

УДК: 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов

КРАЕВЫЕ π -ЭЛЕКТРОННЫЕ СОСТОЯНИЯ: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ И ПРИЛОЖЕНИЯ(Институт химии Дальневосточного отделения РАН)
e-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru

Представлен обзор современного состояния знаний о краевых π -электронных состояниях sp^2 -гибридизованных сотовидных углеродных сеток. Показано, что наличие таких состояний в наноразмерных углеродных структурах приводит к появлению у них принципиально новых физико-химических свойств. Обсуждаются некоторые подходы к решению задач, стоящих перед нанотехнологией этих перспективных материалов.

Ключевые слова: краевые π -электронные состояния, нанографен, нанографит, пленочные структуры, электронное строение, магнитная структура, химическая активность

Химические свойства sp^2 -гибридизованных углеродных материалов критически зависят от доли поверхностных и краевых атомов, а также от природы химических связей, в формировании которых они участвуют [1-4]. Особенно это справедливо для наноразмерных углеродных структур, в которых число атомов на их периферии может быть сопоставимо с общим числом атомов углерода. Однако во многих случаях влиянием периферийных атомов на физико-химические свойства наноразмерных углеродных систем либо пренебрегают, либо неправильно его истолковывают. Химическая и физическая интерпретации периферийных состояний также далеко не всегда согласуются друг с другом. В настоящем обзоре кратко изложены основные сведения о краевых π -электронных состояниях sp^2 -гибридизованных сотовидных углеродных сеток и подробно рассмотрена роль этих состояний в формировании физико-химических свойств нанографенов, нанографитов и их пленочных структур.

Краевые π -электронные состояния и их роль в формировании электронного строения и магнитной структуры нанографенов и нанографитов.

Нанографен представляет собой плоскую сотовидную углеродную структуру с двухмерной π -электронной системой, хотя бы один латеральный размер которой является нанометрическим. Стопку, состоящую из нескольких нанографенов, в литературе принято называть нанографитом. Наличие наноразмерной сопряженной π -электрон-

ной системы и открытых краев делают нанографен специфичным мезоскопическим объектом, отличающимся как от бесконечного графена, так и от не имеющих краев фуллеренов и цилиндрических углеродных нанотрубок с пренебрежимо малым влиянием на их свойства концевых атомов. Благодаря своему промежуточному положению между макроскопическим графитом и ароматическими молекулами, нанографены и нанографиты являются потенциальными источниками новых химических соединений, в том числе обладающих нетривиальными электронными и магнитными свойствами.

Нанографены и нанографиты входят в состав многих углеродных материалов, а в некоторых из них они являются структурообразующими элементами (блоками) [4-13]. Активированные углеродные волокна (АУВ) в структурном отношении представляют собой трехмерную разупорядоченную систему нанографитов, отделенных друг от друга микропорами и аморфной фазой углерода [4-7]. Активированные мезоуглеродные микрогранулы содержат систему частично упорядоченных нанографитов [5,8,9]. Углеродные покрытия, полученные путем активации полимерных пленок, имеют хорошо ориентированную нанографитовую структуру [5,10]. После высокотемпературного хлорирования карбидов, например, SiC, TiC и B₄C, остается углеродный каркас, который представляет собой трехмерную разупорядоченную систему нанографенов и нанографи-

тов [5, 11-13]. В вышеупомянутых углеродных материалах нанографиты связаны друг с другом небольшим числом функциональных групп и углеродных связей sp^3 -типа [5,14]. Систему несвязанных друг с другом нанографитов можно получить, например, обработкой при высоких температурах в инертной газовой среде порошка нанодIAMAZOV [15]. Похожие на нанографит структуры, окруженные многочисленными фрагментами различной природы, присутствуют также в углях [16] и в некоторых видах сажи [17-19].

Типичные нанографиты имеют размеры 2-8 нм в плоскости и содержат до 10-15 турбостратно-упакованных нанографенов [4-15]. В обычных условиях химические вещества из атмосферы, такие как кислород и различные кислородсодержащие функциональные группы, насыщают свободные σ -орбитали краевых атомов углерода нанографитов. Поэтому они не вносят вклад в электронное строение нанографита вблизи уровня Ферми. Тем не менее, наличие ограниченной краями сопряженной наноразмерной π -электронной системы и значительный удельный вес поверхностных и краевых атомов придают нанографиту специфические свойства [4, 20-22].

Расчеты показывают [20-22], что электронное строение нанографеновой ленты (бесконечной вдоль одного направления и имеющей нанометрический размер вдоль другого направления) критически зависит от формы ее краев. В лентах с зигзагообразными краями реализуются краевые π -электронные состояния, порожденные особенностями топологии π -электронов в зигзагообразных рядах атомов. Энергетические зоны, сформированные π -электронами зигзагообразных краев, имеют вблизи уровня Ферми частично плоское строение, и вследствие этого, в спектре плотности электронных состояний присутствует острый пик (рис. 1а). В расчетах электронного строения нанографеновой ленты с седлообразными краями подобные краевые состояния не возникают (рис. 1б). Плотность заряда в краевых π -электронных состояниях локализована преимущественно в зигзагообразных позициях (рис. 2). Вклад краевых состояний в электронное строение нанографеновой ленты вблизи уровня Ферми максимален при ее ширине в несколько нанометров [21]. В этом случае $\approx 2\%$ от общего числа π -электронов нанографена сконцентрированы вблизи уровня Ферми. Однако и у ленты с шириной ≈ 10 нм вблизи уровня Ферми еще присутствует непренебрежимый пик плотности краевых π -электронных состояний [21]. Примесь седлообразных участков в зигзагообразные края нанографеновой ленты уменьшает влияние краев на электронное строе-

ние ленты вблизи уровня Ферми. Тем не менее, в нанографеновых лентах, у которых $\approx 1/3$ краев имеет седлообразное строение, на уровне Ферми еще присутствует заметный пик плотности краевых π -электронных состояний [21].

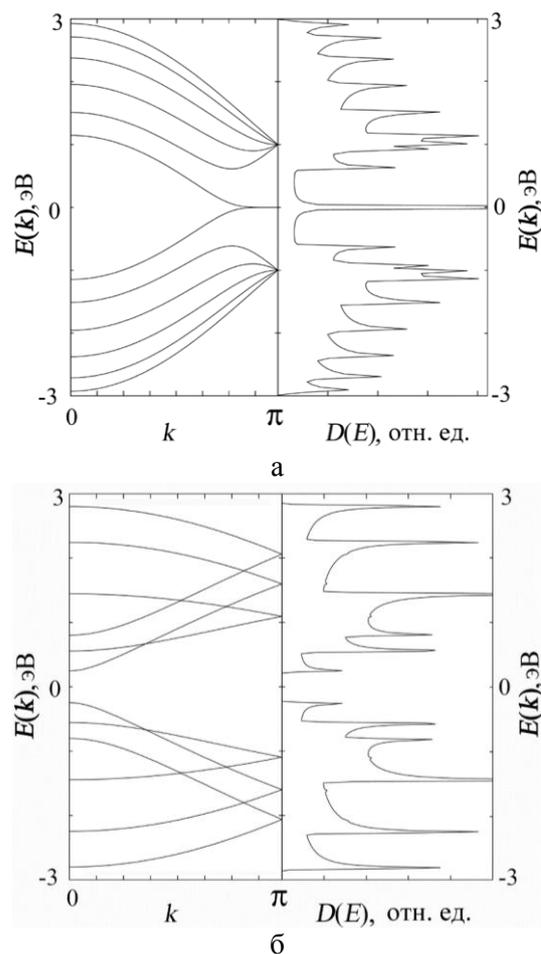


Рис. 1. Зонная структура энергетического спектра $E(k)$ и плотность состояний $D(E)$ нанографеновой ленты, состоящей из 6 зигзагообразных (а) и седлообразных (б) рядов [21]
Fig. 1. The energy band structure $E(k)$ and density of states $D(E)$ of nanographene ribbons consisting of six zigzag (a) and armchair (б) rows [21]

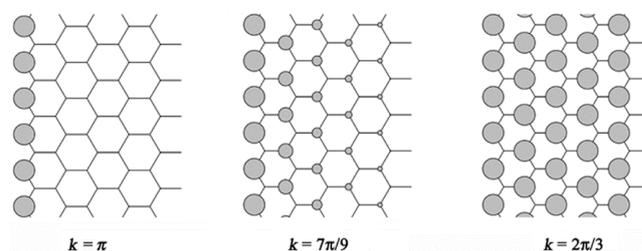


Рис. 2. Схематическое изображение плотности заряда вблизи зигзагообразного края графена для различных значений волнового вектора k . Радиус каждого круга пропорционален плотности заряда [20-22]
Fig. 2. The schematic representation of the charge density near the zigzag edge of graphene for different values of the wave vector k . The radius of each circle is proportional to the magnitude of charge density [20-22]

Детальные расчеты электронного строения полубесконечной нанографеновой ленты с зигзагообразными краями [4,20,22], выполненные с учетом электрон-электронных взаимодействий, указывают на большие значения магнитного момента на краевых атомах углерода и возможность формирования краевой цепочечной ферромагнитной структуры (рис. 3а). На зигзагообразных участках краев нанографена ограниченного размера могут реализоваться спин-поляризованные состояния (рис. 3б) [23]. Что же касается искажений зигзагообразных краев нанографена вследствие электрон-фононного взаимодействия, то они, согласно расчетам [24], возможны только при нереалистично больших его значениях.

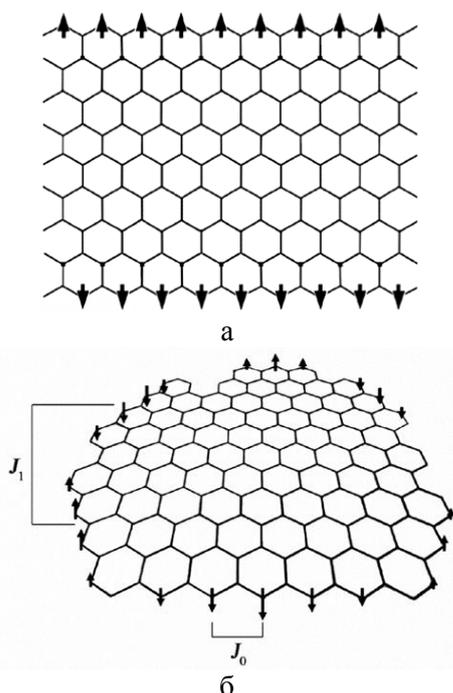


Рис. 3. Схематическое изображение краевой магнитной структуры в нанографене: а – полубесконечная нанографеновая лента с зигзагообразными краями [20]; б – наноразмерный кусок графена с зигзагообразной формой некоторых краев [23]; J_0 – и J_1 – соответственно обменное взаимодействие внутри и между зигзагообразными участками краев
Fig. 3. The schematic representation of the nanographene edge magnetic structure: a – semi-infinite nanographene ribbon with zigzag edges [20]; б – nano-sized piece of graphene with zigzag form of some edges [23]; J_0 – and J_1 – are intra- and inter-zigzag edge exchange interactions, respectively

В нанографенах с зигзагообразными краями, упакованных турбостратно, периферийные π -электронные состояния сохраняются [23]. Однако при упорядоченной упаковке нанографенов их электронное строение зависит как от числа, так и типа упаковки слоев [25-27]. Так, например, в нанографите, содержащем нечетное (четное) число одинаково упакованных нанографенов, краевые

π -электронные состояния присутствуют (отсутствуют) [27].

Несмотря на вышеизложенные успехи теоретических исследований π -электронных состояний краев сотовидных углеродных сеток, на сегодняшний день еще нет общепризнанной оценки соотношения энергий их седло- и зигзагообразных участков. Вследствие этого нет и возможности предсказать мотивы строения краев реальных углеродных сеток, тем более, когда они являются частью более сложных углеродных структур. Не разработаны пока и технологии выращивания углеродных сеток с нужной геометрией краев (в то же время, интенсивные изыскания в этом направлении ведутся и уже есть первые обнадеживающие результаты [28]). По этой причине эксперименты, нацеленные на выявление краевых π -электронных состояний и изучение их влияния на свойства той или иной углеродной структуры, выполняются сегодня, в основном, на объектах с присущей их происхождению геометрией краев.

Прямые экспериментальные доказательства наличия пика плотности π -электронных состояний вблизи зигзагообразных участков краев сотовидной углеродной сетки были получены методами сканирующей туннельной спектроскопии (СТС) [29-31]. Сами зигзагообразные участки краев углеродных структур в этих исследованиях были предварительно идентифицированы методом сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) [29-31]. И. Ниими и др. [29] методами СТМ и СТС изучили края террас одноатомной толщины на поверхности кристаллитов графита с размерами ≈ 150 нм. Такие кристаллиты образуются, например, при терморасширении пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ), интеркалированного азотной кислотой. И. Кобайаши и др. [30] этими же методами изучили края нанографенов, выращенных на поверхности пластинки ВОПГ из наноалмазов посредством их высокотемпературной обработки в инертной атмосфере. З. Клусек и др. [31] использовали методы СТМ и СТС для изучения краев сотовидной углеродной сетки, выращенной на поверхности поликристаллического иридия. Во всех перечисленных работах вблизи зигзагообразных участков краев изученных углеродных структур был выявлен отчетливый пик локальной плотности π -электронных состояний, энергия которого ниже энергии Ферми на 25 ± 5 мэВ [29-31]. Вблизи седлообразных участков краев изученных углеродных структур подобный пик никем из исследователей не был зафиксирован [29-31].

Исследования методом СТМ многоатомных вакансий в графене, образовавшихся при его

бомбардировке Ag^+ , показали, что их края тоже имеют протяженные участки зигзагообразной формы, возле которых формируются краевые π -электронные состояния, сохраняющиеся и после протонирования краевых атомов (рис. 4) [32,33]. СТС исследования вблизи протонированных краев дефекта выявили два пика локальной плотности π -электронных состояний, несколько выше и ниже энергии Ферми, порожденные, как полагают авторы [32,33], спин-орбитальным расщеплением краевых π -электронных состояний. Эти данные согласуются с результатами исследований локальной плотности электронных состояний вблизи окисированных зигзагообразных краев сотовидной углеродной сетки микронного размера [34]. Однако в последнем случае расстояние от края вглубь образца, на котором «гаснет» избыточная плотность π -электронных состояний, на порядок больше соответствующего расстояния от протонированных краев многоатомного дефекта [32,34]. Найденное отличие наводит на мысль, что атомы кислорода в карбонильных функциональных группах на краях углеродной сетки являются дополнительными π -центрами.

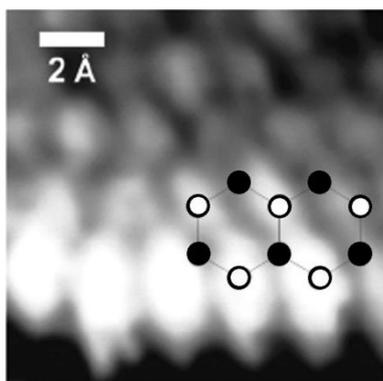


Рис. 4. СТМ-изображение зигзагообразного участка края многоатомной вакансии в графене [32]
 Fig. 4. STM-image of zigzag part of the edge of polyatomic vacancy in graphene [32]

Краевые π -электронные состояния существуют и в наногرافитах. Об этом, в частности, свидетельствуют данные исследований методами ЭПР и измерения статической магнитной восприимчивости АУВ [35,36], а также результаты анализа околопороговых тонких структур рентгеновских спектров поглощения различных нанографитовых структур [37-39].

Спектр ЭПР АУВ состоит из двух сигналов, имеющих одинаковые значения g -фактора, но существенно разные ширины [35,36]. Интегральная интенсивность широкого сигнала при понижении температуры не изменяется, а узкого – изменяется, приблизительно, по закону Кюри [36].

На этом основании широкий сигнал можно отнести к спиновому резонансу на электронах проводимости (СРЭП), а узкий сигнал – к резонансу на локализованных магнитных моментах. Как известно [40], интегральная интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна плотности состояний носителей тока на уровне Ферми. Концентрацию локализованных спинов с хорошей точностью можно определить из данных измерения статической магнитной восприимчивости АУВ при низких температурах. Располагая этой информацией, путем сравнения интенсивностей резонансных сигналов различной природы, нетрудно оценить плотность состояний носителей тока на уровне Ферми нанографитов – структурных блоков образца. Такого рода вычисления показали [35,36], что она более чем на порядок превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите и хорошо коррелирует с данными расчетов электронного строения нанографенов и нанографитов с зигзагообразными краями [4, 20-23]. Тем не менее, для нанографитов, имеющих присущую их происхождению геометрию краев, результат указанной оценки выглядит неожиданно большим. Это может быть связано с тем, что зигзагообразная форма краев наногرافита является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальное обоснование. Например, у графенов [41] и нанографенов [42-44], выращенных на некоторых металлических подложках, как оказалось, края имеют преимущественно зигзагообразную форму. Кроме того, при изучении методом электронной микроскопии с атомным разрешением краев многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем седлообразных участков краев к зигзагообразному виду [45]. Заметим также, что в рамках модели электронного строения наногرافита с краевыми π -электронными состояниями некоторое уменьшение интегральной интенсивности сигнала СРЭП (плотности электронных состояний на уровне Ферми) нанографитов, происходящее при контакте вакуумированного АУВ с атмосферой [36], можно объяснить спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний, инициированным электрон-электронными взаимодействиями, которые увеличиваются при смещении энергии Ферми частицы к значению, соответствующему пику плотности ее краевых состояний.

Существование пика плотности π -электронных состояний вблизи уровня Ферми нанографитов подтверждает и вид околопороговой тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения их

порошков и агломератов [37-39]. Так, в спектре порошка нанографитовых лент, состоящих из 2-40 слоев с длиной 20-30 мкм и шириной 20-300 нм, на низкоэнергетическом крыле полосы, отвечающей переходам с C_{1s} уровня на делокализованные π^* -электронные состояния, присутствует пик, энергия которого незначительно отличается от энергии Ферми графита [37]. Схожие особенности имеют соответствующие спектры нанографитов в АУВ [38] и нанографенов, полученных путем отжига углеводородного материала, осажденного из газовой фазы на платиновую пластинку [39].

Свойства пленочных структур нанографита.

Рассмотренные выше исследования нанографенов и нанографитов были инициированы результатами расчетов их электронного строения. Наряду с ними, в последние годы получили развитие и экспериментальные работы, нацеленные на поиск свойств нанографенов и нанографитов, перспективных для их практического применения, которые при этом не вытекают непосредственно из расчетов их электронного строения. Наибольшие успехи в этом направлении исследований были достигнуты при изучении взаимодействия пленок нанографитов, полученных методом плазменно-химического осаждения из смеси метана и водорода на кремниевую подложку, с сильным электромагнитным полем лазерного излучения [46,47]. В частности, было обнаружено, что в таком поле пленки проявляют нелинейно-оптические свойства [46,47]. Эти их свойства, в принципе, могут быть использованы при разработке быстродействующих фотоприемников лазерного излучения и генераторов терагерцового диапазона. С использованием нанографитных мезопористых пленок в качестве холодных эмиссионных катодов были изготовлены опытные образцы рентгеновских и индикаторных трубок [48], характеристики которых соответствуют лучшим параметрам светодиодных источников света. Имеются также наработки по использованию фотовольтаического эффекта в нанографитовых пленках для создания на их основе анализаторов поляризации лазерного излучения и датчиков углового положения поляризатора [49]. Следует, однако, заметить, что в вышеупомянутых работах [46-49] графитовые чешуйки имели нанометрические размеры только в толщину, а не в плоскости углеродных слоев. Поэтому пока нельзя утверждать, что впечатляющие свойства их пленок обусловлены краевыми π -электронными состояниями. Сказанное указывает на важность развития работ, нацеленных на выращивание и изучение свойств графитовых пленок, состоящих из частиц с нанометрическими размерами в базовой плоскости. На сегодняшний день

наибольший успех в этом направлении достигнут в опытах по выращиванию графитовых пленок на кремниевой подложке с использованием в качестве исходного нанографит-содержащего сырья активированных углеродных материалов (рис. 5) [50-53].

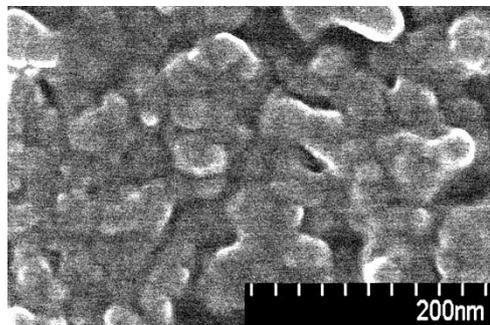


Рис. 5. Микроскопическое изображение пленки нанографитов, выращенной выпариванием лиозоля нанографитов на кремниевой подложке [52]

Fig. 5. Microscopic image of nanographite film grown by evaporation of nanographite liozol on a silicon substrate [52]

ВЫВОДЫ

Нанографены и нанографиты являются самостоятельными углеродными системами, имеющими характерные физико-химические свойства, отличающие их как от макроскопического графита, так и от ароматических молекул. Фундаментальный интерес к этим структурам обусловлен тем, что они являются наноразмерными сопряженными π -электронными системами с открытыми краями. С этим связаны отличия реакционных свойств нанографита от таковых для макроскопического графита, позволяющие синтезировать его специфические соединения с переносом заряда, а также краевые ковалентные соединения. Кроме того, в нанографитах, имеющих преимущественно зигзагообразные края, формируются периферийные π -электронные состояния, которые вносят существенный вклад в их электронное строение вблизи уровня Ферми и могут быть причиной краевого ферромагнетизма и сверхпроводимости. Благодаря указанным особенностям строения и физико-химических свойств, нанографиты стали объектами интенсивных исследований, направленных на выявление их новых качеств и особенностей проявления уже известных свойств в той или иной ситуации. В частности, большой интерес вызывают сегодня вопросы выращивания нанографитов с определенной геометрией краев, формирования и изучения свойств нанографитов с химически неэквивалентными состояниями краев, синтеза соединений внедрения и краевых соединений нанографита с литием, получения и изучения свойств краевых цепочечных структур, выра-

щивания и изучения свойств пленок нанографитов и т.д. Сверхминиатюрные размеры, хорошая электропроводность, высокие эмиссионные показатели, нелинейно-оптические характеристики и нетривиальные магнитные свойства уже сегодня позволяют надеяться, что они найдут применение в таких областях как наноэлектроника, измерительная техника, хранение энергии, химическая технология и др.

Работа выполнена при финансовой поддержке совместных грантов Президиумов РАН и ДВО РАН (проект № 12-I-П8-10), ОХНМ РАН и Президиума ДВО РАН (проект № 12-I-ОХНМ-03), а также Президиумов СО РАН и ДВО РАН (проект № 12-II-СО-04-011).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** // *Physica B*. 2000. V. 280. N 1. P. 388–389.
2. **Kusakabe K., Maruyama M.** // *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P. 092406.
3. **Radovic L.R., Bockrath B.** // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. N 16. P. 5917–5927.
4. **Enoki T., Ando T.** *Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene*. Singapore. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
5. **Marsh H., Rodriguez-Reinoso F.** *Activated carbon*. Amsterdam: Elsevier. 2006. 536 p.
6. **Fujimoto H.** // *Carbon*. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592.
7. **Саенко Н.С., Зиятдинов А.М.** // *Изв. вузов. Хим. и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 46–49;
Saenko N.S., Ziatdinov A.M. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 46–49 (in Russian).
8. **Kaneko K., Ishii C., Ruike M., Ruike M., Kuwabara H.** // *Carbon*. 1992. V. 30. N 7. P. 1075–1088.
9. **Ishii C., Matsumura Y., Kaneko K.** // *J. Phys. Chem.* 1995. V. 99. N 16. P. 5743–5745.
10. **Sato M., Isobe H., Yamamoto K., Iiyama T., Kaneko K.** // *Carbon*. 1995. V. 33. N 9. P. 1347–1349.
11. **Welz S., McNallan M.J., Gogotsi Y.** // *J. Mater. Process. Tech.* 2006. V. 179. N 1–3. P. 11–22.
12. **Кравчик А.Е., Кукушкина Ю.А., Соколов В.В., Терещенко Г.Ф., Устинов Е.А.** // *Журн. прикл. химии*. 2008. Т. 81. Вып. 10. С. 1605–1612;
Kravchik A.E., Kukushkina Yu.A., Sokolov V.V., Tereshchenko G.F., Ustinov E.A. // *Rus. J. Appl. Chem.* 2008. V. 81. N 10. P. 1733–1739.
13. **Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д., Кютт Р.Н.** // *ФТТ*. 2011. Т. 53. Вып. 8. С. 1651–1662;
Aleshina L.A., Loginov D.V., Fofanov A.D., Kyutt R.N. // *Phys. Solid State*. 2011. V. 53. N 8. P. 1739–1750.
14. **Nakayama A., Suzuki K., Enoki T., Kei-Ichi Koga, Endo M., Shindo N.** // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1996. V. 69. N 2. P. 333–339.
15. **Osipov V.Yu., Enoki T., Takai K., Takahara K., Endo M., Hayashi T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Vul' A.Ya.** // *Carbon*. 2006. V. 44. N 7. P. 1225–1234.
16. **Qiu J., Li Y., Wang Y., Liang C., Wang T., Wang D.** // *Carbon*. 2003. V. 41. N 4. P. 767–772.
17. **Akhter M.S., Chughtai A.R., Smith D.M.** // *Appl. Spectrosc.* 1985. V. 39. N 1. P. 143–153.
18. **Fernandez-Alos V., Watson J.K., Vander Wal R.L., Mathews J.P.** // *Combustion and Flame*. 2011. V. 158. N 9. P. 1807–1813.
19. **Kubicki J.D.** // *Geochem. Trans.* 2000. V. 7. N 1. P. 41–46.
20. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.** // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. N 7. P. 1920–1923.
21. **Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.** // *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 24. P. 17954–17961.
22. **Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M.** // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 12. P. 8271–8282.
23. **Enoki T.** // *Phys. Scr.* 2012. V. T146. N 014008. 14 p.
24. **Fujita M., Igami M., Nakada K.** // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1997. V. 66. N 7. P. 1864–1867.
25. **Chung C.P., Lu C.L., Shyu F.L., Chen R.B., Huang Y.C., Lin M.F.** // *Carbon*. 2005. V. 43. N 7. P. 1424–1431.
26. **Harigaya K., Enoki T.** // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 351. N 2. P. 129–134.
27. **Shyu F.L., Lin M.F.** // *Physica E*. 2003. V. 16. N 2. P. 214–222.
28. **Arnold V.S., Gopalan P., Safron N.S., Kim M.** *US Pat. N 20130108839*. *Chem. Abstrs.* 2013. V. 158. N 623038.
29. **Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H.** // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 241. N 1. P. 43–48.
30. **Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K., Kaburagi Y.** // *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 193406. 4 p.
31. **Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontogode A.Ya., Titkov A.N.** // *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1221–1227.
32. **Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T.** // *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. N 115427. 7 p.
33. **Fujii S., Ziatdinov M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T.** // *Faraday Discuss.* 2014. V. 173. N 12. P. 173–199.
34. **Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T.** // *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 8. P. 6868–6874.
35. **Зиятдинов А.М.** // *Рос. хим. ж. (Ж Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)* 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 5–11;
Ziatdinov A.M. // *Russ. Khim. Zurn.* 2004. V. 47. N 5. P. 5–11 (in Russian).
36. **Ziatdinov A.M.** *Nanostructures: Physics and Technology*. Ed. Alferov Zh. and Esaki L. St. Petersburg: Academic University. 2010. P. 168–169.
37. **Joly V.L.J., Kiguchi M., Si-Jia Hao, Takai K., Enoki T., Sumii R., Amemiya K., Muramatsu H., Hayashi T., Kim Y.A., Endo M., Campos-Delgado J., Lopez-Urias F., Botello-Mendez A., Terrones H., Terrones M., Dresselhaus M.S.** // *Phys. Rev. B*. 2010. V. 81. N 245428. 6 p.
38. **Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K.** // *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 045421. 6 p.
39. **Entani S., Ikeda S., Kiguchi M., Saiki K., Yoshikawa G., Nakai I., Kondoh H., Ohta T.** // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 153126. 3 p.
40. **Weil J., Bolton J.R.** *Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications*. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
41. **Tian J., Cao H., Wu W., Yu Q., Chen Y.P.** // *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 9. P. 3663–3668.
42. **Yamamoto M., Obata S., Saiki K.** // *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. N 10–11. P. 1637–1641.
43. **Sabramanian D., Libisch F., Li Y., Pauly C., Geringer V., Reiter R., Mashoff T., Liebmann M., Burgdorfer J., Busse C., Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgenstern M.** // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. N 046801. 5 p.

44. Hamalainen S.K., Sun Z., Boneschanscher M.P., Uppstu A., Ijas M., Harju A., Vanmaekelbergh D., Liljeroth P. // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 107. N 236803. 5 p.
45. Girit C.O., Meyer J.C., Erni R., Rossell M.D., Kisielowski C., Yang L., Park C.-H., Crommie M.F., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A. // *Science*. 2009. V. 323. N 5922. P. 1705–1708.
46. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Волков А.П., Свирко Ю.П. // *ПТЭ*. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 84–89; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Volkov A.P., Svirko Yu.P. // *Instrum. Exp. Tech.* 2005. V. 48. N 3. P. 349–354.
47. 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. // *Tech. Phys. Lett.* 2004. V. 30. N 9. P. 750–753.
48. Obraztsov A.N., Volkov A.P., Zakhidov A.A., Lyashenko D.A., Petrushenko Yu.V., Satanovskaya O.P. // *Appl. Surf. Science*. 2003. V. 215. N 1–4. P. 214–221.
49. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Стяпшин В.М. // *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34. Вып. 11. С. 29–38; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obraztsov A.N., Styapshin V.M. // *Tech. Phys. Lett.* 2008. V. 34. N 6. P. 467–471.
50. Zhamu A., Jang B.Z. US Pat. N 8226801. *Chem. Abstrs.* 2011. V. 154. N 172031.
51. Mitani S., Sathish M., Rangappa D., Unemoto A., Tomai T., Honma I. // *Electrochim. Acta*. 2012. V. 68. N 1. P. 146–152.
52. Зиятдинов А.М. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 3–8; Ziatdinov A.M. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 3–8 (in Russian).
53. Зиятдинов А.М. В кн. «Перспективные направления развития нанотехнологий в ДВО РАН». Под ред. Ю.М. Кульчина. Владивосток: Дальнаука. 2013. С. 54–66; Ziatdinov A.M. In: *The promising directions of development of nanotechnologies in the far East branch of Russian Academy of Sciences*. Ed. Yu.M. Kul'chin. Vladivostok: Dal'nauka. 2013. P. 54–66 (in Russian).

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

УДК 541.16:546.26

Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов

ФЕРРОМАГНИТНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИМ ПИРОЛИЗОМ МЕТАНА

(Институт химии Дальневосточного отделения РАН)
e-mail: saenko@ich.dvo.ru

Представлены данные исследований состава, строения и магнитных свойств углеродных структур, полученных каталитическим пиролизом метана. Показано, что они представляют собой ферромагнитные наноконпозиты на основе многослойных углеродных нанотрубок и включенных в них магнитных наночастиц. Предложено объяснение выявленного различия электронного строения углеродных нанотрубок и графита вблизи уровня Ферми. Показано, что причиной увеличения концентрации локализованных спинов во фторированных нанотрубках является образование фтором ковалентных связей с атомами углерода, расположенными вдали от их открытых концов.

Ключевые слова: многослойные углеродные нанотрубки, магнитные наноконпозиты, электронное строение, химическая реакция, ковалентная связь, локализованные магнитные моменты

Углеродные нанотрубки образуют обширное семейство одной из аллотропных форм углерода [1,2]. Упрощенно их можно представить в виде одной или нескольких свернутых в трубку сотовидных углеродных сеток. Диаметр нанотрубок варьируется от одного до нескольких десятков нанометров, а их длина может достигать нескольких сантиметров [1]. Существующие в настоящее время методы синтеза позволяют получать многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) различных конфигураций и форм как в продольном, так и в поперечном их сечении [2]. Разнообразные физико-химические свойства МУНТ представляют значительный интерес как для фундаментальной, так и для прикладной науки [1,2]. Одним из перспективных способов получения углеродных нанотрубок для их массового производства является термическое разложение различных углеводородов в присутствии катализаторов [2]. Целью данной работы является исследование строения и свойств углеродных нанотрубок, полученных каталитическим пиролизом метана в присутствии никель- и железосодержащих катализаторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Порошок углеродных наночастиц был получен пиролизом метана в присутствии смешанных никель- и железосодержащих катализаторов

под руководством профессора Ракова Э.Г. (г. Москва, РХТУ им. Д.И. Менделеева). Очистка полученного порошка от следов катализатора проводилась путем его выдержки в течение ≈ 10 сут в концентрированной серной кислоте и последующей промывки в дистиллированной воде. Фторирование очищенного порошка осуществлялось в герметичном никелевом реакторе с помощью BrF_3 , образующегося при термическом разложении натрия тетрафторбромата. Используемые в работе пластинки высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) марки УПВ-1-ТМО были получены в НИИГрафит (г. Москва) методом термомеханической обработки пирографита при температуре свыше 3000°C и содержали не менее 99,999% углерода.

Микроскопические изображения продукта синтеза были получены на просвечивающем электронном микроскопе высокого разрешения (ПЭМ ВР) марки JEM-100С (Япония, фирма «JEOL») в Институте катализа СО РАН и на приборе марки Libra-120 (Германия, фирма «Carl Zeiss») в Институте биологии моря ДВО РАН. Съёмки проводились при ускоряющем напряжении до 100 кВ и разрешении до 0,3 нм.

Удельная намагниченность и удельная магнитная восприимчивость образцов были измерены в Международном томографическом центре

СО РАН на сверхпроводящем квантовом интерференционном приборе марки MPMS-5S (США, фирма «Quantum Design») в интервале от 2 до 300 К и изменении внешнего магнитного поля от 0 до 0,1 Тл. Охлаждение образцов от 300 до 2 К производилось при нулевом значении магнитного поля.

Спектры электронного магнитного резонанса (ЭМР) объектов исследований были записаны в Институте химии ДВО РАН на стандартном спектрометре X-диапазона EMX-6/1 (Германия, фирма «Bruker»). Интенсивности и значения g -факторов сигналов ЭМР калибровались по соответствующим параметрам сигнала ЭМР наноразмерных частиц металлического лития в кристалле LiF. Ширина указанного эталонного сигнала ЭМР $\approx 0,027$ мТл, а его g -фактор равен $2,002293 \pm \pm 0,000003$. Исследования температурных изменений спектров ЭМР были выполнены в диапазоне температур от 100 до 300 К.

