооти         | Плотно     | сть после    |
| давление  | ратура    | плотность         | термооора  | .001ки, 1/см |
| прессова- | прессо-   | прессовки,        | Стандарт-  |              |
| ния, МПа  | вания,    | г/см <sup>3</sup> | ная техно- | Газостат     |
|           | °C        |                   | логия      |              |
| 30        | 63        | 1,764             | 1,700      | 1,716        |
| 25        | 62        | 1,755             | 1,675      | -            |
| 20        | 65        | 1,755             | 1,684      | 1,711        |
| 15        | 65        | 1,755             | 1,702      | 1,722        |
| 10        | 65        | 1,742             | 1,700      | 1,718        |
| 5         | 65        | 1,706             | 1,695      | 1,707        |
| 2,5       | 65        | 1,634             | 1,652      | 1,664        |

processed with the screw AHPT press

Как следует из данных, представленных в табл. 1 и 2, разработанная в АВДТ технология позволяет без дополнительных пропиток получать заготовки для последующей графитации с плотностью более 1,7 г/см<sup>3</sup>, а при снижении процента пека в исходной шихте до 24 % и проведении процесса карбонизации в газостате уровень плотности таких заготовок может достигать величины 1,75 г/см<sup>3</sup>.

#### выводы

Таким образом, в АВДТ освоены следующие виды продукции: стержень диаметром 60 мм; лист шириной 300 мм, толщиной 12 мм; труба диаметром 125 мм, заготовка диаметром 140 мм (изостатическое прессование). Разработана технология, которая позволяет получить высокую суммарную деформацию обрабатываемой шихты, а также обеспечить высокое качество смешения и однородность свойств высокодисперсных коксопековых заготовок из высокодисперсных шихт, содержащих не более 24÷28 % пека.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.12.3003 от 16.05.2011).

### Ю.С. Буранова\*\*, И.А. Пережогин\*\*, Б.А. Кульницкий\*\*, Л.А. Иванов\*, В.Д. Бланк\*\*

# ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОТРУБОК СОСТАВА БОР – УГЛЕРОД – АЗОТ С Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\*Московский физико-технический институт (государственный университет) e-mail: buranova.yulia@gmail.com, iap1@mail.ru, boris@ntcstm.troitsk.ru, livan46@bk.ru, vblank@ntcstm.troitsk.ru

Нанотрубки состава бор – азот – углерод были получены в газостате в среде аргона при температуре 1650 °С и давлении 1,5 МПа в присутствии алюмо-иттриевого граната. Некоторые из полученных трубок содержали оксид алюминия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в качестве наполнителя в виде нескольких его полиморфных модификаций. Исследования проводились на просвечивающих электронных микроскопах, оборудованных спектрометрическими приставками, а также на сканирующем электронном микроскопе. Установлено, что концентрации бора и азота в составе нанотрубок всегда остаются примерно одинаковыми, в то время как концентрация углерода может меняться от трубки к трубке.

Ключевые слова: нитрид бора, нанотрубки, переходные оксиды алюминия

#### ВВЕДЕНИЕ

BN нанотрубки были теоретически предсказаны в 1994 году [1], а впервые получены экспериментально в 1995 [2]. Трубки из нитрида бора аналогичны по строению углеродным нанотрубкам: чередующиеся атомы В и N полностью замещают атомы С в графитоподобных структурах при практически полностью идентичном пространственном расположении. Подобно углеродным нанотрубкам, нанотрубки из нитрида бора также имеют хорошие механические свойства вследствие их трубочной структуры и сильной  $sp^2$ связи в слоях трубки, а также интересные электронные и химические свойства [3]. Трубки из нитрида бора – всегда полупроводники с постоянной шириной запрещенной зоны. Они имеют полупроводниковый тип проводимости (электронный механизм проводимости).

Методы синтеза нанотрубок состава BN в большинстве случаев такие же, как и методы синтеза углеродных нанотрубок. Среди них – метод дугового разряда [3, 5, 6], лазерное облучение мишени [7, 8, 9], метод СVD (химического осаждения из пара) [10-12], методы замещения из углеродных нанотрубок [13], механические [14] и т.д.

И углеродные нанотрубки, и трубки из нитрида бора представляют огромный интерес ввиду их возможного применения в керамике и в наноэлектронике. Вследствие их химической стабильности, изоляционных свойств и тугоплавкости, представляет технический интерес синтез трубок из нитрида бора с проводящими или изоляционными наполнителями. Так как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является одним из важнейших материалов в керамике, его использование вместе с нанотрубками могло бы повысить прочность и другие механические свойства керамических материалов. Кроме того, сочетание НБНТ+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> можно было бы использовать в качестве нанокабелей [13].

Целью данной работы являлось получение трубок состава бор – углерод – азот в газостате и электронно-микроскопическое изучение полученных нанотрубок.

#### ЭКСПЕРИМЕНТ

В газостате с графитовым нагревателем проводили высокотемпературный отжиг образца иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) (Y<sub>3</sub>A<sub>15</sub>O<sub>12</sub>), который помещали в тигель из гексагонального нитрида бора. Температура плавления ИАГ составляет 1942°С. Детали экспериментов в газостате подробно описаны в [15].

Отжиг проводили в среде аргона при давлении 1,5 МПа и температуре 1650°С в течение 1 часа. Предварительно образец ИАГ был получен спеканием исходного порошка, заключенного в танталовую ампулу, которая помещалась в твердофазную камеру высокого давления. Спекание проводили при давлении 7-8 ГПа и температуре 1400°С. После спекания танталовая оболочка удалялась.

В результате термообработки весь образец ИАГ испарился, а в ВN тигле образовалась выемка.

Со стенок графитового нагревателя (сверху T~1600°С и снизу T~1200°С) был собран серый осадок в виде пуха и тонких нитей. Образцы для исследования были подготовлены методом диспергирования порошка в спирте с последующим нанесением на медную сетку для электронного микроскопа.

Электронно-микроскопический анализ проводили на просвечивающих JEM-2010 и JEM-2100 и сканирующем JSM-7600F микроскопах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электронно-микроскопический анализ показал, что полученные BCN нанотрубки диаметром от 50 до 500 нм и длиной в несколько десятков микрон часто оказывались ограненными и деформированными, иногда попадались цилиндрические нанотрубки, а также наноконусы. Трубки, сформировавшиеся в нижней части газостата, как правило, содержали наполнитель, тогда как трубки из верхней части газостата были полыми. Анализ спектров потерь энергии электронов (EELS) показал, что нанотрубки и нановолокна состоят из трех элементов: бора, азота и углерода в разных количествах. При этом концентрация углерода менялась от трубки к трубке в довольно широких пределах, в то время как относительные концентрации бора и азота для каждой трубки были практически равны между собой. С помощью картирования элементов было выявлено, что трубки являются нитрид-борными, а углерод образует сверху подобие аморфной шубы. Полученные трубки содержали наполнитель состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в различных модификациях. Исследованы особенности кристаллографии полученных нанотрубок и их наполнителей. Различное поведение разных фрагментов нанотрубки в результате различного температурного воздействия способствует возникновению напряжений в трубках, что, в свою очередь, приводит к деформациям. Подтверждением напряжений, которые возникают в трубках, служит также наблюдавшаяся нами разбивка граней на слегка разориентированные и закрученные фрагменты.



Рис. 1. Фотография синтезированных нанотрубок, полученная на сканирующем электронном микроскопе Fig. 1. The SEM photo of obtained nanotubes Следы иттрия в полученном образце найдены не были. Предполагается, что иттрий не играл существенной роли в процессе синтеза.

Мы предполагаем, что даже при сравнительно низкой температуре обработки произошло частичное испарение нитрида бора при контакте с алюмо-иттриевым гранатом.

Примеры синтезированных нанотрубок показаны на рис. 1. О том, что полученные нанотрубки имеют полигональное сечение, свидетельствуют изображения, полученные на сканирующем электронном микроскопе (рис. 2).



Рис. 2. Фотография граненой нанотрубки, полученная на сканирующем электронном микроскопе Fig. 2. The SEM photo of faceted nano tube

Полигональность трубок может быть объяснена следующим образом. Первоначально при росте нанотрубки появляется несколько слоев нитрида бора. Длина окружности каждого следующего слоя больше длины окружности предыдущего на 2π.0,33 нм ≈ 2 нм. Это означает, что каждый следующий из осаждающихся цилиндрических слоев BN будет содержать больше шестиугольников в окружности, чем предыдущий (увеличение длины на 2 нм соответствует встраиванию примерно 9 шестиугольников). Однако, в отличие от графита, в гексагональном нитриде бора необходимо, чтобы атомы бора и азота были расположены друг напротив друга в соседних (002)слоях. Другими словами, параллельный сдвиг слоев друг относительно друга требует меньше энергетических затрат в графите, чем в нитриде бора. Таким образом, поскольку невозможно расположить атомы бора и азота в соседних слоях в точности друг напротив друга (как в монокристалле), это приводит к появлению напряжений и/или дефектов в следующем слое. В дальнейшем, при нарастании каждого следующего цилиндрического слоя дефекты будут накапливаться. Начиная с некоторого слоя, это приведет к тому, что атомы бора и азота будут осаждаться в виде плоскости, а не цилиндрической поверхности. Все последующие слои будут повторять плоскую форму последнего слоя, образовывая призматическую форму нанотрубки.

Был снят спектр энергетических потерь электронов (EEL) по К-краям для бора, углерода и азота (рис. 3). В EEL спектре углерода видны два пика 285 эВ и 292 эВ. Резкий  $\pi^*$  (285 эв) пик характеризует  $sp^2$  гибридизацию связей.



Рис. 3. Спектр EEL, полученный на нанотрубках Fig. 3. EEL spectrum of BNC nanotubes

Пик 192 эВ для К-края бора является основным. Второй пик, обнаруженный в районе 199 эВ, был не резким. В работах [16, 17] были обнаружены пики для бора 198,2 и 199,5 эВ. Авторы также наблюдали пик 204 эВ, который можно также наблюдать и на нашем графике.

Пики, соответствующие связи C-N (399-400 эВ) обнаружены не были. Зато были обнаружены пики 402 эВ и 410 эВ, соответствующие соединению BN.

Подобное распределение пиков имело место в работах [7, 18]. Таким образом, спектр энергетических потерь электронов позволяет нам предположить, что внутри нанотрубок азот существует в связанном состоянии в виде соединения нитрида бора. Это подтверждается тем фактом, что азот и бор всегда находились в одинаковых соотношениях. Вероятнее всего, углерод находится только на поверхности нанотрубок, образуя аморфную оболочку, в то время как сама трубка состоит из нитрида бора.

Исследование микродифракционных картин дало возможность также проанализировать кристаллографические особенности стенок у 8 нанотрубок. В пяти случаях ось зоны соответствовала направлению [110] («кресло») и в трех случаях направлению [110] («зиг-заг»).

Наполнители во всех трубках представляли собой ограненный монокристалл. EELS и EDS анализ показали, что наполнитель содержит всего два элемента – алюминий и кислород. На рисунке 4 (а, б, в) представлены BN нанотрубки с частицами, представляющими собой различные фазы оксида алюминия. Нами были проанализированы микродифрактограммы, полученные на таких частицах, а также, в некоторых случаях, изображения высокого разрешения. Чаще всего исследованные частицы представляли собой у-фазу оксида алюминия. В ряде случаев (исходя из полученных данных) частицы представляли собой б-, Ө- и βфазы. Необходимо, однако, заметить, что поскольку исследованные фазы отличаются друг от друга перераспределением атомов кислорода, часто сечения обратной решетки этих фаз совпадают. Поэтому принадлежность той или иной частицы к одной из последних трех фаз не могла быть определена нами безошибочно (в отличие от у-фазы, у нас не было достаточно частиц б-, θ- и β-фаз для статистики).



Рис. 4. Фотографии нанотрубок и полученных на них микродифракционных картин: a-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, б-  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Fig. 4. TEM photos of nanotubes and corresponding diffraction patterns: a-  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, б-  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b-  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Существует множество различных полиморфных форм оксида алюминия. Самая известная из них – корунд или α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Среди полиморфных форм отдельно выделяют так называемые переходные фазы. Они являются переходными от гидроксидов алюминия при нагревании до стабильной фазы корунда. Некоторые оксиды алюминия можно получить разными способами и при нагревании гидроокисей, и, например, при плавлении аморфного оксида алюминия. К такому случаю относятся γ-, δ- и θ-фазы. В нашем эксперименте при синтезе, ИАГ должен был разложиться до аморфного оксида алюминия и оксида иттрия. Далее, при нагревании происходило превращение аморфного оксида в соответствующие фазы переходных оксидов алюминия. При этом оксиды алюминия стали наполнителями для нанотрубок. Примерные температуры перехода между фазами:  $\gamma \rightarrow \delta - 700\text{-}800^{\circ}\text{C}, \delta \rightarrow \theta - 900^{\circ}\text{C}, \theta \rightarrow \alpha$ - 1200°С [19]. Можно заметить, что температура синтеза была значительно выше 1200 градусов, при этом превращения в корунд не произошло. Скорее всего, это обусловлено тем, что оксиды алюминия находились в трубках в пространстве с фиксированным объемом, и стенки трубок не допускали скачка объема, который бы произошел при фазовом превращении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ ГК № 16.552.11.7014.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Miyamoto Y., Rubio A., Cohen M.L., Louie S.G. // Phys. Rev. B. 1994. V. 50. P. 4976.
- 2. Weng-Sieh Z., Cherrey K., Chopra N.G., Blasé X., Miyamoto Y., Rubio A. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. P. 11229.

- Radosavljevic M., Appenzeller J., Derycke V., Martel R., Avouris P., Loiseau A., Cochon J.L., Pigache D. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 82. P. 4131.
- Gogotsi Y. Nanotubes and Nanofibers. Taylor and Francis group ISBN 0-8493-9387-6
- Li L.J., Glerup M., Khlobystov A.N., Wiltshire J.G., Sauvajol J.L., Taylor R.A., Nicholas R.J. // Carbon. 2006. V. 44. P. 2752.
- Zhang Y., Gu H., Suenaga K., Iijima S. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 279. P. 264.
- Redlicn P., Loeffler J., Ajayan P.M., Bill J., Aldinger F., Rühle M. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 465.
- 8. Enouz S., Stéphan O., Cochon J.L., Colliex C., Loiseau A. // Nano Lett. 2007. V. 7. P. 1856.
- Yin L.W., Bando Y., Golberg D., Gloter A., Li M.S., Yuan X. // J. Am. Chem. Soc. 2005. V. 127. P. 16354.
- Yu J., Bai X.D., Ahn J., Yoon S.F., Wang E.G. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 323. P. 529.
- 11. Bai X.D., Guo J.D., Yu J., Wang E.G., Yuan J., Zhou W.Z. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2624.
- Terrones M., Golberg D., Grobert N., Seeger T., Reyes-Reyes M., Mayne M. // Adv. Mater. 2003. V. 15. P. 1899.
- Golberg D., Bando Y., Bourgeois L., Kurashima K., Sato T. // Carbon. 2000. V. 38. P. 2017.
- Wei X., Wang M.S., Bando Y., Golberg D. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 13592.
- Blank V., Ivanov L., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Polyakov E., Semenov A. // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. P. 543–548.
- Watanabe N., Hayashi H., Udagawa Y., Takeshita K., Kawata H. // Appl. Phys. Lett. 1996. V. 69. P. 1370.
- Fuentes G.G., Borowiak-Palen E., Pichler T., Liu X., Graff A., Behr G. // Phys. Rev. B. 2003. V. 67. P. 035429.
- Suenaga K., Colliex C., Demoncy N., Loiseau A., Pascard A., Williame F. // Science. 1997. V. 278. P. 653.
- Levin I., Brandon D. // J. Am. Ceram. Soc. 1998. V. 81. P. 1995.