Исследование электронного строения образцов проводилось с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе марки ЭС-2401 (Россия, п. Черноголовка, ФГУП ЭЗАН) с использованием монохроматизированного AlK_{α} -излучения. При РФЭС-измерениях вакуум в энергоанализаторе спектрометра поддерживался на уровне $\approx 6 \cdot 10^{-8}$ торр.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ПЭМ ВР исходный нанодispersный углеродный порошок состоит преимущественно из МУНТ червеобразной формы с длиной до 2,5 мкм и диаметром от 7 до 70 нм. На микроскопических изображениях нанотрубок видны также темные пятна с размерами менее 50 нм, которые, по-видимому, являются прилипшими к ним частицами катализатора. Они полностью исчезают при длительной выдержке нанотрубок в концентрированной серной кислоте (рис. 1). Одновременно с исчезновением этих пятен нанотрубки утончаются, а диаметры их цилиндрических полостей увеличиваются.

Зависимость удельной намагниченности как исходного, так и очищенного порошка МУНТ при 2 и 300 К от значения внешнего магнитного поля имеет характерный для ферромагнетиков вид (рис. 2, вставка) [3]. Согласно литературным данным [4], в температурном интервале, включающем наш интервал измерений, магнитная восприимчивость ферромагнетика пропорциональна абсолютной температуре. Магнитную восприимчивость самих углеродных нанотрубок (рис. 2) можно рассматривать как сумму парамагнитной восприимчивости Кюри $\chi_c = C/T$ (C – постоянная Кюри) и диамагнитной восприимчивости в прибли-

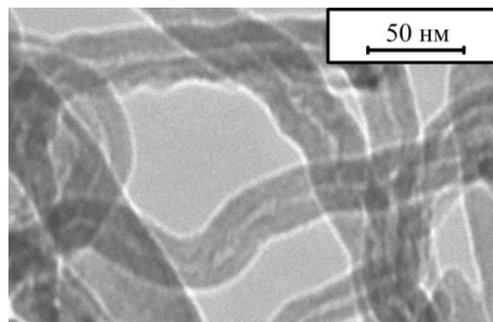


Рис. 1. Изображение МУНТ после их нахождения ≈ 10 суток в концентрированной серной кислоте, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

Fig. 1. The high resolution transmission electron microscopy image of MWCNT after ≈ 10 days in the strong sulfuric acid

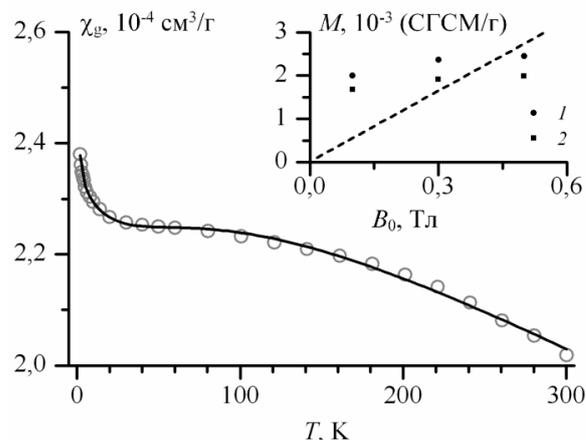


Рис. 2. Температурная зависимость удельной магнитной восприимчивости χ_g неочищенного порошка МУНТ. Точки и сплошная линия отвечают экспериментальным значениям и кривой аппроксимации, соответственно. На врезке приведена зависимость удельной намагниченности M исходного порошка МУНТ от значения магнитного поля B_0 при 2 К (1) и 300 К (2). Пунктирная линия – качественный вид зависимости $|M|$ от значения магнитного поля B_0 для диамагнетиков и парамагнетиков [3]

Fig. 2. The temperature dependence of the specific magnetic susceptibility χ_g of initial MWCNT powder. Circles and solid line correspond to the experimental values and approximation curve, respectively. In the inset the dependences of the specific magnetization M of initial MWCNT powder on the magnetic field B_0 at 2 K (1) and 300 K (2) are shown. The dashed curve represents the qualitative form of dependence of $|M|$ on the magnetic field B_0 for diamagnetic and paramagnetic materials [3]

жении квазидвумерного графита (с двумерным зонным параметром $\gamma_0 = 3$ эВ [5]). В рамках указанных представлений наилучшая аппроксимация экспериментальных данных (рис. 2) была достигнута со следующим набором варьируемых параметров: $C = 1,4 \cdot 10^{-5}$ К см³/г, $\delta = 73$ К (δ – параметр, учитывающий размытие плотности электронных состояний вблизи уровня Ферми) и $T_0 = 164$ К (T_0 – температура вырождения газа несобственных носителей тока). Найденному значению C отвечает один локализованный спин на ≈ 2200 атомов угле-

рода. Отношение T_0/δ характеризует усредненную эффективность рассеяния носителей тока дефектами и, согласно [6], его большое значение в изученных нанотрубках ($\approx 2,3$) свидетельствует о присутствии в них значительного числа линейных структурных дефектов. Согласно [7], найденному значению T_0 отвечает концентрация двумерных несобственных носителей тока $\approx 1,6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

РФЭС-спектры валентных электронов порошка МУНТ и пластинок ВОПГ при $E_{\text{св}} > 3$ эВ качественно схожие (рис.3). При $E_{\text{св}} \approx 1,3$ эВ в спектре порошка МУНТ наблюдается отчетливый максимум, отсутствующий в спектре графита (рис.3). В [8] было экспериментально установлено, что плотность электронных состояний вблизи краев свернутых сотовидных углеродных сеток (концов нанотрубок) заметно больше, чем вдали от них. С другой стороны, хорошо известно [9], что вблизи зигзагообразных краев графена реализуется специфическая краевая π -электронная зона с острым максимумом плотности состояний вблизи уровня Ферми. Очевидно, края свернутых углеродных сеток (концы нанотрубок) также могут иметь зигзагообразные участки. Кроме того, как было отмечено выше, в изученных МУНТ присутствуют линейные дефекты, у которых тоже могут быть зигзагообразные участки. С учетом всех вышеприведенных данных, рассматриваемый максимум плотности электронных состояний в валентной полосе спектра РФЭС (рис. 3) можно отнести к фотоэлектронам, испускаемым из областей около зигзагообразных участков концов МУНТ и краев структурных линейных дефектов.

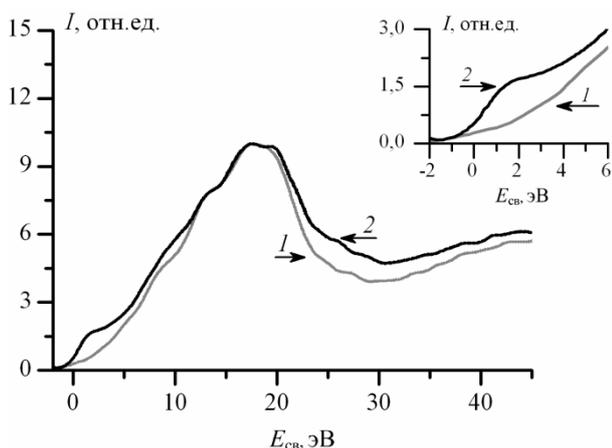


Рис. 3. Рентгеновские фотоэлектронные спектры валентных электронов пластинки ВОПГ (1) и порошка МУНТ (2)
Fig. 3. The X-ray photoelectron spectra of the valence electrons for HOPG plate (1) and MWCNT powder (2)

Спектр ЭМР как исходного, так и очищенного порошка МУНТ содержит асимметричную линию с шириной $\approx 1,38$ мТл и g -фактором $\approx 2,24$ и наложенную на нее, примерно по центру, слабо-

выраженную компоненту с шириной $\approx 0,32$ мТл (рис. 4, спектр 1). Ширины обеих линий не зависят от степени вакуумирования образца. При понижении температуры форма спектра ЭМР сохраняется. В порошке МУНТ, очищенном от прилипших к поверхностям нанотрубок частиц катализатора, вид спектра ЭМР сохраняется, однако в нем линии спектра в ≈ 12 раз менее интенсивные, чем в неочищенных образцах.

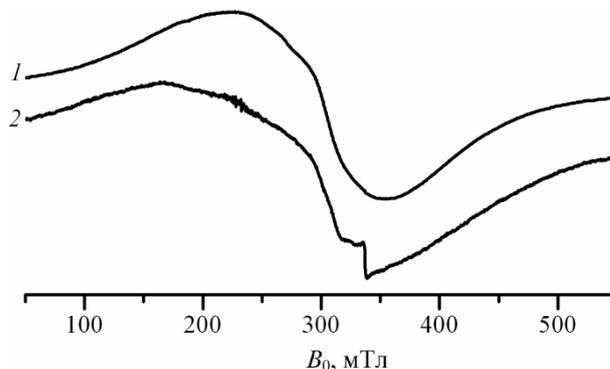


Рис. 4. Спектры электронного магнитного резонанса порошка МУНТ до (1) и после (2) его обработки фтором. X-диапазон; $T = 300$ К

Fig. 4. The electron magnetic resonance spectra for MWCNT powder before (1) and after (2) fluorination. X-band; $T = 300$ K

По значению g -фактора широкий резонанс в спектре ЭМР порошка МУНТ можно отнести к ионам двухвалентного никеля в высокосимметричном кристаллическом поле [10]. В этом случае большую ширину рассматриваемого сигнала следует отнести к его неоднородному уширению, обусловленному большой чувствительностью величины расщепления некрамеровских спиновых подуровней Ni^{2+} к локальным искажениям решетки. Однако, при таком понимании природы спектра, остается неясным происхождение слабовыраженной узкой компоненты спектра. Поэтому, более правдоподобным выглядит объяснение рассматриваемого спектра ЭМР порошка МУНТ, включая как его широкую, так и узкую компоненты, как целостного спектра Fe^{3+} -содержащих ферромагнитных наночастиц катализатора. Действительно, например, спектр ЭМР ферромагнитных наночастиц $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ имеет вид, качественно схожий с обсуждаемым спектром порошка МУНТ: он также состоит из широкой и узкой компонент с g -факторами ≈ 2 [11]. По мнению авторов указанного исследования [11], широкая компонента спектра порождена суммой вкладов резонансных переходов между спиновыми подуровнями с большими значениями магнитного квантового числа, которые зависят от ориентации суммарного спина наночастицы по отношению к направлению внешнего магнитного поля. Узкая компонента спектра

может быть отнесена к переходам между спиновыми подуровнями с малыми значениями магнитного квантового числа, для которых вкладом анизотропии направлений суммарных спинов в ферромагнитных наночастицах можно пренебречь [11]. Отметим, что в спектре ЭМР порошка диамагнитных частиц, содержащих Fe^{3+} , аналогом узкой компоненты спектра ЭМР ферромагнитных частиц является центральный сигнал, порожденный резонансными переходами между спиновыми подуровнями $|S_z=+1/2\rangle \leftrightarrow |S_z=-1/2\rangle$ [10]. То, что значение g -фактора узкого сигнала в порошке МУНТ находится вне интервала от 1,9 до 2,0 – характерных значений g -фактора Fe^{3+} в диамагнитных матрицах [10], можно объяснить меньшими значениями внешнего магнитного поля, требуемыми для наблюдения резонанса в ферромагнитных частицах, поскольку в них имеется внутреннее (индуцированное) магнитное поле. Совокупность вышеприведенных данных позволяет считать, что спектр ЭМР как в исходном, так и в очищенном порошке МУНТ, принадлежит железосодержащим ферромагнитным наночастицам катализатора.

В спектре ЭМР порошка МУНТ, обработанного фтором, наряду с сигналами ферромагнитного резонанса, присутствует и существенно более узкий сигнал со значением g -фактора ($\approx 2,00$), характерным для локализованных спинов (рис. 4, спектр 2). С учетом того, что насыщение свободных σ -связей на краях свернутых углеродных сеток и структурных дефектов может только уменьшить число локализованных спинов, можно сделать вывод, что атомы фтора образуют ковалентные связи также с атомами углерода, расположенными вдали от концов нанотрубок и структурных дефектов, инициируя этим появление новых локализованных спинов на p_z -орбиталях ближайших к ним атомов углерода.

ВЫВОДЫ

Согласно данным электронной микроскопии, продукт, полученный в результате каталитического пиролиза метана, представляет собой порошок МУНТ со значительным количеством частиц катализатора, прилипших к их поверхностям. Длительная обработка МУНТ в концентрированной серной кислоте позволяет очистить поверхности нанотрубок. Однако качественно схожие виды температурных зависимостей магнитной восприимчивости и спектра ЭМР порошка нанотрубок до и после его длительной выдержки в концентриро-

ванной серной кислоте указывает, что ферромагнитные частицы катализатора присутствуют и в объеме нанотрубок, вероятно в их трубчатых полостях. Т.е. при использованной методике синтеза МУНТ продукт реакции представляет собой порошок ферромагнитных наноконструкций на основе углеродных нанотрубок. В этом качестве они могут представлять интерес разработчикам элементов радиопоглощающих покрытий, магнитных сенсоров и запоминающих устройств.

Качественное отличие валентных полос спектров рентгеновских фотоэлектронов графита и МУНТ можно объяснить большой плотностью электронных состояний около зигзагообразных участков их концов и краев линейных структурных дефектов. При фторировании нанотрубок между фтором и атомами углерода, расположенными вдали от концов нанотрубок, формируются ковалентные связи, приводящие к увеличению числа локализованных спинов в углеродных слоях.

Авторы выражают благодарность проф. Ракову Э.Г. за предоставленные образцы, проф. Гончаруку В.К. за фторирование образцов, и к.х.н. с.н.с. Николенко Ю.М. за измерения РФЭС-спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. **De Volder M.F.L., Tawfick S.H., Baughman R.H., Hart A.J.** // Science. 2013. V. 339. N 6119. P. 535–539.
2. **Раков Э.Г.** // Успехи химии. 2000. Т. 69. Вып. 1. С. 41–59;
- Rakov E.G.** // Russ. Chem. Rev. 2000. V. 69. N 1. P. 35–52.
3. **Вонсовский С.В.** // УФН. 1948. Т. XXXVI. Вып. 1. С. 30–82;
- Vonsovskiy S.V.** // UFN. 1948. V. XXXVI. N 1. P. 30–82 (in Russian).
4. **Вонсовский С.В.** // УФН. 1949. Т. XXXVII. Вып. 1. С. 1–64;
- Vonsovskiy S.V.** // UFN. 1949. V. XXXVII. N 1. P. 1–64 (in Russian).
5. **Kotosonov A.S., Kuvshinnikov S.V.** // Phys. Lett. A. 1997. V. 230. N 5/6. P. 377–380.
6. **Котосонов А.С.** // Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. Вып. 7. С. 468–472;
- Kotosonov A.S.** // JETP Lett. 1999. V. 70. N 7. P. 476–480.
7. **Котосонов А.С.** // Письма в ЖЭТФ. 1986. Т. 43. Вып. 1. С. 30–32;
- Kotosonov A.S.** // JETP Lett. 1986. V. 43. N 1. P. 37–40.
8. **Suzuki S., Watanabe Y., Ogino T., Heun S., Gregoratti L., Barinov A., Kaulich B., Kiskinova M., Zhu W., Bower C., Zhou O.** // Phys. Rev. B. 2002. V. 66. N 035414.
9. **Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K.J.** // Phys. Soc. Japan. 1996. V. 65. P. 1920–1923.
10. **Weil J., Bolton J.R.** Electron paramagnetic resonance: elementary theory and practical applications. New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
11. **Noginova N., Chen F., Weaver T., Giannelis E.P., Bourlinos A.B., Atsarkin V.A.** // J. Phys. Condens. Matter. 2007. V. 19. N 246208.

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

Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, Е.Л. Павленко

РЕЗОНАНСНОЕ ВОЗРАСТАНИЕ РАСЩЕПЛЕНИЯ И СМЕЩЕНИЯ КОЛЕБАНИЙ И РОСТ ИНТЕНСИВНОСТЕЙ ПОЛОС В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРАХ РАЗЛИЧНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)

e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua

На основе данных колебательной спектроскопии и квантово-химических расчетов фуллеренов $^{12}C_{60}$, $^{13}C^{12}C_{59}$, $^{13}C_2^{12}C_{58}$, BN_{58} и др., комплексов с атомами металлов $C_{60}M$ развиваются новые нелинейно-квантовые представления о последовательностях колебательных резонансов, сильных колебательно-электронных взаимодействиях и неустойчивостях химических структур. Установлено возрастание расщеплений и смещений частот колебательных полос, а также рост интенсивностей активных и «немых» колебаний в области резонансных колебаний $C_{60} H_g(3,7)$ ($2H_g(3) \approx H_g(7)$), что связано с влиянием нелинейного резонансного взаимодействия колебаний.

Ключевые слова: фуллерены C_{60} ; смещения и расщепления колебательных полос, колебательные резонансы, колебательно-электронные взаимодействия

ВВЕДЕНИЕ

Проблеме фуллеренов и различных материалов на их основе посвящена обширная литература [1-3]. В настоящее время спектральные исследования дают наиболее полную информацию о мало изученных коллективных свойствах химических связей (КСХС) и нелинейно-квантовых свойствах сложных молекул, а также фуллеритов C_{60} , полимерных форм и композитов на их основе. В результате высокой симметрии молекулы C_{60} большинство ее колебаний имеют значительное вырождение: 15 колебаний типа $H_g(1 \div 8)$ и $H_u(1 \div 7)$ имеют 5-кратное вырождение, 12 колебаний $G_g(1 \div 6)$ и $G_u(1 \div 6)$ - 4-кратное вырождение и 16 колебаний $T_{1g}(1 \div 3)$, $T_{2g}(1 \div 4)$, $T_{1u}(1 \div 4)$ и $T_{2u}(1 \div 5)$ - 3-кратное вырождение.

С предельно высокой степенью вырождения колебаний связана высокая чувствительность колебательных спектров фуллерена C_{60} к действию сравнительно слабых возмущений, например, изотопозамещению $^{12}C \rightarrow ^{13}C$, которые приводят к понижению симметрии. В результате таких воздействий вырождения колебаний снимаются, что проявляется в расщеплении соответствующих колебательных полос с образованием колебательных мультиплетов. Мы детально анализируем аномалии в поведении частот и интенсивностей колебательных полос фуллеренов C_{60} , которые к настоящему времени не имеют надлежащего понимания на фундаментальном уровне. При этом широко используются как результаты собственных спектральных исследований, так и результаты других авторов, а также проводится детальное сравнение

наблюдаемых закономерностей с результатами квантово-химических расчетов (КХР). Ключевое значение в понимании природы многих спектральных аномалий фуллеренов C_{60} играют их корреляции с множеством последовательных колебательных резонансов: $H_g(1)+H_g(2)=H_g(3)$, $H_g(1)+A_g(1) = H_g(4)$, $2H_g(3) = H_g(7)$, $H_g(3) + H_g(4) \approx A_g(2)$, $2H_g(4) \approx H_g(8)$, установленных нами ранее [4-6]. На примере фуллеренов C_{60} и сред на их основе развиваются принципиально новые нелинейно-квантовые представления о КСХС в сложных системах, связанных с нелинейным резонансным взаимодействием колебаний и колебательно-электронным взаимодействием (КЭВ), приводящих к изменению электронных состояний и химических связей. Существенно, что эти факторы не анализируются при современных КХР, в которых не учитываются высшие колебательные состояния и сложные колебательные резонансы. Все это определяет актуальность проводимого исследования взаимопереплетения нелинейных и квантовых свойств веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследовались на спектрометре Horiba Jobin Yvon T64000 при возбуждении лазерным излучением $\lambda_L=514,5$ и 488 нм. Изучались микро- и нанопленки фуллерита C_{60} толщинами 0,6-2 мкм и 150-250 нм на кристаллическом Si(100). Для уменьшения влияния излучения λ_L и предотвращения фотополимеризации C_{60} использовалась цилиндрическая фокусировка излучения λ_L (размер пятна 0,3x2,5 мм², интенсивность ~ 2 Вт/см²). Расчеты различных ти-

пов фуллеренов C_{60} проводились с использованием программы Gaussian03 методами Хартри-Фока (ХФ) или функционала плотности (B3LYP) на основе базисов 6-31G* и 3-21G. Проведено сравнение рассчитанных значений частот колебаний фуллерена C_{60} с экспериментально наблюдаемыми частотами активных в КР колебаний $H_g(1\div 8)$ и $A_g(1,2)$ и ИК активных колебаний $T_{1u}(1\div 4)$.

Смягчение частот в колебательных спектрах фуллеренов C_{60}

Сравнение рассчитанных ν_p и экспериментально наблюдаемых ν_{Σ} частот максимумов колебательных полос $H_g(k)$, $T_{1u}(j)$ и $A_g(1,2)$ позволило установить, что разности $\Delta\nu = \nu_p - \nu_{\Sigma}$ возрастают с ростом частоты ν . Причем для наиболее высокочастотного (ВЧ) колебания $H_g(8)$ в эксперименте наблюдается понижение частоты $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с расчетом по методу ХФ и около 40 см^{-1} в случае B3LYP при использовании в обоих случаях базиса 6-31G*. Для низкочастотного колебания $H_g(1)$ различия частот $\nu_{p,\Sigma}$ существенно меньше: $\Delta\nu \approx 25 \text{ см}^{-1}$ (ХФ) и $\Delta\nu = -4 \text{ см}^{-1}$ (DFT). Существенное возрастание величин $\Delta\nu$ в ВЧ области следует связывать с приближением к зоне проводимости фуллерита C_{60} и усилением КЭВ, что до настоящего времени практически не изучалось.

Аналогичные смягчения наблюдаемых частот колебаний проявляются и для композитов фуллеренов с калием K_6C_{60} и рубидием RbC_{60} , Rb_6C_{60} , а также комплекса C_{60} с тетра(диметил-амин)этиленом (TDAE: C_{60}) согласно данным [7,8] по сравнению с чистым фуллеритом C_{60} . Эти глубоко экспериментальные факты никак не связаны с КХР и показывают объективность существенных изменений в области ВЧ колебаний. Характерно, что в ВЧ области возрастают и полуширины колебательных полос $\delta\nu$ в спектре КР монокристалла C_{60} [8], что обусловлено ускорением процессов колебательной релаксации и связано с усилением нелинейного взаимодействия колебаний. В целом усиление смягчения частот колебаний C_{60} и других факторов с ростом ν показывает существенную роль высших колебательных состояний. Они приближаются к электронным состояниям и взаимодействуют с ними, что приводит к эффектам сильного КЭВ [9-12].

Резонансные закономерности расщепления колебаний C_{60}

Проведенные нами КХР изотопозамещенной молекулы $^{13}C^{12}C_{59}$ с использованием метода ХФ показали, что общая величина расщепления $\delta\nu_1$ всех вырожденных в C_{60} колебаний также имеет выраженную тенденцию к возрастанию при повышении частоты ν , что является признаком сильного КЭВ. Следует указать, что естественное

содержание изотопа ^{13}C составляет 1,1% и около половины всех молекул C_{60} является изотопозамещенными. Величины расщеплений $\delta\nu_1$ для КР активных колебаний $H_g(1\div 8)$ в фуллеренах $^{13}CC_{59}$, $^{13}C_2C_{58}$ и при изоэлектронном замещении BNC_{58} показаны на рис. 1. Здесь четко проявляются два максимума $\delta\nu_1$ для колебаний $H_g(3)$ и $H_g(7)$, связанных условием резонанса $2H_g(3) \approx H_g(7)$. Причем величина расщепления возрастает в ряду $^{13}CC_{59}(1)$, $^{13}C_2C_{58}(2)$, BNC_{58} и достигает значений 8,5-12,5 и 22,4-21,3 см^{-1} . Существенно, что колебания 2-го порядка и резонансы Ферми не учитываются в КХР, однако в молекулах с большой плотностью колебаний реальный ангармонизм из-за малых интервалов между частотами колебаний приводит к неявному учету колебательных резонансов.

Резонансные возрастания интенсивностей колебательных полос

Резонансное взаимодействие колебаний $H_g(3,7)$ фуллерена C_{60} проявляется и при сравнении интенсивностей колебательных полос в спектрах КР при резонансном коротковолновом возбуждении 488 нм и нерезонансном возбуждении излучением Nd:YAG лазера 1064 нм, что иллюстрируется кривой 1 на рис. 2а. При этом использовались результаты наших исследований спектров КР пленки фуллерита C_{60} толщиной 2 мкм при 488 нм и табличные результаты работы [13] в случае возбуждения 1064 нм. Здесь и далее при сравнении интенсивностей колебательных полос спектры КР нормировались на максимумы наиболее сильных полос $A_g(2)$.

Использование адиабатического приближения в современных программах КХР делает невозможным последовательный учет КЭВ. С этим связаны существенные различия наблюдаемых и расчетных интенсивностей колебательных полос различных фуллеренов. Спектральные зависимости отношения экспериментальных и расчетных значений интенсивностей I_{Σ}/I_p полос $H_g(k)$ в спектрах КР при возбуждении 488 нм показаны на рис. 2а (кр. 2, 3). Видно, что максимумы отношений I_{Σ}/I_p достигаются именно для резонансных колебаний $H_g(3)$ и $H_g(7)$. При фокусировке излучения λ_L до диаметра ~ 2 мкм его интенсивность превышает 10 кВт/см^2 , что ведет к возрастанию значений I_{Σ}/I_p для полосы $H_g(3)$ от 10 до 37 и подтверждает нелинейную природу изменения электронных поляризуемостей из-за КЭВ.

Такие же максимумы I_{Σ}/I_p наблюдаются и для комплекса $C_{60}Sn$ (рис. 2а, кр. 4). Очень важно, что и для рассчитанных величин $I_p(C_{60}Sn)/I_p(C_{60})$ наблюдаются максимумы для колебаний $H_g(3,7)$ (кр. 5). Согласно КХР, это связано с переносом

электронной плотности (ЭП) $0,977e$, где e - заряд электрона, от атомов олова к фуллерену и примерно равномерным ее распределением по всей молекуле C_{60} , что и характеризует КСХС [14]. Проведенные исследования доказывают, что рост интенсивностей полос $H_g(3,7)$ как в комплексах с металлами $C_{60}M$, так и в чистых фуллеренах C_{60} связан с изменением электронных состояний из-за сильного КЭВ. КСХС проявляются в том, что относительно слабые связи атомов Sn, Fe, Ti с C_{60} (большие длины $1,9-2,2 \text{ \AA}$ и низкие частоты колебаний $\sim 100-200 \text{ cm}^{-1}$) благодаря перераспределению ЭП приводят к сокращению всех одинарных ($1,44 \text{ \AA}$) и двойных ($1,39 \text{ \AA}$) связей C_{60} на $1-2 \%$ [14]. Это ведет к квантово-химическому сжатию молекул, несмотря на сильное отталкивание распределенных зарядов, что подтверждается рентгеновской дифракцией.

В еще большей степени коллективные свойства ХС характеризуются динамическим изменением зарядов и электронных поляризуемостей при колебаниях атомов, что проявляется в интенсивностях колебательных полос. Укажем, что для индуцированной полосы $H_g(7)$ в ИК спектре $^{13}CC_{59}$ также достигается максимум поглощения, который только в $2,4$ раза слабее, чем для разрешенной полосы $T_{1u}(2)$. Резонансное возрастание интенсивностей полос $H_g(3)$ и $H_g(7)$ наблюдается и в разности спектров КР ΔI монокристалла C_{60} при 10 K и 300 K согласно данным [8,15], что иллюстрируется кривой 6 на рис. 2б. Резонансные закономерности наблюдаются и для смягчения частот колебаний в комплексе K_6C_{60} и др. (кр. 7 рис 2б).

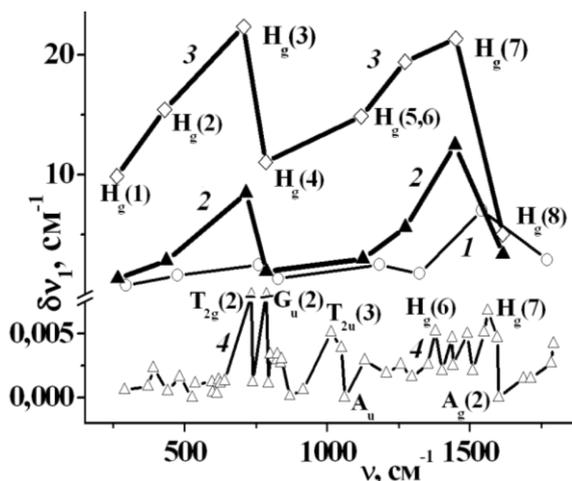


Рис.1. Спектральные зависимости вычисленных по методу ХФ величин расщеплений $\delta\nu_1$ частот колебаний в молекулах $^{13}CC_{59}$ (1), $^{13}C_2C_{58}$ (2), BNC_{58} (3) и C_{60} (4)

Fig. 1. The spectral dependences of the calculated values by the method of HF splitting $\delta\nu_1$ frequency vibrations in the molecules $^{13}CC_{59}$ (1), $^{13}C_2C_{58}$ (2), and BNC_{58} (3) and C_{60} (4)

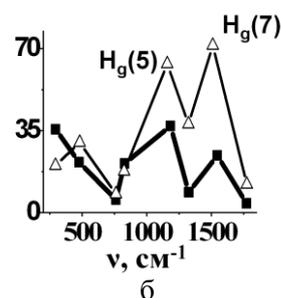
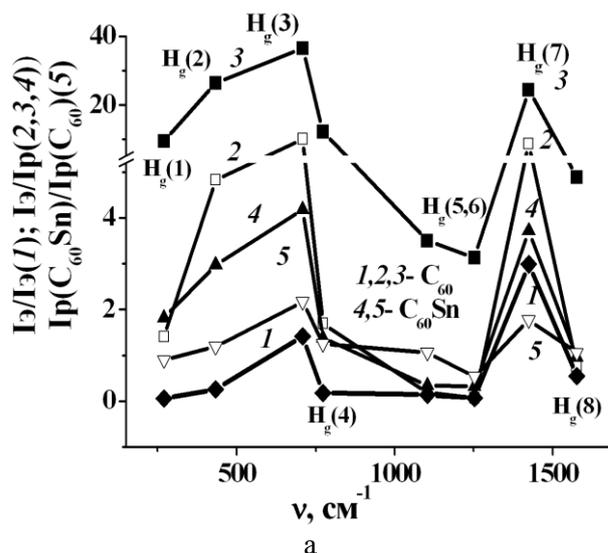


Рис. 2. Спектральные зависимости отношений интенсивностей полос $H_g(k)$ в спектрах КР фуллерита C_{60} при возбуждении 488 и 1064 nm (1) и отношений экспериментальных и рассчитанных интенсивностей I_g/I_p при интенсивности возбуждения $488 \text{ nm} \sim 2 \text{ Вт/см}^2$ (2) и 10 кВт/см^2 (3) и I_g/I_p для комплексов $C_{60}Sn$ (4) и отношения вычисленных интенсивностей полос $H_g(k)$ для $C_{60}Sn$ и C_{60} (5) (а); а также (б) разности интенсивностей полос в спектрах КР ($514,5 \text{ nm}$) монокристалла C_{60} при 10 K и 300 K [8, 15] (6) и смягчение частот колебаний K_6C_{60} [7] относительно C_{60} (7)

Fig. 2. The spectral dependence (a) of the intensity ratio of $H_g(k)$ bands in the Raman spectra of C_{60} at the excitation of 488 nm and 1064 nm (1), and the ratio of the experimental and calculated intensities, I_e/I_c , at 488 nm excitation intensity of $\sim 2 \text{ W/cm}^2$ (2) and 10 kW/cm^2 (3) and the ratio I_e/I_c for $C_{60}Sn$ complexes (4) and the calculated ratio of the intensities of the $H_g(k)$ bands for $C_{60}Sn$ and C_{60} (5) (a); and also (b) differences of band intensities in the Raman spectra of the single crystal C_{60} ($514,5 \text{ nm}$) at 10 K and 300 K [8, 16] (6) and the oscillation frequencies softening of K_6C_{60} [7] with respect to the C_{60} (7)

Гигантские расщепления и смещения колебаний в фуллеренах

Расщепления и смещения частот колебаний фуллеренов существенно усиливаются при замещении атомов углерода на азот или бор или взаимодействии фуллерена C_{60} с атомами металлов. На рис. 3а показано сильное смещение всех частот активных и «немых» колебаний в комплексе $C_{60}Sn$ согласно данным КХР, которое в области колебаний A_u , $H_u(5)$ и $H_g(7)$ достигает $63-79 \text{ cm}^{-1}$, что связано с переносом заряда $-0,977|e|$ от атома Sn к фуллерену. На рис. 3б показаны расщепления

КР активных полос $H_g(k)$ для фуллерена $C_{58}N_2$ и комплекса $C_{60}Sn$. В рассматриваемых случаях величины расщеплений $\delta\nu_1$ заметно больше, чем при изотопном или изоэлектронном замещении по сравнению с рис. 1, а также больше чем частотные интервалы между соседними колебаниями (5-50 cm^{-1}). В итоге большинство колебательных мультиплетов сильно перекрываются, что ведет к возрастанию числа резонансно взаимодействующих колебаний и усилению КЭВ. В результате этого величины расщеплений $\delta\nu_1$ и смещений частот $\Delta\nu$ существенно усиливаются в ВЧ области. Однако, несмотря на существенную перестройку спектра колебаний, здесь также проявляется рост величин $\delta\nu_1$ и $\Delta\nu$ в области ряда указанных резонансных колебаний, включая $H_g(7)$.