# С.А. Урванов\*, М.А. Хасков\*, Ю.Л. Альшевский\*, А.Р. Караева\*, В.З. Мордкович\*, Н.Ю. Бейлина\*\*

# УГЛЕРОДНЫЕ НИТИ, КОМБИНИРОВАННЫЕ ФУЛЛЕРЕНАМИ И ДЛИННОМЕРНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\*Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита) e-mail: sychusa@yandex.ru

Представлены данные о модификации углеродных волокон путем выращивания углеродных нанотрубок или нанесения фуллеренов. Углеродные нанотрубки выращены на поверхности методом осаждения из газовой фазы на следующих катализаторах: Fe, Co, Fe/Cu, Fe/SiC, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Углеродное наноструктурное покрытие изучено методами растровой электронной микроскопии и KP-спектрометрии. Исследовано влияние модификаций на физико-механические свойства композиционных материалов на основе комбинированных углеродных волокон. Установлено повышение сил адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем в случае использования модифицированного волокна.

**Ключевые слова:** углеродные волокна, углеродные нанотрубки, фуллерены, композиционные материалы

Известны различные технологические приемы для улучшения механических свойств углеродных волокон и композиционных материалов на их основе. Среди рассматриваемых в литературе приемов видное место занимает выращивание на поверхности углеродного волокна (УВ) углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон (УНВ). При этом существенно улучшается межфазный контакт на границе матрица – волокно в композите [1], повышаются механические свойства получаемого волокна [2, 3], возрастает гидрофобность волокна [4] и т.д. Однако, в зависимости от условий нанесения наноструктур на поверхность волокна, некоторые исследователи [4-7] отмечают ухудшение его механических свойств. Например, согласно [6, 7], при обработке волокна с частицами катализатора значительная деградация волокна заметна уже при 800-900°С. В работе [7] показано, что при газофазном разложении этана при температуре 650°С происходит рост УНТ, тогда как выше этой температуры частицы катализатора начинают «закоксовываться». Однако следует отметить, что, как показали авторы [7], для каждого углеводородного прекурсора имеются свои границы образования УНТ. Также при добавлении водорода в сырьевой поток газа [7], при прочих равных условиях, увеличивается доля УНТ.

Обрабатывать УВ можно фуллеренами с образованием на поверхности волокна фуллереновых наноструктур, потенциально повышающих прочность волокна и изменяющих адгезионные свойства. Фуллерены также существенно улучшают антистатические свойства материала. Фуллерены, в частности С<sub>60</sub>, хорошо растворяются в толуоле, ксилоле, бензоле и ряде других органических растворителей [8]. Фуллерены полимеризуются под воздействием видимого или ультрафиолетового излучения. При этом фуллерен переходит в фотополимеризованную фазу [9], нерастворимую в органических растворителях, а между молекулами фуллеренов формируются прочные ковалентные связи. Согласно литературным данным [10, 11], фотополимеризацию фуллерена ингибирует присутствие кислорода. В работе [12] наблюдали фотополимеризацию фуллерена при воздействии на образцы излучением в интервале интенсивностей от 1 до 100 Bт/см<sup>2</sup>, вместе с тем, в работе [13] отмечается, что при интенсивности облучения выше 20 Вт/см<sup>2</sup> начинает происходить процесс термодеструкции полимерной фазы в результате ее разогрева лазером. Согласно [14], при интенсивности облучения 20 Вт/см<sup>2</sup> температура образца достигает порядка 370 К. При этом, как отмечается в работе [15], при средней интенсивности облучения в 10-20 Bт/см<sup>2</sup> для полимеризации в бескислородных условиях необходима суммарная доза облучения равная 20 кДж/см<sup>2</sup>. Информация о предварительной подготовке поверхности волокон или нитей для обработки фуллеренами представлена фрагментарно.

Целью данной работы является исследование возможности и условий получения комбинированных углеродных нитей (КУН) – с применением фуллеренов и УНТ – и получение на их основе углеродных композиционных материалов (КМ) с повышенными физико-механическими характеристиками.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментальных исследованиях использовали неаппретированные углеродные нити на основе ПАН-волокон различной марки: высокопрочное УВ марки Ровилон-5 и высокомодульное УВ марки УКН-5000 (табл. 1). На образцах из этих углеродных волокон была проведена серия экспериментов по изучению влияния способов обработки поверхности для последующего нанесения фуллеренов на поверхность и по росту УНТ на УВ.

| ларактеристики образцов исходных углеродных нитей |  |          |  |  |
|---|--|----------|--|--|
| Table 1. Initial carbon fiber s                   | Table 1. Initial carbon fiber samples parameters |          |  |  |
| Характеристики образцов*                          | Ров5   | УКН-5000 |  |  |
| Диаметр, мкм                                      | 5,4  | 6,7      |  |  |
| Прочность, МПа                                    | 5076,0   | 2691,5   |  |  |
| Модуль упругости, ГПа                             | 268,8  | 340,7    |  |  |
| Удлинение на филаменте, %                         | 1,91   | 0,8      |  |  |
| Удлинение нити, %                                 | 0,78   | 0,59     |  |  |
| Плотность, $r/cm^3$                               | 1,74   | 1,69     |  |  |
| Линейная плотность, текс                          | 610,0  | 580,0    |  |  |

Таблица 1 Характеристики образцов исходных углеродных нитей Table 1. Initial carbon fiber samples parameters

Примечание: \*паспортные данные исходных УВ

Note: \*ratings of initial carbon fibers

На поверхность углеродных волокон наносили фуллерен с содержанием  $C_{60}$  не менее 99,98 % масс., синтезированный в ИМХ РАН (Нижний Новгород). Для равномерного распределения фуллеренов в объеме образца их предварительно растворяли в органическом растворителе, диспергировали ультразвуковой обработкой и наносили на углеродный образец. Нанесение фуллеренов осуществляли методом пропитки УВ раствором фуллеренов в толуоле при 0°С без доступа воздуха в атмосфере аргона.

Для исследований экспериментальных образцов углеродных нитей, комбинированных фуллеренами, использовалась установка для получения спектров комбинационного рассеяния света (КР-спектроскопия) с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments).

УНТ выращивали методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ или CVD) в горизонтальном и в вертикальном реакторах проточного типа в интервале температур 600-1150°С на поверхности УВ, предварительно покрытого наночастицами катализатора в количестве от 1 до 10 масс.%. Синтез проводился в течение 20 мин в потоке водорода с объемной скоростью 1000 см<sup>3</sup>/мин. В качестве прекурсора углерода использовали 0,5% раствор тиофена в этиловом спирте, который подавали со скоростью 4,5 см<sup>3</sup>/ч.

Поверхность УВ предварительно обрабатывали либо путем паро-щелочной активации 1530%-ым раствором КОН с последующим отжигом, либо покрывали буферным слоем алюмогеля. Наночастицы катализатора осаждали на поверхность УВ методом пропитки из спиртовых растворов солей уксусной кислоты или методом магнетронного напыления. В качестве активных наночастиц катализатора были выбраны переходные металлы VIII группы периодической таблицы Д.И. Менделеева: железо и кобальт.

Для исследования влияния УНТ на армирующие свойства УВ были изготовлены образцы углепластика на основе КУН фуллеренами и нанотрубками. Композиционные материалы получали на основе эпоксидной смолы методом холодного отверждения.

Морфологию и структурные характеристики как исходных, так и комбинированных фуллеренами и нанотрубками образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (SEM). Исследование производили на приборе JEOL JSM-7600F с ускоряющим напряжением 15 кВ и с разрешением до 1 нм. Испытания прочностных и упруго-деформированных свойств образцов проводили на универсальной машине Z010 Zwick/Roell.

Микрофотографии, полученные методом SEM, позволили судить о морфологии поверхности углеродных нитей, которая меняется в зависимости от условий обработки и синтеза, оценить размеры синтезированных нанотрубок, плотность покрытия ими углеродной нити и т.п.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза УНТ при использовании катализатора в виде частиц железа, которые непосредственно контактировали с поверхностью филаментов, на УВ зачастую наблюдаются каверны и трещины (рис. 1а). Нанесение катализатора методом магнетронного напыления не позволило добиться равномерного роста по всему объему жгута углеродной нити в связи с тем, что частицы катализатора находились лишь на тех филаментах, которые были на фронтальной части жгута во время ионно-плазменной обработки. Нанесение методом пропитки сложного катализатора составов Со/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> позволило синтезировать УНТ в большом количестве, обеспечивая плотное покрытие поверхности филаментов (рис. 1б). Диаметр синтезированных УНТ находился в диапазоне от 20 до 100 нм. Толщина покрытия из УНТ, согласно данным SEM, составляла от 0,1 до 0,9 мкм.

В случае модификации УВ нанотрубками значение величины предельной прочности на разрыв понижалось для всех исследованных образцов. Наименьшее понижение прочности (около 25%) наблюдалось для образцов, в которых использовался составной катализатор Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Рис. 1. Морфология углеродных трубок, выращенных на углеродных волокнах, в различных условиях: а) катализатор Fe (пропитка + парощелочная обработка), 800°С; б) катализатор Fe (пропитка+буферный слой), 800°С

Fig. 1. Morphology of carbon nanotubes grown on carbon fiber under different conditions: a) Fe catalyst (impregnation followed by vapor-alkaline treatment), 800°C. 6) Fe catalyst (impregnation and buffer layer of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 800°C

#### Таблица 2

Физико-механические характеристики образцов исходных и модифицированных углеродных волокон Table 2. Physical-mechanical properties of samples of pristine carbon fibers and carbon fibers modified with fullerenes or nanotubes

|   | Углеродные нити |        |      |  |
|---|-----------------|--------|------|--|
| Маркировка образца                                      | σ, МПа          | Е, ГПа | ε, % |  |
| Исходные нити марки<br>УКН-5000                         | 2691,5          | 340,7  | 0,8  |  |
| УВ+УНТ: щелочная обра-<br>ботка, катализатор Fe         | 815,0           | 175,7  | 0,47 |  |
| УВ+УНТ: кислотная обра-<br>ботка, катализатор Fe/Cu     | 1653,0          | 192,2  | 0,86 |  |
| УВ+УНТ: щелочная обра-<br>ботка, катализатор - Fe/Cu    | 1014,1          | 185,9  | 0,54 |  |
| УВ+УНТ: магнетронное на-<br>пыление, катализатор -Fe/Cu | 2080,8          | 215,6  | 0,96 |  |
| <b>VB</b> +C <sub>60</sub>                              | 3182,1          | 192,9  | 1,92 |  |

В фуллеренсодержащих образцах УВ методом КР-спектроскопии по сдвигу моды A<sub>g(2)</sub> в область меньших частот было обнаружено наличие полимеризированных молекул фуллерена. Таким образом, постфактум была установлена фотополимеризация фуллерена на УВ под действием лазерного облучения. Анализ результатов испытаний образцов КУН с  $C_{60}$  показал повышение прочности на монофиламенте в сравнении с исходными УВ в отдельных случаях до 11-18 %. Значение модуля упругости волокна для КУН снижается в сравнении с исходным волокном, вместе с тем величина относительного удлинения монофиламента может как снижаться, так и оставаться неизменной, а в отдельных случаях – возрастать в 1,5-2 раза. Результаты физико-механических испытаний для некоторых образцов УВ представлены в табл. 2.

На рис. 2 показаны данные SEM поверхности среза образца углепластика из КУН с применением нанотрубок после разрушения.



Рис. 2. Микрофотография SEM структуры поверхности области разрушения образца углепластика на основе комбинированных углеродных нитей с применением нанотрубок (а); исходных углеродных нитей (б)

Fig. 2. SEM of destruction area of surface of composite sample based on carbon fiber modified with CNT (a); pristine carbon fiber (6)

При анализе данных о характере разрушения композита было сделано предположение, что в углепластике с КУН волокна рвутся во время или практически сразу после разрушения матрицы, при этом они не «выскальзывают» из матрицы, а вытягиваются на линии разрыва, затем рвутся. Концы нитей имеют форму, близкую к усеченному конусу (рис. 2а). На основании этих данных и сравнении с углепластиками на основе исходных нитей (рис. 2б), для которых характерно «выскальзывание» из матрицы при разрушении, можно сделать вывод, что данный факт свидетельствует о повышении прочности адгезионной связи между матрицей и армирующим наполнителем для комбинированных нитей.

Предельная прочность на разрыв для полученных КМ составляла до 75% прочности исходной нити. Наиболее низкие значения прочности наблюдались для образцов, в которых применялась методика предварительной паро-щелочной обработки. Результаты физико-механических испытаний для некоторых образцов представлены в таблице 3.

#### Таблица З

#### Физико-механические характеристики образцов КМ на основе исходных и модифицированных углеродных волокон

Table 3. Physical-mechanical properties of the samplesof composites based on pristine carbon fibers and car-<br/>bon fibers modified with fullerenes or nanotubes

|   | Микропластик (холодное |        |      |  |
|---|------------------------|--------|------|--|
| Маркировка образца                                    | отверждение)           |        |      |  |
|   | σ, МПа                 | Е, ГПа | ε, % |  |
| Исходные нити марки УКН-<br>5000                      | 1931,50                | 57,55  | 0,68 |  |
| УВ+УНТ: катализатор Fe                                | 781,87                 | 3,18   | 1,33 |  |
| УВ+УНТ: щелочная обра-<br>ботка, катализатор Fe       | 255,95                 | 18,65  | 0,35 |  |
| УВ+УНТ: щелочная обра-<br>ботка, катализатор - Fe/Cu  | 739,93                 | 13,22  | 0,53 |  |
| УВ+УНТ: магнетронное на-<br>пыление катализатор Fe/Cu | 358,54                 | 39,57  | 0,43 |  |
| VB+C <sub>60</sub>                                    | 634,53                 | 28,43  | 0,81 |  |

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные эксперименты позволили выбрать условия обработки волокон, метод нанесения наночастиц катализатора и фуллеренов на УВ, условия фотополимеризации фуллеренов и синтеза УНТ, получить лабораторные образцы комбинированных углеродных наноструктур и исследовать их различными методами.

Полученные нити, комбинированные с углеродными наноструктурами, имеют физикомеханические характеристики, близкие к исходным УВ, и при этом развитую поверхность для лучшего сцепления с матрицей, что позволяет получать на их основе КМ с улучшенными свойствами.

Проведен высокотемпературный синтез УНТ на УВ. Изучено влияние температуры, типа катализатора и условий подготовки поверхности на процесс синтеза и морфологию получающихся наноструктур. Подтверждено, что прямой контакт частиц катализатора и волокна приводит к зауглероживанию и пассивации катализатора, а также к разрушению поверхности филаментов. Установлено, что введение буферного слоя, предотвращающего контакт «катализатор/волокно» приводит к увеличению количества УНТ.

Получены углеродные нити, модифицированные полимеризованным фуллереном. У образцов КУН с С<sub>60</sub> установлено повышение прочности на монофиламенте в сравнении с исходными УВ до 11-18%. На основе модифицированных углеродных нитей изготовлены и испытаны КМ. Установлено увеличение сил адгезионного взаимодействия между матрицей и наполнителем.

Работа проводилась при частичной финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ ГК № 16.513.11.3085 и ГК № 16.552.11.7014.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Karab K.K., Rahamanb A., Agnihotria P., Sathiyamoorthyc D. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. V. 17. P. 209–229.
- 2. Naito K., Yang J.-M., Tanaka Y., Kagawa Y. // Appl. Phys. Let. 2008. V. 92. P. 231912.
- Zhu S., Su C.-H., Lehoczky S.L., Muntele I. // Diam. Rel. Mat. 2003. V. 12. P. 1825–1828.
- Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E. S., Kalinka G., P.Shaffer M.S. // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 1862–1869.
- Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J. // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 594–601.
- Zhu S., Su C.-H., Lehoczky S.L., Muntele I. // Diam. Rel. Mat. 2003. V. 12. P. 1825–1828.
- Thorntona M.J., Walker G.S. // New Carb. Mater. September 2009. V. 24. N 3. P. 251-259.
- Симамура С., Синдо А., Коцука К. Углеродные волокна. / Под ред. С. Симамуры М.:«Мир». 1987. 304 с.;
   Simamura S., Sindo A., Kotsuka K. Carbon fibres. / Ed. S. Simamura M.: Mir. 1987. 304 p. (in Russian).
- Dresselaus M.S., Dresselaus G., Erlund P.C. Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes. San Diego. California. USA. 1996. 965 p.
- Rao A.M., Zhou P., Wang K.A., Hager G.T., Holde J.M., Wang Y., Lee W.-T., Bi X.-X., Eklund P.C., Corne D.S., Duncan M.A., Amster I.J. // Science. 1993. V.259. P. 955.
- Компанец В.О., Мельник Н.Н., Хесс Б., Чекалин С.В. // Письма в ЖЭТФ. 1998. Т. 68. N 4. С. 320-325;
   Kompanets V.O., Melnik N.N., Khess B., Chekalin S.V. // Pisma v JETF. 1988. V. 68. N 4. P. 320-325 (in Russian).
- Иванов А.Л., Маврин Б.Н., Матвеец Ю.А., Степанов А.Г., Чекалин С.В. // Квантовая электроника. 1998. Т. 25. N 8. С. 709-711;
   Ivanov A.L., Mavrin B.N., Matveets Yu.A., Stepanov A.G., Chekalin S.V. // Kvantovaya Elektronika. 1998. V. 25. N 8. P. 709-711 (in Russian).
- Sakai M., Ichida M., Nakamura A. // Fullerene Science and Technology. 2001. V. 9. N 3. P. 351-361.
- 14. Li C., Chen Y., Ntim S.A., Mitraa S. // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. P. 143303.
- Васин А.В., Матвева Л.А., Козерацкая Г.Н., Русавский А.В., Тоцкий Ю.И., Вишневский И.Н. // ВАНТ. 2001. № 5. С. 154-156;
   Vasin A.V., Matveeva L.A., Kozeratskava G.N., Rusavskiv
  - **A.V., Totskiy Yu.I., Vishnevskiy I.N.** // VANT. 2001. N 5. P. 154-156 (in Russian).

#### И.А. Шаронов, Э.Р. Разяпов, В.М. Самойлов, Ю.А. Фоломейкин, Л.М. Бучнев

# ПРОВОДЯЩАЯ КОРУНД-УГЛЕРОДНАЯ КЕРАМИКА, СОДЕРЖАЩАЯ УГЛЕРОДНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ РАЗНЫХ ТИПОВ

(OAO «НИИграфит», ВИАМ) e-mail: iljasharonov@yandex.ru

Получены опытные образцы резистивной корунд-углеродной керамики и проведены измерения их удельного электросопротивления. В качестве электропровопроводящих добавок использовали такие углеродные наполнители, как естественный графит, сажа, искусственный графит, углеродные волокна, многослойные углеродные нанотрубки и водная суспензия графена. Содержание проводящих наполнителей варьировали от 0,4 до 20 % по объему. В зависимости от типа и содержания наполнителей в образцах изменялась их плотность – от 2,6 до 2,3 г/см<sup>3</sup> и удельное электросопротивление от 10<sup>8</sup> до 10<sup>-3</sup> Ом.см. Зависимость удельного сопротивления от содержания наполнителя имеет перколяционный характер.

Ключевые слова: перколяция, керамические резисторы, корундовая керамика, проводимость, углерод

#### введение

В последнее время развиваются новые направления использования перспективных керамических материалов, в том числе и обладающих заданными электрофизическими свойствами [6]. Одним из продуктов, изготавливаемых из подобных материалов, являются дисковые керамические резисторы с большим диапазоном сопротивлений. Они широко используются в устройствах передачи и преобразования электроэнергии, в мощных и импульсных источниках тока, промышленных приводах и приводах электротранспорта, в системах радиорелейной связи [4]. Основным достоинством таких резисторов является компактность, надежность и высокая прочность. В керамических резисторах такого типа реализуются максимальные значения напряжения и подаюшейся энергии на единицу объема элемента при отсутствии индуктивности, что делает применение корунд-углеродных резисторов предпочтительным, по сравнению с остальными типами резисторов [5].

Цель работы – исследование электропроводности корунд-углеродных образцов линейных резисторов с различным содержанием углеродных наполнителей и анализ полученных данных.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые образцы керамических резисторов были получены на основе электрокорунда со средним размером частиц 50 мкм. В качестве связующего вещества использовалась коалиновая глина (от 69 до 80 % от масс.) и жидкое натриевое стекло (9-10 % от общей массы сухой смеси). В качестве проводящих наполнителей использовали углеродные материалы с различной структурой, формой и размерами частиц, такие как естественный графит, сажа, искусственный графит (далее РБМК), углеродные волокна, многослойные углеродные нанотрубки (далее МУНТ), графен.

Все наполнители были предварительно измельчены на виброистирателе ИВЧ-3 и введены в смесь в виде порошка, за исключением графена (он был введен в смесь в виде водной суспензии). Основные характеристики использованных углеродных наполнителей представлены в таблице.

Из полученной смеси путем прессования в глухую матрицу формировались образцы в виде цилиндра диаметром 30 мм и высотой от 12 до 15 мм. Далее образцы подвергались термообработке при температуре 250°С и обжигу в инертной среде при температуре 1500°С.

Таблица

| Графен ЕГ МУНТ Углеродное волокно Сажа П-903 РБМК (Е  |                               |         |         |                          |                               |            |           |
|---|-------------------------------|---------|---------|--------------------------|-------------------------------|------------|-----------|
| BIIP-19C  |                               | Графен  | ЕΓ      | МУНТ                     | Углеродное волокно<br>ВПР-19С | Сажа П-903 | РБМК (В1) |
| Т получения, ТТО °С 2800 2800 800 2800 1800 2900  | Т получения, ТТО °С           | 2800    | 2800    | 800                      | 2800                          | 1800       | 2900      |
| Средний<br>размер частиц, мкм         0,020         1-30         L 0,03 -1<br>D 0,02-0,03         L 8-10<br>D 15-50         0,10-0,12         1 | Средний<br>размер частиц, мкм | 0,020   | 1-30    | L 0,03 -1<br>D 0,02-0,03 | L 8-10<br>D 15-50             | 0,10-0,12  | 1         |
| L/D         Более 5         Более 5         Более 10         ~ 1         ~ 1  | L/D                           | Более 5 | Более 5 | Более 10                 | Более 10                      | ~ 1        | ~ 1       |
| Полидисперсность Высокая ~0 Высокая ~0 Высокая  | Полидисперсность              | Высокая | Высокая | ~ 0                      | Высокая                       | ~ 0        | Высокая   |

Основные характеристики углеродных наполнителей *Table*. The main characteristics of carbon fillers

Плотность образцов резистивной корундуглеродной керамики была измерена путем их обмера и взвешивания. Измерения электросопротивления полученных образцов проводили четырехзондовым методом, на специальной установке. Особенностью данной установки является специальный шарнирный держатель образцов. Он применен для улучшения контактов и компенсирования неточности изготовления образцов. Подвод тока осуществлялся через металлические сетки, под которые помещены подпружинивающие резиновые вставки, закрепленные на боковых зажимах образца. Потенциальные зонды вводились через отверстия в центре сетки [1].

Измерения проводились при комнатной температуре. При измерении, пропуская ток через образец, определяли падение напряжения и силу тока. Перепад напряжения между зондами измеряли с помощью микровольтметра. Для измерения силы тока, протекающего через образец, использовали эталонное сопротивление (1 Ом), включенное последовательно в цепь питания от источника стабилизированного напряжения постоянного тока. Погрешность измерений составляла порядка 1 % [1].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведенных измерений было выявлено, что плотность образцов меняется в зависимости от того, какое количество наполнителя присутствует в образце. В большинстве случаев было обнаружено, что по мере увеличения содержания наполнителя, плотность образцов начинает уменьшается. На рис. 1 изображена зависимость плотности образцов от процентного содержания в них различных наполнителей.





 $\Delta$  -РБМК, ×-углеродные волокна, \*-МУНТ, •-графен Fig. 1. Dependence of samples density on the contents of various fillers in them: • - natural graphite, • - soot,  $\Delta$ -artificial graphite, ×-, carbon fibers\*-multilayer carbon nanotubes, • – grapheme



Рис. 2. Зависимости удельного электросопротивления образцов от содержания наполнителей: а - углеродного волокна (○),МУНТ (□), б - графита РБМК (○), сажи (□), в - естественного графита (○), графена (□)

Fig. 2. Dependences of specific electroresistance of samples on the content of fillers: a - carbon fiber ( $\circ$ ), MUNT ( $\Box$ ), 6 - artificial graphite ( $\circ$ ), soot ( $\Box$ ), B - natural graphite ( $\circ$ ), graphene ( $\Box$ )

На рис. 2 представлены зависимости удельного электросопротивления образцов от процентного содержания различных наполнителей. Полученные зависимости имеют вид, характерный для случая перколяционной проводимости в системе «проводник – изолятор» [2]. Для каждого наполнителя, при достижении определенной пороговой концентрации удельное электросопротивление начинает резко падать, после чего падение электросопротивления вновь замедляется. Начало резкого падения электросопротивления соответствует формированию перколяционного кластера [3]. При дальнейшем повышении концентрации наполнителей удельное электросопротивление изменяется незначительно. В зависимости от типа наполнителя наблюдали различные значения порогов протекания. Например, у образцов с углеродными наполнителями на основе графеновой суспензии и МУНТ (рис. 2 а, в) порог протекания начинается уже с десятых долей процента содержания данного наполнителя (0,1% и менее 0,01% соответственно). Это объясняется тем, что данные типы наполнителей имеют минимальный размер частиц и высокий коэффициент анизометрии (отношение длины L частицы к ее диаметру D) [7,8]. Напротив, (рис 2 б) удельное электросопротивление образцов, содержащих искусственный графит РБМК и сажу, начинает резко падать только при концентрации в несколько процентов (3% и 5% соответственно). Это заметно и у образцов, содержащих углеродные волокна и естественный графит (рис. 2 а, в) (3% и 4% соответственно). Причина более высоких порогов протекания кроется в большем размере частиц наполнителей. Хорошо известно, что чем меньше размер частиц, тем большее количество контактов у каждой частицы, причем рост количества контактов при уменьшении размера частицы происходит по экспоненте [7, 8].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Методика определения удельного электросопротивления углеродных материалов при температуре (293 – 303). К МИ 00200851-2010. Утв. ФГУП «НИИграфит» 11.11.2010 г.; Method for determination of specific resistance of carbon materials at temperature of (293 – 303). К MI 00200851. Approve by FGUP "NIIGRAPHITE" 11.11. 2010. (in Russian).
- 2. Kirkpatrick S. // Rev. Mod. Phys. 1973. V. 45. N 4. P. 574-588.
- Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // УФН. 1975. Т. 117. Вып. 3. С. 401-435;
   Shidowskii, P.L. Efron A.L. // ЦЕN. 1075. V. 117. N. 3.

Shklovskiy B.I., Efros A.L. // UFN. 1975. V. 117. N 3. P. 401-435 (in Russian).

- 4. http://www.hvrint.com/
- 5. Балкевич В.Л Техническая керамика: Учебное пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Стройиздат. 1984. 256 с.;

**Balkevich V.L.** Technical ceramics. Tutorial for Universities. M.: Stroiyizdat. 1984. 256 P. (in Russian).

- 6. Новые материалы. / Под ред. Ю.С. Карабасова. М: «МИ-СИС». 2002. 736 с.;
- New materials. / Ed. Yu.S. Karabasov. M.: MISIS. 2002. 736 p. (in Russian).
- Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы. М.: Едиториал УРСС. 2002. 112 с.; Tarasevich Yu.Yu. Percolation: theory, applications, algorithms. Moskva: Editorial URSS. 2002. 112 P. (in Russian).
- 8. **Barton R.L.** Carter Development and modeling of electrically conductive resins for fuel cell bipolar plate applications. Dissertation for the degree of doctor of philosophy. Michigan Technological University. 2008.

УДК 541.128+546.05+66.071.6

## В.В. Чесноков, А.С. Чичкань, В.Н. Пармон

# КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И МЕТОД ИХ ВВЕДЕНИЯ В АЛЮМОСИЛИКАТНУЮ МАТРИЦУ

(Институт катализа CO PAH) e-mail: chesn@catalysis.ru)

Синтезирован новый эффективный катализатор получения углеродных нанотрубок (УНТ) с узким распределением по диаметрам. Разработан новый метод синтеза композита «углеродные нанотрубки-оксид кремния» (УНТ-SiO<sub>2</sub>) для последующего эффективного введения его в неорганическую матрицу. Использование композита УНТ-SiO<sub>2</sub> при синтезе керамических мембран позволило после выгорания УНТ получить поры, соизмеримые с диаметрами трубок. Таким образом, варьируя свойства углеродных нанотрубок по диаметрам и длине, можно регулировать пористую структуру керамических мембран.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, катализатор, гиббсит, гидроксид алюминия, мембраны, пористая структура

#### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой тепло- и электропроводности, значительной химической стабильности и уникальной механической прочности углеродные нанотрубки (УНТ) представляют большой научный и практический интерес. Одним из перспективных направлений материаловедения является создание углеродно-керамических композитов на основе оксидов металлов и углеродных нанотрубок [1-4]. Такие композиты могут быть использованы для создания конструкционных материалов с целью повышения их прочности, теплои электропроводности и износостойкости [5]. Например, армирование нанотрубками поликристаллического оксида алюминия позволяет заметно увеличить трещиностойкость таких композитов [6], повысить их твердость [7] и износостойкость [8], а также десятикратно увеличить электропроводность [9, 10]. Поэтому создание технологий получения углеродных нанотрубок является актуальной задачей.

Широкое применение в различных областях промышленности имеют мембранные технологии. Типичная мембрана представляет собой металлическую, полимерную или керамическую перегородку, способную пропускать определенные компоненты газовых и/или жидких сред. Большими достоинствами обладают пористые керамические мембраны. В число этих достоинств входят высокая термическая стабильность (мембраны могут применяться при температурах до 1000 °С и выше), химическая инертность и высокая механическая прочность [11]. Тонкопористые керамические мембраны получили широкое распространение в процессах очистки газов и жидкостей, включая питьевые и сточные воды. Существует несколько способов регулирования пористой структуры керамических мембран. Особенно перспективным считается использование выгорающих добавок. Хотя метод выгорающих добавок хорошо известен [12-16], использование в качестве таких добавок углеродных нанотрубок (УНТ) и углеродных нанонитей (УНН) ранее описано не было. Тем не менее, можно полагать, что использование в качестве выгорающих добавок протяженных углеродных частиц нанометрового диаметра открывает новые возможности в регулировании пористой структуры.

В данной работе приводятся результаты первых работ в указанном направлении. В качестве основного материала и связующего исследованных керамических мембран использовали гиббсит после термохимической активации и гидратации.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализатор синтеза углеродных нанотрубок состава  $MoO_3$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> готовили методом соосаждения нитратов соответствующих солей. Подробное описание синтеза катализатора и выбора его оптимального состава представлено в работе [17]. Кинетику образования углеродных нанотрубок из бутадиена-1,3 исследовали непосредственно в ходе опыта в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена. Чувствительность весов по измерению массы –  $1 \cdot 10^{-4}$  г. Исходную загрузку катализатора варьировали в интервале 0,002-0,01 г. В начале эксперимента образец нагревали в токе аргона до требуемой температуры (в основном, до 700°С). Для предотвращения нежелательных побочных процессов превращения бутадиена в смолистые вещества, а также для метанирования и удаления с активной поверхности металлических частиц избыточного углерода, который может ее блокировать, в экспериментах проводили разбавление реакционной смеси водородом. Проточный кварцевый реактор с весами Мак-Бена использовали также для получения композита УНТ-SiO<sub>2</sub>. Углеродные нанотрубки, на которые был нанесен олигометилгидридсилоксан (ОМГС), нагревали в проточном кварцевом реакторе с весами Мак-Бена в потоке аргона до температуры 720°С и прокаливали в течение часа. Использование реактора с весами Мак-Бена позволяло контролировать изменение веса во время нагрева и прокаливания. Основная потеря веса происходила при нагревании в интервале температур 350-600°С. После прокалки при температуре 720°С содержание оксида кремния в УНТ-SiO<sub>2</sub> композите составляло примерно 15 мас.%.

Рентгенографическое исследование образцов проводили на дифрактометре D-500 («Siemens»). Использовано CuK<sub> $\alpha$ </sub> – монохроматизированное излучение (графитовый монохроматор на отраженном пучке).

Снимки просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР) получали на электронном микроскопе JEM-2010 (JEOL, Япония) с разрешением по решетке 0,14 нм при ускоряющем напряжении 200 кВ. Пористая структура образцов рассчитывалась из изотерм адсорбции азота при 77 К, измеренных на приборе Autosorb-6 (Quantachrome, USA).