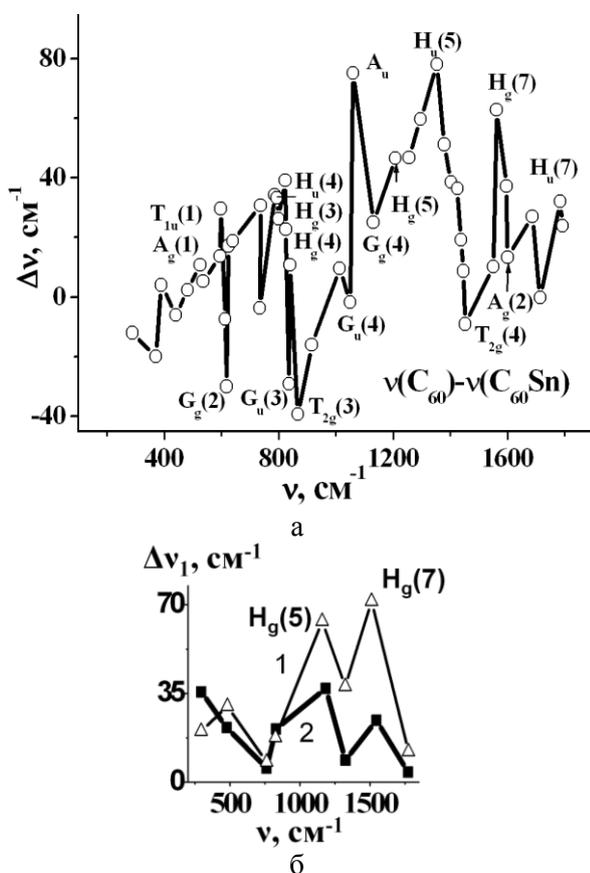


Рис. 3. Смещения частот всех колебаний комплекса $C_{60}Sn$ в низкочастотную область по сравнению с C_{60} (а) и аномально сильные расщепления частот активных колебаний $H_g(k)$ в азотозамещенном фуллерене $C_{58}N_2$ (1) и комплексе $C_{60}Sn$ (2) согласно данным КХР (б)

Fig. 3. The frequency shifts of the vibrations for $C_{60}Sn$ complex to lower frequencies relative to C_{60} (a) and abnormally strong splitting of frequency for $Hg(k)$ active modes in N-substituted fullerene $C_{58}N_2$ (1) and complex $C_{60}Sn$ (2) according to QCC (б)

Явление резонансно-колебательной неустойчивости

Мы провели сравнение рассчитанных на основе метода ХФ частот колебаний высоко-

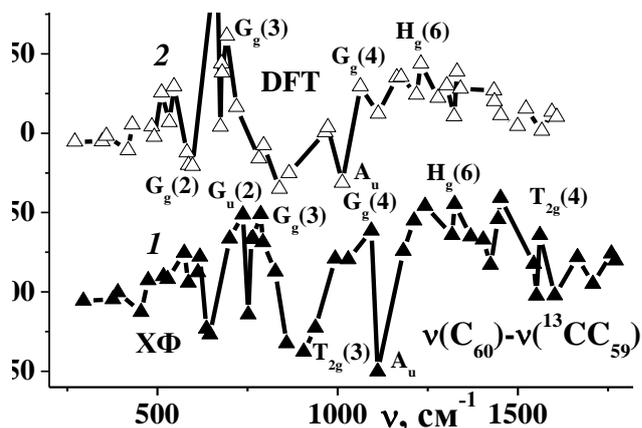


Рис. 4. Разности вычисленных частот всех колебаний фуллеренов C_{60} и $^{13}CC_{59}$ (метод ХФ) (1), а также вычисленных с использованием метода DFT и двух базисов 6-31G* и 3-21G (2). Кривая 1 смещена на $-100 cm^{-1}$

Fig. 4. The differences of the calculated vibration frequencies of the C_{60} and $^{13}CC_{59}$ (method HF) (1), and calculated ones using DFT method with two bases 6-31G* and 3-21G (2). Curve 1 is shifted on $-100 cm^{-1}$

низкосимметричных молекул C_{60} и $^{13}CC_{59}$. Разности частот $\Delta\nu$ соответствующих колебаний C_{60} и $^{13}CC_{59}$ показаны нижней кривой на рис.4. Несмотря на относительное малое изменение массы $\sim 1/720$ из-за замены одного атома $^{12}C \rightarrow ^{13}C$, частоты колебаний изменяются на $\pm 50 cm^{-1}$. При этом величины $\Delta\nu/\nu$ во многих случаях превышают 4%, а для некоторых колебаний достигают 6%, что более чем в 40 раз превышает относительное изменение массы молекулы. Это характеризует резонансно-колебательную неустойчивость (РКН) фуллеренов, в результате которой небольшие возмущения приводят к значимым изменениям электронных и колебательных состояний. Это позволяет объяснить аномально большие вариации частот «немых» колебаний в работах различных авторов. Ведь в реальности одновременно присутствуют молекулы C_{60} и $^{13}CC_{59}$ в сравнимом количестве, для которых пары «немых» колебаний различаются на 10-60 cm^{-1} . В целом это связано с высокой плотностью колебательных состояний и множеством колебательных резонансов, которые ведут к аномальному усилению нелинейного взаимодействия колебаний и КЭВ. Особенно ясно проявление РКН для фуллерена C_{60} можно продемонстрировать путем сравнения результатов КХР с использованием различных базисов. При использовании метода DFT и базисов 6-31G* и 3-21G разности частот колебаний показаны верхней кривой на рис. 4. Видно, что изменение базиса приводит к изменению частот колебаний даже в высокосимметричных молекулах C_{60} , что убедительно демонстрирует РКН. Существование двух хорошо выраженных максимумов, огибающих $\Delta\nu$ в области колебаний $H_g(3,7)$, убедительно под-

тверждает влияние колебательных резонансов на результаты КХР фуллеренов C_{60} . При этом в области колебаний $T_{2g}(2)$ и $G_u(2)$ величины $\Delta\nu$ достигают 90 см^{-1} , а $\Delta\nu/\nu=13,8\%$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассматриваемое нами явление усиления смягчения частот колебаний $\Delta\nu$ в ВЧ области, связанное с КЭВ, наблюдается и спектрах КР графита при повышении мощности возбуждающего лазерного излучения 514 нм от 2 до 100 мВт [16], что свидетельствует о его общности. Причем значительное возрастание $\Delta\nu$ при облучении графита ионами $C^+(100 \text{ кэВ})$, когда возрастает колебательная нелинейность, подтверждает нелинейную природу данного феномена. КСХС в макромолекулах и конденсированных средах связаны с кооперативными свойствами колебательных мод и усиливаются для атомов высоких периодов Периодической системы элементов, а ХС в малых молекулах при этом ослабляются. КСХС часто ведут к нелинейному сжатию структуры твердых тел и даже размеров атомов, что проявляется в отрицательных значениях коэффициентов теплового расширения, в том числе для фуллеритов C_{60} . В простейшем варианте это описывается в модели коллапса волновых функций квантового ангармонического осциллятора.

Индуктированное изменение КСХС подтверждается усилением колебательных полос в спектрах КР нанопленок C_{60} и возникновением новых электронных состояний в запрещенной зоне [12].

Корреляция максимумов спектральных расщеплений колебаний $\delta\nu_1$ (рис. 1) с максимумами отношений интенсивностей I_g/I_p (рис. 2) и смещениями частот $\Delta\nu$ (рис. 3, 4) (все эти величины имеют выраженные максимумы в области резонансных колебаний $H_g(3)$ и $H_g(7)$) позволяет более глубоко понять общность рассматриваемых явлений и механизмы колебательно-электронной нестабильности (КЭН) сложных молекул. Особенно это подчеркивается неслучайным характером смещений частот колебаний при КХР с использованием разных методов и базисов, а также ничтожно малыми расщеплениями колебаний ($\delta\nu_1 < 0,01 \text{ см}^{-1}$) даже для симметричной молекулы C_{60} (рис. 1, кр. 4). Существенно, что расщепления колебаний при малых интервалах между ними в сложных молекулах приводит к перекрытию колебательных мультиплетов и росту числа колебательных резонансов. Можно думать, что явление КЭН может играть важную роль в биологически

активных молекулах (ДНК, РНК, белках), определяя в частности природу спонтанных мутаций. Развиваемая нелинейно-квантовая физика идет на смену статистической физике и термодинамике и имеет важное значение, не только для физики и современного материаловедения, но и для химии и биологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Menéndez J. and Page J.B.** Vibrational Spectroscopy of C_{60} , ser. Light Scattering in Solids, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg. 2000. V. 8. P. 71.
2. **Макарова Т.Л.** // Физика и техника полупроводников. 2001. Т. 35. Вып. 3. С. 257-293;
Makarova T.L. // Fizika i tehnika poluprovodnikov. 2001. V. 35. N 3. P. 257-293 (in Russian).
3. **Krueger A.** Carbon Materials and Nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim. 2010. 475 p.
4. **Kornienko N.E., Kulish N. P., Alekseev S. A., Dmitrenko O.P., Pavlenko E.L.** // Optics and Spectroscopy. 2010. V. 109. N 5. P. 742-752.
5. **Kornienko M.E., Kulish M.P., Alekseev S.A.** // Ukr. J. Phys. 2010. V. 55. N 6. P. 732-738.
6. **Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Павленко Е.Л.** // Сб. науч. ст. "Углеродные наночастицы в конденсированных средах". Минск. 2013. С. 264-270;
Kornienko N.E., Brusentsov V.A., Pavlenko E.L. // Collect. of scientific articles "Carbon nanoparticles in Condensed Matter". Minsk. 2013. P. 264-270 (in Russian).
7. **Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Eklund P.** // Phys. Rev. B. 1992-II. V. 45. N 12. P. 6923-6930.
8. **Pokhodnia K., Demsar J., Omerzu A., Mihailovic D., Kuzmany H.** // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 6. P. 3757-3762.
9. **Корниенко Н.Е.** // Вест. Киевск. ун-та. Серия: Физ.-мат. науки. 2004. Вып. 4. С. 466-476;
Kornienko N.E. // Bulletin of Kiev University. Series: physical and mathematical sciences. 2004. N 4. P. 466-476 (in Russian).
10. **Kornienko N.E.** // Physics of the Alive. 2009. V. 17. N 1. P. 5-43;
11. **Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu.** // Ukr. J. Phys. 2013. V. 58. N 2. P. 151-162.
12. **Kornienko M., Naumenko A.** // Ukr. J. Phys. 2014. V. 59. N 3. P. 339-346.
13. **Chase B., Herron N., Holler E.** // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. P. 4262.
14. **Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Павленко Е.Л., Кулиш Н.П.** Коллективные свойства химических связей атомов Sn, Fe, Ti и др. с фуллеренами C_{60} // Сб. науч. статей «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». Минск. 2011. С. 377-383;
Kornienko N.E., Brusentsov V.A., Pavlenko E.L., Kulish N.P. Collective properties of chemical bonds of atoms Sn, Fe, Ti et al. with fullerenes C_{60} // Collection of scientific articles "Fullerenes and Nanostructures in Condensed Matter". Minsk. 2011. P.377-383.
15. **Meilunas R., Chang R.P.H.** // J. Appl. Phys. 1991. V. 70. N 9. P. 5128-5130.
16. **Tan P.H., Deng Y.M., Zhao Q.** // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. N 9. P. 5435-5439.

Ю.А. Квашнина, А.Г. Квашнин, Т.П. Сорокина, О.П. Квашнина, П.Б. Сорокин

МОДЕЛЬ УЛЬТРАТВЕРДОГО ФУЛЛЕРИТА. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
 Московский физико-технический институт (государственный университет),
 Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н. И. Пирогова)
 e-mail: jakvashnina@tisnum.ru, agkvashnin@tisnum.ru, 111tps@gmail.com, opkvashnina@rambler.ru,
 pbsorokin@tisnum.ru

С использованием метода классической молекулярной динамики разработана и исследована теоретическая модель нового углеродного нанокompозита на основе полимеризованного фуллерита и алмаза. Показано, что механические характеристики данных соединений, такие, как объемный модуль, находятся в зависимости от размера фуллерита, расположенного в алмазной матрице, и в несколько раз превышают значения объемного модуля монокристаллического алмаза.

Ключевые слова: фуллерит, углерод, алмаз, объемный модуль, молекулярная динамика

Изготовление материалов с твердостью выше, чем у алмаза (ультратвердые материалы), существенно расширяет границы применения приборов и инструментов на их основе, увеличивая износостойкость инструментов, а, следовательно, и срок их службы. Широкий спектр применения ультратвердых материалов в промышленности говорит о необходимости проведения исследований в данной области материаловедения и изучения эффектов упрочнения сверхтвердых материалов.

На данный момент большинство известных сверхтвердых материалов (алмаз, лонсдейлит, кубический нитрид бора и др.) имеют монокристаллическую структуру. Кроме хорошо известных монокристаллических материалов, некоторые поликристаллические или аморфные материалы также могут иметь выдающиеся механические характеристики по сравнению с алмазом. Так, результатом экспериментальной работы научно-исследовательских групп ФГБНУ ТИСНУМ стала серия статей [1,2], где было сообщено о получении сверхтвердой фазы на основе фуллерена C_{60} и алмаза, названной «тиснумитом», с твердостью, значительно превышающей твердость алмаза. Данный материал был получен при давлениях ~13 ГПа и температуре свыше 2100 К. Было сделано несколько предположений, как может выглядеть данная структура, однако ее атомное строение, а также природа ее сверхвысокой твердости до сих пор остаются неизвестными.

В данной работе предложена и исследована теоретическая модель «тиснумита», как углеродного нанокompозита, состоящего из нанокластеров полимеризованных молекул фуллеренов внедренных в кристаллическую углеродную матрицу (Рис. 1).

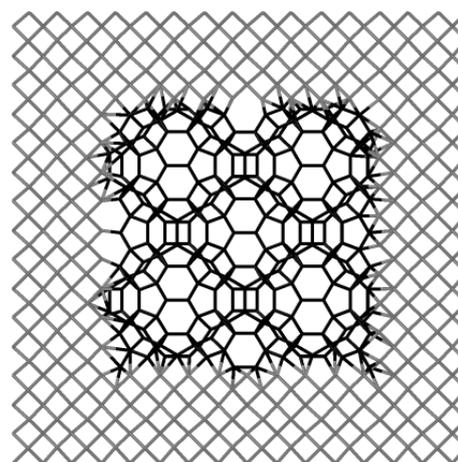


Рис. 1. Атомная структура предложенного сверхтвёрдого углеродного материала

Fig. 1. Atomic structure of proposed ultrahard carbon material

В работе изучены механические и упругие свойства предлагаемой модели «тиснумита» с использованием метода классической молекулярной динамики, реализованного в программном пакете LAMMPS [3] с использованием эмпирического потенциала межатомного взаимодействия Бреннера [4]. Было установлено, что механические свойства (объемный модуль упругости и твердость) зависят от размера области полимеризованных фуллеренов внутри углеродной матрицы.

Мы исследовали эффект упрочнения полимеризованных фуллеренов посредством рассмотрения модели сжатого фуллеритового зерна, расположенного внутри монокристаллической алмазной матрицы (рис. 1). В данной работе механические характеристики материала определялись путем расчета объемного модуля материала B_0 . Объемный модуль описывает способность объекта изменять свой объем под воздействием гидростатического сжатия. Чтобы получить зависи-

мость упругой энергии от объема, которая необходима для расчета объемного модуля, для каждого исследуемого в данной работе нанокompозита было проведено моделирование процесса гидростатического сжатия и растяжения. На каждом шаге этого процесса проводилась оптимизация геометрии структуры. Основываясь на полученных данных, мы получили зависимость упругой энергии каждой структуры от ее объема и рассчитали объемный модуль, используя уравнение Мурнагана [5].

В качестве ядра была рассмотрена модель фуллерита O'Keeffe [6], которая может быть получена посредством соединения молекул фуллеренов с помощью процесса цикло-присоединения (6+6), который приводит к образованию sp^3 -гибридизованной углеродной структуры с относительно высоким объемным модулем (369.7 ГПа [7]) по сравнению с объемным модулем других моделей полимеризованного фуллерита, предложенных ранее [7-9]. Однако следует отметить, что сжатие материала приводит к упрочнению материала посредством увеличения скоростей акустических волн в нем с увеличением давления [10,11]. Используя данные об упрочнении материалов при воздействии давления, мы рассчитали объемный модуль кристалла фуллерита O'Keeffe в зависимости от степени сжатия. Было получено, что в диапазоне деформаций от -40% до 20% объемный модуль меняется от 120 ГПа до 2450 ГПа из-за влияния ангармонизма на значения упругих констант материала.

В данной работе были исследованы нанокompозиты с различным размером фуллеритового зерна и толщиной алмазной матрицы, окружающей ядро. Размеры зерна варьировались от 0.95 нм (сверхъячейка $1 \times 1 \times 1$) до 3.61 нм (сверхъячейка $4 \times 4 \times 4$), в то время как толщина алмазной матрицы изменялась от 0.7 до 4.7 нм. Максимальный размер нанокompозита, исследуемый в работе, соответствует минимальному размеру экспериментально исследуемых образцов сверхтвердых материалов [12].

Для определения величины сжатия, при которой твердость нанокompозита является максимальной, был исследован нанокompозит, состоящий из фуллеритового зерна размером 3.61 нм с толщиной алмазной матрицы 1.05 нм в широком диапазоне величин сжатия от 0% до 45%, что соответствует давлению от 0 до 108 ГПа, соответственно. Зависимость объемного модуля данного нанокompозита от величины сжатия показана на Рис. 2а. Было получено, что объемный модуль нанокompозита увеличивается с 345 ГПа (0% сжатия, 0 ГПа) до 1450 ГПа (27% сжатия, 56 ГПа)

и затем начинает стремительно уменьшаться вследствие разрушения атомной структуры фуллерита в ядре нанокompозита. Критическое давление аморфизации фуллеритового ядра хорошо соответствует данным о разрушении полимера фуллеренов при давлении большем, чем 40 ГПа [13]. Из полученных результатов можно сделать вывод, что при сжатии в 27% жесткость материала будет максимальной.

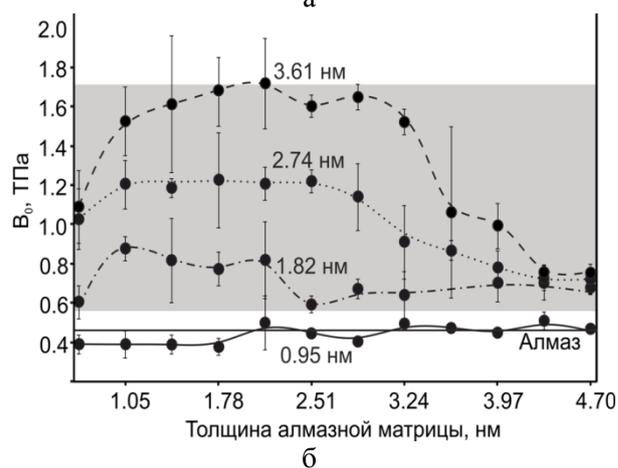
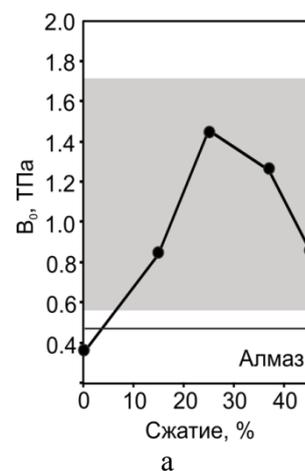


Рис. 2. а - Зависимость объемного модуля нанокompозита с зерном 3.61 нм и толщиной алмазной матрицы 1.05 нм от величины сжатия. б - Зависимость объемного модуля нанокompозитов, сжатых на 27%, от размера алмазной матрицы для размеров ядра: 0.95 нм, 1.82 нм, 2.74 нм и 3.61 нм. Темная область соответствует диапазону экспериментально полученных значений объемного модуля

Fig. 2. The dependence of bulk modulus of O'Keeffe fullerite on the compression rate (a). Dependence of the bulk modulus of nanocomposites compressed on 27% on the size of diamond matrix shell for core sizes of: 0.95; 1.82; 2.74 and 3.61 nm (б). Dark region corresponds to the range of experimental values of bulk modulus of ultrahard fullerite

Далее была исследована зависимость объемного модуля нанокompозита от толщины алмазной матрицы вокруг ядра при различных размерах фуллеритового ядра, сжатого на 27% (Рис. 2б). Для каждого нанокompозита было проведено по 5 расчетов для определения систематической ошиб-

ки в расчете объемного модуля материала. В случае нанокompозита с размером ядра 3.61 нм значение объемного модуля является самым высоким среди всех рассмотренных (штриховая линия на Рис. 2б). Значение объемного модуля данного нанокompозита постепенно увеличивается с увеличением толщины алмазной матрицы. Объемный модуль начинает расти с 1100 ГПа, при толщине алмазной матрицы 0.7 нм, и выходит на постоянное значение в 1712.12 ± 55.98 ГПа при толщине алмазной матрицы 3.24 нм. Затем дальнейшее увеличение толщины алмазной матрицы приводит к снижению объемного модуля, который стремится к значению для монокристалла алмаза.

Подобное поведение наблюдалось и в случае нанокompозитов с размером ядра 2.74 нм (пунктирная линия на Рис. 2б), где значение объемного модуля выходит на плато при 1215.1 ± 58.2 ГПа.

Углеродные нанокompозиты с размером фуллеритового зерна 1.82 нм показывают незначительное увеличение объемного модуля, которое, тем не менее, превосходит значение для алмаза (штрихпунктирная линия на Рис. 2б). Когда толщина алмазной матрицы находится в диапазоне от 1.05 до 2.15 нм, объемный модуль нанокompозита выходит на плато при значении $871.6 \text{ GPa} \pm 61.6$ ГПа. Дальнейшее увеличение алмазной матрицы приводит к постепенному снижению объемного модуля.

Объемный модуль нанокompозита с самым маленьким размером ядра 0.95 нм, который соответствует лишь одной молекуле фуллерена, не проявляет какой-либо зависимости от толщины алмазной матрицы и осциллирует около значения, соответствующего алмазу (457 ГПа). Можно сделать вывод, что такой размер ядра вносит лишь незначительные возмущения в структуру и механические характеристики алмаза, несмотря на то, что ядро находится в сжатом состоянии. Следовательно, одна молекула C_{60} в алмазной матрице может рассматриваться только как точечный дефект, который не может сильно повлиять на механические характеристики материала.

ВЫВОДЫ

В данной работе было проведено молекулярно-динамическое моделирование новых углеродных нанокompозитов, состоящих из полимери-

зованного фуллерита O'Keeffe, внедренного в алмазную матрицу. Показано, что гидростатическое сжатие полимеризованного фуллерита O'Keeffe приводит к увеличению объемного модуля материала. Получено критическое значение сжатия в 27%, соответствующего 56 ГПа, при котором фуллерит обладает наибольшим значением объемного модуля. Исследования механических свойств нанокompозитов, состоящих из сжатого на 27% фуллерита O'Keeffe, внедренного в алмазную матрицу, показали значительное увеличение объемного модуля для нанокompозита с размером ядра 3.61 нм, который превышает значение объемного модуля монокристаллического алмаза в 4 раза.

Работа выполнена с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова. Настоящая публикация подготовлена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации, соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0090 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0090).

ЛИТЕРАТУРА

1. Blank V., Popov M., Pivovarov G., Lvova N., Gogolinsky K., Reshetov V. // *Diamond and Related Materials*. 1998. V. 7. P. 427-431.
2. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., R Serebryanaya N., Popov M.Y., Sundqvist B. // *Carbon*. 1998. V. 36. N 4. P. 319-343.
3. Plimpton S. // *J. Comp. Phys*. 1995. V. 117. N 1. P. 1-19.
4. Affoune A., Prasad B., Sato H., Enoki T., Kaburagi Y., Hishiyama Y. // *Chem. Phys. Letters*. 2001. V. 348. N 1. P. 17-20.
5. Murnaghan F.D. // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 1944. V. 30. N 9. P. 244-247.
6. O'Keeffe M. // *Nature*. 1991. V. 352. P. 674.
7. Berber S., Osawa E., Tománek D. // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 70. P. 085417-085423.
8. Okada S., Saito S., Oshiyama A. // *Phys. Rev. Lett*. 1999. V. 83. N 10. P. 1986-1989.
9. Perottoni C.A., da Jornada J. A.H. // *Phys. Rev. B*. 2002. V. 65. N 22. P. 224208-224214.
10. Perdew J., Zunger A. // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. N 10. P. 5048-5080.
11. Asada T., Terakura K. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 47. N 23. P. 15992-15996.
12. Meyer J.C., Geim A.K., Katsnelson M.I., Novoselov K.S., Booth T.J., Roth S. // *Nature*. 2007. V. 446. N 7131. P. 60-63.
13. Perdew J. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33. N. 12. P. 8822-8825.

А.Г. Квашнин, О.П. Квашнина, Т.П. Сорокина, П.Б. Сорокин, W.E. Billups

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД – АЛМАЗ, ИНДУЦИРОВАННОГО ИОНИЗИРУЮЩИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

(Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
 Московский физико-технический институт (государственный университет),
 Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова,
 Rice University)

e-mail: agkvashnin@gmail.com, opkvashnina@rambler.ru, 111tps@gmail.com, pbsorokin@gmail.com,
 billups@rice.edu

С использованием метода классической молекулярной динамики, была исследована причина образования алмазных кластеров в аморфном углероде под действием ионизирующего излучения. Показано, что активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный будет иметь место только для кластеров с размером больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены только химической функционализацией графеносодержащих материалов, что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными.

Ключевые слова: DFT, графен, алмазный кластер, химически индуцированный фазовый переход

Метод получения алмазов с использованием химического осаждения из газовой фазы (CVD) в настоящее время является одним из самых эффективных и хорошо изученных методов получения алмазов [1]. Однако, в противоположность к CVD методу, рост алмаза на подложках других составов требует присутствия центров кристаллизации [2].

Контролируемый рост центров кристаллизации алмаза на поверхностях различных составов может быть достигнут путем непосредственной ионной бомбардировки [3] или путем воздействия отрицательно смещенной CVD плазмы на подложку [4,5].

В эксперименте проводилось восстановительное алкилирование материалов, состоящих из аморфного углерода (антрацит [6,7] и суббитуминозный уголь [8]), и было обнаружено формирование нанокластеров алмазов в процессе функционализации угля при воздействии электронного пучка. Данный результат связан с гидрированием углеродных слоев атомами водорода, получаемыми из алкильных групп с помощью эффекта «выбивания» атомов [9].

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМВР) позволила идентифицировать в одних областях аморфного углерода слоистую структуру, а в других – слабо ориентированные графитовые границы, как в случае антрацита [7]. Антрацит, функционализированный *n*-додецил группами (рис. 1), стремится к образованию алмазов под воздействием электронного луча во время съемки с помощью просвечи-

вающей электронной микроскопии. ИК-Фурье, термогравиметрический анализ и спектры комбинационного рассеяния ясно показывают, что антрацит успешно алкилирован *n*-додецильными группами [6].



Рис. 1. Схема восстановительного додецилирования антрацита [6]

Fig. 1. The scheme of rehabilitation dodecylated anthracite [6]

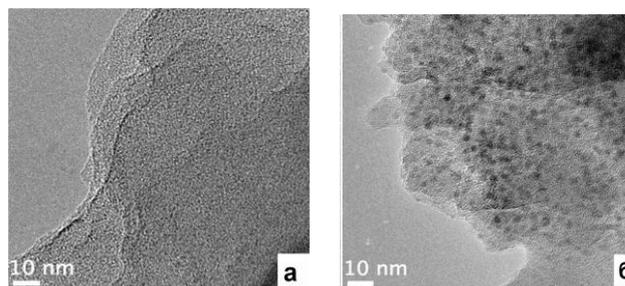


Рис. 2. Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением в светлых полях (а) исходного слоистого антрацита и (б) додецилированного антрацита с алмазными кластерами (тёмные области) после воздействия пучка электронов с энергией 200 кВ

Fig. 2. Bright-field high-resolution transmission electron microscopy images of (a) initial lamellar anthracite and (б) dodecylated anthracite with diamond clusters (dark areas) after exposure to the 200 kV electron beam

ПЭМВР изображения были записаны с использованием JEOL 2100 просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ JEM 2100F) при ускоряющем напряжении 200 кВ. На рис. 2а и 2б представлены образцы исходного антрацита и антрацита, функционализованного додецильными группами, соответственно. В случае нефункционализованного антрацита после воздействия электронного пучка алмазы не образовывались.

Межплоскостные расстояния $\sim 2,1 \text{ \AA}$ в полученных алмазных кластерах в аморфном углероде (рис. 3а) соответствуют плоскостям $\{111\}$ кристаллической структуре алмаза. Диапазон размеров алмазных частиц варьируется от ~ 2 до ~ 10 нм.

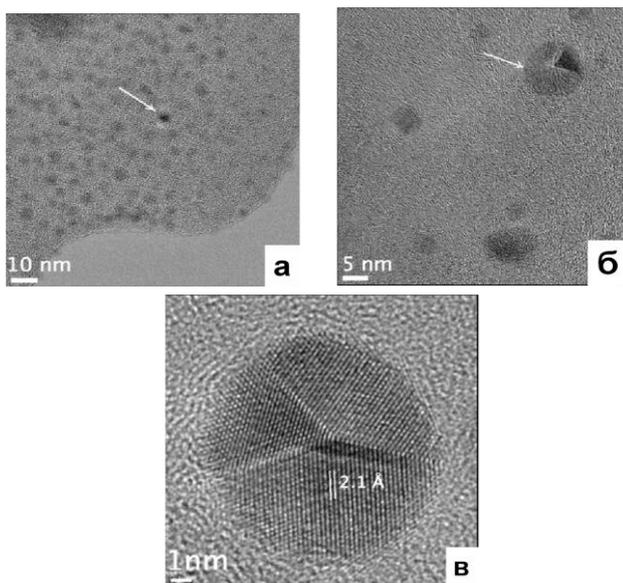


Рис. 3. Изображения, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением методом светлого поля алмазного кластера с двойникованием
Fig. 3. Bright-field high-resolution transmission electron microscopy images (a–в) of a single twinned diamond

Данные эксперимента демонстрируют важность роли водорода в трансформации sp^2 -гибридизованного углерода в sp^3 -гибридизованный. Механизм трансформации sp^2 гибридизованных кластеров был описан в рамках теории химически индуцированного фазового перехода. Предполагалось, что алмазные кластеры могут быть получены из гидрированного многослойного графенового кластера путем химического связывания его слоев во время гидрирования поверхности. На основе экспериментальных результатов, полученные в эксперименте кластеры алмаза имеют преимущественно поверхность (111) , в исследовании изучались графитовые кластеры, трансформирующиеся в кластеры алмаза, ограниченные этой поверхностью, как показано на рис. 4. Расчеты проводились в пакете LAMMPS [11,12] с использованием эмпирического потенциала ReaxFF [10].

Для оценки точности выбранной методики было рассчитано давление фазового перехода графит – алмаз, величина которого (при 0 К) равная 4,76 ГПа, хорошо соответствовала экспериментальным оценкам (1,7 ГПа [13]).

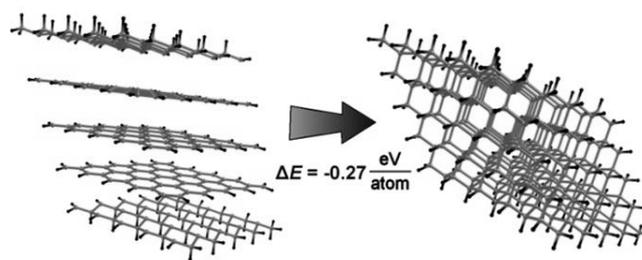


Рис. 4. Атомная структура пятислояного кластера графена с гидрированной поверхностью и соответствующего алмазного кластера, а также разница энергий между двумя структурами.

Атомы водорода отмечены черными линиями

Fig. 4. Atomic structure of five-layer graphene cluster with hydrogenated surface and corresponding diamond cluster and the energy difference between two structures. Hydrogen atoms are marked with black sticks

Зависимость давления фазового перехода графитового кластера в алмазный (P) при заданной конечной температуре может быть вычислена аналитически, исходя из поверхностной энергии кластеров. Свободная энергия Гиббса обеих фаз может быть получена путем добавления поверхностной энергии ($\delta E_{n,i}$) к свободной энергии объемного материала ($G_{bulk,i}(P, T)$):

$$G_i(P, T, n) \cong G_{bulk,i}(P, T) + \delta E_{n,i}. \quad (1)$$

Линия фазового равновесия между фазами, состоящими из n атомов, определяется следующим образом:

$$G_d(P, T, n) = G_g(P, T, n), \quad (2)$$

где G_d – это свободная энергия Гиббса для алмазного кластера; G_g – для графитового.

Полученное выражение можно расписать более подробно, исходя из определения свободной энергии Гиббса:

$$G_d(P, T, n) = G_{g-d} + \left(\frac{\partial G_d}{\partial P} \right)_T (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,d} = G_{g-d} + V_d (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,d}; \quad (3)$$

$$G_g(P, T, n) = G_{g-d} + \left(\frac{\partial G_g}{\partial P} \right)_T (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,g} = G_{g-d} + V_g (P - P_{g-d}) + \delta E_{n,g},$$

где G_{g-d} и P_{g-d} – это свободная энергия и давление на линии фазового равновесия между кристаллами алмаза и графита; V_d и V_g – объемы атомов в алмазном и графитовом кластерах, соответственно.

Из уравнений (2) и (3) можно получить выражение для сдвига давления фазового перехода для данного случая при постоянной температуре:

$$P = \frac{\delta E_{n,g} - \delta E_{n,d}}{V_d - V_g} + P_{g-d}, \quad T = const. \quad (4)$$

В случае кластера, состоящего из n атомов [14], поверхностная энергия, пропорциональная доле поверхностных атомов, имеет следующий вид:

$$\delta E_n \sim 3\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{1/3} \Delta h_i n^{-1/3} - 3\left(\frac{4}{3}\pi\right)^{2/3} \Delta h_i^2 n^{-2/3} + \left(\frac{4}{3}\pi\right)^{-1} \Delta h_i^3 n^{-1}, \quad (5)$$

где n – число атомов в кластере; Δh_i – толщина поверхности. Уравнение может быть переписано как зависящее от радиуса кластера (R):

$$\delta E_n \sim 3\frac{\Delta h_i}{R} - 3\frac{\Delta h_i^2}{R^2} + \frac{\Delta h_i^3}{R^3}. \quad (6)$$

Из уравнений (4) и (6) может быть получена зависимость давления фазового перехода графитового кластера в алмазный кластер от его радиуса:

$$P(R) = \frac{A}{R} - \frac{B}{R^2} + \frac{C}{R^3} + P_0. \quad (7)$$

Используя численные и аналитические данные, нами была получена зависимость давления фазового перехода от радиуса кластера: $P(R) = -393,4R^{-1} + 3286,6R^{-2} - 17899R^{-3} + 4,76$ (рис. 5).

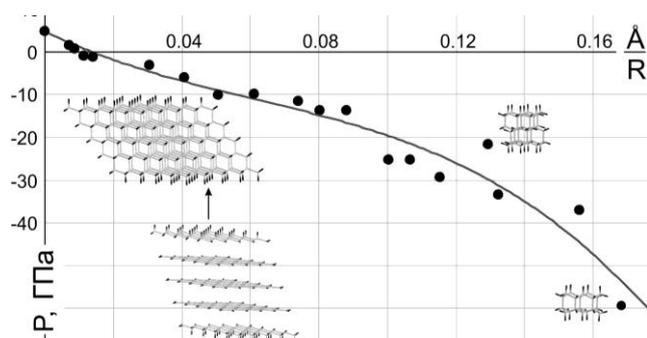


Рис. 5. Зависимость давления фазового перехода от обратного среднего радиуса кластеров алмаза. В атомных структурах алмазных кластеров атомы водорода обозначены чёрными линиями

Fig. 5. The dependence of phase-transition pressure on the inverse average radius of diamond clusters. Hydrogen atoms are marked with black sticks in atomic structures of diamond clusters

Из рис. 5 и уравнения (7) видно, что полученная зависимость имеет нелинейный вид, давление увеличивается с увеличением размера кластера, стремясь к значению давления фазового перехода графит – алмаз (4,76 ГПа), меняя знак с отрицательного на положительный при среднем радиусе кластера 14 нм (рис. 5), что находится в диапазоне экспериментально полученных значе-

ний (2-10 нм). Данный результат позволяет сделать вывод, что активационный барьер перехода графитового кластера в алмазный будет иметь место только для кластеров больше 14 нм, в то время как меньшие частицы могут быть получены только химической функционализацией графеносодержащих материалов. Разница между рассчитанными данными и кривой связана, прежде всего, с несферической формой наночастиц, в то время как уравнение (7) было выведено исходя из шаровой формы кластеров. Также вычисленное давление фазового перехода графит – алмаз является завышенным по сравнению с экспериментом, что ведет к недооценке критического размера алмазного кластера, который может быть получен с помощью химически индуцированного фазового перехода.

Данная работа была выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (Конкурс СП-2013). Работа была выполнена с использованием суперкомпьютеров «Ломоносов» и «Чебышев» МГУ им. М.В. Ломоносова.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf jun. R.H. // Nature. 1955. V. 176. N 4471. P. 51–55.
2. Lifshitz Y., Kohler T., Frauenheim T., Guzman I., Hoffman A., Zhang R.Q., Zhou X.T., Lee S.T. // Science. 2002. V. 297. N 5586. P. 1531–1533.
3. Zhang W.J., Sun X.S., Peng H.Y., Wang N., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. N 8. P. 5579–5586.
4. Yugo S., Kanai T., Kimura T., Muto T. // Appl. Phys. Letters. 1991. V. 58. N 10. P. 1036–1038.
5. Jiang X., Klages C., Zachai R., Hartweg M., Füsser H. // Appl. Phys. Letters. 1993. V. 62. N 26. P. 3438–3440.
6. Sun Y., Kuznetsov O., Alemany L., Billups W.E. // Energy Fuels. 2011. V. 25. N 9. P. 3997–4005.
7. Sun Y., Alemany L.B., Billups W.E., Lu J., Yakobson B.I. // J. Phys. Chem. Lett. 2011. V. 2. N 20. P. 2521–2524.
8. Sun Y., Mukherjee A., Kuznetsov O., Thaner R., Alemany L.B., Billups W.E. // Energy Fuels. 2011. V. 25. N 4. P. 1571–1577.
9. Krueger A. // J. Mater. Chem. 2008. V. 18. P. 1485–1492.
10. Van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A. // J. Phys. Chem. A. 2001. V. 105. N 41. P. 9396–9409.
11. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator [Internet]. Available from: <http://lammps.sandia.gov>.
12. Plimpton S. // J. Comp. Phys. 1995. V. 117. N 1. P. 1–19.
13. Bundy F., Bassett W., Weathers M., Hemley R., Mao H., Goncharov A. // Carbon. 1996. V. 34. N 2. P. 141–153.
14. Viccelli J.A., Bastea S., Glosli J.N., Ree F.H. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 2730.

Н.Е. Корниенко*, А.Д. Рудь**, А.Н. Кириченко***

СПЕКТРОСКОПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ В ЛУКООБРАЗНОМ УГЛЕРОДЕ

(*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,

**Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова,

***Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов)

e-mail: nikkorn@univ.kiev.ua, rualdim@rambler.ru, akir73@mail.ru

Изучена структура D и G полос и полос 2-го порядка в колебательных спектрах лукообразного углерода (ЛОУ), получаемого при электрических разрядах в углеводородах и термическом отжиге наноалмазов. Обнаружены дополнительные низкочастотные компоненты D_k и G_k основных полос, связанные с состояниями на границе зоны Бриллюэна. Изучены двойственная природа D полосы в ЛОУ, особые свойства метастабильных алмазо- и графитоподобных состояний, а также аномальные частотные смещения D и G полос. Показано, что наблюдение положительного ангармонизма является показателем сильного внутреннего самосжатия ЛОУ.

Ключевые слова: лукообразный углерод, колебательные D и G полосы, самосжатие, алмазоподобная структура, положительный ангармонизм

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывают исследования наноструктурных углеродных материалов (фуллерены, нанотрубки (НТ), наноалмазы (НА), луковичные, графеноподобные структуры и др.). Это связано как с практически применениями, так и с более глубоким изучением фундаментальных свойств конденсированных сред, включая наноструктурные и экстремальные состояния вещества. Особое место занимает лукообразный углерод (ЛОУ), который объединяет свойства фуллеренов, многостенных НТ, графита и НА. Известно, что ЛОУ образуется при интенсивном облучении пучком электронов частиц сажи, при дуговом разряде между угольными электродами в воде, отжиге НА при 940-1600 °С [1-4]. Практически важным способом синтеза ЛОУ является использование электрических разрядов в жидких и газообразных углеводородах [5].

Преобразование большой наночастицы ЛОУ в НА возможно при облучении пучком электронов (100 А/см², 600 °С) или ионами, например Ne⁺ [6]. По данным электронной микроскопии в больших ЛОУ (30-50 фуллереноподобных оболочек) расстояние между слоями уменьшается от 0,36 нм для внешних оболочек до 0,22 нм для центральной части [6]. Для подобного сжатия графита необходимо давление ~100 ГПа, однако механизмы возникновения такого внутреннего самосжатия до настоящего времени оставались не изученными. Кроме того, нами обнаружен ряд аномалий в изменении частот и интенсивностей известных D и G полос в спектрах комбинационного рассея-

ния (КР) ЛОУ, анализ и глубокое понимание которых открывает новое направление в изучении углеродных наноструктур. В связи с этим, целью данной работы было детальное спектральное исследование превращения НА в ЛОУ при термическом отжиге и спектральное обнаружение существования алмазоподобных фаз в центральных частях ЛОУ, получаемых путем электрических разрядов в углеводородах, а также изучение аномальных изменений частот D и G полос в ЛОУ, связанных с внутренним квантово-химическим самосжатием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ЛОУ были синтезированы методом электроразрядной обработки жидких или газообразных углеводородов (C₆H₆, C₆H₁₂, C₄H₁₀, C₁₂H₂₆, керосин и др.) [5]. Среда подвергалась действию серии мощных импульсов тока (I~1 МА, до 2·10⁴ импульсов) с частотой следования 0,2-10 Гц или 1-50 кГц; энерговод до 2 МДж/л. Данная технология не требует специальной подготовки исходного сырья и вакуумирования реактора, а также позволяет получать наноматериалы в количествах, достаточных для их промышленного использования. Данные электронной микроскопии показали присутствие в высушенном агломерированном порошке с поверхностью ~150-300 м²/г совокупности ЛОУ размером ~20 нм, состоящих из фуллереноподобных оболочек, центральных ядер диаметром ~5 нм и разупорядоченного графита.

Спектры КР исследовались при комнатной температуре с использованием спектрометров

Horiba Jobin Yvon T64000 и TRIAX 552, Jobin Yvon с CCD детекторами при возбуждении излучением 514,5; 325 и 257 нм в геометрии обратного рассеяния. Режим исследования микрообразцов позволял выбирать исследуемые участки с разрешением 1 мкм. Мощность возбуждающего КР лазерного излучения ν_L составляла 0,2-2 мВт, фокусировка 2 мкм, спектральное разрешение 1 см^{-1} . ИК спектры были получены на Фурье спектрометре Thermo Nicolet Nexus 470 FT-IR. При численной обработке спектров проводилось их оптимальное численное сглаживание. Все колебательные полосы выделялись на широкополосном фоне в КР и ИК спектрах. Проводилось детальное численное разложение колебательных полос на отдельные спектральные составляющие.

Наблюдение дополнительных компонент D и G полос в ЛОУ.

В спектрах КР ЛОУ кроме известных D и G полос углеродных материалов наблюдаются дополнительные низкочастотные компоненты этих полос D_k и G_k , что показано на рис. 1. На всех рисунках настоящей статьи указаны частоты максимумов и полуширины $\delta\nu$ основных спектральных компонент. Частоты D_k и G_k компонент изменяются, соответственно, в интервалах $1170\text{-}1240 \text{ см}^{-1}$ и $1485\text{-}1520 \text{ см}^{-1}$. Можно доказать, что D_k и G_k полосы относятся к колебательным состояниям в области больших волновых векторов k на границе зоны Бриллюэна (ЗБ). Их проявление в колебательных спектрах может быть связано с возрастанием размеров элементарных ячеек при разупорядочении наноструктурных сред и процессами «сложения» фоновых ветвей $\omega(k)$. В этом случае состояния на границе ЗБ трансформируются в центр зоны и разрешаются в спектрах КР света и ИК поглощения. Значительная сложность в идентификации D полосы ЛОУ связана с близостью колебательных частот алмазоподобных состояний в центре ЗБ и графитовых материалов на границе ЗБ, а также с изменением частот [7,8] и интенсивностей D полос при изменении ν_L . Характерно, что с ростом упорядоченности и размеров ЛОУ, который сопровождается возрастанием интенсивностей D и G полос (вставка рис. 1), интенсивности дополнительных полос D_k и G_k заметно ослабляются. Однако при этом интенсивность D полосы не только не уменьшается, но даже существенно возрастает, что указывает на ее другую природу. В ЛОУ нельзя считать D полосу полностью дефектно индуцированной – в нее дают вклады не только графитоподобные оболочки ЛОУ, но и алмазоподобные состояния.

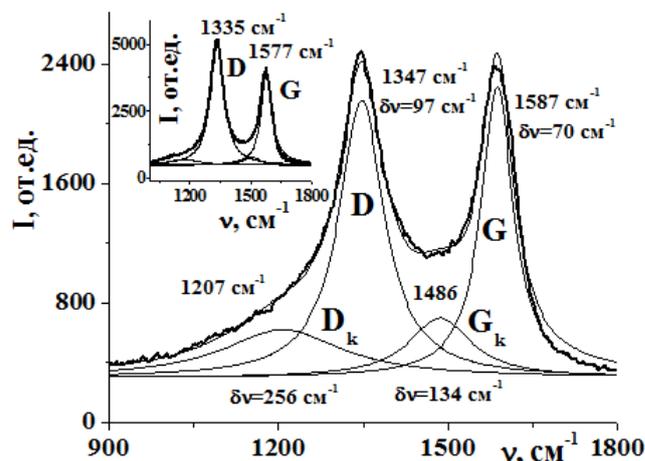


Рис. 1. Результаты численного разложения наблюдаемых D и G полос в спектрах КР ЛОУ при возбуждении 514,5 нм на составные компоненты лоренцевой формы
Fig. 1. Results of numerical decomposition on Lorentz components of D- and G-bands in the Raman spectra of onion-like carbon obtained at 514.5 nm excitation

Проявления графито- и алмазоподобных структур в КР и ИК спектрах, метастабильные состояния и двойственная природа D полос.

Большие противоречия в интерпретации природы D полосы связаны с тем, что в графите частоты продольных акустических мод (LA), а также поперечных и продольных оптических мод (TO и LO) на границе ЗБ очень близки к частоте разрешенных в спектрах КР фундаментальных колебаний алмаза $\nu_D = 1332 \text{ см}^{-1}$ в центре ЗБ. Эту сложность мы преодолеваем проведением модельных экспериментов по контролируемому превращению $\text{HA} \rightarrow \text{ЛОУ}$ при нагревании ультрадисперсных НА [1,2]. Сравнение выделенных в КР и ИК спектрах колебательных полос в области D и D_k , G_k и G мод при нагревании НА показано на рис. 2а. Здесь приведены ИК и КР спектры при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (полосы 1(IR) и 1(R)), а также ИК полосы при $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ и КР полосы при $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, когда образуется хорошая структура ЛОУ.

Известно, что колебательные моды алмаза хорошо проявляются в КР спектре, а в ИК спектре – только при наличии примесей (например, азота) или дефектов. Характерной особенностью промежуточных алмазо- и графитоподобных состояний при превращении $\text{HA} \rightarrow \text{ЛОУ}$ есть хорошее проявление их колебательных мод как в КР, так и в ИК спектрах (рис. 2а).

Это связано с особыми экстремально-метастабильными состояниями вещества при фазовых переходах (ФП). Показательно, что при $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в ИК спектре максимальную интенсивность имеет полоса D_k , наиболее слабая в КР спектре. Это указывает на динамическое изменение зарядов в области края ЗБ алмазоподобной структуры. Однако

при 1300 °C интенсивность полосы D_k сильно уменьшается, что связано с практическим исчезновением НА. Таким образом, в ЛОУ существуют особые измененные состояния графита и алмаза, что может быть связано со значительным температурным интервалом ФП в наноструктурах и существованием нескольких дискретных этапов превращения веществ при ФП [9]. Характерной особенностью реализуемых в ЛОУ алмазоподоб-

ных состояний является значительное уменьшение интенсивности D полос при УФ возбуждении спектров КР – при 257 нм D полоса наблюдается только в виде плеча на крыле G полосы.

Интенсивная и широкая ИК полоса D_k на рис. 2а содержит составные компоненты 1065, 1100 и 1160 см⁻¹, что может указывать на значительную неоднородность изучаемой наноструктуры. Это подтверждается и наличием ряда спектральных компонент в D и G полосах, что показано на рис. 2б. В ИК спектре вместе с G_k полосой 1516 см⁻¹ хорошо проявляется ряд линий G полосы. Причем вместе с обычной компонентой 1597 см⁻¹ и узкими линиями 1620 и 1632 см⁻¹, соответствующими G' полосе, наблюдаются более высокочастотные компоненты G_p с частотами 1650 см⁻¹ и больше, что связано с действием внутреннего давления.

На вставке рис. 2б показана сложная структура наблюдаемой в ИК спектре полосы D при переходе НА→ЛОУ. Здесь вместе с полосами D_k 1267 см⁻¹ и D 1320 см⁻¹ внутреннего НА наблюдаются более узкие линии D₁ 1353 см⁻¹ и D₂ 1372 см⁻¹ графитоподобной структуры [10], а также более высокочастотные D_p компоненты 1410, 1450 и 1465 см⁻¹. Таким образом, мы впервые сумели разделить близкие по частоте колебательные состояния алмаза и графита в области D полосы.

Аномалии колебательного ангармонизма и внутреннее самосжатие в лукообразных углеродных наноструктурах.

В КР спектрах ЛОУ нами обнаружена более сильная, чем в других графитовых материалах и НТ, перестройка D и G полос при изменении частоты ν_L , а также существенная перестройка частот D и G полос для множества образцов ЛОУ при постоянной величине ν_L . Аномальный высокочастотный (ВЧ) сдвиг D и G полос мы объясняем действием сильного внутреннего самосжатия. В спектральном доказательстве существования самосжатия ЛОУ и понимания механизмов его возникновения важное значение имеет изучение полос 2-го порядка. Результаты численного анализа типичной структуры колебательных полос в области обертонов 2D и 2G в спектре КР ЛОУ при возбуждении 325 нм показаны на рис. 3а. В ВЧ области кроме обертонов 2D и 2G наблюдается также суммарный тон D+G, близкий по частоте к 2G_k, а в низкочастотной области – обертон 2D_k. Для сравнения на рис. 3б показана структура соответствующих D и G полос в фундаментальной области.

Важно, что в спектрах ЛОУ по мере роста внутренних НА отрицательные значения ангармонических сдвигов D и G полос $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) < 0$,

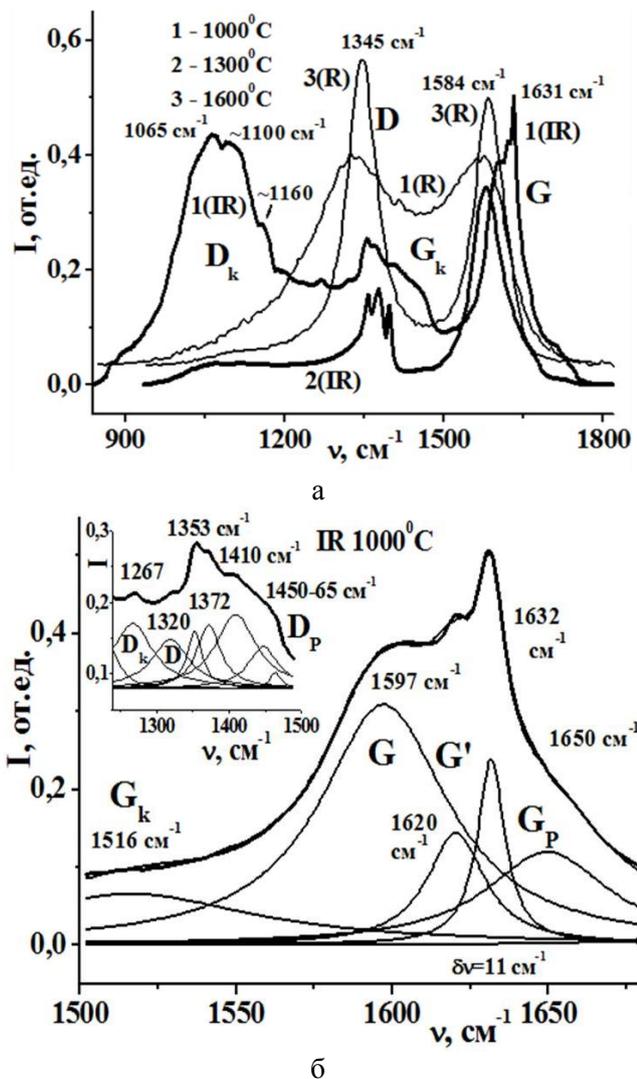


Рис. 2. Сравнение выделенных в ИК (толстые линии) и КР спектрах (возбуждение 514,5 нм) колебательных полос в области D и G полос ЛОУ, образованного при нагревании ультрадисперсных алмазов (УДА) до температур 1000 °C (1), 1300 °C (2) и 1600 °C (3) (а) и результаты численного разложения фрагментов ИК спектров в области G и D (вставка) полос при нагревании УДА до 1000 °C на компоненты лоренцевой формы (б)

Fig. 2. Comparison of the obtained by IR (thick line) and Raman (thin line) spectra (514.5 nm excitation) of vibrational bands in the area of D- and G-ones of OLC produced by heating of nano-diamonds to 1000 °C (1), 1300 °C (2) and 1600 °C (3) (a) and results of numerical decomposition of the IR spectra fragments in the area of G band and D band (insert) on Lorentz components for the heating to 1000 °C sample (b)

$\nu(2G) - 2\nu(G) < 0$ сменяются аномальным положительным ангармонизмом $\Delta\nu > 0$. При этом наблюдаемые частоты обертонов 2D и 2G, а также суммарного тона D+G, превышают соответствующие расчетные частоты. Причем ВЧ сдвиги полос $\Delta\nu$ достигают 10-20 см^{-1} , что заметно превышает не точности эксперимента. Это связано с усилением химических связей (ХС) в метастабильных колебательно-электронных состояниях, что ведет к самосжатию ЛОУ и является причиной образования НА без использования внешнего давления.

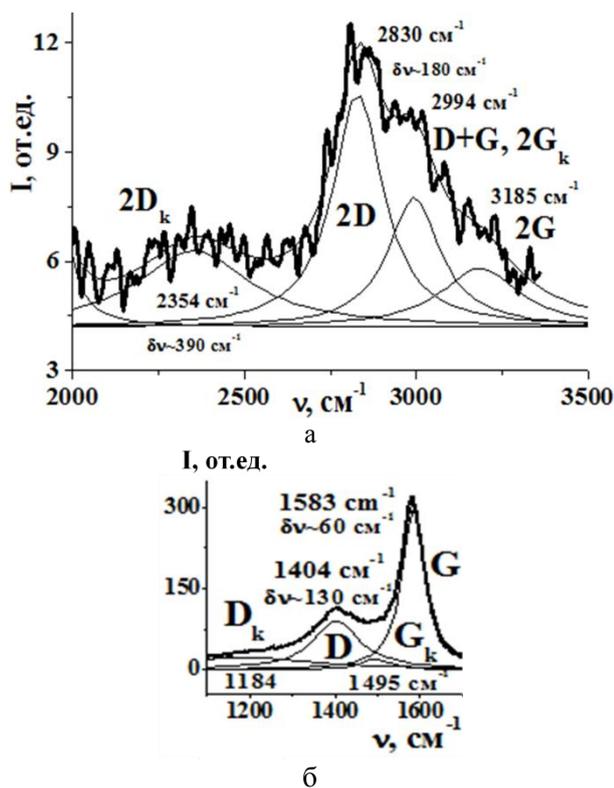


Рис. 3. Результаты численного разложения полосы КР второго порядка (а), а также D и G полос (б) в спектре КР ЛОУ на составные компоненты лоренцевой формы
Fig. 3. Results of numerical decomposition of the 2-nd order band (325 nm excitation) (а) and D- and G-ones in the Raman spectra of OLC (б) on Lorentz components

Перестройка положений D и G полос для различных ЛОУ при трех фиксированных частотах излучения ν_L показана на рис. 4. Впервые установлена взаимосвязь частот $\nu(D)$ и $\nu(G)$ с отношением интенсивностей этих полос $\zeta = I(D)/I(G)$. Существенно, что наблюдаемые вариации частот полос D при трех длинах волн возбуждающего излучения 514,5; 325 и 257 нм описываются одной функцией $\nu_D = A + B \exp(-a\zeta)$, показанной на рис. 4а. В случае возбуждения 257 нм перестройка D полосы ЛОУ достигает 60 см^{-1} , а при 514,5 нм превышает 12 см^{-1} , что показано на вставке рис. 4а. Отметим, что при переходе от 325 нм к более высокоэнергетическому возбуждению 257 нм D по-

лоса в ЛОУ согласно нашим данным смещается на $\sim 100 \text{ см}^{-1}$, в то время как ожидаемое смещение согласно концепции двойного резонанса равно 50 см^{-1} . Эти факты указывают на существование дополнительного механизма перестройки частоты D полосы. Он приводит и к значительному смещению графитовых G полос, что показано на рис. 4б. Видно, что наблюдается три ветки G состояний, которые смещаются более чем на 30 см^{-1} .

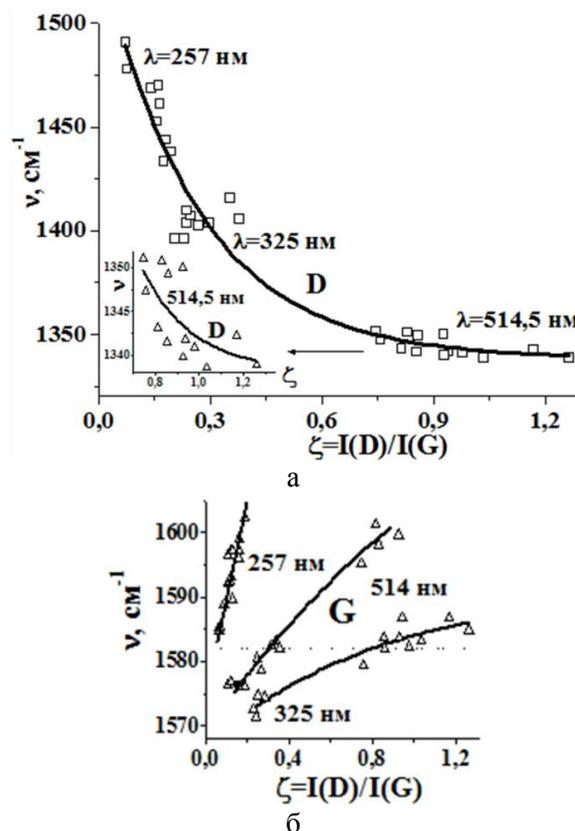


Рис. 4. Зависимости частот максимумов полос D (а) и G (б) в спектрах КР разных ЛОУ от отношения максимумов D и G полос $\zeta = I(D)/I(G)$
Fig. 4. Dependences of peak positions of D (а) and G (б) bands in the Raman spectra of different OLC as function of their intensities ratio $\zeta = I(D)/I(G)$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На существенный вклад алмазоподобной структуры в D полосу в спектрах КР ЛОУ указывает ряд факторов: 1) интенсивность D полосы ведет себя противоположным образом по сравнению с D_k и G_k полосами; 2) наблюдаются D_k полоса и ее обертон $2D_k$, которые отсутствуют в графите. Ранее полоса D_k называлась T полосой и эмпирически была установлена ее связь с sp^3 гибридизацией [7,8]; 3) положение максимума D полосы существенно изменяется даже при фиксированной частоте возбуждения (1347–1361–1405 см^{-1}) и при упорядочении структуры ЛОУ приближается к частоте алмазной полосы ν_D (1335 см^{-1} на вставке рис. 1).

Мы связываем обнаруженные дополнительные механизмы перестройки с действием квантово-химического сжатия вещества. Наблюдаемое смещение D полосы $\sim 60 \text{ см}^{-1}$ при фиксированном возбуждении 257 нм позволяет сделать корректную оценку величины внутреннего сжатия. С использованием значения барического сдвига $2,24 \text{ см}^{-1}/\text{ГПа}$ полосы алмаза 1332 см^{-1} легко сделать оценку внутреннего давления $P \sim 270$ кбар, которое превышает давление в тройной точке графит-алмаз-жидкость. Поэтому лукообразные структуры действуют как нанореакторы для синтеза НА. Характерно, что с уменьшением отношения $I(D)/I(G)$ росту частоты D-полосы (сжатие состояний) соответствует уменьшение частот G компонент (растянутые состояния, рис. 4). Надежным показателем сильного внутреннего сжатия ЛОУ есть наблюдение положительного колебательного ангармонизма $\nu(2D) - 2\nu(D) > 0$.

В изученных лукообразных наноструктурах разности частот $\nu(D) - \nu(D_k)$ изменяются в пределах $140\text{--}220 \text{ см}^{-1}$, а согласно данным рис. 3 разность частот $\nu(2D) - 2\nu(D_k)$ равна 476 см^{-1} , что соответствует фоновой дисперсии в области D полосы 238 см^{-1} . Таким образом, ширина фоновых веток в области обертонов оказывается большей, чем в фундаментальной области. Это ясно указывает на усиление межчастичных взаимодействий в области возбужденных колебательных состояний.

Для наноструктурных сред ключевую роль играют нелинейные резонансные волновые взаимодействия колебательных мод, которые приводят к генерации высших колебательных состояний. Они приближаются к электронным состояниям и эффективно взаимодействуют с ними, что ведет к явлению сильного колебательно-электронного взаимодействия (КЭВ) [11,12]. КЭВ приводят к коллективным изменениям электронных состояний и ХС (вкладов sp^2 и sp^3 гибридизации в смешанные ХС), а также изменениям свойств в метастабильных графито- и алмазоподобных состоя-

ниях. На основе обширных спектральных данных и нелинейно-квантовой концепции нами развиваются новая концепция в материаловедении [13].

ЛИТЕРАТУРА

- Blank V.D., Denisov V.N., Kiricheko A.N., Kulnitskiy B.A., Martushov S.Y., Mavrin B.N., Perezhogin I.A. // *Nanotechnology*. 2007. V. 18. N 34. P. 345601.
- Tomita S., Sakurai T., Ohta H., Fujii M., Hayashi S. // *J. Chem. Phys.* 2001. V. 114. N 17. P. 7477.
- Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V. // *Chem. Phys. Lett.* 1994. V. 222. P. 343–348.
- Amer M.S. *Raman Spectroscopy, Fullerenes and Nanotechnology*. RSC Published. 2010.
- Рудь А.Д., Кускова Н.И., Бакларь В.Ю., Иващук Л.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М. // *Изв. РАН. Сер. физическая*. 2011. Т. 75. № 11. С. 1526–1532;
Rud A.D., Kuskova N.I., Baklar V.Yu., Ivashchuk L.I., Boguslavskiy L.Z., Kir'yan I.M. // *Izvestiya RAN. Ser. fizicheskaya*. 2011. V. 75. N 11. P. 1526–1532 (in Russian).
- Krueger A. *Carbon Materials and Nanotechnology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. 2010. 491 p.
- Ferrari A.C., Robertson J. // *Phil. Trans. R. Soc. Lond. A*. 2004. V. 362. N 1824. P. 2477–2512.
- Ferrari A.C. // *Solid State Com.* 2007. V. 143. P. 47–57.
- Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu. // *Ukr. J. Phys.* 2013. V. 58. N 2. P. 151–162.
- Tan P.H., Deng Y.M., Zhao Q. // *Phys. Rev. B*. V. 58. N 9. P. 5435–5439.
- Korniyenko N.E. // *Physics of the Alive*. 2009. V. 17. N 1. P. 5–43.
- Korniyenko N.E., Kulish M.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P., Pavlenko E.L. // *Optiks and Spectroscopy*. 2010. V. 109. N 5. P. 803; *Ukr. J. Phys.* 2010. V. 55. N 6. P. 732.
- Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н. Спектроскопия образования наноалмазов и алмазоподобных фаз в лукообразном углероде и разупорядоченном графите // Сб. тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва. Троицк. 2014. С. 238–244;
Korniyenko N.E., Rud A.D., Kiricheko A.N. *Spectroscopy of formation of nanodiamonds and diamond-like phase in onion-like carbon and disordered graphite* // *Collection of presentations of 9 Int. Conf. «Carbon: fundamental problems of science, material science and technology»*. Moskva. Troitsk. 2014. P. 238–244 (in Russian).

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

Л.В. Кашкина*, О.П. Стебелева*, Э.А. Петраковская**, Т.Ю. Емельянова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОУГОЛЬНЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ МЕТОДОМ
¹H ЯМР-ТОМОГРАФИИ(*Сибирский федеральный университет,
**Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН)
e-mail: sfugeo@mail.ru, opstebелеva@mail.ru

Представлены результаты исследования водоугольного топлива, полученного на основе бурого Канско-Ачинского угля и дистиллированной воды, кавитационно-активированной в гидродинамическом генераторе роторного типа. Седиментационные свойства изучены методами измерения скорости осаждения частиц и ¹H ЯМР-томографии. Установлено, что кавитационная обработка дисперсионной среды улучшает реологические характеристики водоугольного топлива. Оценены возможности применения метода ¹H ЯМР-томографии для исследования высококонцентрированных водоугольных суспензий.

Ключевые слова: кавитационная технология, реологические модели, седиментация, суспензии, бурый уголь

ВВЕДЕНИЕ

Рост цен в последние годы на энергоносители вновь инициировал в России научные исследования, направленные на разработку эффективных и дешевых технологий создания композиционного жидкого топлива на основе водоугольных суспензий (ВУС). ВУС получают путем смешивания мелкоразмолотого угля с водой и последующим мокрым помолом. При содержании в суспензии дисперсной фазы от 45 до 70% масс. ее называют водоугольным топливом (ВУТ). При горении ВУТ существенно снижаются выбросы в атмосферу оксидов азота, углерода, серы [1].

Это топливо в настоящее время используется в США, Австралии, Японии, особенно широко в Китае. В России большого распространения ВУТ в настоящее время не получило, однако его рассматривают как эффективный энергоноситель для котлов малой мощности.

Седиментационная устойчивость – важный технологический параметр ВУТ при трубопроводном транспортировании, движении в топливном тракте, хранении в емкостях. Для этого необходимо доводить размол частиц угля до 5–10 мкм, что сопровождается большими энергетическими затратами. Существует ресурсосберегающая технология для получения ультрадисперсных размеров частиц угля – обработка смеси «вода-уголь» в специальных аппаратах – кавитаторах. Однако при этом происходит быстрая изнашиваемость оборудования.

Существует несколько способов улучшения качества ВУТ. Это может быть воздействие на всю водоугольную систему, либо предварительная

обработка дисперсной фазы или дисперсионной среды. В данной работе проведены исследования ВУТ, полученного с использованием метода предварительной активации дисперсионной среды в гидродинамическом генераторе роторного типа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовался Канско-Ачинский уголь (зольность 8%, влажность 20%), дробление исходного угля осуществлялось в лабораторной мельнице МБЛ-100. Для приготовления ВУТ использовался мокрый помол в лабораторном блендере на базе прибора Waring 8010D (США), концентрация угольной дисперсной фазы в ВУТ – 50% масс., ВУТ1 приготовлен на основе дистиллированной воды, ВУТ2 – активированной.

Активация воды (в дальнейшем «кавитационная обработка») проводилась в гидродинамическом генераторе роторного типа с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля (угол клина кавитатора $\alpha=60^\circ$), в режиме суперкавитации, мощность двигателя 1 кВт, объем рабочей камеры 10^{-4} м³. Обработывали дистиллированную воду ГОСТ 6709-72 при 20 °С в течение 5 мин при частоте вращения ротора 10000 об/мин.

Поверхностное натяжение активированной воды определялось на тензиометре Дю Нуи (метод отрыва кольца). Для определения гранулометрического состава исходного угля и дисперсной фазы ВУТ использовался метод сухого фракционирования на ситах для частиц класса крупности выше 50 мкм по стандартной методике. Динамическая вязкость ВУТ1 и ВУТ2 измерялась на ротационном вискозиметре Реотест-2.

Седиментационные свойства исследовались двумя методами:

1. Измерение скорости осаждения частиц угля. Измерялся относительный седиментационный объем:

$$V = \frac{V_{\text{осадок}}}{V_0}, \quad (1)$$

где $V_{\text{осадок}}$ – объем образовавшегося осадка в момент времени t ; V_0 – объем суспензии;

2. ^1H ЯМР-томография (МРТ). Измерения проводились на ЯМР-микротомографе на базе Bruker AVANCE DPX 200 (диаметр радиочастотной катушки 25 мм), программное обеспечение PARAVISION 4.0, спиновая система (система протонов воды) находится во внешнем магнитном поле (4,7 Тл) и возбуждается неоднородным полем в виде последовательности импульсов. Изображение протонсодержащей дисперсионной среды ВУТ формируется в результате отклика спиновой системы на это возбуждение. За счет присутствия твердых частиц угля изображение неоднородно и несет информацию о состоянии суспензии «вода-уголь».

Метод электронного магнитного резонанса применен для изучения электронной структуры дисперсной фазы ВУТ. Использовался ЭМР-спектрометр X-диапазона SE/X-2544 (Bruker).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Подробное исследование физико-химических свойств кавитационно-обработанной воды проведено в работе [2]. Выявлены изменения pH, электропроводности S , окислительно-восстановительного потенциала (ОВП), температуры T , концентрации растворенного кислорода (КРК) в зависимости от времени воздействия кавитации. В результате кавитационной активации в воде образуется большое количество высокорективных H^+ , OH^- , молекул перекиси водорода H_2O_2 . При используемых режимах гидродинамической обработки активированная вода по всем измеряемым параметрам не возвращается в исходное состояние: pH увеличивается, вода приобретает щелочные свойства. Измерение поверхностного натяжения γ активированной воды показало, что его величина уменьшается почти на 30 % по сравнению с дистиллированной водой.

Дифференциальные кривые распределения дисперсной фазы по размерам для ВУТ1 и ВУТ2 имеют бимодальный характер и одинаковы в классе крупности 50 мкм и выше. Это значит, что кавитационная водоподготовка дисперсионной среды ВУТ не создает дополнительного измельчения угля при последующем мокром помоле, а

влияет на степень окисления его поверхности и, следовательно, на структурно-реологические свойства водоугольных суспензий.