Проницаемость мембран измеряли в специально изготовленном аппарате с помощью традиционного статического метода [18]. В емкость заливали 1200 мл воды, которая образовывала столб высотой 300 мм, т.е. давление водяного столба составляло 0,03 атм. Аппарат позволял также проводить фильтрацию под более высоким давлением. С этой целью жидкость поддавливали газом под заданным давлением. Количество прошедшей через мембрану воды замеряли калиброванным цилиндром.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано, что модифицирование алюможелезного катализатора оксидом молибдена приводит к существенному изменению его каталитических свойств в реакции образования углеродных нанотрубок [17]. Оптимальным катализатором получения углеродных нанотрубок из бутадиена оказался  $6,5\%MoO_3-55\%Fe_2O_3-Al_2O_3$ . Данный  $6,5\%MoO_3-55\%Fe_2O_3-Al_2O_3$  катализатор позволяет получать 100 г углеродных нанотрубок с 1 г катализатора из бутадиена-1,3, разбавленного водородом в мольном соотношении C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>=1:20. Оптимальные температуры для получения УНТ на 6,5% MoO<sub>3</sub> - 55% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе – 700-725 °C. Для проведения исследований по разработке метода введения углеродных нанотрубок в неорганическую матрицу была наработана укрупненная партия УНТ, морфология которых представлена на рис. 1.



Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография УНТ, полученных из бутадиена-1,3, разбавленного водородом, при T = 725°C на 6,5%MoO<sub>3</sub>-55%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе

Fig. 1. TEM image of CNT formed from 1,3-butadiene diluted with hydrogen on the 6.5%  $MoO_3$ -55% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 725°C



Рис. 2. Распределение по диаметрам УНТ, полученных из бутадиена-1,3, разбавленного водородом, при температуре 725°C на 6,5%MoO<sub>3</sub>-55%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе Fig. 2. Diameter distribution of CNT formed from 1,3-butadiene diluted with hydrogen on the 6.5%MoO<sub>3</sub>-55%Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst at 725°C

Распределение синтезированных УНТ по диаметрам, полученное с помощью электронной микроскопии, представлено на рис. 2. Внешний диаметр трубок варьирует в пределах 7-26 нм, предпочтительно 8-16 нм. Длина УНТ достигала 10<sup>4</sup> нм. Содержание углеродных трубок с указанными характеристиками в их общей массе составляло более 90 %.

Существенной проблемой при разработке композиционных материалов типа «УНТ-оксид металла» является создание достаточно прочного взаимодействия поверхности углеродной нанотрубки с оксидной матрицей. Решая эту проблему, нам удалось разработать новый метод нанесения на поверхность УНТ тонкой (1-2 нм) пленки оксикремния, которая позволила значительно ла улучшить взаимодействие между УНТ и керамической матрицей. В качестве предшественника SiO<sub>2</sub> был использован олигометилгидридсилоксан (ОМГС). Особенностью строения и состава олигоорганогидридсилоксанов является наличие в молекулах олигомеров, реакционноспособных по отношению к различным функциональным группам поверхностей твердых тел связей Si-H. Такие связи, взаимодействуя с функциональными группами поверхности, образуют на ней тонкую пленку силоксана. Нанесение олигометилгидридсилоксана проводили из спиртового раствора на предварительно обработанные в смеси кислот углеродные нанотрубки. Растворитель выпаривали путем нагрева на электрической плитке с магнитной мешалкой. Полученный композит ОМГС-УНТ сушили при температуре 150°С в течение часа, а затем прокаливали при 720 °С для формирования оксида кремния на поверхности углеродных нанотрубок. Полученный композит УНТ-SiO2 был использован для создания керамических фильтрующих материалов и мембран. Помимо регулирования пористой структуры, использование углеродных нанотрубок позволило повысить прочность получаемых материалов и исключить их растрескивание. В данной работе в качестве связующего компонента керамического материала мембраны использовали, так называемый, продукт ТХА - гиббсит после термохимической активации и гидратации, когда сначала проводят быстрый и кратковременный нагрев гиббсита в сильно неравновесных условиях до температуры дегидратации (около 300°С), а затем охлаждение (закалку) [19, 20].

Технология изготовления фильтрующих материалов и мембран. Продукт ТХА пластифицировали с помощью водного раствора азотной кислоты, а затем смешивали с композитом УНТ-SiO<sub>2</sub>. Массу тщательно перемешивали, излишки влаги выпаривали, после чего керамическую массу прессовали в пресс-форме под давлением 100 МПа. Образцы, спрессованные в виде таблеток диаметром 30 мм, проходили несколько этапов термообработки. Сначала для удаления физически связанной воды их выдерживали в течение часа при температуре 150 °C, затем еще в течение часа при T = 350 °C для перевода гидроксида алюминия – байерита в оксид алюминия. На завершающей стадии термообработки образцы прокаливали на воздухе при температуре 1200 °C для окисления УНТ и упрочнения материала. При температуре 1200 °C углеродные нанотрубки выгорают, а  $\gamma$ -A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub> превращается в  $\alpha$ -A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Часть оксида алюминия взаимодействует с оксидом кремния с образованием фазы муллита.

На рис. 3 представлены кинетические кривые по проницаемости дистиллированной воды через синтезированные таблетки. В системе A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-УНТ-SiO<sub>2</sub> варьировали содержание УНТ-SiO<sub>2</sub> композита.



Рис. 3. Кинетика проницаемости дистиллированной воды через пористые керамические таблетки в зависимости от количества введенного композита УНТ-SiO<sub>2</sub>: 1- 31%, 2 – 24%, 3 – 17%, 4 – 10%, 5 – 0%

Fig. 3. Kinetics of permeability of distilled water through the porous ceramic tablets depending on the amount of CNT-SiO<sub>2</sub> composite introduced into the ceramic membranes: 1-31%, 2-24%, 3-17%, 4-10%, 5-0%

Из рис. 3 видно, что с увеличением количества композита УНТ-SiO<sub>2</sub>, введенного в образец мембраны, проницаемость последней увеличивается. Так, если проницаемость таблетки, изготовленной из  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без использования УНТ-SiO<sub>2</sub> композита, равна 0, то введение 31мас.% композита УНТ-SiO<sub>2</sub> в образец увеличивает проницаемость мембраны до 100 мл/ч. На рис. 4 представлены графики распределения пор мембраны по размерам в зависимости от количества введенного в гидроксид алюминия композита УНТ-SiO<sub>2</sub>.

Из рис. 4 видно, что введение композита УНТ-SiO<sub>2</sub> в гидроксид алюминия приводит к появлению в образующемся оксиде алюминия дополнительных пор диаметром 15-30 нм.



Рис. 4. Распределение пор по размерам для образцов мембран с различным содержанием композита УНТ-SiO<sub>2</sub>.

 $T_{npokankti} = 1100$ °С, 1 ч Fig. 4. Pore size distributions for samples with different concentrations of CNT-SiO<sub>2</sub> composite after calcination at 1100°С during 1 h

Разработанные керамические фильтры были протестированы в очистке воды от сажевых частиц размером 100-150 нм и разделении раствора водно-органической эмульсии (размер коллоидных частиц 5-25 нм). В качестве водно-органической эмульсии использовали смазочно-охлаждающую жидкость. Показано, что мембраны типа УНТ-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способны вести процессы, как микрофильтрации, так и ультрафильтрации.

#### выводы

Синтезирован 6,5% MoO<sub>3</sub>-55% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор с монодисперсной структурой и размерами 7-26 нм дисперсных частиц сплава Мо-Fe. Для этого катализатора найдены условия проведения процесса получения УНТ из бутадиена-1,3, разбавленного водородом в мольном соотношении C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>:H<sub>2</sub>=1:20 с высокой селективностью и производительностью по углеродным нанотрубкам.

Разработан новый метод синтеза композитов УНТ-SiO<sub>2</sub> из олигометилгидридсилоксанов.

Наработанные композиты УНТ-SiO<sub>2</sub> использованы в новой технологии получения керамических фильтрующих материалов.

Варьирование температуры спекания керамических мембран и количества вводимого композита УНТ-SiO<sub>2</sub> позволяет регулировать размер пор, уровень пористости и прочностные свойства получаемых мембран.

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку по гранту № 11-08-12104-офи-м-2011.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Елецкий А.В. // Успехи физ. Наук. 2009. Т. 179. С. 225-242; Eletskiiy A.V. // Uspekhi Phys. Nauk. 2009. V. 179. C. 225-242 (in Russian).

- Lee J., Mahendra Sh., Alvarez P.J.J. // ACS Nano. 2010. V. 4. P. 3580-3590.
- Благовещенский Ю.В. // Композиты и наноструктуры. 2010. № 1. С. 30-39;
   Blagoveshchenskiy Yu.V. // Composites and nanostructures. 2010. N 1. P. 30-39 (in Russian).
- 4. Singh V., Diaz R., Balani K., Agarwal A., Seal S. // Acta Materialia. 2009. V. 57. N 2. P. 335-344.
- 5. Xiang C., Pan Y., Liu X., Sun X., Shi X., Guo J. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 87. N 12. P. 123103.
- Ahmad I., Cao H., Chen H., Zhao H., Kennedy A., Zhu Y.Q. // Journal of the European Ceramic Society. 2010. V. 30. N 4. P. 865-873.
- 7. Cha S.I., Kim K.T., Lee K.H., Mo C.B., Hong S.H. // Scripta Materialia. 2005. V. 53. N 7. P. 793-797.
- 8. Keshri A.K., Huang J., Singh V., Choi W., Seal S., Agarwal A. // Carbon. 2010. V. 48. N 2. P. 431-442.
- Zhan G-D., Kuntz J.D., Garay J.E., Mukherjee A.K. // Appl. Phys. Lett. 2003. V. 83. P. 1228-1230.
- Fan Y., Wang L., Li J., Li J., Sun S., Chen F., Chen L., Jiang W. // Carbon. 2010. V. 48. P. 1743-1749.
- Казарян Т.С., Седых А.Д., Гайнуллин Ф.Г., Шевченко А.Н., Савченко Ю.Н., Мадьяров Д.А., Морозова С.П. Мембранная технология в решении экологических проблем газовой промышленности. М.: Недра. 1997. 227 с.; Kazaryan T.S., Sedykh A.P., Gaiynullin F.G., Shevchenko A.I., Savchenko Yu.N., Madyarov D.A., Morozova S.P. Membrane technology in solution of ecological problems of gas industry. M.: Nedra. 1997. 227 p. (in Russian).
- 12. Гузман И.Я. Высокоогнеупорная пористая керамика М.: Металлургия. 1971. 208 с.;

Guzman I.Ya. Higly refractory porous ceramics. M.: Metallurgiya. 1971. 208 p. (in Russian).

- Кузнецова Т.Р., Баркатина Е.Н. // Коллоид. журн. 1990. Т. 52. № 1. С. 127-131;
   Киznetsova Т.R., Barkatina E.N. // Kolloid. Zhurn. 1990. V. 52. N 1. P. 127-131 (in Russian).
- Rieker L., Ulrich R. // Chem. Ing. Techn. 1984. V. 56. N 2. P. 149.
- 15. **Misra Ch.** Industrial Alumina Chemicals Washington. American Chem. Soc. 1986. 165 p.
- Иванова А.С. // Неорганические материалы. 1999. Т. 32. № 7. С. 838-842;
  Ivanova A.S. // Neorganicheskie materialy. 1999. V. 32. N 7. P. 838-842 (in Russian).
- Чесноков В.В., Зайковский В.И., Чичкань А.С., Буянов Р.А. // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 2. С. 310-316; Chesnokov V.V., Zaiykovskiy V.I., Chichkan' A.S., Buyanov R.A. // Kinetics and Catalysis. 2010. V. 51. N 2. P. 293-298.
- Xванг С.-Т., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия. 1981. 464 с.; Hwang S.-T., Kammermeyer K. Membranes in separations. M.: Khimiya. 1981. 464 p. (in Russian).
- Stiles A.B., Catalyst Supports and Supported Catalysts. Theoretical and Applied Concept. Butterworths. Boston. 1987.
- Буянов Р.А., Криворучко О.П., Золотовский Б.П. // Изв. СО АН СССР. 1986. Т. 11. С. 39-45;
   Buyanov R.A., Krivoruchko O.P., Zolotovskiy B.P. // Izvestiya SB AS USSR. 1986. V. 11. Р. 39-45 (in Russian).

УДК 661.666

#### Е.А. Данилов, Ю.В. Гаврилов, Н.Ю. Бейлина

# ПОЛУЧЕНИЕ И НЕКОТОРЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И СВЯЗУЮЩИХ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

(OAO «НИИграфит», Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: danilovegor1@gmail.com, south54@rambler.ru, beilinan@mail.ru)

В статье описан способ получения высоконаполненных карбонизованных композиций на основе многослойных углеродных нанотрубок и ряда традиционных связующих веществ (каменноугольный пек, нефтяной пек, фенол-формальдегидные смолы); выделены основные технологические параметры процесса, показано влияние их значений на свойства получаемых материалов (кажущуюся плотность, коэффициент теплопроводности, удельное электрическое сопротивление).

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, углеродные наноматериалы, каменноугольный пек, карбонизованные композиции, прессование, обжиг, графитация

#### ВВЕДЕНИЕ

Применение углеродных наноматериалов в качестве основного компонента наполнителя в составе карбонизованных композиций по аналогии с техническим углеродом долгое время не рассматривалось в качестве перспективного промышленно-масштабируемого процесса, и разработки в этом направлении не велись. Вместе с тем, в последние годы прослеживается явная тенденция к снижению стоимости многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), получаемых методом химического осаждения из газовой фазы (каталитического пиролиза) либо электродугового синтеза, что, согласно некоторым сообщениям [1], может привести к стабилизации цены нановолокнистых углеродных материалов на уровне лучших марок технического углерода. В этом случае целесообразным может оказаться применение МУНТ в качестве наполнителей композиционных материалов с улучшенными эксплуатационными характеристиками (пониженное удельное электрическое сопротивление, повышенный коэффициент теплопроводности, высокие прочностные характеристики).

Принципиальные трудности представляет собой введение МУНТ в полимерные и керамические матрицы, поскольку низкая насыпная плотность и высокая удельная поверхность делают необходимым внесение изменений в традиционные схемы смешения, применяемые при получении композиционных материалов (совместное измельчение, смешение в лопастных или шнековых машинах и т.п.). Кроме того, примеси остаточного катализатора и высокая степень агломерированности наночастиц не позволяют в полной мере реализовать физические свойства индивидуальных МУНТ в объеме композиционного материала и делают желательным применение специальных приемов для дезагрегации сростков МУНТ.

Целью данной работы было получение и изучение ряда свойств композиции, полученной по традиционной для углеродных и углеграфитовых материалов технологии, включающей в себя стадии смешения, формования, карбонизации и графитации. В качестве наполнителя использовался углеродный нанопродукт, представляющий собой МУНТ с примесями углеродных нановолокон; связующими веществами служили среднетемпературный каменноугольный пек, пиролизный нефтяной пек, фенол-формальдегидные смолы (ФФС).

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нановолокнистый углеродный наполнитель (МУНТ с примесью углеродных нановолокон) получали методом химического осаждения из газовой фазы. В качестве сырья – источника углерода использовались метан и пропан-бутановая смесь. Синтез МУНТ проводился в кварцевом реакторе на стационарном слое катализатора стехиометрического состава [( $Al_{0,40}Fe_{0,48}Co_{0,12})_2O_3$ ] (размер частиц 100-300 мкм (93,7 масс.%)) при температуре 600°С для пропан-бутановой смеси и 690-750°С – для метана. Выход МУНТ составлял 30-33 г/(г катализатора·ч), зольность (определенная по ГОСТ Р 53357-2009, 2,9-3,2 масс.%). Модификации описанного способа широко применяются в лабораторной практике [2].

В качестве связующего были исследованы: новолачная и резольная феноло-формальдегидные смолы (ФФС), полученные по методике, приведенной в [3] (в качестве сшивающего агента использовали параформ); среднетемпературный каменноугольный пек (температура размягчения 68.2°С, завод г. Губаха), а также пиролизный нефтяной пек (температура размягчения 170°С, Новоуфимский нефтеперабатывающий завод).