ВУТ – это высококонцентрированная структурированная двухфазная система неньютоновского типа, результаты измерения динамической вязкости ВУТ приведены на рис. 1а, б.

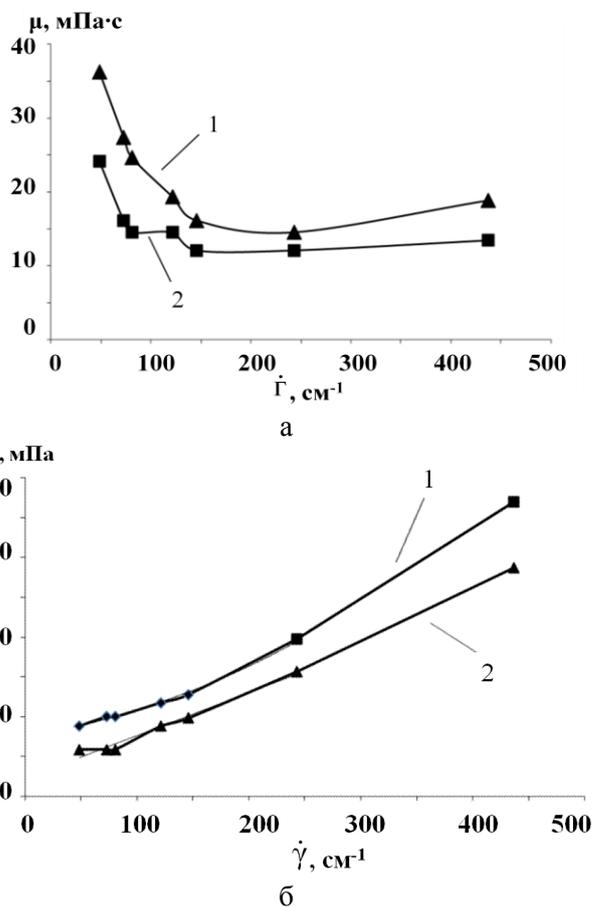


Рис. 1. Реологические кривые ВУТ: а – динамическая вязкость μ в зависимости от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ при 25°C; б – полные реологические кривые течения (1 – ВУТ1; 2 – ВУТ2)
Fig. 1. Rheological curves of CWF: а – dynamic viscosity μ depending on the shear rate at 25°C; б – complete rheological flow curves (1 – CWF1; 2 – CWF2)

Как видно из рис. 1а при скоростях $\dot{\gamma}$ от 50 до 450 с $^{-1}$ динамическая вязкость μ для ВУТ2 почти на 25 % меньше, чем для ВУТ1. Наблюдаемое «сдвиговое разжижение» ВУТ2 связано с дополнительным разрушением структуры ВУТ1 [3]. Полные реологические кривые течения (рис. 1б) имеют сложный характер.

На участке при $\dot{\gamma} < 250$ с $^{-1}$ кривые 1 и 2 аппроксимируются степенным уравнением:

$$\tau = \kappa \dot{\gamma}^n, \quad (2)$$

где τ – напряжение сдвига; κ – коэффициент консистенции; n – индекс течения. Вид аппроксимирующих уравнений:

$$\text{ВУТ1: } \tau = 15,14 e^{-0,003}; \quad (3)$$

$$\text{ВУТ2: } \tau = 8,546 e^{-0,005}. \quad (4)$$

Аппроксимация степенным уравнением означает, что на участке скоростей сдвига $\dot{\gamma} < 250 \text{ с}^{-1}$ ВУТ1 и ВУТ2 ведут себя как псевдопластические жидкости.

Из уравнений (3) и (4) следует, что индекс течения n и коэффициент консистенции k для ВУТ2 меньше, чем для ВУТ1.

На участке $\dot{\gamma} > 250 \text{ с}^{-1}$ кривые аппроксимируются уравнением Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \mu_0 \dot{\gamma}, \quad (5)$$

где μ_0 – структурная вязкость; τ_0 – предельное напряжение сдвига. Уравнение характерно для пластической жидкости:

$$\text{ВУТ1: } \tau = 0,242 \dot{\gamma} - 23,64; \quad (6)$$

$$\text{ВУТ2: } \tau = 0,151 \dot{\gamma} - 7,425. \quad (7)$$

Из рис. 1б видно, что предельное напряжение сдвига τ_0 (точка перехода от псевдопластического течения к пластическому на кривых 1 и 2) для ВУТ2 меньше, чем для ВУТ1.

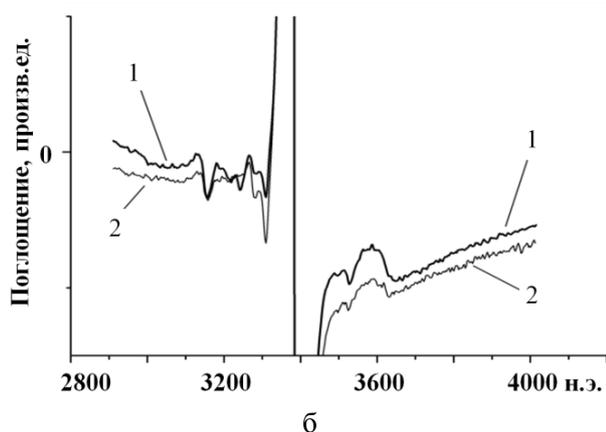
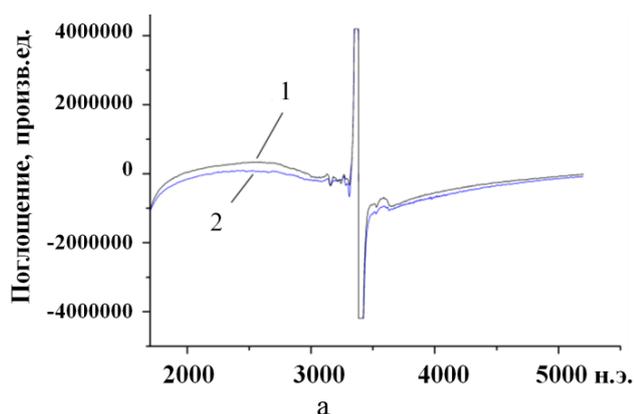


Рис. 2. ЭПР-спектры дисперсной фазы ВУТ при температуре 85 К: а – полный спектр; б – детализация широкой линии (1 – ВУТ1; 2 – ВУТ2)

Fig. 2. ESR-spectra of the CWF disperse phase ($T = 85 \text{ K}$): а – full ESR-spectra; б – details of ESR-spectra (1 – CWF1; 2 – CWF2)

Спектр ЭПР дисперсной фазы ВУТ1 и ВУТ2 при 85 К (рис. 2а,б) состоит из центральной интенсивной линии и боковых узких пиков (сверхтонкая структура). Центральный пик образован радикальным центром, характерным для углеродных систем, параметры пика: g – фактор и ширина линии ΔH (2,0034 и 6,74 Э соответственно) практически одинаковы для ВУТ1 и ВУТ2. Сверхтонкая структура, обусловленная взаимодействием карбоксильных групп с ближайшими ионами водорода, отражает состояние угольной поверхности. Для ВУТ1 и ВУТ2 сверхтонкая структура различна: в спектре ЭПР для ВУТ2 по сравнению с ВУТ1 изменяется количество и интенсивность линий. Это связано с увеличением окисления угольной поверхности за счет присутствия в активированной воде молекул H_2O_2 и дополнительной адсорбции ионов OH^- за счет повышения рН в ВУТ2. Увеличение потенциала поверхности за счет адсорбции OH^- уменьшает коагуляцию частиц и стабилизирует суспензию, изменяет реологические свойства.

В работе исследовались седиментационные свойства ВУТ. Как видно из рис. 3, седиментационная кривая для ВУТ2 лежит ниже кривой для ВУТ1. Это означает, что у ВУТ2 коагуляционная способность дисперсной фазы ниже, чем у ВУТ1 (объем осадка меньше).

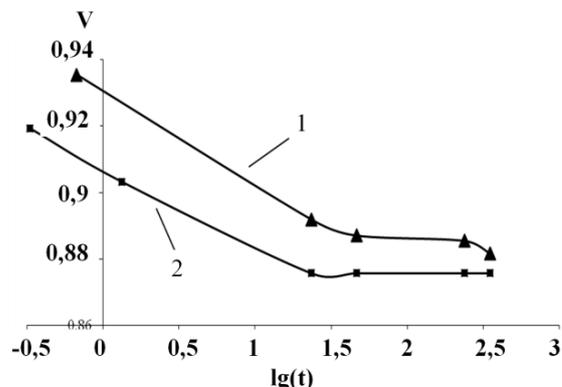


Рис. 3. Кривые изменения относительного седиментационного объема V с течением времени t в координатах $(\lg(t), V)$
Fig. 3. The curves of changes in the relative sedimentation volume V over the time t in the $(\lg t, V)$ coordinates

Однако для высококонцентрированных суспензий, к которым относится ВУТ, точность, применяемого метода измерения скорости осаждения частиц угля, не велика – не более 3%. Поэтому в работе был использован метод ^1H ЯМР-томографии. Этот метод активно внедряется при исследовании процессов седиментации [5]. Анализируя ЯМР-томографические изображения (разрешающая способность порядка 100 мкм) можно исследовать коллективное поведение осаждаю-

щихся частиц, проследить изменения плотности дисперсионной среды в выбранном интервал времени и оценить последствия внешних воздействий.

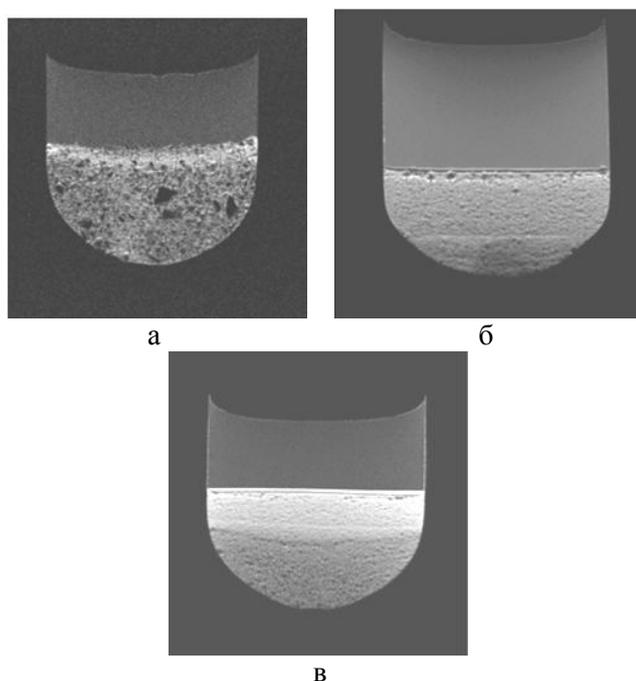


Рис. 4. ЯМР-томографическое изображение водоугольных дисперсных систем: а – смесь «вода-уголь», простое перемешивание; б – ВУТ1; в – ВУТ2 (изображения б и в получены спустя 30 мин после приготовления)

Fig. 4. NMR-tomography image of coal-water dispersion system: а – the mixture of «water-coal»; б – CWF1; в – CWF2 (image б and в were obtained after 30 min after treatment)

На ЯМР-изображениях (рис. 4) четко видны частицы угля в воде (рис. 4а), фаза осадка – темная часть (рис. 4б), суспензия переменного состава (рис. 4в). Слоистая структура ЯМР-изображения (рис. 4в), по-видимому, возникает за счет бифракционного характера гранулометрического распределения дисперсной фазы ВУТ2. Для ВУТ1 (рис. 4б) слоистость наблюдается, но не так резко выражена, за счет действия коагуляционных эффектов. Таким образом, ЯМР-изображения ВУТ позволяют проследивать динамику изменения состояния водоугольной суспензии в зависимости от самых различных состояния как дисперсионной, так и дисперсной среды.

Для количественных характеристик суспензий информация на ^1H ЯМР-томографе получается при построении профилей интенсивности времени спин-решеточной релаксации T_1 вдоль вертикальной оси образца. Величина T_1 зависит от физико-химических характеристик исследуемого объекта, локальной плотности твердой фазы и т.д.

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

Таким образом, как показали проведенные исследования, кавитационная активация дисперсионной фазы ВУТ приводит к изменению динамической вязкости («сдвиговое разжижение»), структурно-реологических параметров, седиментационных свойств ВУТ. Полученные результаты подтверждают мнение, высказанное в [4] о важной роли свойств дисперсионной среды в формировании свойств суспензий. Активированная вода выполняет в ВУТ роль стабилизирующей добавки. В зависимости от типа применяемых кавитаторов, режимов обработки, типа угля эффективность ее влияния на свойства ВУТ будет различной. Видимо, предварительную активацию дисперсионной среды целесообразно рассматривать наряду со стабилизирующими добавками, как дополнительный способ улучшения технологических параметров ВУТ.

Проведенные исследования доказывают важную прикладную значимость ^1H ЯМР-томографии. Это современный физический метод может эффективно использоваться при решении технологических задач, связанных с улучшением потребительских характеристик водоугольного топлива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мурко В.И., Федяев В.И., Карпенюк В.И., Дзюба Д.А. // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2012. Т. 5. № 5. С. 512–519; Murko V.I., Fedyaev V.I., Karpenyuk V.I., Dzyuba D.A. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2012. V. 5. N 5. P. 512–519 (in Russian).
2. Кулагин В.А., Сапожникова Е.С., Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Чжи-Ин Чжэн, Цянь Ли, Фэн-Чэнь Ли // Журн. СФУ. Техника и технологии. 2014. Т. 7. № 5. С. 605–614; Kulagin V.A., Sapozhnikova E.S., Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Zhi-Ying Zheng, Qian Li, Feng-Chen Li // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2014. V. 7. N 5. P. 605–614 (in Russian).
3. Матвиенко В.Н., Кирсанов Е.А. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2011. Т. 52. № 4. С. 243–267; Matvienko V.N., Kirsanov E.A. // Vestn. Mosk. un-ta. Khimiya. 2011. V. 52. N 4. P. 243–267 (in Russian).
4. Ходаков Г.С. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2003. Т. XLVII. № 2. С. 33–44; Hkodakov G.S. // Ross. Khim. Zhurn. 2003. V. XLVII. N 2. P. 33–44 (in Russian).
5. Морозов Е.В., Шабанова О.В., Фалалеев О.В. // Конд. среды и межфазн. границы. 2012. Т. 14. № 1. С. 60–69; Morozov E.V., Shabanova O.V., Falaleev O.V. // Kond. sredy i mezhfazn. granitsy. 2012. V. 14. N 1. P. 60–69 (in Russian).

Н.М. Барбин, М.Р. Шавалеев, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев

ПОВЕДЕНИЕ УРАНА И УГЛЕРОДА ПРИ НАГРЕВАНИИ РАДИОАКТИВНОГО ГРАФИТА В АТМОСФЕРЕ АЗОТА. ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

(Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,
Уральский государственный аграрный университет)
e-mail: NMBarbin@mail.ru

В статье приводятся результаты термодинамического моделирования нагревания радиоактивного графита от 373 до 3373 К в атмосфере азота. Построены балансы распределения радиоактивного углерода и урана по фазам.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, радиоактивный графит, уран, нагревание (сжигание)

ВВЕДЕНИЕ

В ядерной энергетике России имеется ряд энергоблоков с реакторами, в которых в качестве активной зоны и отражателя используется графит, к ним относятся реакторы большой мощности канальные – РБМК (графитоводный ядерный реактор (LWGR) – по классификации МАГАТЭ). Всего в мире насчитывается около 100 атомных реакторов данного типа. Это – энергетические реакторы, реакторы для производства плутония и исследовательские реакторы [1].

Графит применяется в качестве замедлителя и отражателя нейтронов в реакторах РБМК. По периферии активной зоны, а так же сверху и снизу расположена сплошная графитовая кладка толщиной 0,65 м. Масса графитовой кладки одного реактора, в зависимости от его типа составляет 1,5-2,5 тыс.т. Внутренняя область реакторного пространства заполнена азотом, подаваемым компрессорами [2,3].

Графитовая кладка со временем накапливает в себе небольшое количество урана (^{235}U), элементов превращения (^{238}Pu , ^{239}Pu , ^{241}Am и т.д.), радионуклиды (такие, как тритий и ^{14}C), а также продукты деления (^{137}Cs , ^{90}Sr , ^{152}Eu и т.п.). Таким образом, радиоактивный графит сам является источником радиации, что создает дополнительные трудности при эксплуатации реактора и безопасной утилизации графитовой кладки [4-7].

При эксплуатации реактора могут возникнуть различные нештатные ситуации, которые приводят к повышению температуры в активной зоне в результате разгона реактора без разрушения реакторного пространства. Примерами таких ситуаций для графито-водяных реакторов являются – наличие пара в активной зоне, повышение температуры и снижение плотности теплоносителя [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной статье рассмотрено поведение урана и углерода в радиоактивном графите при его нагревании в атмосфере азота. Расчеты проводились методом термодинамического моделирования при помощи пакета программ TEPRA, который показал свою высокую эффективность при исследовании высокотемпературных процессов, поскольку экспериментальные методики не всегда позволяют получить полные и надежные сведения о свойствах и поведении веществ при $T > 2000-2500$ К в связи с затруднениями проведения опытов и ошибками измерений. Данная программа содержит обширную базу термодинамических данных индивидуальных веществ (порядка нескольких тысяч) [8-10].

Измерение проводили в атмосфере азота, при начальном давлении $P = 0,98 \cdot 10^5$ Па (одна техническая атмосфера). Температура изменялась от 370 до 3300 К с шагом 100 К. В расчетах учитывались только компоненты с концентрацией не менее 10^{-10} моль/кг. Временем, которое требуется для изменения фазового состояния, газообменом с окружающей средой, и скоростью протекания реакции пренебрегаем [3,5].

Распределение урана в системе показано на рис. 1. Видно, что до температуры 2370 К весь уран находится в конденсированной фазе в виде соединений карбида урана UC , UC_2 , U_2C_3 . Дальнейшее нагревание системы приводит к интенсивному образованию паровой фазы U . При температуре выше 2800 К уран находится только в газовой фазе. Во всем температурном диапазоне концентрации соединений урана с хлором (UCl , UCl_2 , UCl_3 , UCl_4) близки к нулю и ими можно пренебречь.

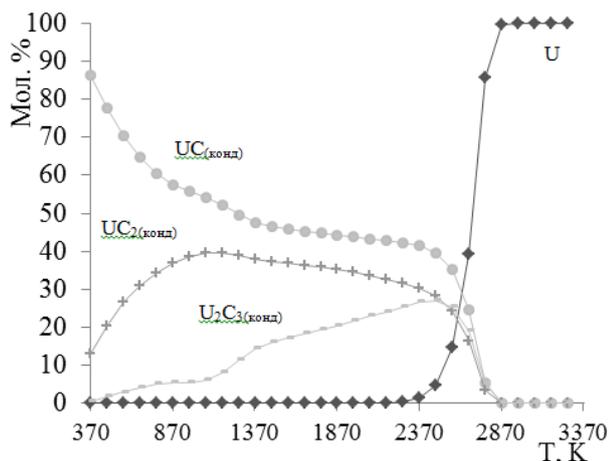
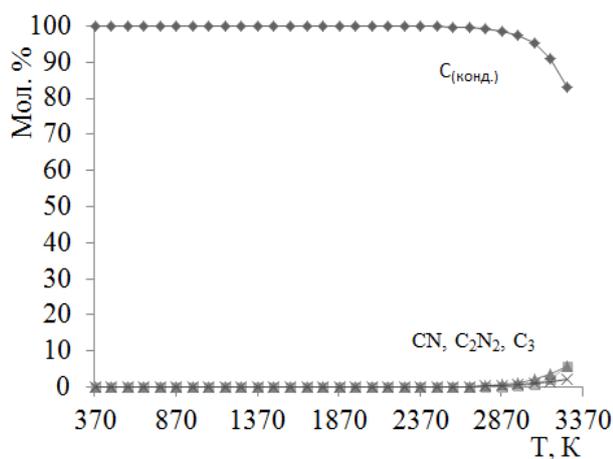
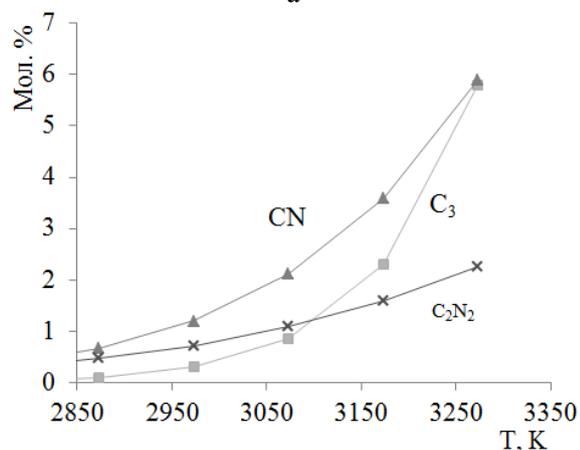


Рис. 1. Распределение урана по фазам
Fig. 1. The distribution of uranium on phases



а



б

Рис. 2. Распределение углерода по фазам
Fig. 2. The distribution of carbon on phases

Распределение углерода по фазам в рассматриваемой системе представлено на рис. 2. Из графика можно сделать вывод, что углерод при температуре ниже 2500 К практически полностью находится в конденсированной фазе. Дальнейшее нагревание приводит к его интенсивному взаимодействию с азотом с образованием парообразных

соединений CN и C₂N₂. При температуре 3300 К только 83% углерода находится в конденсированном состоянии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На основании данных термодинамического моделирования, а также графиков можно выделить четыре температурных интервала поведения рассматриваемых элементов (таблица).

Таблица

Фазовое состояние урана и углерода в температурных интервалах
Table. The phase state of uranium and carbon in the temperature ranges

Номер интервала	Температурный диапазон, К	Фазовое состояние элемента	
		уран (U)	углерод (C)
1	<2270	конденсированное	конденсированное
2	2270–2500	переходное (образование парообразной фазы)	
3	2500–2870	переходное (образование парообразной фазы)	переходное (образование парообразной фазы)
4	2870–3300	парообразное	

Из таблицы видно, что при температуре радиоактивного графита менее 2270 К (первый интервал) уран и углерод практически полностью находятся в конденсированном состоянии. Второй температурный интервал (2270–2500 К) связан только с фазовым состоянием урана, в котором наблюдается интенсивное уменьшение конденсированных веществ UC, UC₂, U₂C₃ и образованием паров U. В третьем температурном диапазоне (2500–2870 К) наблюдается переход в парообразное состояние обоих элементов. При дальнейшем нагревании рассматриваемой системы 2870–3300 К (четвертый интервал) уран полностью находится в парообразной фазе, а углерод продолжает переходить из конденсированного состояния в парообразное в виде CN и C₂N₂. Чем выше температура системы в этом интервале, тем интенсивнее углерод взаимодействует с азотом.

ВЫВОДЫ

При высоких температурах уран и частично углерод находятся в виде газа. Данный радиоактивный газ будет присутствовать в системе охлаждения, и в случае ее разгерметизации может быть вынесен в окружающую среду. Вынесенные радиоактивные частицы поступят в окружающую среду, легко распространятся на большие расстояния и будут представлять опасность, как загрязнители окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бескоровайрный Н.М., Калинин Б.А., Платонов П.А.** Конструкционные материалы ядерных реакторов. М.: Энергоатомиздат. 1995. 704 с.;
Beskorovaiyrnyiy N.M., Kalin B.A., Platonov P.A. Construction materials of nuclear reactors. M.: Energoatomizdat. 1995. 704 p. (in Russian).
2. **Матвеев Л.В., Рудик А.П.** Почти все о ядерном реакторе. М.: Энергоатомиздат. 1990. 240 с.;
Matveev L.V., Rudik A.P. Almost all on the nuclear reactor. M.: Energoatomizdat. 1990. 240 p. (in Russian).
3. **Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота // Труды Конгресса с междунар. участием и элементами шк. молодых ученых «Фундаментальные исследования и прикладные разработки процессов переработки и утилизации техногенных образований». Екатеринбург: УрО РАН. 2014. С. 332–335;
Shavaleev M.R., Barbin N.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Thermodynamic modeling of the behavior of uranium, plutonium, and americium at the heat of radioactive graphite in nitrogen atmosphere // Proceedings of Congress with international participation and elements of school of young scientists «Fundamental studies and applied works of treatment processes and utilization of anthropogenic formations». Ekaterinburg: UrO RAN. 2014. P. 332–335 (in Russian).
4. **Креницын А.П., Пазухин Э.М.** // Радиохимия. 1994. Т. 36. № 6. С. 522–528;
Krinityn A.P., Pazukhin E.M. // Radiokhimiya. 1994. T. 36. N 6. P. 522–528 (in Russian).
5. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота. Техносферная безопасность / М.Р. Шавалеев, Н.М. Барбин, М.П. Дальков, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев. Электрон. журн. Екатеринбург: Уральский институт ГПС МЧС России. 2014. № 2 (3). Режим доступа: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>;
Thermodynamic modeling of the behavior of americium cesium and strontium by heating the radioactive graphite in a nitrogen atmosphere. Technosphere safety / M.R. Shavaleev, N.M. Barbin, M.P. Dal'kov, D.I. Terent'ev, S.G. Alekseev. Electronic journal. Ekaterinburg: Ural'skij institut of GPS MChS Rossii. 2014. № 2 (3). <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/>, free access.
6. **Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Пешков А.В.** Термический анализ процесса переработки радиоактивного графита в расплаве $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ / Термодинамика и материаловедение 9-й семинар СО РАН УрО РАН, посвященный памяти академика Ф.А. Кузнецова. Новосибирск: ИХХ СО РАН. 2014. С. 76–77;
Shavaleev M.R., Barbin N.M., Peshkov A.V. Thermal analysis of processing of radioactive graphite in molten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-NiO}$ / Thermodynamis and material science. 9-th seminar SO RAN UrO RAN devoted to memory of academician F.A. Kuznetsov. Novosibirsk: INH SO RAN. 2014. P. 76–77 (in Russian).
7. **Шавалеев М.Р., Барбин Н.М., Дальков М.П., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Расчет термодинамических свойств системы радиоактивный графит-азот при нагревании / Матер. XIV Российск. конф. с междунар. участием по теплофизическим св-вам веществ (PKTC-14) в 2 т. Казань: Изд-во Отечество. 2014. С. 206–208;
Shavaleev M.R., Barbin N.M., Dal'kov M.P., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Calculation of thermodynamic properties of the system radioactive graphite-nitrogen at heating / Proceedings of XIV Russian conference with international participation on heat-physical properties of substances (RKTS-14). Kazan: Otechestvo. 2014. P. 206–208 (in Russian).
8. **Скачек М.А.** Обращение с отработанным ядерным топливом и радиоактивными отходами АЭС. М.: Изд. дом МЭИ. 2007. 448 с.;
Skachek M.A. The use of spent nuclear fuel and radioactive waste of NPP. M.: dom MEI. 2007. 448 p. (in Russian).
9. **Моисеев Г.К., Вяткин Г.П., Барбин Н.М., Казанцев Г.Ф.** Применение термодинамического моделирования для изучения взаимодействий с участием ионных расплавов. Челябинск: Изд-во ЮУрГУ. 2002. 165 с.;
Moiseev G.K., Vyatkin G.P., Barbin N.M., Kazantsev G.F. Application of thermodynamic modeling to study interactions involving ionic melts. Chelyabinsk: Izd-vo JuUrGU. 2002. 165 p. (in Russian).
10. **Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г.** Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Metallургия. 1994. 352 с.;
Vatolin N.A., Moiseev G.K., Trusov B.G. Thermodynamic modeling in high-temperature systems. M.: Metallurgiya. 1994. 352 p. (in Russian).

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

В.П. Филоненко*, И.П. Зибров*, В.А. Давыдов*, М.В. Тренихин**

ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ В-С-N ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: СТРУКТУРА И ХАРАКТЕРИСТИКИ ГЕТЕРО-ГРАФЕНОВЫХ И ГЕТЕРО-АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

(*Институт физики высоких давлений РАН,

**Институт проблем переработки углеводородов СО РАН)

e-mail: filv@hppi.troitsk.ru

Изучены закономерности формирования гетеро-графеновой и гетеро-алмазной фаз при термобарической обработке смесей нитрида углерода или меламина с бором в диапазоне давлений 4-12 ГПа. В работе представлены структурные особенности и некоторые характеристики индивидуальных частиц с нано и микро размерами. Синтезированные BCN фазы имеют базовую решетку нитрида бора, в узлах которой гомогенно распределен углерод, а фазовый переход в алмазоподобную фазу не требует использования катализаторов.

Ключевые слова: высокие давления, нитрид углерода, меламин, бор, гетеро-графеновая фаза, гетеро-алмазная фаза

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к синтезу новых фаз в системе бор-углерод-азот обусловлен возможностью получения новых материалов с уникальными свойствами. Тройные соединения с гексагональной симметрией могут использоваться в качестве полупроводников, люминофоров, резисторов. Сверхтвердые алмазоподобные кристаллы BCN перспективны как инструментальные материалы, поскольку они могут превосходить кубический нитрид бора по твердости, а алмаз по температурной устойчивости.

Большое число публикаций связано с пленочными методами формирования BCN соединений, но в этом случае образуются аморфные материалы. В то же время опыт получения графеновых слоев путем их механического отделения от объемных кристаллических образцов показывает важность развития подобных методик. Использование высоких давлений позволяет синтезировать из В-С-N прекурсоров графитоподобные частицы микронных размеров с различной степенью упорядочения структуры [1-3]. Элементный состав кристаллов, приведенный в указанных работах, отличается достаточно сильно. Но, на основании результатов спектрального анализа (рентгеновская фотоэлектронная, ИК и Рамановская спектроскопия) сделан вывод о гомогенном распределении бора, углерода и азота в узлах решетки.

Синтез новых кристаллических фаз с алмазной решеткой и высоким содержанием углерода (BC_2N , BC_4N) был реализован при давлениях более 20 ГПа [4,5]. Образцы представляли собой монолитные наноструктурированные компакты

объемом около 1 мм^3 . Их твердость была существенно выше, чем у кубического нитрида бора. Однако, наработка материала для практического использования при таких давлениях невозможна. Кубическая (гетеро-алмазная) sBC_xN фаза была получена в виде индивидуальных кристаллов микронного диапазона при давлении около 8 ГПа из смесей бора с нитридом углерода [6]. В работе [3] показано, что переход в алмазоподобную форму частиц гетеро-графеновой hBC_xN фазы начинается при давлении ~ 5.0 ГПа. Такие давления используются для промышленного синтеза порошков кубического нитрида бора из гексагональной модификации, который осуществляется с помощью катализаторов фазового перехода (бориды или нитриды щелочноземельных металлов). Применение катализаторов осложняет технологические переделы и требует специальной химической очистки продукта. А в смесях бора с нитридом углерода или меламинам кристаллы гетеро-алмазной sBC_xN фазы образуются без активирующих добавок, что выгодно отличает процесс от промышленного.

Данная работа посвящена анализу условий образования индивидуальных частиц гетеро-графеновой и гетеро-алмазной фаз и изучению их свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходными материалами для синтеза служили порошковые смеси кристаллического или рентгеноаморфного бора с меламинам ($C_3N_6H_6$) или нитридом углерода стехиометрического состава C_3N_4 . Содержание бора в смесях составляло 25-50% по массе. Термобарическую обработку

сформованных таблеток диаметром 4 мм и высотой 3 мм проводили в камерах «тороид» (диапазон давлений от 4 до 12 ГПа и температур 800-1500 °С) по методике, изложенной в работе [7]. Для рентгенофазового анализа образцов использовали дифрактометр BRUKER AXS. Дифрактограммы для полнопрофильного анализа были получены в Imaging Plate Guinier Camera G670 (Huber) на излучении $\text{Cu K}\alpha_1$, а уточнение проводили с помощью программы GSAS. Рамановские спектры получали при 300 К на спектрометре TriVista 555 с CCD детектором, охлаждаемым жидким азотом. В качестве источника возбуждения использовали Ar^+ ионный лазер с длиной волны 488 нм. Изучение микроструктуры и элементный анализ проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) JEOL JSM-6390 и просвечивающего электронного микроскопа (TEM) JEOL JEM-2100.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нитрид углерода и меламин разлагаются под давлением при температурах выше 700 °С с кристаллизацией в рабочем объеме углеродной фазы. В смесях с бором образующаяся при деструкции флюидная азотсодержащая фаза активно взаимодействует с поверхностью его частиц. Было установлено, что во всем диапазоне использованных давлений на начальном этапе формируются пластинчатые кристаллы гетеро-графеновой фазы с базовой решеткой гексагонального нитрида бора. Такая структура может трансформироваться в алмазоподобную при термобарических параметрах, достаточных для активации перехода. В зависимости от исходного соотношения компонентов, в синтезированных образцах присутствовали дополнительные фазы - карбид бора или графит, содержание которых не превышало 15-20%. Изучение кинетики протекания реакций в условиях высоких давлений и температур [3] показало, что формирование кристаллов гетеро-графеновой фазы происходит за несколько секунд. Из дифрактограмм, представленных на рис. 1, видно, что в центральной части образца сохранилась графитоподобная фаза (hBCN), а в периферийной зоне (близкой к нагревателю) в основном прошел фазовый переход в алмазоподобную структуру (cBCN).

Было установлено, что размеры кристаллов гетеро-графеновой фазы в большей степени зависят от температуры синтеза и в меньшей от давления и времени выдержки. При температурах 800-1000 °С формируются дефектные частицы с наноразмерной толщиной (рис. 2а). Повышение температуры синтеза до 1500 °С приводит к росту

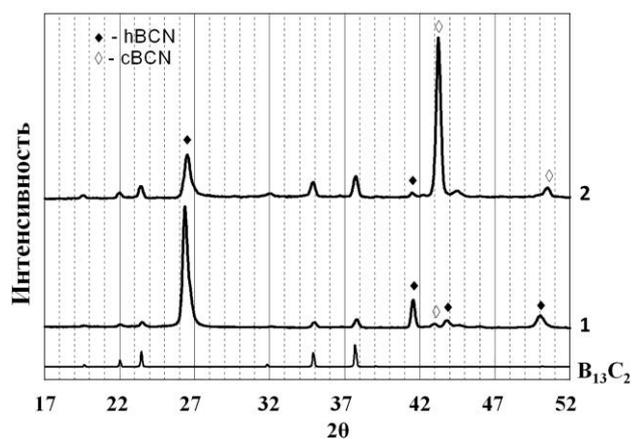


Рис. 1. Дифрактограммы частей образца после термобарической обработки смеси бора с меламином (8 ГПа, 1500 °С, разогрев 50 °С/с, выдержка 7 с) 1 – периферийная зона у нагревателя, 2 – зона в центре образца

Fig. 1. Diffraction patterns of the sample pieces after thermobaric treatment of melamine and boron mixture (8 GPa, 1500°C, heating rate is 50°C/s, holding time is 7 s): 1 – the middle part of the sample; 2 – a peripheral zone near the heater

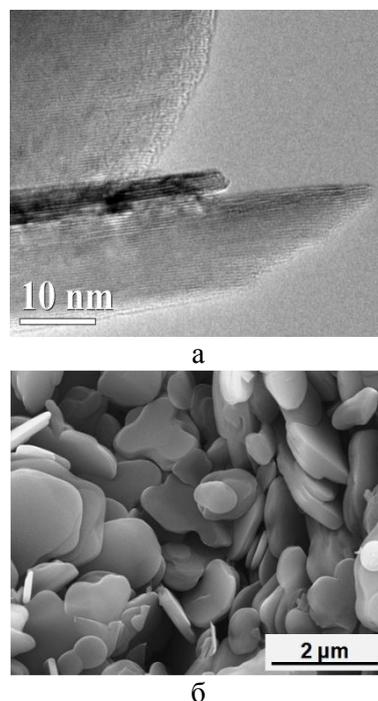


Рис. 2. Структура гетеро-графеновой hBC_xN фазы, синтезированной из смеси бора с меламином а – частицы с наноразмерной толщиной, синтез 5 ГПа, 1100 °С, 30 с; б – морфология частиц, полученных при 5 ГПа, 1400 °С, 20 с

Fig. 2. Structure of hetero-graphene hBC_xN phase synthesized from a mixture of boron with melamine: а – nanoscale thick particles synthesised at 5 GPa, 1100°C, 30 s; б – morphology of particles obtained at 5 GPa, 1400°C, 20 s

частиц в базовой плоскости до нескольких микрон и трехмерному упорядочению их структуры. Элементный (SEM EDX) анализ нескольких десятков частиц из различных образцов показал, что они содержат практически равные атомные количества бора и азота, а количество углерода в

них может достигать 10 ат.%. В то же время согласно TEM EDX анализу среднее содержание углерода в кристаллах оказалось почти в два раза ниже. Значимое различие SEM и TEM результатов связано, по-видимому, с высокой погрешностью количественного анализа легких элементов, имеющих близкие функции рассеяния. На всех спектрах hBC_xN частиц также выявлялось присутствие кислорода.

По результатам рентгеновского анализа пяти образцов гетеро-графеновой фазы с упорядоченной структурой среднее расстояние между базисными плоскостями в ней составило $0.33743 \pm \pm 0.00008$ нм. TEM анализ показал значимые отличия этого расстояния для частиц даже в одном образце, что может быть связано как с температурным градиентом в ячейке, так и с локальными условиями роста, определяющими размер частиц и их дефектность. Уширение линии 002 на дифрактограммах не позволило провести уточнение структуры с помощью метода Ритвельда.

При близости решетки графитоподобной hBC_xN фазы к гексагональному нитриду бора ее электрические характеристики оказались принципиально отличными. Было установлено, что с ростом размеров частиц гетеро-графеновой фазы и совершенства их структуры, удельное электрическое сопротивление компактов (ρ) при комнатной температуре возрастает на несколько порядков. Например, гетеро-графеновая фаза, синтезированная при 5.0 ГПа и 1100 °C имеет ρ на уровне 0.5 Ом·см, а после синтеза при 1500 °C – 6500 Ом·см. Формально hBC_xN фаза является вырожденным полупроводником, но имеет свои особенности. В частности установлено, что в температурном интервале от 5 до 300 К локальная энергия активации линейно увеличивается при росте температуры, причем в каждой точке (особенно для низкоомных образцов) она существенно меньше температуры. Полученные результаты свидетельствуют о наличии в гетеро-графеновой фазе широкого спектра примесных уровней, связанных с различными точечными (замещение атомов бора и азота углеродом, вакансии) и линейными (дислокации) дефектами в монослое.

Тройная кубическая sBC_xN фаза образуется в виде индивидуальных кристаллов при трансформации решетки гетеро-графеновых частиц без дополнительного введения в исходные смеси активаторов фазового перехода. Варьированием термобарических параметров могут быть получены частицы с размерами от 0.05 до 5 мкм. Гетеро-алмазная фаза имеет структуру сфалерита (пространственная группа $F4-3m$), т.е. ее пики на дифрактограммах соответствуют кубическому нитриду бора.

В случае использования для синтеза меламина, параметр решетки sBC_xN близок к нитриду бора, а из смесей бора с нитридом углерода формируются кристаллы, ячейка которых увеличена приблизительно на 1%. Морфология и размеры частиц (рис. 3) зависят как от исходного состава смесей, так и от параметров их термобарической обработки.

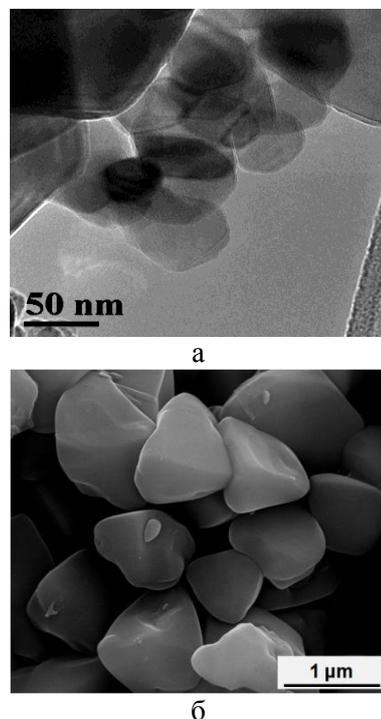


Рис. 3. Морфология частиц гетеро-алмазной фазы: а - синтез из смеси бора с C_3N_4 (12 ГПа, 1400 °C, 10 с); б – синтез из смеси бора с меламинам (8 ГПа, 1500 °C, 20 с)
Fig. 3. The morphology of hetero-diamond particles: а – synthesis from a mixture of boron and C_3N_4 (12 GPa, 1400 °C, 10 s); б – synthesis from a mixture of boron with melamine (8 GPa, 1500 °C, 20 s)

Уточнение структуры гетеро-алмазной фазы по рентгеновским данным [6] показало, что атомы бора и азота занимают в структуре разные позиции как в кубическом нитриде бора, а углерод статистически распределяется между этими позициями, частично замещая и бор, и азот. Установлено, что параметр решетки новой фазы изменяется в небольшом интервале. Его максимальное значение (3.65515 \AA) было зафиксировано при использовании для синтеза наносферической модификации C_3N_4 , содержащей около 15% хемсорбированного кислорода. В этом случае состав тройной фазы соответствует формуле – $B_{0.918}C_{0.139}N_{0.943}$. Введение в программу уточнения структуры кислорода показало, что он не может замещать бор, поскольку было получено отрицательное значение занятости. Кислород может находиться только в позиции азота, а его количество составляет около

4%. Наличие в узлах решетки гетеро-алмазной фазы углерода и кислорода проявляется в существенном отличии спектров Рамановского рассеяния cBC_xN фазы от кубического нитрида бора (рис. 4).

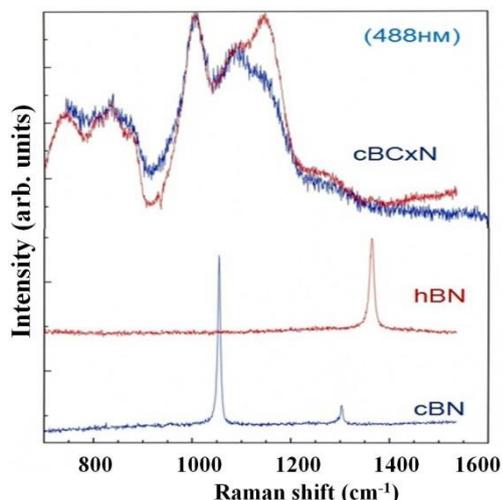


Рис. 4. Рамановские спектры двух образцов cBC_xN фазы и нитрида бора

Fig. 4. Raman spectra of two cBC_xN phase samples and boron nitride

Результаты уточнения структуры cBC_xN фазы, полученные нами из рентгеновских данных, нашли подтверждение в работе [8]. Ее авторы разработали методику ТЕМ анализа материалов с определением химического типа единичных атомов. При изучении монослоя легированного нитрида бора углерод был идентифицирован в виде пар соседних атомов и бензольного кольца (замещение атомов бора и азота), а кислород в виде отдельных атомов только в позициях азота.

ВЫВОДЫ

Тройные BC_xN соединения получены в виде индивидуальных кристаллов в условиях, позволяющих проводить массовую наработку материа-

лов. Показано, что в диапазоне давлений 4-12 ГПа сначала образуются частицы гетеро-графеновой фазы, решетка которых может трансформироваться в кубическую. Содержание углерода в этих фазах может достигать 10%. Он гомогенно распределен в узлах решетки, замещая бор и азот.

Гетеро-графеновая фаза является вырожденным полупроводником. Ее электрическое сопротивление зависит от степени упорядоченности структуры и меняется от единиц Ом·см до десятков к Ом·см.

Значимое увеличение (по сравнению с нитридом бора) параметра решетки гетеро-алмазной фазы, синтезированной из смесей нитрида углерода с бором, связывается с наличием в узлах решетки кислорода, который может находиться только в позициях азота.

Работа выполнена за счет финансовой поддержки грантов РФФИ 13-03-00458 и 12-03-00787.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tiana Y.J., Hea J. L., Yua D.L. // *Radiation Effects and Defects in Solids*. 2002. V. 157. P. 245–251.
2. Da-Peng Y., Ying-Ai L., Xu-Xin Y. // *Chinese Phys. Lett.* 2007. V. 24. N 4. P. 1088-1092.
3. Filonenko V.P., Zibrov I.P., Davydov V.A., Sidorov V.A., Trenikhin M.V. // *Inorganic Materials*. 2014. V. 50. N 4. P. 349–357.
4. Solozhenko V.L., Andrault D., Fiquet G., Mezouar M., Rubie D.C. // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. N 10. P. 1385–1387.
5. Zhao Y., He D.W., Daemen L.L. // *J. Mater. Res.* 2002. V.17. N 12. P. 3139-3145.
6. Filonenko V.P., Davydov V.A., Zibrov I.P., Agafonov V.N., Khabashesku V.N. // *Diam. & Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 541–544.
7. Filonenko V.P., Khabashesku V.N., Davydov V.A., Zibrov I.P., Agafonov V.N. // *Inorganic Materials*. 2008. V. 44. N 4. P. 395–400.
8. Kirvanek O.L., Chisholm M.F., Nicolosi V. // *Nature*. 2010. V. 464. P. 571–574.

Н.А. Калашник*, А.В. Калашник*, И.В. Архангельский*, А.П. Малахо**, С.Г. Ионов*

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НИЗКОПЛОТНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ТЕРМООБРАБОТКОЙ ГРАФИТОВЫХ ФОЛЬГ, ПРОПИТАННЫХ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ

(*Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,

**ЗАО Институт новых углеродных материалов и технологий)

e-mail: natali.koshina@gmail.com

Исследованы механические и теплофизические свойства низкоплотных углеродных материалов, полученных термической деструкцией графитовой фольги, выдержанной в водных растворах поверхностно-активного вещества, борной или фосфорной кислот. Показано, что введение антипиреновых добавок существенно смещает температуру начала окисления. Рассчитаны аррениусовские параметры и порядки реакций термического окисления полученных углеродных материалов.

Ключевые слова: графитовая фольга, краевой уголь, прочность на разрыв, термогравиметрический анализ, формальная кинетика

ВВЕДЕНИЕ

Терморасширенный графит (ТРГ), получаемый термической деструкцией гидролизованных интеркалированных соединений графита (ИСГ) с сильными протонными кислотами, такими как H_2SO_4 или HNO_3 , представляет интерес с фундаментальной точки зрения [1-3] и находит большое практическое применение [1, 4].

Гибкая графитовая фольга (ГФ), получаемая холодной прокаткой ТРГ без связующего, достаточно давно используется при производстве широкой гаммы уплотнительных материалов [1, 5, 6]. При изготовлении плоских фланцевых прокладок, сальниковых и плетеных набивок до 60% ГФ переходят в остатки, которые необходимо либо утилизировать, либо вовлекать во вторичный цикл переработки.

Целью работы является разработка способов вторичной переработки графитовой фольги, включая следующие стадии: 1) пропитка дробленой графитовой фольги (ДГФ) водой либо разбавленными растворами протонных кислот или поверхностно-активных веществ (ПАВ); 2) терморасщепление ДГФ за счет образующегося водяного пара; 3) прокатка низкоплотного углеродного материала (НУМ) без связующего. Также одной из задач является изучение теплофизических и механических свойств полученных материалов с целью их дальнейшего практического применения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Графитовую фольгу торговой марки «Графлекс», полученную на основе гидролизованных ИСГ азотной кислоты [1, 6], дробили при помощи ротационно-вибрационной установки. Во всех

экспериментах дробленную графитовую фольгу (ДГФ) выдерживали или в дистиллированной воде, или в водных растворах ПАВ (Сульфолон-П), борной или фосфорной кислот различной концентрации в соотношении $m(ГФ):m(раствора)=1:5$.

Как известно, графит является гидрофобным материалом, уголь смачивания водой которого лежит в пределах $75-95^\circ$ [7]. Проведение серии экспериментов с различными массовыми соотношениями ПАВ в растворах позволило определить оптимальную концентрацию (1,6 масс.%), при которой масса адсорбированной воды максимальна.

Учитывая, что низкоплотные углеродные материалы (НУМ) часто используют при высоких температурах, важно увеличить область применения графитовых материалов выше $450^\circ C$. С этой целью ДГФ пропитывали водными растворами борной (H_3BO_3) или фосфорной (H_3PO_4) кислот, преследуя при этом 2 цели: повысить количество внедряемой воды и ввести антипиреновую добавку. Исходя из растворимости борной кислоты в воде (4,72 г на 100 мл воды при $20^\circ C$ [8]), определили, что максимально достижимая при комнатной температуре концентрация H_3BO_3 составляет 4,5 масс.%. Концентрацию раствора фосфорной кислоты также выбрали равную 4,5 масс.%. Затем, используя водоструйный насос с воронкой Бюхнера, фильтровали пропитанную различными растворами ДГФ от основной части жидкости и подвергали термоудару при $900^\circ C$ в муфельной печи.

Экспериментально установлено, что оптимальное время выдержки ДГФ составляет: в дистиллированной воде 3 ч, в растворе ПАВ (1,6 масс.%) 2 ч, а в растворах борной (4,5 масс.%) и фосфорной (4,5 масс.%) кислот 30 мин (при кото-

рых после термоудара насыпная плотность НУМ в каждой системе минимальна).

Фольгу различной плотности на основе НУМ изготавливали холодной прокаткой без связующего на лабораторной линии, подробно описанной в [9]. Толщина фольги составила ~300 мкм, а диапазон плотностей 0,8-1,7 г/см³. В дальнейшем образцы фольги, полученные описанным выше способом будем называть ГФ₁ (ДГФ+Н₂О), ГФ₂ (ДГФ+Н₂О+ПАВ), ГФ₃ (ДГФ+Н₂О+Н₃ВО₃), ГФ₄ (ДГФ+Н₂О+Н₃РО₄) соответственно.

Краевые углы натекания (θ_a) измеряли с помощью горизонтального микроскопа марки «МГ» с гониометрической приставкой при 20 °С. Краевые углы тестовых жидкостей на образцах измеряли при нанесении капель на твердую поверхность исследуемых образцов.

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 , Н) от удлинения образца (l , мм). По полученным данным рассчитывали предел прочности на разрыв, σ_{np} :

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

где F_{max} – максимальная нагрузка, b – ширина, δ – толщина образца.

По начальным линейным участкам кривых растяжения, которые подчиняются закону Гука, были определены значения модулей Юнга (E):

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon},$$

где $\sigma = \frac{F}{S}$, σ – механическое напряжение, F – приложенная нагрузка, S – площадь поперечного сечения образца,

$$\varepsilon = \frac{(l-l_0)}{l_0},$$

где ε – относительное удлинение образца, l – длина образца при нагрузке в области упругих деформаций, l_0 – начальная длина образца.

Термогравиметрический анализ проводили на синхронном термоанализаторе *NETZSCH STA 449C Jupiter* при нагреве образца в потоке воздуха (50 мл/мин) до 1400 К со скоростями: 5 К/мин, 10 К/мин и 15 К/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для образца ГФ, полученной на основе ИСГ азотной кислоты, были измерены углы смачивания дистиллированной водой (53°-84°), водными растворами борной (72°-87°) и фосфорной (59°-86°) кислот, а также ПАВ (от полного растекания капли до 12°). В результате изучения краевых углов смачивания показано, что ПАВ значительно уменьшает краевой угол, что приводит к увеличению количества адсорбированной воды в порах НУМ. Полученные данные согласуются с данными работы [7].

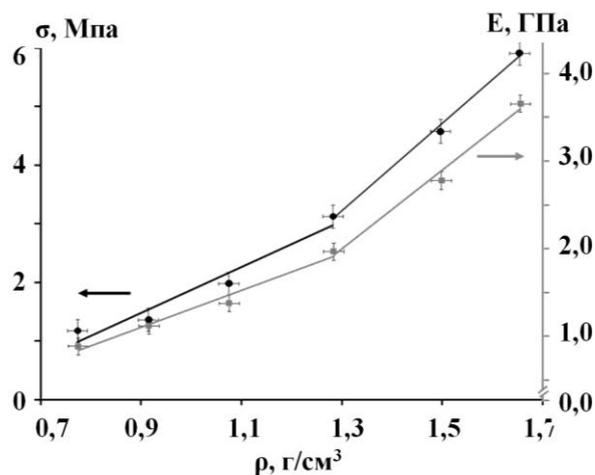


Рис. 1. Зависимость прочности на разрыв (●) и модуля Юнга (■) от плотности образцов графитовой фольги (ГФ₂)
Fig. 1. The dependence of tensile strength (●) and Young's modulus (■) of graphite foil samples (GF₂)

Прочность на разрыв $\sigma(\rho)$ и модуль Юнга $E(\rho)$ линейно зависят от плотности фольги (рис. 1), причем наблюдается изменение углового коэффициента в районе плотности ~1,3 г/см³. Зависимости хорошо описываются линейными функциями: $\sigma_{np}(\rho) = k_1 \cdot \rho + k_2$ и $E(\rho) = k_3 \cdot \rho + k_4$, где k_1 – угловой коэффициент [МПа·см³/г], k_2 – свободный член [МПа], k_3 – угловой коэффициент [ГПа·см³/г], k_4 – свободный член [ГПа]. Для полученных уравнений значения угловых коэффициентов составляют при $\rho < 1,3$ г/см³: $k_1 = 3,91$ МПа·см³/г, $k_2 = -2,04$ МПа, $k_3 = 2,10$ ГПа·см³/г, $k_4 = -0,82$ ГПа; при $\rho > 1,3$ г/см³: $k_1 = 7,45$ МПа·см³/г, $k_2 = -6,47$ МПа, $k_3 = 4,50$ ГПа·см³/г, $k_4 = -3,88$ ГПа.

Прочность графитовой фольги при растяжении определяется количеством и площадью реальных контактов между частицами НУМ:

$$\sigma_{np} \approx f_0 \sum_{i=1}^N S_i,$$

где f_0 – удельная сила ван-дер-ваальсового взаимодействия частиц между собой в месте реального контакта, N – количество реальных контактов

между частицами НУМ на единицу площади графитовой фольги, S_i – площадь реального контакта.

Абсолютное значение f_0 определяется только природой сил между взаимодействующими частицами, поэтому оно не меняется при уплотнении. Как теоретически показано в работах [10,11], 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 $\sim 1,3$ г/см³). 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 [12].

Аналогичная зависимость предела прочности на разрыв от плотности наблюдается и для других нанослоистых неорганических материалов, например, для фольги, полученной прессованием ТРГ (излом наблюдается в районе плотности 1,3 г/см³) [13], и для фольги, полученной прессованием пеновермикулита (излом наблюдается в районе плотности 1,5 г/см³) [14].

Результаты термогравиметрического анализа показывают, что температура начала окисления в случае с ГФ₃, модифицированной борной кислотой, увеличивается на 100 °С, а с ГФ₄, модифицированной фосфорной кислотой, на 110 °С, по сравнению с образцом фольги ГФ₁ (рис. 2). Термогравиметрическая кривая окисления образца ГФ₂ в пределах ошибки измерения совпадает с кривыми окисления образцов ГФ₁ и исходной ГФ.

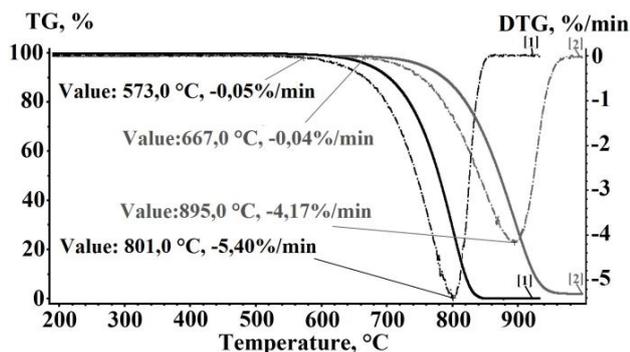


Рис. 2. ТГА-кривые образцов фольги: 1 – ГФ₁, 2 – ГФ₃. Сплошные линии – ТГ-кривые, штрих-пунктирные линии – ДТГ-кривые
Fig. 2. TGA curves of foil samples: 1 – GF₁, 2 – GF₃. Solid lines – TG curves, the dash-dot lines – DTG curves

Кривые изменения относительной потери массы для всего интервала скоростей нагревания для образцов ГФ₁ и ГФ₃ в координатах степень превращения – приведенное время являются аф-

финными. Это позволяет сделать вывод, что кинетика окисления (в исследованном интервале температур) не зависит от скорости нагревания и от способа обработки ДГФ.

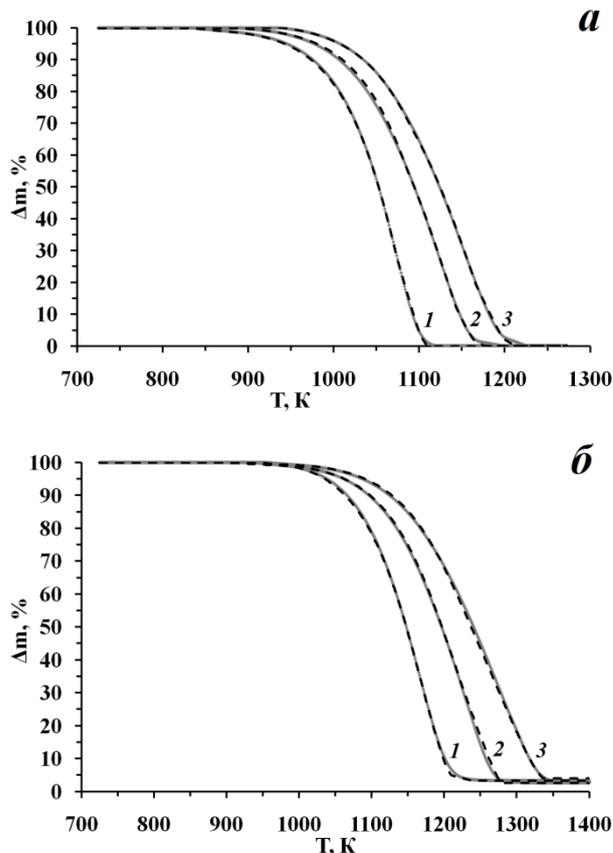


Рис. 3. Уточненное решение прямой кинетической задачи для процесса окисления: а – ГФ₁, б – ГФ₃. Сплошная линия – экспериментальные значения, пунктир – кривые, рассчитанные по уравнениям, описывающим данный процесс. Нагрев со скоростью: 1 – 5 К/мин, 2 – 10 К/мин, 3 – 15 К/мин

Fig. 3. Refined solution of the direct kinetic problem for the oxidation process: а – GF₁, б – GF₃. Experimental data are shown by solid line, data obtained by calculation according to the equations describing oxidation process are shown by dotted line. Heating rate: 1 – 5 K/min, 2 – 10 K/min, 3 – 15 K/min

Полученные экспериментальные данные обрабатывали с помощью пакета программ фирмы Netzsch – “Proteus Analysis”, “Thermokinetics”. Теоретические основы программного пакета и подробная методика формально-кинетических расчетов описаны в [15].

Для образцов ГФ₁ и ГФ₃ с плотностью 1,0 г/см³ наилучшую аппроксимацию экспериментальных данных (рис. 3) дала модель двух последовательных реакций:

1) уравнение реакции n-ого порядка с автокатализом (Вна) (Праута-Томпкинса)

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n \cdot \alpha^m,$$

2) уравнение реакции n-ого порядка (Fn)

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \cdot (1-\alpha)^n,$$

где α – степень превращения исходного образца; $(1-\alpha)$ – степень незавершенности процесса; E_a – энергия активации реакции окисления; n – порядок реакции; m – фактор ветвления; A – предэкспоненциальный множитель, характеризующий размерность реакции. Кинетические параметры используемых уравнений и доля каждой реакции представлены в таблице. Для образцов ГФ₁ $F_{DW}=9$, $R^2=0,99$; ГФ₃ $F_{DW}=9$, $R^2=0,99$ (F_{DW} – фактор Дурбина-Ватсона). Экспериментальные и теоретические кривые окисления образцов при различных скоростях нагревания представлены на рис. 3.

Таблица

Результаты расчета кинетических параметров по кривым окисления

Table. The results of the calculation of the kinetic parameters for oxidation curves

Образец	Кинетическая модель	E_a , КДж/моль	$\log A$	Порядок реакции, n	Фактор ветвления, m	Доля реакции
ГФ1	Вна	156	4,67	0,165	0,027	0,85
	Fn	202	7,05	0,066		0,15
ГФ3	Вна	124	2,67	0,23	0,16	0,70
	Fn	211	6,9	0,57		0,30

С физической точки зрения уравнение Праута-Томпкина для исследованных систем свидетельствует о том, что процесс протекает по разветвленному цепному механизму, по которому существующие активные центры инициируют появление новых [16]. Такой механизм, прежде всего, связан с дефектностью структуры НУМ. Как показано в работах [9,17], при окислении «стандартной» ГФ, полученной прокаткой без связующего продуктов термолитиза ИСГ с серной или азотной кислотой, модифицированной борной кислотой или пироуглеродом, происходит блокировка активных центров окисления. Это проявляется в том, что максимальная скорость потери массы образца ГФ₃ ниже, чем у образца ГФ₁. Следовательно, до начала процесса активного окисления идет индукционный период (время, в течение которого степень превращения автокаталитической реакции остается ниже уровня чувствительности экспериментальной техники [16]), за который формируется необходимое число активных центров, после чего процесс протекает согласно уравнению Праута-Томпкина. Уравнение реакции n-ого порядка свидетельствует о том, что дальше реакция начинает идти по всей поверхности.

Таким образом, механизмы окисления образцов ГФ₁ и ГФ₃ одинаковы; различаются аррениусовские параметры, а также температуры начала окисления и интервалы температур, за которые протекает этот процесс, что мы связываем с наличием у образца ГФ₃ индукционного периода (вследствие блокировки оксидами бора или фосфора дефектов: точечных, краевых и винтовых дислокаций и др.).

ВЫВОДЫ

Определены оптимальные времена жидкофазной обработки графитовой фольги водой и водными растворами ПАВ, борной кислоты, фосфорной кислоты, а также их концентрации и температура термолитиза с целью получения низкоплотных углеродных материалов с регулируемыми физико-химическими свойствами.

Показано, что предел прочности при растяжении (σ) и модуль Юнга (E) графитовой фольги из вторично вспененного ТРГ (ДФГ пропитывалась раствором ПАВ в течение 2 ч) линейно возрастают с увеличением плотности $\sigma(\rho)=k_1 \cdot \rho + b_1$ и $E(\rho)=k_2 \cdot \rho + b_2$, причем наблюдается изменение угловых коэффициентов k_1 и k_2 в уравнениях $\sigma(\rho)$ и $E(\rho)$ в области $\rho \sim 1,3$ г/см³.

Установлено, что введение антипиреновых добавок приводит к существенному увеличению температуры начала окисления: на 100 °С в случае Н₃ВО₃, на 110°С в случае Н₃РО₄. Показано, что формальный механизм окисления низкоплотных углеродных материалов, полученных на основе дробленой графитовой фольги, пропитанной водой и водным раствором борной кислоты, одинаков и включает две последовательные стадии, которые описываются уравнением Праута-Томпкина реакции n-ого порядка с автокатализом и уравнением реакции n-ого порядка. Рассчитаны аррениусовские параметры, порядки реакций, а также экспериментально определены температуры начала окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от «05» июня 2014 г).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sorokina N.E., Nikol'skaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // Rus. Chem. Bull. 2005. V. 54. N 8. P. 1749-1767.
2. Kulbachinskii V.A., Ionov S.G., Avdeev V.V., Brandt N.B., Lapin S.A., Mandrea A.G., Kuzmin I.V., De Visser A. // J. Phys. Chem Sol. 1996. V. 57. N 6-8. P. 893-897.
3. Van Schaijk R.T.F., de Visser A, Ionov S.G., Kulbachinskii V.A., Kytin V.G. // Phys. Rev. B. 1998. V. 57. N 15. P. 8900-8906.

4. **Afanasov I.M., Savchenko D.V., Ionov S.G., Rusakov D.A., Seleznev A.N., Avdeev V.V.** // *Inorg. Mat.* 2009. V. 45. N 5. P. 486-490.
5. **Chung D.D.L.** // *J. Mat. Eng. Perform.* 2000. V. 9. N 2. P. 161-163.
6. **Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V.** // *J. Phys. Chem. Sol.* 2006. V. 67. N 5-6. P. 1202-1204.
7. **Kozbial A., Li Z., Sun J., Gong X., Zhou F., Wang Y., Xu H., Liu H., Li L.** // *Carbon.* 2014. V. 74. P. 218-225.
8. **Киргинцев А.Н., Трушникова Л.Н., Лаврентьева В.Г.** Растворимость неорганических веществ в воде. Справочник. Л.: Химия. 1972. 248 с.;
Kirgintsev A.N., Trushnikova L.N., Lavrent'eva V.G. The solubility of inorganic substances in the water. Handbook.. L.: Khimiya. 1972. 248 p. (in Russian).
9. **Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Van Tendeloo G., Ionov S.G.** // *New Carb. Mat.* 2012. V. 27. N 1. P. 12-18.
10. **Persson B.N.J., Albohr O., Tartaglino U., Volokitin A.I., Tosatti E.** // *J. Phys: Condensed Matter.* 2005. V. 17. N 1. P. 1-62.
11. **Popov V.L.** Contact mechanics and friction. Physical principles and applications. Berlin: Springer-Verlag Heidelberg. 2010. 362 p.
12. **Filippov A.É., Popov V.L.** // *Techn. Phys. Lett.* 2005. V. 31. N 9. P. 735-737.
13. **Afanasov I.M., Savchenko D.V., Ionov S.G., Rusakov D.A., Seleznev A.N., Avdeev V.V.** // *Inorg. Mat.* 2009. V. 45. N 5. P. 486-490.
14. **Калашник А.В., Сердан А.А., Кошина Н.А., Ионов С.Г.** // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 12-16;
Kalashnik A.V., Serdan A.A., Koshina N.A., Ionov S.G. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 12-16 (in Russian).
15. **Arkhangelsky I.V., Dunaev A.V., Makarenko I.V., Tikhonov N.A., Belyaev S.S., Tarasov A.V.** Non-Isothermal Kinetic Methods. Workbook and Laboratory Manual. Berlin: Edition Open Acces. 2013.
16. **Барре П.** Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир. 1976. 399 с.;
Barre P. Kinetics of heterogeneous processes. М.: Mir. 1976. 399 p. (in Russian).
17. **Sorokina N.E., Savchenko D.V., Ionov S.G., Tikhomirov A.S., Nikol'skaya I.V., Avdeev V.V.** // *J. Phys. Chem.Sol.* 2010. V. 71. N 4. P. 499-502.

УДК 621.0

Р.А. Хмельницкий*, В.А. Дравин*, В.Н. Амосов**, Н.Б. Родионов**, С.А. Мещанинов**,
Р.Н. Родионов**, Г.Е. Немцев**, В.В. Сарайкин****, С.А. Евлашин***, Е.В. Заведеев****

АЛМАЗНЫЕ ДЕТЕКТОРЫ С КОНВЕРТЕРАМИ ТЕПЛОВЫХ НЕЙТРОНОВ НА ОСНОВЕ ИМПЛАНТИРОВАННОГО ${}^6\text{Li}$

(*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,

**ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,

***НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,

****НИИ физических проблем им. Ф.В. Лукина)

e-mail: roma@lebedev.ru

Созданы макеты алмазных детекторов с конвертерами тепловых нейтронов на основе изотопа ${}^6\text{Li}$. Рассмотрены два варианта создания контактов/конвертеров с помощью ионной имплантации: а) имплантация ионов ${}^6\text{Li}^+$ непосредственно в металлический гетерозипитаксиальный иридиевый контакт алмазного детектора; б) контакт/конвертер образован графитизированным слоем, сформировавшимся в результате имплантации в алмаз ионов ${}^6\text{Li}^+$. Макеты детекторов испытывались на ДД и ДТ генераторах и AmBe источнике. Показано, что алмазный детектор с конвертером может работать как радиометр тепловых нейтронов.

Ключевые слова: алмазный детектор, конвертер тепловых нейтронов, имплантация ионов лития, контакт

ВВЕДЕНИЕ

Радиометрия тепловых нейтронов является важной задачей ядерной энергетики. Тепловые нейтроны имеют огромное значение для работы ядерных реакторов [1]. Поток тепловых нейтронов в ядерных реакторах широко используется для получения радиоактивных изотопов [2]. С помощью дифракции тепловых нейтронов проводятся структурные исследования кристаллов. Неупругие рассеяния тепловых и холодных нейтронов дают важные сведения о динамике атомов в твердых телах и жидкостях [3]. Алмазный детектор с конвертером тепловых нейтронов на основе изотопов ${}^6\text{Li}$ или ${}^{10}\text{B}$ может эффективно использоваться для этих целей.