Получение пресс-порошков проводилось по следующей методике: смесь компонентов (наполнителя и связующего) в заданном соотношении измельчали до размера частиц менее 150 мкм (>95%, гранулометрический состав определялся на приборе ЭЛСА-М), затем смесь кипятили с обратным холодильником в соответствующем растворителе (в случае нефтяных и каменноугольных пеков – толуол, для ФФС – ацетон) в течение 60 мин; растворитель удаляли под вакуумом на роторном испарителе при остаточном давлении 25 КПа; далее проводилась сушка пресс-порошков под вакуумом при температуре 130°С. В случае использования в качестве связующего новолачной ФФС проводилось ее частичное отверждение при температуре 150°С в течение 60 мин под вакуумом (остаточное давление 25 КПа).

Высушенные пресс-порошки измельчали до размера частиц менее 150 мкм (>93 масс.%) и затем подвергали формованию в необогреваемой цилиндрической пресс-форме (диаметр заготовок 20 мм). Также была проведена серия экспериментов по горячему формованию образцов при температуре 150°С, для чего пресс-форму с навеской пресс-порошка помещали в сушильный шкаф, доводили до заданной температуры и выдерживали в течение 1 ч. Формование проводили, поместив пресс-форму в асбестовую теплоизоляцию.

Карбонизация формованных заготовок проводилась в лабораторной муфельной печи до конечных температур 800 и 1000°С (скорость нагрева 2-3°С/мин, время выдержки при конечной температуре 120 мин). Для релаксации внутренних напряжений и более полного протекания реакций поликонденсации режим карбонизации предусматривал промежуточные выдержки (30 мин) при температурах 200, 300, 400, 500 и 600°С, а также 450°С (60 мин).

Графитация образцов проводилась в лабораторной печи Таммана при температуре 2400°С с выдержкой при конечной температуре 30 мин при линейной программе подъема температуры (8°С/мин).

Кажущуюся плотность образцов определяли как отношение их массы к объему, предполагая цилиндрическую форму изделий.

Пористость и истинную плотность композиций определяли в соответствии со стандартом ГОСТ 2409-95, выход углеродистого остатка из неформованных пресс-порошков – по ГОСТ P 53357-2009.

Для определения удельного электрического сопротивления образцов использовался двухконтактный универсальный измеритель Е7-11 в режиме постоянного тока. Измерение коэффициента теплопроводности проводили методом стационарного теплового потока [4] на специально изготовленной установке, включающей в себя нагревательный элемент, два термопарных контакта, помещенных в верхней и нижней частях образца, систему зажима образца с постоянным усилием и милливольтметр с точностью определения разности потенциалов 0,001 мВ. Для калибровки прибора использовали эталонные образцы меди, стали марки Ст3 и мелкозернистого искусственного графита МПГ-6 (вдоль оси прессования). Расчетное уравнение имеет вид:

 $\lambda_0 = \lambda_{\mathcal{B}} h_0 (\Delta U_{\mathcal{B}} - \Delta U_{\mathcal{R}}) / h_{\mathcal{B}} (\Delta U_0 - \Delta U_{\mathcal{R}}),$ 

λ<sub>0</sub> – теплопроводность измеряемого образца, Вт/м·К,  $\lambda_{\Im}$  – теплопроводность эталона, Вт/м·К,  $h_0$  – высота измеряемого образца, мм;  $h_2$  – высота эталона, мм;  $\Delta U_{\Im}$  – разность потенциалов для эталона;  $\Delta U_0$  – разность потенциалов для измеряемого образца;  $\Delta U_{\rm H}$  – разность потенциалов для ячейки.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основной целью работы было получение материала, обладающего высокими эксплуатационными свойствами, при использовании углеродных нанопродуктов неоднородного состава (смеси МУНТ, углеродных нановолокон различной морфологии, аморфных углеродных частиц, зольных примесей) без проведения обеззоливания, выделения и модификации МУНТ, поскольку это резко повысило бы себестоимость продукта [5].

Получаемый углеродный нанопродукт представляет собой смесь агрегатов МУНТ и углеродных нановолокон.

Для определения влияния введения МУНТ на выход углеродистого остатка из связующих различной природы был проведен соответствующий стандартный анализ (ГОСТ Р 53357-2009). Результаты определения приведены на рисунке. Из отклонения зависимостей от прямолинейных можно сделать вывод о том, что в присутствии наполнителя с высокой удельной поверхностью (определенная методом адсорбции азота удельная поверхность получаемых МУНТ составляет 120 см<sup>2</sup>/г (по Брунауэру – Эммету – Тэйлору), в то время как для традиционных коксов она не превосходит 10 м<sup>2</sup>/г) характер карбонизации связующего изменяется, что может быть связано с селективной сорбцией компонентов связующего на поверхности МУНТ. Особенно отклонения от нелинейности характерны для случая среднетемпературного каменноугольного пека, что может быть связано с тем, что в его состав входит значительное количество низкомолекулярных ароматических соединений, прочно сорбирующихся на поверхности МУНТ [6]. Полученные данные соответствуют величинам выхода летучих веществ из формованных композиций с точностью порядка 5%.



Рис. Зависимость выхода углеродистого остатка при температуре 850°С от содержания связующего в пресс-порошках на основе МУНТ. Е<sub>с</sub> – выход углеродистого остатка, масс.%; *ω*<sub>связ.</sub> – содержание связующего, масс.%; *1* – каменноугольный пек; 2 – нефтяной пек; 3 – ФФС Fig. Carbonized residue yield at 850°C as a function of binder content in moulding powders based on MWNT: Ec-carbon residue, mass. %;  $\omega_b$  – binder content, mass. %; *I*-coal tar pitch; 2-petroleum pitch; 3-phenol formaldehyde resin

При формовании полученных описанным способом пресс-порошков получены монолитные образцы с кажущейся плотностью 0,8-1,3 г/см<sup>3</sup> и величиной упругого последействия, определенной по [7] 2-4 %. Как известно [7], при формовании углеродистых пресс-порошков выше температуры размягчения связующего величины упругого последействия снижаются. В случае рассматриваемой системы удалось получить образцы плотностью до 1,48 г/см<sup>3</sup>, причем незначительное упругое последействие (не более 0,2% за 24 часа ) позволило снизить трещиноватость карбонизованных изделий.

При термообработке формованных образцов композиций до температур 800 и 1000°С были получены монолитные образцы с результирующей усадкой порядка 0-2%, кажущейся плотностью 0,5-1,0 г/см<sup>3</sup> (определяется исходным содержанием связующего в композиции). Так, при термообработке пресс-порошков, содержащих 48-52 масс.% связующего, что соответствует заполнению открытой пористости прессованной заготовки МУНТ, кажущаяся плотность карбонизованных материалов составила 0,85-0,96 г/см<sup>3</sup> при величине открытой пористости 56-59 об.%, истинной плотности (по изопропиловому спирту) 1846±23 (при конечной температуре термообработки 800°С) и 1982±31 (1000°С) г/см<sup>3</sup>.

С целью снижения величины удельного электрического сопротивления и повышения коэффициента теплопроводности была проведена графитация ряда образцов при температуре 2400°С.

Таблица Основные физические характеристики получаемых образцов

| - I dolet Main physical  | proper de             | o or obtained  | Sampies   |
|--|-----------------------|----------------|-----------|
| Наименование   | σ <sub>сж</sub> , МПа | УЭС,<br>мкОм·м | λ, Вт/м·К |
| Прессованные образ-<br>цы, 25°С                                  | 1,3-1,4               | 310-630        | -         |
| Прессованные образ-<br>цы, 150°С, на основе<br>ФФС               | 56,7                  | 315-570        | -         |
| Карбонизованные<br>образцы на основе<br>каменноугольного<br>пека | 6,4-6,6               | 55-68          | 8-20      |
| Карбонизованные<br>образцы на основе<br>ФФС                      | 7,4                   | 38-45          | 18        |
| Графитированные<br>образцы на основе<br>каменноугольного<br>пека | _                     | 3-5,5          | ≤45       |

Table. Main physical properties of obtained samples

В таблице приведены некоторые физические характеристики прессованных, карбонизованных и графитированных образцов: предел прочности на сжатие (осж), удельное электрическое сопротивление (УЭС), коэффициент теплопроводности (λ). В целом, графитация образцов приводит к резкому снижению УЭС до значений порядка 4 мкОм·м, что при перспективном снижении стоимости МУНТ делает крайне привлекательным применение подобных композиций для изготовления функциональных углеродных материалов. Из таблицы видно, что прессованные образцы обладают высокой проводимостью до проведения карбонизации, поскольку концентрация проводящего компонента (МУНТ) находится далеко за пределами типичных значений порога перколяции для дисперсно-наполненных композиционных материалов типа непроводящий полимер-МУНТ [5]. Кроме того, видно, что коэффициент теплопроводности как карбонизованных, так и графитированных композиций относительно невысок (не более 45 Вт/м·К). Относительно невысокая теплопроводность является общим недостатком высоконаполненных композиций с анизометричными наполнителями. Несмотря на то, что индивидуальные МУНТ характеризуются крайне высоким значением коэффициента теплопроводности (до 6,6 КВт/м·К [8]), при введении их в керамические или углеродные матрицы, как правило, наблюдается даже некоторое снижение этого показателя по сравнению с исходной матрицей [9].

#### выводы

В работе получены высокопористые образцы карбонизованных и графитированных композиций на основе МУНТ и связующих различной природы. Показано, что применение метода смешения из раствора-суспензии компонентов с последующей отгонкой растворителя под вакуумом, приемлемо для получения композиционных порошков в случае значительного различия насыпных плотностей компонентов материала, когда традиционные способы (совместный помол, смешение в расплаве связующего) неприемлемы.

Установлен ряд закономерностей влияния природы и содержания связующего на свойства (плотность, усадку при карбонизации, УЭС, коэффициент теплопроводности, пористость, прочность на сжатие) конечного материала. Карбонизованные и графитированные композиции отличаются низким УЭС, что свидетельствует об эффективности поверхностного взаимодействия наполнителя и продуктов пиролиза связующего, а также делает перспективным применение полученных материалов в составе электропроводящих изделий.

Несомненным преимуществом предлагаемых материалов являются невысокие требования, предъявляемые к качеству исходного углеродного наполнителя (МУНТ), наличию в его составе сажевых частиц, углеродных нановолокон и зольных примесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Senthil Saravanan M.S., Kumaresh Babu S.P., Sivaprasad K., Jagannatham M. // Int. J. of Eng., Sci.&Tech. 2010. V. 2. N 5. P. 100-108.
- Kumar M., Ando Y. // J. Nanosci.&Nanotech. 2010. V. 10. P. 3739-3758.
- Браун Д., Шердрон Г., Керн В. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. М.: Химия. 1976. 256 с.;

**Braun D., Scherdron G., Kern W.** Practical guide on synthesis and properties investigation of polymers. M.: Khimiya. 1976. 256 p. (in Russian).

- Новиков И.И., Гордов А.Н. Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах. Том 1. М.: Изд-во Стандартов. 1969. 496 с.; Novikov I.I., Gordov A.N. Thermophysical properties of solids at high temperatures. V. 1. М.: Izd. Stand. 1969. 496 p. (in Russian).
- 5. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim (FRG): Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. 2010. 476 p.
- Pan B., Xing B. // Environ. Sci. Technol. 2008. V. 42. N 24. P. 9005-9013.
- Фиалков А.С. Углеграфитовые материалы. М.: Энергия. 1979. 320 с.;
   Fialkov A.S. Carbon and graphitic materials. М.: Energiya. 1979. 320 p. (in Russian).
- Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга. Логос. 2006. 376 с.;
   Rakov E.G. Nanotubes and fullerenes. М.: Universitetskaya kniga. Logos. 2006. 376 р. (in Russian).
- 9. **Tong S.J.** Carbon nanotube reinforced composites. Metal and Ceramic Matrices. Weinheim (FRG): Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA. 2009. 228 p.

УДК 532.133; 665.7.032.56

#### Р.Р. Хакимов, В.П. Бервено

# РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

# (Институт углехимии и химического материаловедения CO PAH) e-mail: khrr@mail.ru

Исследовали влияние добавки углеродных нанотрубок на вязкость низкотемпературных, среднетемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков. Модификация пека углеродными нанотрубками уменьшает условную энергию активации вязкого течения пека, не изменяет вязкость, фактически оставляет без изменения температурный диапазон вязко-текучего состояния связующего, что делает их пригодными для улучшения характеристик каменноугольных пеков-связующих в углеродуглеродных композитах.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, каменноугольный пек, вязкость, энергия активации вязкого течения

Наночастицы, в том числе углеродные нанотрубки (УНТ), имеют огромный потенциал для улучшения свойства композитов. При допировании ими связующих композитов улучшаются физико-механические характеристики, электро- и теплопроводность, термическая стабильность изделий [1-6].

Наночастицы имеют склонность к образованию агломератов, которые могут уменьшить прочность композита. Значительное межмолекулярное взаимодействие затрудняет разделение нанотрубок на отдельные частицы во время смешивания со связующим. Неполное диспергирование и распределение в матрице углеродных наночастиц сопровождается снижением прочности композитов. П. М. Аяян (Ajayan, 1994) сообщал о полимерных композитах с углеродными нанотрубками. Каменноугольный пек также армировали углеродными нанотрубками [7]. Цель работы – анализ изменения вязкости каменноугольного пека - связующего углеродуглеродных композитов при допировании его углеродными нанотрубками.

Допировали пеки углеродными нанотрубками "Таунит М".

Каменноугольный пек представляет собой смесь широкого спектра ароматических углеводородов, содержащих незначительную часть линейных алифатических боковых цепочек [8].

Пек при нагревании выше температуры размягчения (Т<sub>Р</sub>) ведет себя как термопластичный материал, который размягчается и течет. Вязкость, текучесть расплава определяют формование и вытяжку пекового волокна [9, 10], а также способность пропитывать армирующие наполнители в композиционных материалах.

Характеристики пеков представлены в табл. 1.

| 7       | Table 1. Chara                    | acteristics of c | oal pitch                         | es                        |
|---------|-----------------------------------|------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| Пек     | Температура<br>размягчения,<br>°С | α1-фракция,<br>% | Выход<br>летучих<br>веществ,<br>% | Коксовый<br>остаток,<br>% |
| ПС-1    | 66                                | 0,1              | 63,63                             | 50,22                     |
| ПС-1М   | 69                                | 0,2              | 62,70                             | 51,46                     |
| ПС-2-1  | 133                               | 0,8              | 49,73                             | 64,10                     |
| ПС-2М-1 | 137                               | 1,4              | -                                 | 62,46                     |
| ПС-3    | 197                               | 2,0              | 39,72                             | 70,71                     |
| ПС-3М   | 200                               | 4,4              | -                                 | 71,63                     |

Характеристики каменноугольных пеков Table 1. Characteristics of coal pitches

Таблииа 1

Влияние допирования пеков таунитом изучали по температурным зависимостям вязкостей низкотемпературных, среднетемпературных и высокотемпературных каменноугольных пеков – чистых и модифицированных нанотрубками (0,3% содержание нанотрубок в каждом модифицированном пеке). Пек связующее получали из каменноугольного пека путем растворения исходного пека в поглотительном масле с последующим отделением твердых частиц фугованием и фильтрацией. Легкие фракции пека и растворитель отгоняли в вакуумном тонкопленочном испарителе. Завершение процесса отгонки контролировали по значению Тр микрообразцов пека, отобранных из тонкопленочного испарителя.

Реологические свойства пеков изучали вискозиметром «РЕОТЕСТ-2» на конусо-пластинчатом измерительном устройстве. Элементный состав определяли по данным энергодисперсионной спектрометрической системы (EDS) JED 2300 – приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL JSM 6390 LA. Температуру размягчения определяли с использованием метода «Кольцо-стержень» по ГОСТ-9950-83.

Каменноугольный пек может находиться в различных структурно-реологических состояниях в зависимости от температуры. На рис. 1 видно, как изменяется динамическая вязкость различных каменноугольных пеков при увеличении температуры.