Изотопы лития и бора имеют высокие сечения взаимодействия с тепловыми нейтронами. Вторичные заряженные частицы, возникающие в ядерных реакциях в конвертере, имеют энергию в диапазоне 1,5–3 МэВ и эффективно регистрируются алмазным детектором. Например, в детекторе с использованием конвертера на основе ${}^6\text{Li}$ поток

тепловых нейтронов измеряется по каналу реакции: ${}^6\text{Li}+n=T+{}^4\text{He}+4,78$ МэВ. Получившиеся в результате реакции альфа-частица (2,05 МэВ) и тритий (2,73 МэВ) полностью поглощаются в теле детектора. Детектор из монокристаллического алмаза с тонким слоем конвертера из ${}^6\text{LiF}$ рассмотрен в [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе конвертер был выполнен методом ионной имплантации ${}^6\text{Li}$ в алмазный детектор. Были рассмотрены два варианта создания контактов/конвертеров с помощью ионной имплантации. Первый вариант предполагает имплантацию ионов ${}^6\text{Li}^+$ непосредственно в металлический гетерозипитаксиальный иридиевый контакт (толщиной 750 нм) к алмазному детектору. Во втором варианте контакт/конвертер образован графитизированным слоем, сформировавшимся в результате имплантации в алмаз ионов ${}^6\text{Li}^+$ с высокой дозой и последующего отжига. Схемы алмазных детекторов приведены на рис. 1 и 2.

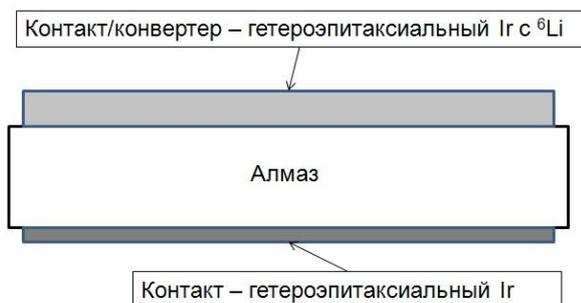


Рис. 1. Схема алмазного детектора с контактом/конвертером на основе Ir, имплантированного ${}^6\text{Li}$
 Fig. 1. Scheme of the diamond detector with ${}^6\text{Li}$ implanted iridium contact/converter



Рис. 2. Схема алмазного детектора с графитизированным контактом/конвертером на основе алмаза, имплантированного ${}^6\text{Li}$
 Fig. 2. Scheme of the diamond detector with graphitized by ${}^6\text{Li}$ implantation contact diamond layer

Гетероэпитаксия иридия на алмазе сделана методом магнетронного распыления иридиевой мишени в атмосфере особо чистого аргона. Имплантация ионов ${}^6\text{Li}^+$ проводилась с энергией 350 кэВ и дозой $1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$ при комнатной температуре через маски. После имплантации проводился высокотемпературный вакуумный отжиг. Пластины с иридиевым слоем отжигались при температуре 1000 °С для восстановления кристаллической структуры иридиевого контакта/конвертера, а имплантированные алмазные пластины – при температуре 1500 °С для формирования графитизированного слоя, насыщенного ${}^6\text{Li}$. После отжига все пластины химически очищались в горячей смеси $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Электрические контакты на чувствительных элементах сделаны путем магнетронного напыления гетероэпитаксиального иридия.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макеты детекторов испытывались с тремя типами нейтронных источников – на ДД и ДТ генераторах и AmBe источнике. Для получения тепловых нейтронов использовался полиэтиленовый замедлитель. В эксперименте по амплитудным спектрам отклика детектора были одновременно измерены потоки быстрых и тепловых нейтронов. Наиболее четко пик спектра, соответствующий реакции на ${}^6\text{Li}$ регистрировался на AmBe источ-

нике с замедлителем. Для калибровки энергетической шкалы использовался альфа-источник ${}^{241}\text{Am}$. Лучшие результаты продемонстрировал детектор с контактом/конвертером на основе Ir, имплантированного ${}^6\text{Li}$. Результаты измерений с ним приведены на рис. 3. На рисунке наблюдается пик, соответствующий поглощению трития в теле алмазного детектора (канал 260). Пик от поглощения альфа-частицы выражен менее явно (канал 220). Проведенные измерения на различных нейтронных источниках показали принципиальную возможность одновременного измерения как быстрой, так и тепловой компоненты нейтронного спектра алмазным детектором с конвертером. Чувствительность детектора с площадью сечения $0,16 \text{ см}^2$ к тепловым нейтронам составила $\sim 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2$. Благодаря гетероэпитаксиальным слоям иридия, которые продемонстрировали очень высокую адгезию к алмазу, чувствительные элементы детектора обладают высокой механической стойкостью, химической инертностью и могут работать в условиях очень высоких температур. Чувствительные элементы изготовлены по технологии, отличной от технологии изготовления, используемой в работе [4].

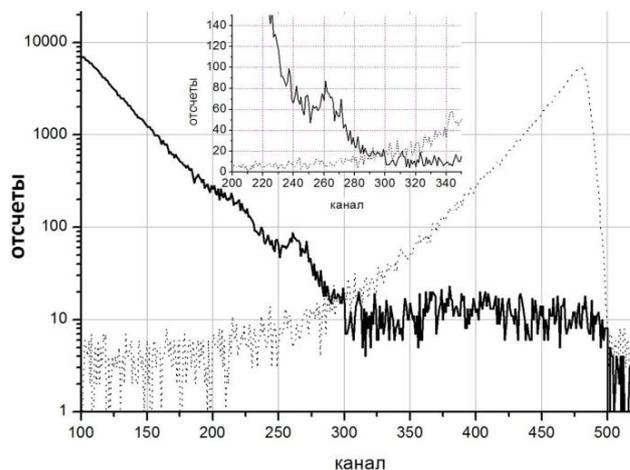


Рис. 3. Спектр отклика детектора, измеренный на Am-Be источнике (сплошная кривая). Измеренный спектр с альфа-источника ${}^{241}\text{Am}$ с максимальной энергией в пике 5,5 МэВ (пунктирная кривая)
 Fig. 3. Diamond detector pulse height spectrum measured under Am-Be neutron source irradiation (solid line). Pulse height spectrum measured under ${}^{241}\text{Am}$ alpha-particle irradiation (dashed line)

ВЫВОДЫ

Изготовлены макеты чувствительных элементов алмазного детектора с иридиевыми контактами с литиевыми конвертерами в контакте и в графитизированном слое.

Показана работоспособность технологии изготовления детектора с имплантированным в алмаз ${}^6\text{Li}$.

При регистрации тепловых нейтронов конвертер с ${}^6\text{Li}$ производит альфа-частицы и тритий с энергиями 2,07 и 2,73 МэВ.

Испытания показали, что алмазный детектор с конвертером может работать как радиометр тепловых нейтронов.

Гетероэпитаксиальные слои иридия продемонстрировали высокую адгезию к алмазу, чувствительные элементы детектора обладают высокой механической стойкостью, химической инертностью и могут работать в условиях очень высоких температур.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Левин В.Е.** Ядерная физика и ядерные реакторы. 4-е Изд. М.: Атомиздат. 1979. 283 с.;
Levin V.E. Nuclear physics and nuclear reactors. 4-e Izd. M.: Atomizdat. 1979. 283 p. (in Russian).
2. Радиоактивные индикаторы в химии. Основы метода / Под ред. В.Б. Лукьянова. М.: Высш. шк. 1985. 287 с.;
Radioactive indicators in chemistry. Basics of method. Ed. C.B. Lukyanov. M.: Vyssh. shkola. 1985. 287 p. (in Russian).
3. **Marshall W., Lovesey S.** Theory of thermal neutron scattering: the use of neutrons for the investigation of condensed matter. Oxford, Clarendon Press. 1971. 599 p.
4. **Lattanzi D., Angelone M., Pillon M.** // Fusion Engineering and Design. 2009. V. 84. N 7–11. P. 1156–1159.

УДК 548.4 53.086

Б.А. Кульницкий*, **, И.А. Пережогин*, **, В.Д. Бланк*, **

ПОЛИТИПЫ И ДВОЙНИКИ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ – ЛОНСДЕЙЛИТ

(*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,

**Московский физико-технический институт (государственный университет))

e-mail: boris@tisnum.ru, iap1@mail.ru, vblank@tisnum.ru

*В условиях термобарической обработки из графита был получен порошок, содержащий алмаз и лонсдейлит (гексагональный алмаз). Структуру полученного материала исследовали методами высокоразрешающей электронной микроскопии и EELS. Обнаружены политипы в алмазе 4Н и 6Н. Исследованы некогерентные двойниковые границы в структуре алмаза. Фрагменты лонсдейлита, находящиеся по разные стороны от таких границ, могут рассматриваться как находящиеся по отношению друг к другу в двойниковой ориентировке. Плоскостями двойникования лонсдейлита могут являться плоскости (3-308)_{2H} или (-3304)_{2H}**

Ключевые слова: просвечивающий электронный микроскоп, алмаз, лонсдейлит, дефект упаковки, высокие давления

ВВЕДЕНИЕ

Лонсдейлит или гексагональный алмаз (одна из форм углерода) впервые был обнаружен в метеорите в 1899 г. [1], а расшифрован значительно позже. Банди и Каспер [2] получили лонсдейлит в лабораторных условиях при статическом давлении, превышающем 13 ГПа при температуре выше 1000 °С. Предполагается, что лонсдейлит имеет высокие механические свойства, что привлекает внимание исследователей [3,4]. Но экспериментальных подтверждений этому пока нет, поскольку не удастся получить лонсдейлит в чистом виде. В работе [5] считают, что это невозможно в принципе, и что лонсдейлит может существо-

вать только в виде дефектов и двойников в алмазе.

Сегодня лонсдейлит получают в условиях статического сжатия графита [6,7], термобарической обработки порошкового алмаза, графита и аморфной сажи [8-10], при взрыве графита [11,12], методом осаждения химического пара, из С60 [13], однако во всех этих случаях лонсдейлит не был единственным продуктом, полученным в результате обработки. Чаще всего в качестве исходного материала обычно используют графит. В [14] следы лонсдейлита были обнаружены в порошке алмаза в результате нагрева.

Кристаллическая структура лонсдейлита – гексагональная с параметрами $a=2,52 \text{ \AA}$ и $c=4,12 \text{ \AA}$.

Отличие алмаза от лонсдейлита заключается в нарушении упаковки слоев. Кристаллическая решетка алмаза обозначается 3С и представляет собой последовательность слоев АВСАВС, тогда как кристаллическая решетка лонсдейлита обозначается как 2Н и имеет последовательность слоев АВАВ. Дефекты упаковки, возникающие в решетке алмаза в процессе роста, содержат прослойки лонсдейлита. Теоретическая плотность лонсдейлита такая же, как и у алмаза 3,51 г/см³. Поскольку лонсдейлит (как в полученный в лабораторных условиях, так и обнаруженный в метеоритах) присутствует обычно в малых количествах и всегда в окружении алмаза, остается много вопросов, касающихся его структурных особенностей.

В настоящей работе методами высокоразрешающей электронной микроскопии исследовали особенности структуры лонсдейлита, полученного при термобарической обработке графита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поликристаллический порошок, содержащий наряду с алмазом еще и лонсдейлит, был синтезирован из натурального очищенного хорошо кристаллизованного графита (из Завальевского месторождения). Эксперименты проводили при давлении 7-9 ГПа и в области температур 1170-1470 К. Электронно-микроскопические исследования проводили на приборе JEM-2010, оборудованном EELS-приставкой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования показали, что в результате термобарической обработки был получен порошок, частицы которого в большинстве своем содержали алмаз. На рис. 1 показана частица алмаза, содержащего многочисленные дефекты, что свидетельствует о наличии фрагментов лонсдейлита в алмазе.

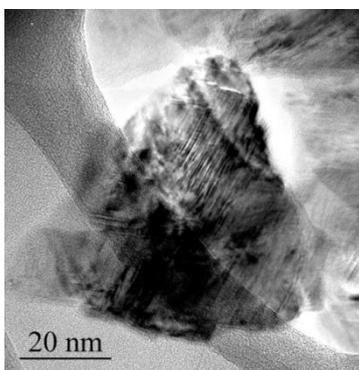


Рис. 1. Частица алмаза, содержащего многочисленные дефекты, что свидетельствует о наличии фрагментов лонсдейлита в алмазе

Fig. 1. The diamond particle containing numerous defects which testifies the presence of lonsdaleite fragments in this particle

На рис. 2 показан фрагмент частицы, содержащей многочисленные дефекты в алмазе. Ось зоны [110]. Видны две системы плоскостей {111} с межплоскостным расстоянием 0,206 нм. Плоскости (1-11) и (1-1-1) алмаза составляют угол в 70°. Прерывистые черные линии показывают изменение структуры, вызванное дефектами упаковки. Кроме того, на рис. 2 обозначена звездочками некогерентная двойниковая граница. Отличие такой границы от традиционных двойников заключается в том, что нет четкой границы, а есть изломанные линии, обозначенные звездочками. Прямоугольниками обозначены фрагменты образца с решеткой лонсдейлита. Прямоугольные фрагменты лонсдейлита развернуты на угол в 70°. В такой конструкции они могли бы быть получены зеркальным отражением от плоскости, симметрично расположенной между соседними плоскостями {111} в кристалле алмаза. С учетом оси зоны [110] плоскостью зеркального отражения для лонсдейлита могла являться плоскость (3-308) в гпу координатах (что то же, (101) в гцк-координатах) или (-3304), соответствующая (010) в гцк-координатах. Действительно, она принадлежит оси зоны [110]_{гпу} и составляет углы в 35,30° и 35,25° с (001)_{гпу} и (-3302)_{гпу}, соответственно. Установленные плоскости двойникования (3-308)_{гпу} и (-3304)_{гпу} не являются характерными для кристаллов с гпу кристаллической решеткой. Нам известен только один пример существования такого двойникования: в магнезии встречается плоскость двойникования {30-34}.

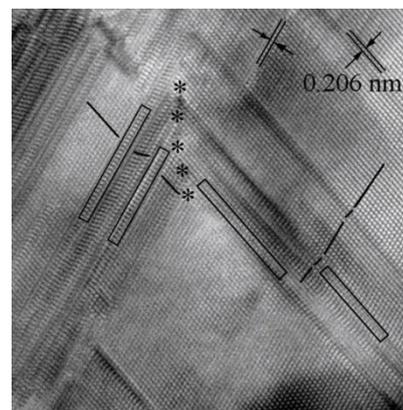


Рис. 2. Структура алмаз-лонсдейлит. Ось зоны [110]. Видны две системы плоскостей {111} с межплоскостным расстоянием 0,206 нм. Прерывистые черные линии показывают изменение структуры, вызванное дефектами упаковки. Прямоугольниками обозначены фрагменты лонсдейлита. Звездочками отмечена некогерентная двойниковая граница

Fig. 2. Diamond-lonsdaleite structure. Zone axis - [110]. Two systems of atomic planes {111} with interplanar distance of 0.206 nm can be seen. Black dashed lines indicate the change in the structure induced by the stacking faults. Rectangles show the fragments of lonsdaleite. Asterisks indicate the incoherent twin border

Иногда кроме отдельных слоев лонсдейлита в упаковке алмаза встречались и довольно крупные фрагменты лонсдейлита. Кроме лонсдейлита были обнаружены политипы 4Н (периодически повторяющиеся слои СВСА... принято называть 4Н политипами в алмазе) и 6Н (последовательность слоев АВСАСВ...). Известно, что в разных условиях получают разные политипы в алмазе. Образование политипов зависит от условий роста. В порошках, полученных взрывом, присутствуют, главным образом, 6Н политипы алмаза.

В процессе нагрева в кристалле возникают термоупругие волны и фононный газ. Известно, что плотность энергии фононного газа увеличивается с ростом температуры в биквадратичной пропорции. Частотный спектр ограничен частотой Дебая. Выше температуры Дебая в большинстве своем длины волн фононов не превышают нескольких межатомных расстояний, тогда как при низких температурах длины волн в сотни раз больше. В настоящей работе температура внутри камеры высокого давления была существенно меньше температуры Дебая, но следует учесть, что температура Дебая зависит от размера и формы частиц и уменьшается с уменьшением размера частиц. Поэтому появление 2Н, 4Н и 6Н политипов алмаза может быть связано с фононными волнами вблизи температуры Дебая, которые могут отличаться друг от друга и составлять несколько межплоскостных расстояний.

Механизм двойникования связан с деформацией элементарной кристаллической ячейки под влиянием внешней действующей силы, что приводит к изменению ориентации различных частей кристалла. В реальности развитие деформации возникает как появление и последовательное распространение слоев двойниковой компоненты в исходном кристалле. Двойникование можно рассматривать и как структурообразующую операцию. В этом случае слои, созданные в результате двойникования, могут образовать новую структуру.

При более высоких температурах 1470 К и выше лонсдейлит не образуется, т.е. происходит отжиг дефектов в сжатом состоянии. Эти данные не противоречат данным работы [14], где отжиг алмазного порошка в вакууме при температуре 1970 К приводил к частичным нарушениям в решетке алмаза, в результате чего структура сваливалась в разные стороны: более всего в графит, фрагментами – в лонсдейлит. Отжиг в сжатом состоянии убирает дефекты и создает чистый алмаз, тогда как отжиг несжатого алмаза, наоборот, создает в нем дефекты.

Смесь кубического и гексагонального алмаза получена в результате термобарической обработки графита в условиях высоких давлений 7–13 ГПа и высоких температур 1170–1470 К. Гексагональный алмаз (лонсдейлит) представлял собой как прослойки внутри алмазных частиц, так и отдельные частицы размерами до десятков ангстрем. Структуру полученного материала исследовали методами высокоразрешающей электронной микроскопии и EELS. Обнаружены некогерентные двойниковые границы в структуре алмаза. Фрагменты лонсдейлита, находящиеся по разные стороны от таких границ, могут рассматриваться как находящиеся по отношению друг к другу в двойниковой ориентировке. Определена плоскость двойникования лонсдейлита.

В работе было использовано оборудование центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ). Настоящая публикация подготовлена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации, соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0090 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0090).

ЛИТЕРАТУРА

1. Foote A.E. // Am. J. Sci. 1891. V. 42. P. 413–417.
2. Bundy F.P., Kasper J.S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N 9. P. 3437–3446.
3. Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. // Phys. Rev. Lett. 2009 V. 102. P. 055503
4. Qingkun L., Yi S., Zhiyuan L., Lu Z. // Scripta Mater. 2011. V. 65. P. 229–232.
5. Németh P., Garvie L.A.J., Aoki T., Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Buseck P.R. // Nature Communications. 2014. doi:10.1038/ncomms6447.
6. Utsumi W., Yagi T. // Proc. Jpn. Acad. B. Phys. 1991. V. 67. P. 159–164.
7. Isobe F., Ohfuji H., Sumiya H., Irifune T. // J. Nanomater. 2013. P. 380136.
8. LeGuillou C., Brunet F., Irifune T., Ohfuji H., Rouzaud J.N. // Carbon. 2007. V. 45. P. 636–648.
9. Denisov V.N., Mavrin B.N., Serebryanaya N.R., Dubitskiy G.A., Aksenkov V.V., Kirichenko A.N., Kuzmin N.V., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D. // Diam. Relat. Mater. 2011. V. 20. N 7. P. 951–953.
10. Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Dubitskiy G.A., Blank V.D. // Acta Cryst. B. 2013. V. 69. Part 5. P. 474–479.
11. Erskine D.J., Nellis W.J. // Nature. 1991. V. 349. P. 317–319.
12. Kurdyumov A.V., Britun V.F., Yarosh V.V., Danilenko A.I., Zelyavskii V.B. // J. Superhard Mater. 2012. V. 34. P. 19–27.
13. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F., Jacobsen S., Liebske C. // Diam. Relat. Mater. 2005. V. 14. P. 16–22.
14. Blank V.D., Kulnitskiy B.A., Nuzhdin A.A. // Diam. Relat. Mater. 2011. V. 20. N 10. P. 1315–1318.

Д.Н. Смирнова*, Н.Н. Смирнов*, Т.Ф. Юдина*, А.П. Ильин*, Н.Ю. Бейлина**

ХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ В ПРОЦЕССЕ ОЧИСТКИ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**ОАО «НИИГрафит»)

e-mail: nnsmi@mail.ru

Правильно подобранные условия процесса дефторирования с применением адсорбционной очистки экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) позволяют не только удалить нежелательное содержание фтора, кремния, но и осуществить избирательное извлечение дефицитного сырья – редкоземельные элементы (РЗЭ). Перспективным направлением модифицирования углеродных материалов является подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных центров с помощью обработки органическими кислотами.

Ключевые слова: фосфорная кислота, углеродный материал, органические кислоты

Переход к комплексной переработке фосфатного сырья при получении минеральных удобрений и фосфорной кислоты позволяет решать не только экологические задачи, но экономические. В связи с этим встает вопрос о получении различных марок кислот путем очистки ЭФК и попутного извлечения из кислоты дефицитного сырья, в том числе элементов IV группы (титана) и РЗЭ.

Основные методы очистки фосфорнокислых растворов: экстракционная очистка органическими растворителями, ионный обмен, перекристаллизация, метод осаждения, адсорбционный метод. Однако, не все перечисленные направления пригодны для их осуществления относительно ЭФК. Одним из перспективных методов очистки кислоты является комбинированный метод, совмещающий адсорбционную очистку с отдувкой фтористых соединений [1]. По причине агрессивных условий проведения очистки в качестве сорбентов целесообразно использование углеродных материалов. Наибольшее внимание уделяется очистке на активных углях.

В последнее время в качестве одного из перспективных направлений по созданию пористых углеродных материалов развивается подход, связанный с закреплением на поверхности функциональных центров [2]. Для достижения этой цели используется химическая обработка углеродного материала различными органическими кислотами, что приводит к увеличению адсорбционной способности по отношению к примесям и возрастанию скорости отдувки фтористых газов.

Обработку угля проводили 10% растворами лимонной, щавелевой и уксусной кислоты, взятыми в соотношении уголь/кислота (1:20), в течение суток при комнатной температуре. Впо-

следствии адсорбент отделяли от жидкой фазы, промывали и высушивали. Изменения кислотно-основных свойств после химической обработки были исследованы методом потенциометрического титрования. Химически модифицированные угольные адсорбенты были испытаны при очистке экстракционной фосфорной кислоты. Все эксперименты по исследованию эффективности адсорбентов при очистке проводились на неупаренной полугидратной экстракционной фосфорной кислоте производства ОАО «ФосАгро» г. Череповец.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Раствор ЭФК (табл. 1) представляет собой сложную многокомпонентную гетерогенную систему, поэтому при изучении процессов отгонки фтористых газов и адсорбционной очистки необходимо учитывать ионные равновесия в растворе, а также фазовые превращения жидкость – пар, жидкость – твердое. Для этого важно знать ионный состав системы. Это позволит объяснить процесс удаления примесей из ЭФК. Для расчета ионного состава раствора ЭФК решалась система уравнений, в которую входят уравнения, описывающие материальные балансы по отдельным видам ионов в растворе, константы устойчивости комплексных соединений и константы диссоциации кислот, а также уравнение, отражающее принцип электронейтральности системы. Условие электронейтральности можно описать выражением: $\sum C_i z_i = 0$, где C_i и z_i – концентрация и заряд i -го иона, содержащегося в растворе.

С учетом того, что концентрация фосфорной кислоты в растворе достигает порядка 50 мас.%, в расчетах необходимо использовать активности компонентов вместо концентраций. Для

такой сложной системы как экстракционная фосфорная кислота точный расчет коэффициентов активности едва ли возможен, поэтому расчеты носят приблизительный характер, но, тем не менее, позволяют оценить, в каких формах присутствует большая часть примесей [3,4].

Таблица 1
Состав упаренной полугидратной экстракционной фосфорной кислоты
Table 1. The composition of the evaporated hemihydrate phosphoric acid

Компонент	мас.%	Компонент	мас.%	Компонент	мас. %
Фосфаты (P ₂ O ₅), %	53,6	Натрий (Na ₂ O), %	0,046	La ₂ O ₃	0,010
Сульфаты (SO ₃), %	3,4	Калий (K ₂ O), %	0,086	CeO ₂	0,018
Взвешенные вещества, %	4,7	Углерод орган. (C), %	0,004	Pt ₆ O ₁₁	0,003
Фтор (F), %	0,26	Медь (Cu), %	0,002	Nd ₂ O ₃	0,017
Кальций (CaO), %	0,03	Марганец (Mn), %	0,043	Sm ₂ O ₃	0,003
Магний (MgO), %	0,13	Кобальт (Co), %	0,002	Dy ₂ O ₃	0,002
Мышьяк (As), ppm	1,3	Цинк (Zn), %	0,007	Y ₂ O ₃	0,013
Свинец (Pb), ppm	1,7	Хлориды (Cl), %	0,003	прочие	0,004
Кадмий (Cd), ppm	0,42	Никель (Ni), %	0,001	Сумма РЗЭ, %	0,069
Ртуть (Hg), ppm	0,001	Хром (Cr), %	<0,0006		
Железо (Fe ₂ O ₃), %	0,67	Титан (TiO ₂), %	0,460		
Алюминий (Al ₂ O ₃), %	0,77	Сумма РЗЭ, %	0,069		
Кремний (SiO ₂), %	0,070				

Вычисленное распределение концентраций ионов в кислоте указывает на то, что около половины суммарного количества фтора находится в виде комплексных соединений с металлами и кремнием. Более половины кремния связано в комплекс SiF₆²⁻, другая часть находится в виде летучего соединения SiF₄, легко переходящего в газовую фазу. Соединения алюминия присутствуют в растворе преимущественно в виде нейтральных – (AlF₃) и отрицательно заряженных (AlF₄⁻) комплексов фтора, в то время как соединения железа – в виде отрицательно заряженных фосфатных комплексов (Fe(H₂PO₄)₄⁻), нейтральных – (FeF₃) и положительно заряженных (FeF₂⁺) комплексов фтора. Сера присутствует в виде суль-

фат-ионов, магний, кальций, натрий, калий находятся в виде катионов.

Исходя из структуры раствора экстракционной фосфорной кислоты, ясно, что для ее очистки от примесей на углях необходимо организовать эффективный ионный обмен поверхностных катионов и анионов на ионы из раствора сильного электролита. Для оценки вклада структурной и химической составляющих адсорбционной активности углеродных материалов в первую очередь необходимо изучить кислотно-основные свойства, обусловленные наличием активных центров на поверхности.

По экспериментальным кривым обратного потенциометрического титрования водных суспензий углеродных материалов было рассчитано количество ионов водорода, покинувшее поверхность адсорбента, отнесенное к единице массы адсорбента в каждой точке титрования Γ_H^+ . Отрицательные значения Γ_H^+ указывают на количество адсорбированных протонов (десорбированных гидроксил-ионов). Амфотерными свойствами обладает углеродный материал, обработанный лимонной кислотой и уксусной кислотой, которые меняют свои свойства с основных на кислотные в соответствующих точках нулевого заряда (ТНЗ).

По рассчитанным *pK* спектрам установлено, что поверхность адсорбентов обладает преимущественно центрами с константами кислотной ионизации 10⁻⁵-10⁻¹⁰. Общее количество поверхностных центров у исследуемых образцов варьируется от 0,037 моль/г до 1,508 моль/г. Для исходного угля анионообменная емкость составляет 3,45, а для модифицированных адсорбентов она возрастает на несколько порядков. Данные элементного анализа позволяют утверждать, что кислотность/основность свойств анализируемых угольных материалов определяется наличием на поверхности кислородо- и серосодержащих активных центров.

Однако при организации ионного обмена следует учитывать условия эксперимента. Взаимодействие адсорбента с ионами из раствора ЭФК протекает при низких значениях *pH*, поэтому в ионном обмене могут принимать участие не все функциональные группы, либо может измениться направление диссоциации центров.

Процесс адсорбционной очистки с отдувкой фтористых соединений был смоделирован на лабораторной установке, имитирующей работу концентратора-дефторатора.

Введение адсорбента в раствор экстракционной фосфорной кислоты вследствие ионного обмена и адсорбции ионов приводит к изменению компонентного состава системы. После установ-

ления нового равновесия в растворе возрастает концентрация фтора в химически несвязанном виде и, соответственно, упругость паров фтористых газов, что дает возможность ускорить процесс их отдувки и обеспечить глубокое дефторирование ЭФК. Адсорбент при отдувке в трехфазной системе выполняет каталитическую функцию, ускоряя химические процессы разрушения устойчивых к действию высоких температур комплексных соединений фтора, и служит центрами кристаллизации солей из раствора.

Таблица 2

Данные по очистке полугидратной упаренной фосфорной кислоты

Table 2. The data on purification of hemihydrate evaporated phosphoric acid

N	Объект контроля	Показатель					
		Фосфаты (P ₂ O ₅), %	Оксид кремния (SiO ₂), %	Фтор (F), %	Оксид титана (TiO ₂), %	ΣTR ₂ O ₃ , %	Оксид неодима (Nd ₂ O ₃), %
1	ЭФК, очищенная исходным углеродным материалом	48,0	0,09	0,19	0,33	-	-
2	ЭФК, очищенная на адсорбенте, обработанном лимонной кислотой	40,8	0,021	0,035	0,31	0,004	≤ 0,001
3	щавелевой кислотой	42,4	0,023	0,028	0,31	0,003	≤ 0,001
4	уксусной кислотой	38,2	0,025	0,057	0,31	0,006	≤ 0,001

Очистка идет по двум направлениям: в газовую фазу удаляется большая часть соединений фтора и кремния (в виде HF и SiF₄), в твердую фазу

(на поверхности адсорбента) – соединения железа, алюминия, титана, РЗЭ и частично (в гораздо меньшем по сравнению с газовой фазой количестве) соединения кремния и фтора. Оба направления взаимозависимы и ускоряют друг друга. Данные по очистке фосфорной кислоты приведены в табл. 2.

ВЫВОДЫ

Химическое модифицирование угля является эффективным инструментом управления химией поверхности сорбентов и их кислотно-основными свойствами в водных растворах электролитов. Благодаря химической обработке удается увеличить концентрацию активных центров на несколько порядков. Также химическое модифицирование способствует возрастанию кислотно-основных центров. Адсорбция ионов на углеродных материалах определяется не столько развитой пористостью, сколько количеством и типом функциональных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ИГХТУ. 2007. 304 с.;
Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P. Concentration and purification of extraction phosphoric acid. Ivanovo: ISUCT. 2007. 304 p. (in Russian).
2. Кочетков С.П. // Мир серы, N,P,K. 2007. № 3. С. 3-14;
Kochetkov S.P. // Mir sery, N, P, K. 2007. N 3. P. 3-14 (in Russian).
3. Смирнов Н.Н. // Химическая технология. 2004. № 1. С. 14–18;
Smirnov N.N. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2004. N 1. P. 14-18 (in Russian).
4. 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., Ilyin A.P., Smirnov N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 117-122 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии неорганических веществ

Т.Ф. Юдина*, И.В. Братков*, Т.В. Ершова*, Н.Н. Смирнов*, Н.Ю. Бейлина**

**ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНОГО ГРАФИТА НА ЕГО СПОСОБНОСТЬ
К ОКИСЛЕНИЮ**

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**ОАО «НИИГрафит»)

e-mail:yudina@isuct.ru

*Проведено исследование влияния кристаллических параметров, зольности и элементного состава природного графита 4-х различных месторождений на его способность к терморасширению и коррозионную активность.***Ключевые слова:** природный графит, зольность, окисленный графит, терморасширенный графит**ВВЕДЕНИЕ**

В последнее время все больше в промышленности растет потребность в изделиях на основе окисленного (ОГ) и терморасширенного (ТРГ) графитов. Значительная часть ТРГ идет на изготовление гибкой фольги, которая используется в производстве различного ряда уплотнительного материала. Для того, чтобы фольга из ТРГ обладала высокой механической прочностью и низкой коррозионной активностью, терморасширенный графит должен иметь низкие значения насыпной плотности и содержания примесей. В связи с этим, в качестве сырья для производства ОГ и ТРГ, как правило, применяются малозольные марки крупнокристаллических графитов. Задачей исследования является изучение влияния структуры, элементного состава и зольности природного графита на насыпную плотность и коррозионную активность получаемого ТРГ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследованы природные графиты четырех месторождений, одинаковой дисперсности, но имеющие разную степень очистки.

Окисление природных графитов проводили по методике, описанной в работе [1].

Зольность определяли согласно требованиям ГОСТ 17818.4-90.

Элементный анализ образцов проводили на анализаторе «Flash 1112 CHNS-O/MAS 200» в ИЦ «Качество» ИГХТУ.

Рентгеноструктурные исследования были выполнены на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М (CuK α излучение). Профили дифракционных максимумов записывали при скорости вращения гониометра 2 град/мин. Межслоевые расстояния определялись по центру тяжести дифракционных линий, а средние размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) по соотношению Селякова-Шеррера:

$$L=(0,89 \cdot \lambda)/(\beta \cdot \cos \Theta),$$

где L – размер кристаллитов; β – полуширина рефлекса.

Степень графитации рассчитывается по формуле:

$$g=(3,44-d_{002})/(3,44-d_c),$$

где d_m – межплоскостное расстояние турбостратного графита, d_c – межплоскостное расстояние совершенного природного графита, d_{002} – межплоскостное расстояние исследуемого образца обогащенного графита.

Для терморасширения порошка окисленного графита в работе использовали метод термической обработки при статических условиях (муфель). Навеску окисленного графита засыпали в тигель, нагретый до 850 °С, и выдерживали в муфельной печи в течение 60 с. Затем образцы терморасширенного графита вынимали из печи, охлаждали и измеряли насыпную плотность по стандартной методике (ГОСТ 25699.8-90).

Коррозионную активность терморасширенных графитов оценивали путем построения модельных коррозионных диаграмм. Коррозионные диаграммы для коррозионной пары прессованный ТРГ – ламельное железо в нейтральном электролите 5%-ного раствора NaCl по методике, описанной в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важными характеристиками природного графита, определяющими в дальнейшем свойства ТРГ, являются его структура, элементный состав и зольность. В табл. 1 представлены данные рентгеноструктурного анализа образцов природных графитов.

Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что образцы под номерами 2, 3 и 4 обладают высокой степенью графитации, существенные различия имеются в размерах кристаллитов по оси «с», а также в значении суммарной микродеформации кристаллитов вдоль кристаллографической оси «с». Стоит отметить, что образец

№1 обладает значительно меньшим межплоскостным расстоянием d_{002} , что указывает на высокую долю турбостратного графита.

Таблица 1

Данные PCA
Table 1. The data of XRD

Образец	Плоскость	d, Å	D _{ОКР} , Å	Δd/d, %	Степень графитации, %
Образец 1 (ГСМ-2)	002	3,41	174,92	0,802	33,7
Образец 2 (Китайский)	002	3,35	88,29	1,89	100,0
Образец 3 (Вьетнамский)	002	3,35	70,71	2,36	100,0
Образец 4 (Карельский)	002	3,35	114,10	1,47	99,6

Химические свойства терморасширенного графита определяются в основном элементным составом и зольностью исходного графита. В табл. 2 представлены значения зольности и элементного анализа образцов.

Таблица 2

Элементный состав графитов
Table 2. The elemental composition of graphites

Марка графита	Содержание элемента, %				Зольность, %
	С	Н	S	N	
Образец 1 (ГСМ-2)	99,4	0,0	0,1	0,0	0,5
Образец 2 (Китайский)	95,8	0,0	0,0	0,0	4,2
Образец 3 (Вьетнамский)	99,3	0,0	0,0	0,0	0,7
Образец 4 (Карельский)	93,6	0,0	0,0	0,0	6,4

Как видно из представленных данных, все проанализированные образцы близки по содержанию водорода, серы и азота. Образцы под номерами 2 и 4 обладают высокой зольностью, что указывает на недостаточную очистку сырья от минеральных примесей.

Таблица 3

Элементный состав ОГ
Table 3. The elemental composition of oxidized graphite

Марка исходного графита	Содержание элемента, %				
	С	Н	S	N	O
Образец 1 (ГСМ-2)	89,10	0,29	2,53	0,00	8,07
Образец 2 (Китайский)	90,41	0,52	2,21	0,03	6,83
Образец 3 (Вьетнамский)	88,58	0,51	3,24	0,03	7,65
Образец 4 (Карельский)	88,87	0,57	2,97	0,00	7,60

Способность к окислению природных графитов можно оценить по содержанию кислорода в образцах окисленного графита. В табл. 3 приведены результаты элементного анализа образцов окисленного графита, полученного из разных марок природного графита.

Полученные данные позволяют определить атомное соотношение С:О в образцах окисленного графита. Так для ОГ, полученного из образца графита №2, соотношение равно 19:1, а для остальных приблизительно одинаково и равно 15:1. Следовательно, природный графит под номером 2 показывает несколько меньшую способность к окислению, чем остальные графиты. Насыпная плотность ТРГ, полученного из этих образцов окисленного графита, также подтверждает более низкую способность к окислению китайского графита. Значения насыпной плотности образцов ТРГ представлены в табл. 4.

Таблица 4

Насыпная плотность ТРГ
Table 4. Bulk density of TEG

Марка графита	$d_{нас}$, г/дм ³
Образец 1 (ГСМ-2)	3,0
Образец 2 (Китайский)	3,8
Образец 3 (Вьетнамский)	2,5
Образец 4 (Карельский)	1,9

Терморасширенный графит, полученный из природных графитов № 3 и 4, имеет меньшую насыпную плотность по сравнению с ТРГ из графитов № 1 и 2.

Применение уплотнительных и герметизирующих прокладок, изготовленных из фольги ТРГ, предусматривает контакт с металлическими конструкциями. В связи с этим, важную роль при выборе графитового сырья будет играть коррозионная активность изделий на основе ТРГ по отношению к железу. С целью оценки влияния марки графита на коррозионную активность ТРГ проведено моделирование процесса контактной коррозии в паре «ламельное железо – ТРГ», результаты представлены в табл. 5.

Таблица 5

Показатели электрохимической коррозии
Table 5. Factors of electrochemical corrosion

Графитовое сырье, из которого получен ТРГ	I, мА	K_m , г/(м ³ ·ч)	П, мм/год
Образец 1 (ГСМ-1)	210	2,18	2,45
Образец 2 (Китайский)	256	2,67	2,97
Образец 3 (Вьетнамский)	181	1,89	2,10
Образец 4 (Карельский)	335	3,49	3,89

Из представленных данных видно, что наименьшей коррозионной активностью по отношению к железу обладает ТРГ, изготовленный из природного графита №3, а наибольшей коррозионной активностью – из природного графита №4. Полученные результаты связаны с различной зольностью природных графитов: при содержании в графите минеральных остатков более 1,0 масс% происходит резкое увеличение коррозионной активности фольги ТРГ.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что для получения терморасширенного графита с низкой насыпной плотностью и коррозионной активностью требуется природный графит с зольностью менее 1,0%, степенью графитации порядка 100% и высоким значением микродеформаций кристалла. Образец 4, по сравнению с образцами 1-3, имеет высокую способность к терморасширению, одна-

ко при содержании примесей более 6% обладает повышенной коррозионной активностью. Уменьшение зольности за счет дополнительной очистки, очевидно, позволит снизить коррозионную активность. Таким образом, по мнению авторов, после дополнительной очистки, образец 4 представляется наиболее перспективным сырьем для получения окисленного графита с высокими эксплуатационными параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Маянов Е.П., Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 11-13; Yudina T.F., Bratkov I.V., Yershova T.V., Smirnov N.N., Mayanov Ye.P., Beylina N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 5. P. 11-13 (in Russian).
2. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия. 1976. 472 с; Zhuk N.P. Course of corrosion theory and metal prevention. M.: Metallurgiya. 1976. 472 p. (in Russian).

УДК 541.182; 621.357.7

В.Н. Целуйкин, А.А. Корешкова

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ЦИНК – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

(Энгельсский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)
e-mail: tseluikin@mail.ru

Получены композиционные электрохимические покрытия (КЭП) цинк – углеродные нанотрубки из щелочного (цинкатного) электролита в реверсивном режиме. Исследованы структура и трибологические свойства данных КЭП по сравнению с цинковыми покрытиями без дисперсной фазы.

Ключевые слова: композиционные электрохимические покрытия, углеродные нанотрубки, коэффициент трения скольжения, уравнение регрессии

ВВЕДЕНИЕ

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с дисперсными частицами из электролитов – суспензий. КЭП на основе цинка применяют для защиты стальных поверхностей от коррозии с улучшением их физико-механических свойств [1-3]. Согласно данным [4], около половины мирового потребления цинка приходится на

долю электрохимических покрытий. В настоящее время активно исследуются КЭП, модифицированные наночастицами различной природы. Одним из наиболее перспективных наноматериалов являются углеродные нанотрубки (УНТ), которые представляют собой свернутые в цилиндры графеновые плоскости диаметром от одного до нескольких десятков нанометров. Они могут быть одно- и многослойными (состоять из нескольких соосных цилиндров). Внутренний диаметр нанот-

рубков лежит в пределах от 0,4 до нескольких нанометров (в среднем 1-2 нм), а их длина, как правило, не превышает десятков микрометров. УНТ бывают открытыми и замкнутыми с одного или обоих концов. У замкнутых нанотрубок концы закрыты полусферами, состоящими из пяти- и шестиугольников [5].

Интенсификации процесса осаждения композиционных покрытий и повышения их физико-механических свойств можно также достичь при использовании нестационарных режимов электролиза. Преимущество нестационарных (в частности, реверсивных) режимов заключается в значительно большем количестве независимых параметров, контролирующих процесс электроосаждения.

Цель настоящей работы – получить КЭП цинк – УНТ в реверсивном режиме, исследовать их структуру и трибологические свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

КЭП на основе цинка осаждали из электролита следующего состава, г/л: ZnO 10; NaOH 100; полиэтиленполиамин 5; углеродные нанотрубки 0.05. Покрытия наносили на стальную основу (сталь 45) при комнатной температуре с постоянным перемешиванием раствора. Осадки чистого цинка получали из приведенного электролита без добавки дисперсной фазы.

Было исследовано электроосаждение цинковых покрытий в реверсивном режиме при плотностях тока $i_k=6$ А/дм², $i_a=1,5$ А/дм². Соотношения катодного и анодного периодов составляли 10:1 с, 12:1 с, 14:1 с, 16:1 с.

Электрохимические измерения проводили на импульсном потенциостате Р-30S. Потенциалы задавали относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода сравнения.

Коэффициенты трения скольжения исследуемых покрытий определяли по формуле:

$$f = \frac{F_{mp}}{P} = tg \alpha,$$

где F_{mp} – сила трения скольжения; P – сила, с которой контртело давит на испытываемую поверхность.

В качестве контртела использовался стальной образец. Масса контртела составляла 1 г во всех испытаниях.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При введении нанотрубок в качестве дисперсной фазы в состав щелочного (цинкатного) электролита цинкования наблюдается смещение потенциалов на E, t – кривых в область более отрицательных значений (рис. 1).

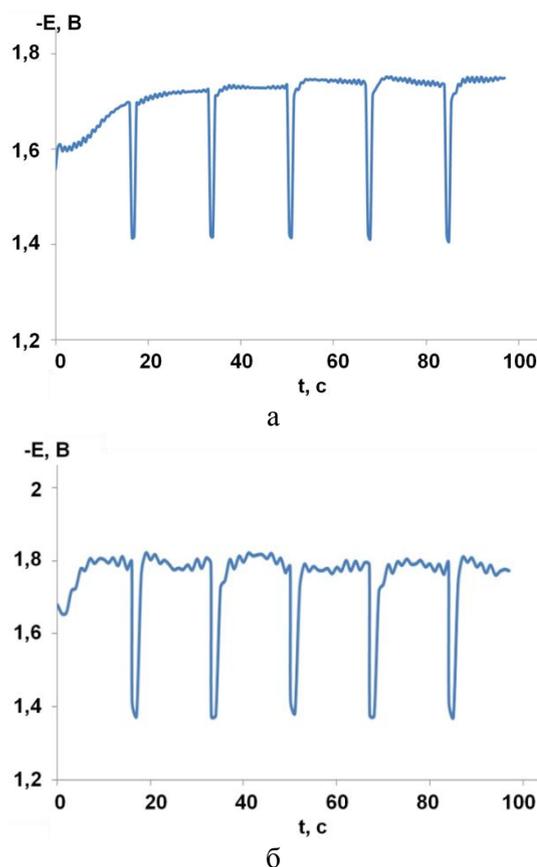


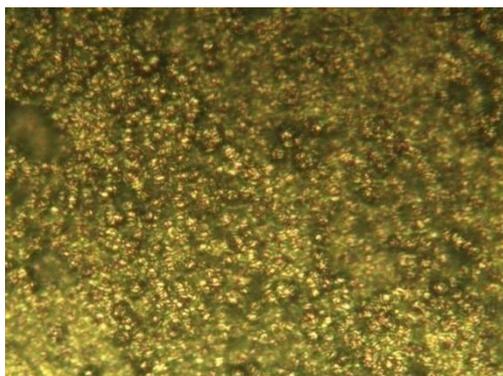
Рис. 1. E, t – кривые осаждения цинка (а) и КЭП цинк–УНТ (б) при 25 °С и соотношении времени $t_k / t_a = 16:1$

Fig. 1. $E-T$ curves for deposition of (a) zinc and (б) zinc-CNT CEC at 25 °C and duration ratio of $t_c/t_a = 16:1$

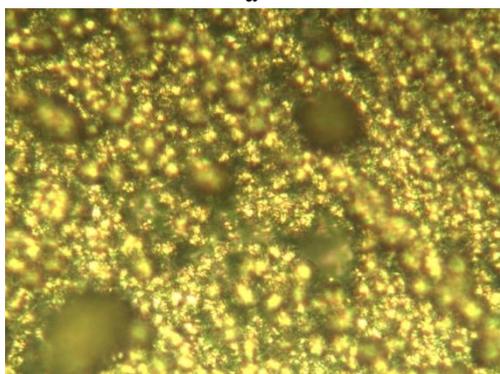
При переходе от цинкового покрытия без дисперсной фазы к КЭП цинк – УНТ микрофотография поверхности осадков меняется (рис. 2). В отличие от цинка (рис. 2а), КЭП имеет более шероховатую поверхность (рис 2б), микровыступы которой образуются при заравнивании дисперсных частиц. Очевидно, частицы УНТ, встраиваясь в осадок, определяют его структуру. С ростом толщины осадка не наблюдается разрыхления. Не ухудшается адгезия покрытий: при нанесении сетки царапин КЭП не отслаиваются от основы, как и цинковые покрытия без дисперсной фазы.

Изменение структуры электролитического осадка должно сказываться на его эксплуатационных свойствах. Одной из характеристик металлических поверхностей, имеющих существенное практическое значение, является коэффициент трения скольжения f . Согласно закону Амонтона, коэффициент трения зависит от природы контактирующих материалов и не зависит от нагрузки. Для КЭП цинк – УНТ значение f уменьшается в 1,3-1,5 раза по сравнению с чистыми цинковыми осадками (таблица). Вероятно, это связано с тем, что УНТ, которые при электроосаждении включаются в цинковую матрицу, выполняют функцию

сухой смазки (эксперимент проводился в условиях сухого трения).



а



б

Рис. 2. Микроструктура поверхности цинка (а) и КЭП цинк–УНТ (б). Соотношения времени $t_k / t_a = 12:1$. Увеличение $\times 1200$

Fig. 2. Surface microstructure of (a) zinc and (б) zinc-CNT CEC. Duration ratio is $t_k/t_a = 12:1$, magnification is $\times 1200$

Таблица 1

Коэффициенты трения скольжения f цинковых покрытий

Table 1. Sliding friction coefficients, f , of zinc coatings

Соотношение времени t_k/t_a , с	Цинк	КЭП цинк – УНТ
10:1	0,37	0,27
12:1	0,33	0,25
14:1	0,30	0,21
16:1	0,26	0,17

Уравнение регрессии для коэффициента трения в общем случае:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_{12}x_1x_2 + b_{13}x_1x_3 + b_{23}x_2x_3 + b_{123}x_1x_2x_3,$$

где

$$b_l = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i x_l^l - \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j^l, \quad (l \neq m).$$

Уравнение регрессии коэффициента трения (y) принимает вид:

$$y = 0,245 - 0,0125x_1 - 0,005x_2 - 0,05x_3 - 0,0025x_1x_2 - 0,0025x_1x_3 - 0,0025x_1x_2x_3.$$

Расчет коэффициентов уравнения регрессии и оценка их значимости с помощью критерия Стьюдента позволили получить уравнение:

$$y = 0,245 - 0,0125x_1 - 0,05x_3$$

Посредством расчета критерия Фишера было установлено, что полученное уравнение адекватно описывает изучаемый процесс. Величина коэффициента трения зависит от плотности катодного тока, а также от соотношения времени катодной и анодной поляризации (x_3). Увеличение x_3 в сочетании с высокой катодной плотностью тока приведет к росту коэффициента трения покрытий.

ВЫВОДЫ

На основании проведенных исследований можно заключить, что введение углеродных нанотрубок в щелочной электролит цинкования приводит к формированию композиционных покрытий. Частицы УНТ оказывают определяющее влияние на структуру и трибологические свойства КЭП, полученных в реверсивном режиме. Полученное уравнение регрессии адекватно описывает зависимость коэффициента трения скольжения от режима электролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин Р.С. Неорганические композиционные материалы. М.: Химия. 1983. 304 с.; Saiyfullin R.S. Inorganic composite materials. M.: Khimiya. 1983. 304 p. (in Russian).
2. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.; Antropov L.I., Lebedinskiy Yu. N. Composite electrochemicals covers and materials. Kiev: Tekhnika. 1986. 200 p. (in Russian).
3. Целуйкин В.Н. // Рос. нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1-2. С. 25 – 35; Tseluyikin V.N. // Rossiyskie nanotekhnologii. 2014. V. 9. N 1-2. P. 25-35 (in Russian).
4. Окулов В.В. Цинкование. Техника и технология. М.: Глобус. 2008. 252 с.; Okulov V.V. Zinc plating. Technics and technology. M.: Globus. 2008. 252 p. (in Russian).
5. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применения. М.: Бином. 2006. 293 с.; D'yachkov P.N. Carbon nano-tubes: structure, properties, applications. M.: Binom. 2006. 293 p. (in Russian).

Н.В. Тимофеева, Н.Ю. Кузнецова, В.В. Краснов, А.С. Рачковский, А.И. Финаенов

АНОДНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ И ПЕРЕОКИСЛЕНИЕ БИСУЛЬФАТА ГРАФИТА

(Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)

e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Анодной поляризацией пиролитического и подпрессованного дисперсного графита выявлены интервалы потенциалов, в которых в растворах серной кислоты возможно получение бисульфата графита и его переокисленных форм. Определены свойства синтезированных соединений, показана возможность получения терморасширяющихся соединений графита с требуемыми характеристиками в управляемом режиме.

Ключевые слова: пиролитический и дисперсный графит, анодный синтез, бисульфат графита, переокисленные соединения, терморасширенный графит

ВВЕДЕНИЕ

Акцепторное соединение внедрения графита – бисульфат графита (БГ) является наиболее изученным соединением и промышленно используется как промежуточный продукт для получения терморасширенного графита (ТРГ). Основной способ получения БГ основан на химическом интеркалировании графита в концентрированной серной кислоте с введением в реакцию среду сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HNO_3 , H_2O_2 и др.) [1]. Роль окислителя заключается в адсорбции на частицах графита с последующим поглощением свободных электронов углеродных слоев графита, и созданием на них распределенных положительных зарядов. Нейтрализация графитовой матрицы осуществляется втягиванием в межслоевые пространства анионов кислоты с образованием соединения состава $\text{C}_{24n}^+ \cdot \text{HSO}_4^- \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$, где n – номер ступени внедрения [2].

Описанный механизм образования БГ можно реализовать и при анодной поляризации (окислитель) графита. В отличие от химического синтеза, электрохимический способ менее производителен и требует более сложного оборудования, но отличается высокой степенью управляемости и возможностью получать соединения с заданными свойствами. Анодный синтез также обеспечивает более высокую степень чистоты БГ и получение переокисленных соединений (ПБГ) [3].

БГ классического вышеприведенного состава терморасширяются при быстром нагреве до $600\text{ }^\circ\text{C}$ и выше, с образованием ТРГ с насыпной плотностью $d_{\text{ТРГ}}=2\text{--}10\text{ г/дм}^3$, в зависимости от ступени внедрения (химический способ). Анодное получение БГ того же состава и при тех же условиях термообработки дает снижение $d_{\text{ТРГ}}$ на 20–30% [4]. ПБГ способен терморасширяться при 180–250 $^\circ\text{C}$ с

образованием ТРГ плотностью в 1–2 г/дм^3 и менее. Подобные свойства ПБГ не только дают энергетические выгоды, но и значительно расширяют его области применения, в частности для использования в композитах с полимерной матрицей [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления сернокислых электролитов использовалась серная кислота марки хч с разбавлением дистиллированной водой. Хроновольтамперограммы снимались на пластинках пиролитического графита (УПВ1-ТМО), закрепленных в платиновых зажимах в свободном объеме электролита. Образцы БГ и ПБГ синтезировались в электрохимической ячейке с подпрессованным слоем ($0,2\text{ кг/см}^2$) графита к платиновому токоотводу. Для этого использовали китайский среднечешуйчатый графит (GB/T 3520-95, осн. фр. 125–250 мкм). Катод (платина) располагался в электролите над диафрагмой и перфорированным фторопластовым поршнем [6]. Во всех экспериментах в качестве электрода сравнения применяли ртутно-сульфатный электрод (РСЭ, $E_{\text{РСЭ}}=0,47\text{ В}$ относительно НВЭ). Исследования были проведены с помощью потенциостатов П-5848, ПС-30. Термограммы образцов получали методом дифференциальной сканирующей калометрии (Netzsch STA). Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ДРОН-2,0 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) в кварцевой кювете под пленкой из рентгеноаморфного полистирола.

После синтеза образцы гидролизовали и промывали до pH 4–5, отфильтровывали, высушивали ($100\text{ }^\circ\text{C}$) до постоянного веса и подвергали термообработке в стационарных условиях при температуре 250 $^\circ\text{C}$ (до 30 с) и 900 $^\circ\text{C}$ (5 с) в атмосфере воздуха. Насыпная плотность ТРГ определялась по стандартной методике (ОСТ 16-0689.031-74).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Хроновольтамперограммы на пластинках пиролизического графита при малых скоростях развертки потенциала в анодную сторону в 94% H₂SO₄ выявляют ряд площадок и пиков токов (рис. 1).

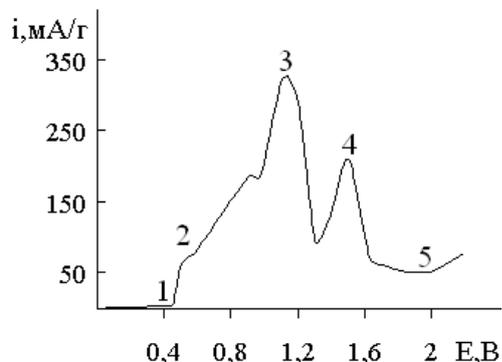
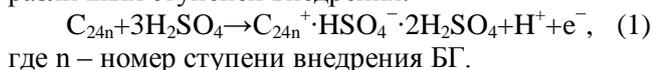


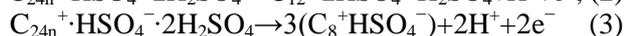
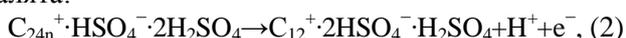
Рис. 1. Вольтамперограмма для пиролизического графита УПВ1-ТМО в 94 % H₂SO₄, V_p = 0,4 мВ/с. Пояснения к 1–5 в тексте

Fig. 1. Voltammogram for pyrolytic graphite UPV1-TMT in 94 % H₂SO₄, V_p = 0.4 mV/s. Explanations for 1–5 are given in the text

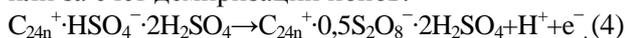
В интервале потенциалов 1–3 В (рис. 1) протекает анодное получение бисульфата графита различных ступеней внедрения:



Дальнейшее возрастание тока в виде пика возможно объяснить лишь с позиций переокисления бисульфата графита первой ступени, данный процесс протекает за счет депротонизации интеркалята:



или за счет демиризации ионов:



В области потенциалов 5 подъем тока соответствует процессу образования кислорода в виде O₂, CO₂, CO [7].

Снижение концентрации H₂SO₄ приводит к значительному перераспределению потенциалов образования БГ, ПБГ и выделению кислорода (рис. 2).

Разбавление электролита вызывает закономерное смещение порогового потенциала процессов интеркалирования в область положительных значений, в меньшей степени возрастает потенциал образования БГ I ступени. Поляризация процессов переокисления с разбавлением электролита несколько снижается, для начала процесса выделения кислорода регистрируется значительное снижение потенциала (рис. 2). Процессы образования БГ I ступени и его последующего

переокисления сближаются по потенциалам, выравниваются по скорости по мере разбавления кислоты и в 60% растворе сливаются.

По выполненному эксперименту можно обоснованно предполагать возможность совнедрения молекул воды в составе интеркалята и их участие в процессах переокисления:

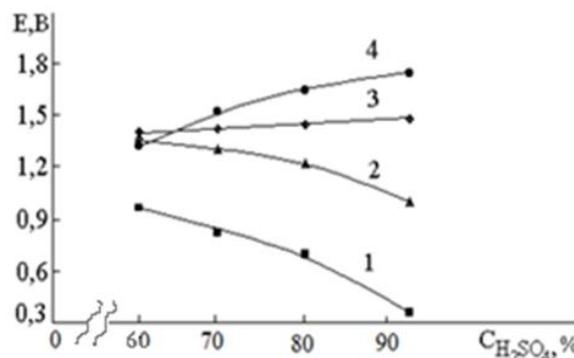
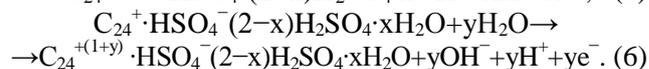
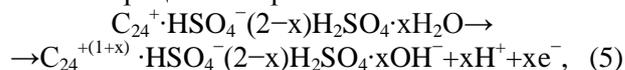


Рис. 2. Зависимость потенциалов начала внедрения (1), образования бисульфата графита I ступени (2), его переокисления (3) и выделения кислорода (4) от концентрации серной кислоты

Fig. 2. The dependence of the potentials of beginning the introduction (1), the formation of graphite bisulfate of step I (2), its re-oxidation (3) and oxygen evolution (4) on the concentration of sulfuric acid

В обоих случаях появление кислорода в межслоевых пространствах в составе H₂O или гидроксил-иона создает условия для образования ковалентных связей между кислородом и атомами углерода. Это приводит к возникновению СВГ, представляющих собой переходные формы соединений между БГ I ступени и окисью графита. Причем состав подобных соединений может варьироваться в широких пределах с окислением графитовой матрицы до C₆⁺·C₃⁻ [8, 9].

Синтез образцов интеркалированных соединений в интервале потенциалов, не допускающих выделения кислорода (E_a=1,6–1,8 В), подтверждает возможность получения переокисленного бисульфата графита в концентрированной H₂SO₄. Теоретическая емкость образования БГ I ступени, рассчитанная по реакции 1, составляет 90 мА·ч/г графита. Превышение этой емкости должно приводить к переокислению БГ. Действительно, на термограммах образцов анодноинтеркалированного графита с сообщением различной удельной емкости (рис. 3), для образца БГ (60 мА·ч/г) обнаруживаются только эндозффекты. Переокисленные соединения (200 и 300 мА·ч/г) на термограм-

мах (рис. 3) при температурах 150-160 °С характеризуются наличием экзоэффекта, площадь которого с ростом емкости увеличивается.

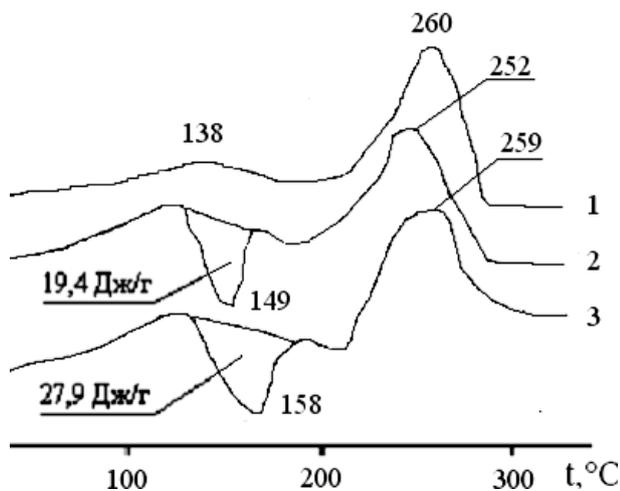


Рис. 3. Термограммы дифференциальной сканирующей калориметрии образцов бисульфата графита, полученных анодной обработкой графита в 94 % H_2SO_4 при сообщенной емкости: 1 – 60 мА·ч/г, 2 – 200 мА·ч/г, 3 – 300 мА·ч/г

Fig. 3. The thermograms of differential scanning calorimetry of graphite bisulfate samples obtained by graphite anodic processing in 94 % H_2SO_4 at the reported capacitance: 1 – 60 mA·h/g, 2 – 200 mA·h/g, 3 – 300 mA·h/g

Наличие экзоэффекта свидетельствует об освобождении при термолитзе активного кислорода из состава ПБГ. Вероятно, это приводит к росту скорости теплового потока и обеспечивает образование ТРГ при сравнительно низких температурах нагрева. Появлению подобного эффекта могут способствовать и кислородсодержащие поверхностные группы, концентрация которых возрастает с увеличением пропущенной удельной емкости (Q). Они не только блокируют устья каналов для выхода интеркалята при термолитзе, но и при отрыве с поверхности графита при нагреве (~140 °С) вызывают первоначальную деформацию графитовой решетки. Термогравиметрический анализ показывает, что ПБГ возможно получить в концентрированной H_2SO_4 , но этот процесс при большем содержании воды будет протекать интенсивнее.

Варьируя концентрацию электролита и задавая потенциал анодной обработки (1,6 В), при котором возможно получить и БГ, и ПБГ (рис. 1), но ограничивая удельную емкость, были синтезированы образцы интеркалированных соединений, свойства которых приведены в таблице.

Согласно приведенным данным, образование БГ с разбавлением серной кислоты при невысоких значениях Q замедляется. Значительное увеличение емкости, сообщаемой графиту, при анодной обработке показывает, что ПБГ, способные терморасширяться при пониженных темпера-

турах (250 °С), образуются при меньших Q в менее концентрированных электролитах (рис. 4).

Таблица

Свойства интеркалированных соединений при потенциостатической анодно ($E_a = 1,6$ В, $\tau = 40$ мин) обработке графита в H_2SO_4 различной концентрации

$C_{H_2SO_4}$, %	94	80	70
Q , мА·ч/г	48,2	39,6	36,5
$d_{ТРГ}$, г/дм ³	2,4	3,9	4,1
Степень БГ по РФА	II	II + III	III

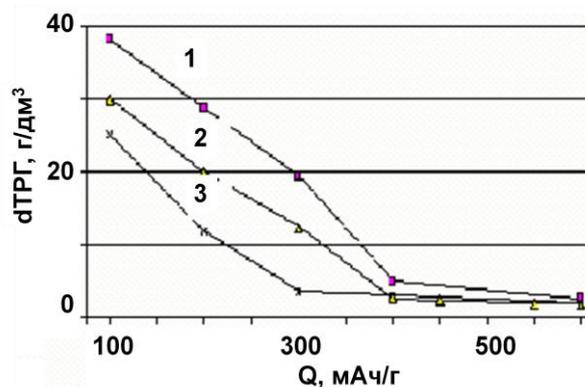


Рис. 4. Зависимость насыпной плотности ТРГ (250°С, 30 с) образцов переоxygenенного БГ, в полученных анодной обработкой в H_2SO_4 концентрации: 1 – 94 %, 2 – 80 %, 3 – 70 %

Fig. 4. The dependence of the bulk density of TEG (250°С, 30 с) of samples of over oxidized BG obtained with the anodic treatment in the H_2SO_4 at concentrations of 1 – 94 %, 2 – 80 %, 3 – 70 %

Выполненные исследования показывают, что процесс переоxygenения БГ осуществляется через образование I степени внедрения в 94% H_2SO_4 и в менее концентрированных растворах происходит с совнедрением молекул воды (реакции 5, 6).

ВЫВОДЫ

При анодном интеркаливании дисперсного графита в подпрессованном состоянии в серной кислоте концентрации 70-94% при сообщении удельной емкости 40-100 мА·ч/г образуется БГ различных ступеней. Переоxygenение БГ, чтобы достичь пониженной температуры образования ТРГ, необходимо осуществлять в 70-80% H_2SO_4 с увеличением емкости до 300-400 мА·ч/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Уббеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. М.: Мир. 1965. 256 с.; Ubbelode A.R., Lewis F.A. Graphite and its crystal compounds. M.: Mir. 1965. 256 p. (in Russian).

2. **Inagaki M., Iwashita N., Kouno E.** // Carbon. 1990. V. 28. N 1. P. 49.
3. **Трифонов А.И., Краснов А.В., Сеземин А.В.** Влияние концентрации серной кислоты на кинетику образования и свойства бисульфата графита / Сб. статей молодых ученых «Современные электрохимические технологии». Саратов: СГТУ. 2002. С. 135–140;
Trifonov A.I., Krasnov A.V., Sezemin A.B. Influence of concentration of sulfuric acid on kinetics of formation and properties of bisulphate of graphite / Collection of articles of young scientists: «Modern electrochemical technologies». Saratov: SGTU. 2002. P. 135–140 (in Russian).
4. **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. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1997. V. 40. N 1. P. 113–117 (in Russian).
5. **Сорокина Н.Е., Авдеев В.В., Тихомиров А.С., Лутфуллин М.А., Саидаминов М.И.** Композиционные номатериалы на основе интеркалированного графита. М.: МГУ. 2010. С. 50;
Sorokina N.E., Avdeev V.V., Tikhomirov A.S., Lutfulin M.A., Saidaminov M.I. Composite nano-materials on the basis of intercalated graphite. M.: MSU. 2010. P. 50 (in Russian).
6. **Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Настасин В.А.** // ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 5. С. 767–772;
Finaenov A.I., Apostolov S.P., Krasnov V.V., Nastasin V.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. V. 72. N 5. P. 767–772 (in Russian).
7. **Тарасевич М.Р.** Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.;
Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materials. M.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
8. **Ипполитов Е.Г., Зиятдинов А.М., Зелинский Ю.В.** // ЖПХ. 1985. Т. 80. № 7. С. 1658–1664;
Ippolotov E.G., Ziatdinov A.M., Zelinskiy Yu.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1985. V. 80. N 7. P. 1658–1664 (in Russian).
9. **Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R.** // Carbon. 1988. V. 26. N 3. P. 357–361.

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

УДК 541.138.2:546.26 – 126:546.226-325

С.Л. Забудьков, М.В. Медведева, И.Н. Фролов, А.И. Финаенов

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ АНОДНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ГРАФИТА И СВОЙСТВ ПОЛУЧЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ОТ СОСТАВА АЗОТНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)

e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Рассмотрено влияние состава азотнокислого электролита и потенциалов анодной обработки на кинетику электрохимического интеркалирования и свойства полученных терморасширяющихся соединений.

Ключевые слова: терморасширенный графит, терморасширяющиеся соединения графита, нитрат графита, анодное интеркалирование

Терморасширяющиеся соединения графита (ТРСГ) широко применяются для производства активных огнезащитных материалов, терморасширенного графита (ТРГ) и различных изделий на его основе. ТРСГ получают химическим или электрохимическим окислением графита в серной или азотной кислотах. Электрохимическая технология обладает рядом преимуществ, она позволяет в управляемом режиме синтезировать соединения с

требуемыми свойствами, использовать менее концентрированные растворы кислот, что снижает расход реагентов и промывной воды. Одним из направлений усовершенствования электрохимического способа синтеза ТРСГ является замена кислотных электролитов (H_2SO_4 , HNO_3) на солевые. Это позволяет снизить коррозионную активность электролита, изменить состав продуктов или полностью исключить выделение токсичных оксидов

азота в случае использования азотнокислого электролита и обеспечить катодное извлечение металлов [1]. Несмотря на перечисленные преимущества растворов чистых солей, использовать их в качестве электролита при электрохимическом синтезе терморасширяющихся соединений графита экономически нецелесообразно, так как это значительно повышает себестоимость конечного продукта. Особый интерес представляет применение в качестве электролитов растворов, приготовленных на основе отходов гальванических производств, с требуемым анионным составом. Это позволит не только снизить себестоимость продукции, но и решить проблемы утилизации подобных отходов. Кроме того, электролизом этих растворов возможно выделение находящихся в них металлов, таких как медь, железо, никель, цинк. Объединение процессов анодного интеркалирования графита в отработанных гальванических электролитах и выделения металла на катоде позволит в значительной степени снизить себестоимость готового продукта за счет использования более дешевых электролитов и реализации катодного осадка металла.

В настоящей работе представлены результаты анодного синтеза ТРСГ в чистой азотной кислоте различной концентрации и азотнокислых электролитах на основе отработанного раствора травления медных деталей ООО ЭПО «Сигнал» г. Энгельс. Данный раствор содержит в своем составе до 63% HNO_3 и катионы металлов: меди до 16 г/л, железа, цинка и никеля в незначительных количествах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электрохимическое получение образцов ТРСГ проводили в потенциостатическом режиме в специальной трехэлектродной ячейке [2] с поджимом дисперсного графита ($\rho=0,2$ кг/см²) [3] (GBT/Т 3521-95, размер зерен 120–250 мкм) к платиновому электроду. Хлорсеребряный электрод служил электродом сравнения.

По завершении электрохимического синтеза полученные соединения подвергали промывке и гидролизу. Удельный расход воды на гидролиз составлял 100 мл, а на промывку полученного окисленного графита – 500 мл H_2O в расчете на 1 г продукта.