Во всех случаях снижение вязкости обусловлено размягчением пека. В процессе перехода пеков из исходного стеклообразного состояния в жидко-текучее, при увеличении температуры, происходят структурные изменения, связанные с ослаблением межмолекулярных связей надмолекулярных структур. Увеличение вязкости при температуре выше 440 – 520°С обусловлено процессами термополиконденсации с увеличением средней молекулярной массы, в том числе с образованием мезофазы [10].

Как видно из рис. 2, зависимость логарифма вязкости от обратной температуры линейна.



Рис. 1. Динамическая вязкость различных каменноугольных пеков в зависимости от температуры

Fig. 1. The dynamic viscosity of various coal pitches depending on temperature





Fig. 2. The logarithm of the viscosity of pitches on the reciprocal temperature on the initial part

# Таблица 2

#### Энергии активации вязкого течения на начальном участке (E<sub>a</sub>)

Table 2. The activation energy of viscous flow on initial part

| Пек     | Температура<br>размягчения, °С | Е <sub>а</sub> , кДж/моль |
|---------|--------------------------------|---------------------------|
| ПС-1    | 66                             | 49,73                     |
| ПС-1М   | 69                             | 43,58                     |
| ПС-2-1  | 133                            | 118,32                    |
| ПС-2М-1 | 137                            | 115,57                    |
| ПС-3    | 193                            | 200,04                    |
| ПС-3М   | 200                            | 186,94                    |

Расчетные значения эффективной энергии активации вязкого течения для каждого исследуемого пека приведены в табл. 2.

Энергия активации вязкого течения у модифицированных пеков ниже, чем у немодифицированных, несмотря на то, что их температура размягчения несколько выше. Это объясняется изменением условий вязкого течения связующего при повышении температуры в связи с участием в нем образующихся структурных составляющих пека и углеродных нанотрубок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.12.3003 от 16.05.2011).

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Hepburn C.** Polyurethane Elastomer. Applied Science Publishers, London, 1982.

- 2. Calvert P. // Nature. 1999. V. 399. P. 210.
- 3. Shaffer M.S.P., Windle A.H. // Adv. Mater. 1999. V. 11. P. 937.
- Xia H., Wang Q., Qiu G. // Chem. Mater. 2003. V. 15. P. 3879.
- Kashiwagi T., Grulke E.,Hilding J., Awad R., Harris W., Douglas J. // Macromol. Rapid Commun. 2002. V. 23. P. 761.
- 6. **Qin S.H, Oin D.Q., Ford W.T., Resasco D.E., Herrera J.E.** // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 170.30
- Andrews R., Jacques D., Rao M., Rantell T., Derbyshire F., Chen Y., Chen J., & Haddon R. // Applied Physics Letters. 2003. V. 75. N 9. P. 1329-1331.
- 8. Lewis I.C. // Journal de Chimie Physique. 1984. V. 81. P. 751.
- Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек М.: Металлургия. 1981. С. 210; Privalov V.E., Stepanenko M.A. Coal tar pitch. М.: Metallurgiya. 1981. P. 210 (in Russian).
- Fitzer E., Manocha L.M. Carbon reinforcements and carbon/carbon composites. Springer- Verlag Berlin Heidelberg New York. 1998. P. 29-30.

УДК 662.749.39

# Д.М. Кисельков, И.В. Москалев, В.А. Вальцифер, В.Н. Стрельников ПИЛОТНАЯ УСТАНОВКА ПО ПРОИЗВОДСТВУ НЕПРОКАЛЕННОГО ИЗОТРОПНОГО ПЕКОВОГО КОКСА

(Учреждение Российской академии наук Уральского отделения РАН) e-mail: dkiselkov@yandex.ru

Сконструирована пилотная установка для отработки технологических режимов получения высококачественного изотропного кокса из каменноугольного сырья. Установка состоит из блока термоокисления и коксования. В случае коксования высоковязкого сырья предложено ведение процесса термоокисления в реакторе коксования. Испытания полученных коксов подтверждают возможность использования их в качестве сырья для получения высококачественных конструкционных графитов.

Ключевые слова: непрокаленный пековый кокс, пек, термоокисление, коксование, термополиконденсация, пилотная установка

В настоящее время в нашей стране существует острая потребность в качественных конструкционных графитах новых марок, а также классических марок типа МПГ, МИГ-1, МГ, ВПГ, РБМК и т.п. Данные материалы должны обладать высокой плотностью, прочностью, высокими теплофизическими свойствами, химической и радиационной устойчивостью, низкой пористостью, однородностью свойств, а также высокой степенью чистоты. Большинство ранее разработанных отечественных марок графитов базировались на использовании кокса КНПС с изотропной структурой. Однако производство этого кокса по экономическим причинам было полностью прекращено в 1990-е годы [1]. Одним из перспективных наполнителей для получения конструкционных графитов, аналогичный коксу КНПС, является пековый кокс, получаемый на основе высокотемпературного каменноугольного пека (ВТП) [2]. Качество пекового кокса зависит от постоянства свойств каменноугольного пека и условий проведения процесса коксования, являющимся совокупностью сложных химических, физических, физико-химических и структурных процессов, которые сопровождаются изменением свойств исходного вещества при переходе его в полукокс и кокс [3].

Целью работы являлось создание пилотной установки для отработки технологических режимов получения пековых коксов, используемых для получения конструкционных графитов. Принципиальная схема пилотной установки представлена на рис. 1.



Рис. 1. Принципиальная схема пилотной установки получения непрокаленного пекового кокса Fig. 1. Schematic diagram of pilot plant for obtaining the noncalcined pitch coke

Установка состоит из колонны термоокисления К-1, реактора коксования Р-1, сепараторов Е-1 и Е-2, компрессора ПК-1, нагревательных элементов, контрольно-измерительных приборов, площадки обслуживания, технологических трубопроводов с запорной арматурой.

Технология получения непрокаленного пекового кокса состоит из стадий термоокисления СТП и коксования полученного ВТП. Таким образом, пилотная установка состоит из блока термоокисления и блока коксования. Общий вид пилотной установки представлен на рис. 2.

В качестве сырья для отработки технологии получения ВТП нами использовался среднетемпературный пек (СТП) производства ОАО «Губахинский кокс». Производился контроль качества сырья: определялась температура размягчения, содержание  $\alpha$ -фракции,  $\alpha_1$ -фракция, выход летучих веществ, зольность, массовая доля воды, содержание серы и азота. Характеристики пилотной установки:

- режим работы установки: периодический;

- масса установки: 700 кг;

- рабочий объем колонны термоокисления: 0,022 м<sup>3</sup>;

- рабочий объем камеры коксования: 0,2 м<sup>3</sup>;

- максимальная рабочая температура Р-1 и К-1: 800 °С;

- максимально допустимое давление Р-1 и К-1: 1 МПа;

- потребление сырья: 46 кг/сут;
- производительность по ВТП: 42 кг/сут;
- производительность по коксу: 20 кг/сут;

- максимальное энергопотребление: 19 кВт-ч.



Рис. 2. Пилотная установка Fig. 2. Pilot plant

Основным аппаратом блока термоокисления является окислительная колонна К-1 (рис. 3).



Рис. 3. Колонна термоокисления Fig. 3. Thermal oxidation column

В качестве реактора термоокисления выбрана пустотелая колонна. Из литературы известно, что данный тип аппаратов широко используется в процессах получения окисленных битумов из гудронов [4, 5] и обладает существенным преимуществом в сравнении с типовой кубовой установкой получения высокотемпературного пека [6].

В нижней части колонны установлен маточник для подачи реакционного воздуха в аппарат. Подача воздуха осуществляется поршневым компрессором, регулирующий клапан с электроприводом AQM2000A-1R совместно с расходомером PC-СПА обеспечивают стабильность заданного расхода.

Основным аппаратом блока коксования является реактор коксования P-1. Реактор представляет собой горизонтальный куб-реактор.

Управление технологическими процессами производится в полуавтоматическом режиме системой, построенной на базе контроллера Omron CJ1M-CPU11-ETH. Для оптимизации технологических режимов производится сбор и контроль основных параметров (температура, давление, расход воздуха) технологических процессов.

Газообразные продукты процессов термоокисления и коксования попадают по технологическим трубопроводам в конденсаторы Е-1 и Е-2 соответственно (рис. 4). Периодически необходимо опорожнять сепаратор путем разогрева сконденсированных продуктов и их удаления через нижний штуцер.



Рис. 4. Сепараторы Е-1 и Е-2 Fig. 4. Separators E-1 and E-2

Электронагреватели реактора Р-1 и колонны К-1 собирались по 3-х фазной схеме «звезда». Нихромовая проволока помещена в керамические изоляторы ШХ-1 и равномерно размещена на обечайке аппаратов. Трубопроводы и сепараторы обогреваются резистивными греющими кабелями ЭНГЛУ-400, позволяющими работать при сравнительно высоких температурах (400°С) и исключающих закупорки трубопроводов высоковязкими жидкими и газообразными продуктами.

Сырьем колонны термоокисления могут быть любые углеводородные смеси, которые способны образовывать пек при их окислении. Загрузка сырья производится через штуцер, установленный в верхней крышке колонны.

Сырьем реактора коксования служит пек, получаемый в колонне К-1 и подаваемый самотеком через трубопровод подачи пека из колонны в реактор. Также возможно использование пека в твердом виде путем загрузки его в выдвигаемый короб реактора. Кроме того, для исследования процесса коксования высоковязких и не текучих пеков разработан маточник и доработана конструкция реактора, позволяющая проводить процесс термоокисления непосредственно в реакторе с последующим выходом на режим коксования.

На пилотной установке отработаны технологические режимы, обеспечивающие получение изотропного непрокаленного пекового кокса с оптимальными свойствами. Характеристики представительной партии пекового кокса приведены в таблице.

|                               | Таблица |
|-------------------------------|---------|
| Характеристики пекового кокса |         |
|                               |         |

| <i>Table</i> . Froperties of pitch co     | Ke       |
|---|----------|
| Показатель                                | Значение |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>              | 2,054    |
| Зольность, %                              | 0,1      |
| Микроструктура, балл                      | 2,4      |
| Структурная прочность, кг/см <sup>2</sup> | 187,8    |
| Содержание серы, %                        | 0,28     |
| Выход летучих веществ, %                  | 3,0      |
| Влага аналитическая, %                    | 0,44     |
| Изменение объема в интервале              | 105      |
| 1300-2400 °C, %                           | +0,3     |

Непрокаленный пековый кокс, полученный на пилотной установке, обладает низким содержанием золы и серы. Удовлетворительный выход летучих веществ, плотность, а также изотропная микроструктура позволяют использовать данный кокс как высококачественное сырье для получения конструкционных графитов. Кроме того, термическое расширение кокса в интервале температур графитации близко к нулю, что обеспечит сведение к минимуму трещинообразование графитовых заготовок в результате процессов усадки-расширения при их получении.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Костиков В.И., Самойлов В.М., Бейлина Н.Ю., Остронов Б.Г. // РХЖ. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 64-75; Kostikov V.I., Samoiylov V.M., Beiylina N.Y., Ostronov B.G. // Ros. Khim. Zhurn. 2004. V. XLVIII. N 5. P. 64-75 (in Russian).
- 2. Островский В.С., Бейлина Н.Ю., Липкина Н.В., Синельников Л.З. // ХТТ. 1995. № 1. С. 55-61; Ostrovskiy V.S., Beivlina N.Y., Lipkina N.V., Sinelnikov L.Z. // KhTT. 1995. N 1. P. 55-61 (in Russian).
- 3. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. М.: Металлургия. 1981. 208 с.; Privalov V.E., Stepanenko M.A. Coal tar pitch. M.: Metallurgia. 1981. 208 p. (in Russian).
- 4. Гун Р.Б. Нефтяные битумы. М.: Химия. 1973. 432 с.; Gun R.B. Petroleum bitumens. M.: Khimiya. 1973. 432 p (in Russian).
- 5. Грудников И.Б. Производство нефтяных битумов. М.: Химия. 1983. 192 с.; Grudnikov I.B. Manufacture of petroleum bitumens. M.: Khimiya. 1983. 192 p. (in Russian).
- 6. Богоявленский В.В., Копелиович Л.В. // Кокс и химия. 1974. № 5. C. 27-31; Bogoyavlenskiy V.V., Kopeliovich L.V. // Koks i Khimiya. 1974. N 5. P. 27-31 (in Russian).

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (7)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# СОДЕРЖАНИЕ

# ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

| Зиатдинов А.М.   |
|--|
| Наноразмерные частицы графита, их соединения и пленочные структуры   |
| ХИМИЯ  |
| (неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  |
| коллоидная и высокомолекулярных соединений)  |
| Бормашов В.С., Тарелкин С.А., Кузнецов М.С., Терентьев С.А., Буга С.Г., Семёнов А.Н.                           |
| Электрофизические свойства синтетических монокристаллов алмаза с различной концентрацией                       |
| легирующей примеси бора  |
| Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г.  |
| Получение и физико-химические свойства композиционных материалов на основе нанослоистых                        |
| неорганических матриц12  |
| Дмитриев А.В.  |
| Использование электрофизических методов для характеристики микроструктуры искусственного                       |
| графита17  |
| Медведева М.В., Забудьков С.Л., Мокроусов А.А., Финаенов А.И., Яковлев А.В.                                    |
| Анодный синтез интеркалированных соединений для получения высокорасщепленного                                  |
| терморасширенного графита  |
| Полушин Н.И., Кучина И.Ю., Степарева Н.Н.  |
| Исследование графитизации алмаза методом высокотемпературной дифрактометрии                                    |
| Дмитриев А.В., Башарин И.А.  |
| Поверхность разрушения графитовой руды   |
| Квашнина Ю.А., Квашнин А.Г., Антипина Л.Ю., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.  |
| Исследование механических и электронных своиств новых аллотропных форм углерода                                |
| Лемеш И.І., Денисов В.Н., Мартюшов С.Ю., Поляков С.Н.  |
| Лаоораторная автоматизированная система контроля структуры кристаллов алмаза в режиме                          |
| реального времени  |
| Юдина 1.Ф., Братков и.Б., Смирнов п.п., Ершова 1.Б., Беилина п.Ю., Маянов Е.П.,<br>Едизовов П Г                |
| Елизаров п.г.<br>Влияние механохимической активании на состав поверхностных групп углеграфитовых материалов 38 |
| Блияние механохими ческой активации на состав поверхностных трупп углеграфитовых материалов                    |
| Влияние политипов алмаза на профиль рентгенограмм алмазосолержащих материалов 41                               |
| Саенко Н С., Зиатлинов А М.  |
| Оценка размеров наночастии графита – структурных блоков активированных углеролных волокон.                     |
| путем моделирования профиля рентгеновской дифракции  |
| Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Теличко А.В., Кузнецов М.С., Гордеев Г.И.  |
| Упругие свойства монокристалла синтетического алмаза   |
| Савватимский А.И., Кондратьев А.М., Онуфриенко С.В.  |
| Эксперименты по плавлению графита при импульсном нагреве электрическим током                                   |
| Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.                               |
| Формирование рельефных структур на поверхности монокристаллов синтетического алмаза                            |
| методом реактивного ионного травления  |
| Суздальцев С.Ю., Маркин А.В., Нефёдов Д.В., Филимонов Ю.А.   |
| Анизотропный рост алмазографитового композитного материала в сверхвысокочастотной плазме                       |
| низкого давления   |
| Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Буга С.Г., Кириченко А.Н., Тарелкин С.А., Аксененков В.В.                         |

| Влияние нанофрагментирования и модификации фуллереном германия на транспортные свойства       |
|---|
| нанокомпозита Ge-C <sub>60</sub>  |
| Иванова Т.А., Маврин Б.Н.   |
| Механические и колебательные свойства легированного азотом алмаза                             |
| Высикайло Ф.И.  |
| Захват электронов в полые поляризующиеся молекулы углерода в нанокомпозитах. Аналитическое    |
| описание спектров излучения стоячих экситонов в кристаллах IV группы элементов, легированных  |
| As, B, P  |
| Хасков М.А., Караева А.Р., Денисов В.Н., Кульницкий Б.А., Мордкович В.З.                      |
| Физико-химические свойства волокнистого депозита на основе углеродных нанотрубок              |
| Юдина Т.Ф., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Ершова Т.В., Строгая Г.М., Бейлина Н.Ю., Маянов       |
| Е.П., Елизаров П.Г.   |
| Использование терморасширенного графита для получения коллоидных растворов оксида графена80   |
| Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г., Подкопаев С.А., Чуриков В.В.                                |
| Тонкая структура полиакрилонитрильных и углеродных волокон                                    |
| Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В., Чеблакова Е.Г., Кондрашова И.А., Малинина Ю.А.     |
| Исследование процесса карбонизации фенолформальдегидной смолы и углеродполимерных             |
| композиций на ее основе   |
| Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Аникеева И.В.   |
| Низкотемпературный синтез и модификация sp <sup>2</sup> -углеродных структур с использованием |
| превращений карбоцепных перхлорполимеров90  |
| Ваганов В.Е., Ломакин С.М., Нефедова Е.В., Орлов В.Ю., Решетняк В.В.                          |
| Исследование влияния углеродных нанотрубок на горючесть композитов на основе                  |
| полиэтилентерефталата   |

#### ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

| Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М., Зелинская Г.М., Белый Н.М.                               |     |
|---|-----|
| Структурно-энергетические аспекты синтеза углеродных наноматериалов высоковольтными                               |     |
| электроразрядными методами  | .99 |
| Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т., Колмаков А.Г.  |     |
| Синтез поликристаллических алмазных материалов на основе детонационных наноалмазов1                               | 05  |
| Перельман В.Е., Губенко Л.А.  |     |
| Новое в технологии получения высокодисперсных графитов1   | 09  |
| Буранова Ю.С., Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Иванов Л.А., Бланк В.Д.   |     |
| Электронно-микроскопическое исследование нанотрубок состава бор – углерод – азот с Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |     |
| в качестве наполнителя1   | 12  |
| Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Мордкович В.З., Бейлина Н.Ю.                            |     |
| Углеродные нити, комбинированные фуллеренами и длинномерными нанотрубками1  | 16  |
| Шаронов И.А., Разяпов Э.Р., Самойлов В.М., Фоломейкин Ю.А., Бучнев Л.М.   |     |
| Проводящая корунд-углеродная керамика, содержащая углеродные наполнители разных типов1                            | 20  |
| Чесноков В.В., Чичкань А.С., Пармон В.Н.  |     |
| Каталитический синтез углеродных нанотрубок и метод их введения в алюмосиликатную матрицу1                        | 22  |
| Данилов Е.А., Гаврилов Ю.В., Бейлина Н.Ю.   |     |
| Получение и некоторые технологические характеристики углеродных порошков на основе                                |     |
|   | 26  |

| углеродных нанотрубок и связующих различной природы   |
|---|
| Хакимов Р.Р., Бервено В.П.  |
| Реологические свойства каменноугольных пеков, модифицированных углеродными нанотрубками 130 |
| Кисельков Д.М., Москалев И.В., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н.                             |
| Пилотная установка по производству непрокаленного изотропного пекового кокса                |

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (7)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# **CONTENTS**

# REVIEWS

| Khaskov M.A., Karaeva A.R., Denisov V.N., Kulnistkiy B.A., Mordkovich V.Z.                                  |
|---|
| Physical and chemical properties of carbon nanotube-based fibrous deposit76                                 |
| Yudina T.F., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Ershova T.V., Strogaya G.M., Beiylina N.Yu.,                       |
| Mayanov E.P., Elizarov P.G.   |
| Use of thermal - expanded graphite for obtaining graphene oxide colloidal solution                          |
| Tyumentsev V.A., Fazlitdinova A.G., Podkopaev S.A., Churikov V.V.   |
| Fine structure of polyacrylonitrile and carbon fibers   |
| Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Orekhov T.V., Cheblakova E.G., Kondrashova I.A., Malinina Yu.A.             |
| Study of phenol formaldehyde resin carbonization and carbon-polymer composites on its base                  |
| Kryazhev Yu.G., Solodovnichenko V.S., Anikeeva I.V.   |
| Low-temperature synthesis and $sp^2$ – carbon structures modification using transformations of carbon-chain |
| chlorinated polymers  |
| Vaganov V.E., Lomakin S.M., Nefedova E.V., Orlov V.Yu., Reshetnyak V.V.                                     |
| Study of influence of carbon nanotubes on inflammability of composites on base of polyethylene              |
| terephthalate   |

# CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)

| Dud A.D. Kuskovo N.I. Doguslovskiu I. 7. Kinvon I.M. Zolinskovo C.M. Dolviv N.M.                     |     |
|--|-----|
| Kuu A.D., Kuskova N.I., Doguslavskiy L.Z., Kilyali I.W., Zeiniskaya G.W., Delyiy N.W.                | 00  |
| Vitual DA Khaifatz MI Sanuut VT Kalmakay A C   |     |
| Vityaz P.A., Kinenetz Wi.L., Senyut V.I., Konnakov A.G.  | 105 |
| Synthesis of polycrystalline diamond materials on basis of detonation nanodiamonds                   | 105 |
| Perelman V.E., Gubenko L.A.  |     |
| New in technology of obtaining superfine graphite  | 109 |
| Buranova Yu.S., Perezhogin I.A., Kulnitskiy B.A., Ivanov L.A., Blank V.D.                            |     |
| Electron microscopy studies of Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -filled boron-nitride-carbon nanotubes | 112 |
| Urvanov S.A., Khaskov M.A., Alshevskiy Yu.L., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Beivlina N.Yu.          |     |
| Carbon fibers modified with long-length carbon nanotubes and fullerenes                              | 116 |
| Sharonov I.A., Razyapov E.R., Samoiylov V.M., Folomeiykin Yu.I., Buchnev L.M.                        |     |
| Conductive corundum - carbon ceramics containing carbon fillers of different types                   | 120 |
| Chesnokov V.V., Chichkan A.S., Parmon V.N.   |     |
| Catalytic synthesis of carbon nanotubes and method of their introduction into aluminosilicate matrix | 122 |
| Danilov E.A., Gavrilov Yu.V., Beiylina N.Yu.   |     |
| Obtaining and some technological properties of carbon powders based on carbon nanotubes and binders  |     |
| of different nature  | 126 |
| Khakimov R.R., Berveno V.P.  |     |
| Rheological properties of coal pitches modified with carbon nanotubes                                | 130 |
| Kiselkov D.M., Moskalev I.V., Valtsifer V.A., Strelnikov V.N.  |     |
| Pilot plant for production of non calcined isotropic pitch coke                                      | 132 |
| The plant for production of non-calender isotropic pitch coke  | 132 |

T 56 (7)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# ABSTRACTS

#### A.M. ZIATDINOV

#### NANO-SIZED PARTICLES OF GRAPHITE, THEIR COMPOUNDS AND FILM STRUCTURES

The most important results of synthesis and investigations of nanographenes, nanographites, their compounds and film structures obtained in recent years are presented. Perspective directions of their further examinations are designated. The conclusion was made that considered carbon systems are promising materials for element basw of new technique.

Key words: nano graphite, nano graphite intercalated compounds, nano graphite film structures,  $\pi$ -electronic edge states, chemical reactions

#### V.S. BORMASHOV, S.A. TARELKIN, M.S. KUSNETSOV, S.A. TERENTIEV, S.G. BUGA, A.N. SEMENOV ELECTRICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC SINGLE-CRYSTAL DIAMONDS WITH DIFFERENT CONCENTRATION OF BORON DOPANT

The electrical properties of synthetic HPHT-grown diamonds doped with boron were studied by the Hall effect measurements over the temperature range of 77-800°K. The dependences of electrical resistivity and dopant concentration on the boron amount in the initial mixture were evaluated.

Key words: synthetic diamond, semiconductor, Hall effect

# A.V. KALASHNIK, A.A. SERDAN, N.A. KOSHINA, S.G. IONOV SYNTHESIS AND PHISICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON INORGANIC NANO LAMINATED MATRIXES

The mechanical and electrical properties of the new composite material based on foam verniculite (EV) and expanded graphite (TEG) were investigated depending on the preparation conditions, the density and the content of TEG. The percolation threshold was determined on the electrical conductivity for system EV-TEG.

**Key words:** expanded vermiculite, thermally expanded graphite, composite, tensile strength, percolation, intercalation compounds

#### A.V. DMITRIEV

## USE OF ELECTRICAL-PHYSICAL METHODS FOR CHARACTERIZATION OF MICROSTRUCTURE OF ARTIFICIAL GRAPHITE

The mechanism of current flow in artificial graphite was cosidered. To take into account the aggregate structure a chain model was applied which take into account conditions of the electrical connections of plate-like crystals, their disorientation from the direction of the flow of electricity, and the porosity of the material. The estimation of size of the mosaic blocks was carried out at the prevalence of contact electric resistance in the electrical resistance of artificial graphite. The dependence of calculated sizes of mosaic blocks on the texture of artificial graphite was shown.

Key words: graphite, polycrystalline, chain model, conductivity, magnetoresistance, texture, mosaic blocks

#### M.V. MEDVEDEVA, S.L. ZABUD'KOV, A.A. MOKROUSOV, A.I. FINAENOV, A.V. YAKOVLEV ANODE SYNTHESIS OF INTERCALATED COMPOUNDS FOR OBTAINING HIGHT-SPLIT THERMO EXPANDED GRAPHITE

Conditions of graphite anode intercalation were found at thermo treatment of which high-split thermo expanded graphite having apparent density of 0.6-1.0 g/l was formed. This material can be probably used as a precursor of graphene.

Key words: graphite intercalated compounds, high-split thermo expanded graphite, graphene preparations

#### *N.I. POLUSHIN, I.Yu. KUCHINA, N.N. STEPAREVA* DIAMOND GRAPHITIZATION STUDY BY METHOD OF HIGH-TEMPERATURE DIFFRACTION

The paper presents the results of research of the effect of temperature and exposure time on the parameters of the non-diamond carbon formed. The research was conducted using the direct method of hightemperature diffractometry. The experiments established the formation of well-structured graphite for the diamond of ASM 60/40, AM 14/10 grades and nano diamond. The suggestion was done that the formation of well-structured graphite occurs due to epitaxial impact of the substrate (diamond).

Key words: diamond, graphitization, structure

## A.V. DMITRIEV, I.A. BASHARIN FRACTURE SURFACE OF GRAPHITE ORE

The SEM analysis was carried out of surface of the plate like particles of powder produced with destruction at heating of moistened pieces of cryptocrystalline graphite ore. The flat surfaces of the particles were formed by splitting along the schistosity of thickness of 2 - 4 mm. The end surfaces were formed with chips across the layers. Crystals of clearly identified crystal graphite and inter layer stratification on separate sheets of nano scale thickness were revealed in surface layer. The sheets layer forms non-dense pack along the schistosity. Thin pores between sheets impede the water vapor withdrawal from ore pieces at destruction with rupture.

Key words: cryptocrystalline graphite ore, fracture surface, bedding, graphite leaves, aggregation, mineral layers, scanning electron microscope

# Yu.A. KVASHNINA, A.G. KVASHNIN, L.Yu. ANTIPINA, T.P. SOROKINA, P.B. SOROKIN INVESTIGATION OF MECHANICAL AND ELECTRONIC PROPERTIES OF NEW CARBON ALLOTROPES

The new allotropic carbon forms were proposed and investigated. Their elastic properties were determined: Vickers hardness and bulk modulus of elasticity. The pressures of phase transitions from graphite to new carbon phases were found.

Key words: DFT, carbon, phase transitions, bulk modulus

# I.G. LEMESH, V.N. DENISOV, S.Yu. MARTYUSHOV, S.N. POLYAKOV LABORATORY REAL-TIME AUTOMATED SYSTEM FOR STRUCTURE CONTROL OF DIAMOND CRYSTALS

The laboratory automated system operating in real scale of time was developed for recognizing crystal orientation, determining the angles of the surface misorientation relative to crystallographic planes. The system was developed for the diamond crystals but it has sufficiently versatile, and it is suitable for the study of any single crystals including crystals with complex surface profile. The system can operate in both transmission and reflection modes. High system sensitivity allows to conduct experiments with time resolution up to 10 ms.

Key words: Laue method, X-ray diffraction, lauegram, Laue image

# T.F. YUDINA, I.V. BRATKOV, N.N. SMIRNOV, T.V. ERSHOVA, N.Yu. BEIYLINA, E.P. MAYANOV, P.G. ELIZAROV

# INFLUENCE OF MECHANOCHEMICAL ACTIVATION ON SURFACE GROUPS COMPOSITION OF CARBON GRAPHITE MATERIALS

The effect of the duration of mechanochemical activation of coke of KP trade on its structure and composition of the surface functional groups was investigated. It is found that the change in these parameters occurs wave-like. The findings give evidence of occurring of competing processes of elastic and plastic deformations and oxidation-reduction processes on the surface of coke.

Key words: mechanochemical activation, surface functional groups

# L.L. BUIYLOV, A.A. BOTEV

# EFFECT OF DIAMOND POLYTYPES ON PROFILE OF X-RAY DIFFRACTION PATTERNS OF DIAMOND-CONTAINING MATERIALS

The literature data on X-ray diffraction patterns of samples obtained at static compression of graphite were analyzed. All peculiarities of the diffraction patterns can be explained by presence in samples the diamond polytypes with different number of the layers. The mathematical simulation of the diffraction pattern was carried out.

Key words: diamond, lonsdaleite, polytypism, X-ray diffraction pattern, mathematical simulation, crystals synthesis

# ESTIMATION OF SIZE OF GRAPHITE NANOPARTICLES – STRUCTURAL BLOCKS OF ACTIVATED CARBON FIBERS BY SIMULATION OF X-RAY DIFFRACTION PROFILE

The sizes of nanographites – the structural blocks of activated carbon fibers were estimated without Scherrer equation by computer simulation of experimental X-ray diffraction profile using the diffraction curves for the model nanographites. The calculation of X-ray diffraction curves for nanographites was carried out within the framework of Warren-Bodenstein theory taking into account the dependence of nanographene interatomic distances on its size. The results of the structure motive investigations of nanographites and ACFs by Raman spectroscopy and low-angle X-ray scattering were also presented.

Key words: activated carbon fibers, nanographite, nanographene, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, low-angle X-ray scattering

#### B.P. SOROKIN, G.M. KVASHNIN, A.V. TELICHKO, M.S. KUZNETSOV, G.I. GORDEEV ELASTIC PROPERTIES OF SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTAL

The results of experimental studies on the propagation of bulk acoustic waves (10-200MHz) in a synthetic diamond single crystal were presented. Data were used to calculate the elastic moduluses and other elastic constants of diamond, as well as to define the anisotropy of the propagation characteristics of acoustic waves. Peculiarities of wave propagation in the neighborhood of the degeneracy points were analyzed.

Key words: synthetic diamond single crystal, bulk acoustic waves, elastic properties, elastic constants, anisotropy of bulk acoustic waves propagation

### A.I. SAVVATIMSKIY, A.M. KONDRATYEV, S.V. ONUFRIENKO EXPERIMENTS ON GRAPHITE MELTING UNDER HEATING BY ELECTRICAL CURRENT PULSE

The results of experiments on the pulse electric heating anisotropic and isotropic graphite in water are given. The estimation of the "pinch" pressure caused by the current flow in a specimen was performed. The influence of the initial electrical resistence of graphite on the possibility of its melting and some issues of the experimental method ("pinch effect" and skin effect) are discussed.

Key words: graphite, pulse heating, electro-explosion, pinch-effect, melting, sublimation, resistence

# V.S. BORMASHOV, A.V. GOLOVANOV, A.P. VOLKOV, S.A. TARELKIN, S.G. BUGA, V.D. BLANK FORMATION OF RELIEF STRUCTURES ON MONOCRYSTALLINE SYNTHETIC DIAMOND SURFACE USING REACTIVE ION ETCHING

Relief surface structures by the height up to 2 microns on the synthetic monocrystalline diamond were obtained by means of laser lithography and reactive ion etching. Etching rates and selectivities to aluminum and chromium in plasmas with various gas compositions were evaluated. The highest rate of reactive ion etching (70 nm/min) was achieved with sulfur hexafluoride-based plasma, with the largest etch selectivity (14) to chromium.

Key words: reactive ion etching, synthetic diamond, laser lithography

### S.Yu. SUZDAL'TSEV, A.V. MARKIN, D.V. NEFEDOV, Yu.A. FILIMONOV ANISOTROPIC GROWTH OF GRAPHITE-DIAMOND COMPOSITE IN MICROWAVE PLASMA OF LOW PRESSURE

Possibility of selective deposition of carbonic material on parts of substrate with different electroconductivity at conditions of potential applying to more electroconductivity part was shown. The graphite-diamond films under study have negative thermal coefficient of resistance. At the same time the activation energy of conductivity changing over the range of 0.26–1.45 eV depending on thickness of film. It was connected with achievement of the percolation threshold.

Key words: graphite-diamond composite, activation energy, percolation, low-pressure microwave plasma

# D.A. OVSYANNIKOV, M.Yu. POPOV, S.G. BUGA, A.N. KIRICHENKO, S.A. TARELKIN, V.V. AKSENENKOV INFLUENCE OF NANOSCALING AND MODIFICATION OF GERMANIUM BY FULLERENE

# ON TRANSPORT PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE Ge-C<sub>60</sub>

In this work the transport properties of nanoscaled and modified by fullerene  $C_{60}$  germanium were studied. The effects of modulation of the charge carriers concentration were found as a function of the crystallite size of germanium in the nanocomposite and the influence of fullerene on the of charge transport properties. The presence of fullerenes at the grain boundaries of germanium provides additional scattering of phonons that leads to the decrease in a thermal conductivity. Both nanoscaling and modification of the germanium nanocomposites by fullerene result in an essential increase in a thermoelectric efficiency.

Key words: nanoscaling, thermoelectricity, fullerene, transport properties

#### T.A. IVANOVA, B.N. MAVRIN

# MECHANICAL AND VIBRATIONAL PROPERTIES OF DIAMOND DOPED BY NITROGEN

In this research we investigated structural, elastic and vibrational properties of diamond doped with nitrogen using the density functional theory. Results were compared with diamond properties. The nitrogen introducing results in a strong lattice deformation near impurities and it decreases in elastic constants, hardness and anisotropy. The esperimental data that the diamond surface of (111) is harder then (100) was confirmed. The resonans local modes of nitrogen were studied. Intensities of Raman scattering spectra and IR absorption spectra intensities were calculated.

Key words: diamond, impurity, elastic constants, hardness, phonon states density, vibrational spectra

#### F.I. VYSIKAIYLO

# ELECTRON CAPTURE BY POLARIZED HOLLOW CARBON MOLECULES IN NANO-COMPOSITES. ANALYTICAL DESCRIPTION OF EMISSION SPECTRA OF STANDING EXCI-TONS IN CRYSTALS OF IV GROUP OF ELEMENTS DOPED As, B, P

The author formulated the principles of the cumulative quantum mechanics (CQM). CQM describes: 1) unlimited cumulation of symmetric  $\psi_{n-\frac{1}{2}}$ -electron function of the de Broglie waves (with a spectrum  $E_{n-\frac{1}{2}} \rightarrow \pm (n-\frac{1}{2})^{\pm 2}$ ) captured potentials in spherical and cylindrical hollow cavities; 2) the polarization quantum-dimensional effects; 3) the split of the quantum level with principal quantum number n into two sublevels (with  $\psi_n$  and with  $\psi_{n-\frac{1}{2}}$ ) with the splitting energy  $\Delta E_{n-\frac{1}{2}, n} \sim n-\frac{1}{4}$  in the case of the barrier, and with  $\Delta E_{n-\frac{1}{2}, n} = 13,56 \cdot (n-\frac{1}{4})/\epsilon^2 (n-\frac{1}{2})^{2n^2}$  [eV] for the potential well with U(r)~1/\epsilonr) and 4) spectra of the transitions between states with different symmetry of  $\psi$ -functions ( $\psi_n \rightarrow \psi_{n-\frac{1}{2}}$ ) in the superlattices of standing excitons in IV group crystals doped As, B and P.

Key words: cumulative quantum mechanics, quantum resonator, hollow fullerene molecule, polarization quantum size effects, symmetric and asymmetric  $\psi$ -function, level splitting in two

#### M.A. KHASKOV, A.R. KARAEVA, V.N. DENISOV, B.A. KULNISTKIY, V.Z. MORDKOVICH PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF CARBON NANOTUBE-BASED FIBROUS DEPOSIT

The possibility of fabrication of a carbon nanotube-based fibrous deposit by catalytic chemical vapour deposition of ethanol was investigated. It was shown that under optimized synthesis conditions it is possible to obtain the fibrous deposit with carbon nanotube containing residue of iron as well as multi-walled and few-walled carbon nanotubes. Variation in initial ratio of  $C_2H_5OH/H_2$  and partial replacement of hydrogen by inert gas of different nature allows changing the fraction of carbon nanotubes, their structure and properties of the fibrous deposit.

Key words: catalytic chemical vapor deposition, carbon nanotubes, carbon nanotube-based fibers, thermal analysis, Raman spectroscopy, electron microscopy, gas chromatography

# T.F. YUDINA, N.N. SMIRNOV, I.V. BRATKOV, T.V. ERSHOVA, G.M. STROGAYA, N.Yu. BEIYLINA, E.P. MAYANOV, P.G. ELIZAROV

# USE OF THERMAL - EXPANDED GRAPHITE FOR OBTAINING GRAPHENE OXIDE COLLOIDAL SOLUTION

The possibility of obtaining graphene oxide colloids by mechanochemical dispersion of aqueous suspensions of expanded graphite on ultrasonic devices was shown.

Key words: graphene oxide, colloids, mechanochemical dispersion

# V.A. TYUMENTSEV, A.G. FAZLITDINOVA, S.A. PODKOPAEV, V.V. CHURIKOV FINE STRUCTURE OF POLYACRYLONITRILE AND CARBON FIBERS

The data on the component composition and texture of polyacrylonitrile fibers depending on the size of coherent scattering regions on the angle of orientation with respect to the filament axis were obtained. The carbon fiber material was shown to be heterogeneous one; its component composition is determined by the conditions of obtaining and also depends on the angle of orientation of coherent scattering regions.

Key words: polyacrylonitrile fiber, carbon fiber, texture, coherent scattering region

#### I.A. BUBNENKOV, Yu.I. KOSHELEV, T.V. OREKHOV, E.G. CHEBLAKOVA, I.A. KONDRASHOVA, Yu.A. MALININA

# STUDY OF PHENOL FORMALDEHYDE RESIN CARBONIZATION AND CARBON-POLYMER COMPOSITES ON ITS BASE

Influence of carbon filler structure on the process of graphite-polymer composition material carbonization was studied. The structure properties of the carbon filer were established to influence essentially on the carbonization process. It was experimentally determined that for carbonization the temperature of 800°C is high enough. The increase in a carbonization temperature was shown to result in possibility to regulate a macrostructure parameters of obtained material (porosity).

Key words: carbon filler, carbonization, graphite-polymer composite material

#### Yu.G. KRYAZHEV, V.S. SOLODOVNICHENKO, I.V. ANIKEEVA LOW-TEMPERATURE SYNTHESIS AND sp<sup>2</sup> – CARBON STRUCTURES MODIFICATION USING TRANSFORMATIONS OF CARBON-CHAIN CHLORINATED POLYMERS

Reactive chlorinated polymers with conjugated double bonds – polyvinylene chlorides were obtained by dehydrochlorination of carbon-chain chlorinated polymers under the action of potassium hydroxide in organic media. Subsequent heat treatment of these materials leads to the formation of carbon materials. The possibility of the synthesis of carbon composites with nanoscale modifying additives – carbon globules (carbon black) and metal oxides (Fe, Co, Ni) incorporated in amorphous carbon matrix was shown.

Key words: low-temperature carbon synthesis, polychlorovinylenes, carbon composites

# V.E. VAGANOV, S.M. LOMAKIN, E.V. NEFEDOVA, V.Yu. ORLOV, V.V. RESHETNYAK STUDY OF INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON INFLAMMABILITY OF COMPOSITES ON BASE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

The effect of carbon nano-additives on the combustion parameters of nanocomposites based on PET was studied. The stabilizing effect of nano-additives on the combustion process of PET was established. On results of studies the possible mechanisms of carbon nano-additives effect on PET flammability were formulated.

Key words: carbon nanostructures, polymers combustion, PET

# A.D. RUD, N.I. KUSKOVA, L.Z. BOGUSLAVSKIY, I.M. KIRYAN, G.M. ZELINSKAYA, N.M. BELYIY STRUCTURE-ENERGY ASPECTS OF CARBON NANOMATERIALS SYNTHESIS BY HIGH-VOLTAGE ELECTRIC DISCHARGE METHODS

The electric discharge methods of treatment of carbon-containing substances were developed. Under these methods application the various carbon nano materials (CNM) were synthesized. The complex studies of structural state of CNM obtained with the electro discharge treatment of gaseous and liquid hydrocarbons of alkanes and cycloalkanes were carried out. In these compounds carbon atoms exist in sp<sup>3</sup> state of hybridization. The CNM were established to be amorphous carbon with the graphite-like type of short-range and onion structure.

Key words: amorphous carbon, electro discharge synthesis methods, hydrocarbons, carbon onion structures

## P.A. VITYAZ, M.L. KHEIFETZ, V.T. SENYUT, A.G. KOLMAKOV SYNTHESIS OF POLYCRYSTALLINE DIAMOND MATERIALS ON BASIS OF DETONATION NANODIAMONDS

The analysis of the graphite-diamond phase diagram taking into account the size of the particles was carried out and modes of synthesis of diamond materials from nanostructured and ultradisperse powders were studied. Features of sintering both the purified particles and particles with non- diamond forms of carbon on a surface were revealed. It was established that at sintering diamond nanopowders covered by a thin layer of non-diamond carbon the material synthesis occurs by a way similar to catalytic synthesis instead of direct transformation of graphite lattice into diamond one.

Key words: nanodiamonds, nanostructured superhard materials, synthesis, high pressures, carbon, phase transformations, sintering, crystallization

### V.E. PERELMAN, L.A. GUBENKO

#### NEW IN TECHNOLOGY OF OBTAINING SUPERFINE GRAPHITE

The article presents data on production and properties of blanks produced from superfine coke-pitch compositions. Blanks were obtained on a screw press using technology, when material in a press during molding stage is subjected to both simultaneous and step-by-step drawing deformation with different signs and directions, precipitation, shear and torsion at pressures from 10 to 40 MPa. In this case, the total deformation of charge being treated reaches several hundred percent. It provides a high quality and uniformity of properties of fine-pitch coke pieces from fine blends containing up to  $24 \div 28\%$  of the pitch.

Key words: dispersibility, coke, pitch, pressing, annealing, density

## Yu.S. BURANOVA, I.A. PEREZHOGIN, B.A. KULNITSKIY, L.A. IVANOV, V.D. BLANK ELECTRON MICROSCOPY STUDIES OF AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-FILLED BORON-NITRIDE-CARBON NANOTUBES

Nanotubes containing boron, nitrogen and carbon were obtained in high isostatic pressure apparatus at the temperature of 1650°C and pressure of 1.5 MPa in the presence of yttrium aluminium garnet powder in Ar. Some of obtained tube contained alumina in different phase modifications. The studies were performed on the transmission electron microscopes equipped with spectrometric attachments and on scanning electron microscope. Concentration of boron and nitrogen was established to be the same while the carbon content can be changed from tube to tube.

Key words: boron nitride, nano tubes, aliminium transition oxides

#### S.A. URVANOV, M.A. KHASKOV, Yu.L. ALSHEVSKIY, A.R. KARAEVA, V.Z. MORDKOVICH, N.Yu. BEIYLINA CARBON FIBERS MODIFIED WITH LONG-LENGTH CARBON NANOTUBES AND FULLERENES

The data on the modification of carbon fibers by means of growing the carbon nanotubes or fullerenes deposition are presented. Carbon nanotubes were grown on the carbon fiber surface by chemical vapor deposition with the use of following catalysts: Fe, Co, Fe/Cu, Fe/SiC, Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Carbon nanostructure coating was studied by scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. The investigation of the impact of described modifications on the physical and mechanical properties of composite materials based on modified carbon fiber is presented. The increase in adhesion between the matrix and filler in the case of the modified fibers was established.

Key words: carbon fibers, carbon nanotubes, fullerenes, composites

## I.A. SHARONOV, E.R. RAZYAPOV, V.M. SAMOIYLOV, Yu.I. FOLOMEIYKIN, L.M. BUCHNEV CONDUCTIVE CORUNDUM - CARBON CERAMICS CONTAINING CARBON FILLERS OF DIFFERENT TYPES

Prototypes of resistive corundum - carbon ceramics were obtained, and measurements of their specific electroresistance were carried out. As electroconductive additives it were used such carbon fillers as natural graphite, soot, artificial graphite, carbon fibers, multilayer carbon nanotubes and a water suspension of graphene. The content of conductive fillers was varied from 0.4 up to 20 % on volume. Depending on type and the content of fillers in samples their density was varied from 2.6 up to 2.3 g/cm<sup>3</sup>, and specific electroresistance was varied from  $10^8$  up to  $10^{-3}$  Ohm • cm. Dependence of specific resistance on the content of a filler has a percolasion character.

Key words: percolation, ceramic resistors, corundum ceramic, conductivity, carbon

## V.V. CHESNOKOV, A.S. CHICHKAN, V.N. PARMON CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES AND METHOD OF THEIR INTRODUCTION INTO ALUMINOSILICATE MATRIX

A new efficient catalyst for production of carbon nanotubes (CNT) with a narrow diameter distribution was synthesized. A new method for synthesis of  $CNT-SiO_2$  composite which can be efficiently introduced into an inorganic matrix was developed. The use of the  $CNT-SiO_2$  composite under the synthesis of ceramic membranes made allowed obtaining the pores commensurable with the diameters of tubes after burning out CNT. Thus, changing the nano tube properties on the diameter and length it is possible to regulate the porous structure of ceramic membranes.

Key words: carbon nano tubes, catalyst, gibbsite, aluminum hydroxide, membranes, porous structure

# E.A. DANILOV, Yu.V. GAVRILOV, N.Yu. BEIYLINA OBTAINING AND SOME TECHNOLOGICAL PROPERTIES OF CARBON POWDERS BASED ON CARBON NANOTUBES AND BINDERS OF DIFFERENT NATURE

The paper describes a method for obtaining carbonized composites based on multiwalled carbon nanotubes and a number of conventional binders for carbon materials (coal tar pitch, petroleum pitch, phenol formaldehyde resins). The most important technological parameters of the process of obtaining the composites are revealed as well as the influence of their values on the properties of the materials (bulk density, heat and electrical conductivity).

Key words: carbon nanotubes, carbon nanomaterials, coal tar pitch, carbonized composites, moulding, carbonization, graphitization

# R.R. KHAKIMOV, V.P. BERVENO

# RHEOLOGICAL PROPERTIES OF COAL PITCHES MODIFIED WITH CARBON NANOTUBES

The effect of carbon nano tubes additives on the viscosity of low, medium and high temperature coal tar pitches was studied. Coal tar pitch modification with carbon nanotubes reduces the conditional activation energy of viscous flow of pitch, does not change the viscosity and does not reduce the temperature range of visco-fluid state of the binder, which makes them suitable for improving the characteristics of coal-binder pitches in carbon-carbon composites.

Key words: carbon nanotubes, coal tar pitch, viscosity, viscous flow activation energy

#### D.M. KISELKOV, I.V. MOSKALEV, V.A. VALTSIFER, V.N. STRELNIKOV PILOT PLANT FOR PRODUCTION OF NON CALCINED ISOTROPIC PITCH COKE

A new technology for production of high quality isotropic coke from coal coking byproducts was developed. For testing the technology the pilot plant was constructed which consisted of two assemblies: thermal oxidation and coking. For the increase in productivity it was proposed to accomplish the thermo oxidation into coking reactor. Quality check of obtained coke proved the possibility of using it as raw material for production of high quality construction graphites.

Key words: non-calcined pitch coke, pitch, thermal oxidation, coking, thermal polycondensation, pilot plant

#### ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

- 3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.
- 7. Письма в редакцию.
- 8. Хроника.

#### Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левос-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

#### К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., е-mail).

#### Оформление литературных ссылок

#### ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: Мартынов М.М. Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; Martynov M.M. Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

## Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

## Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией

## не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru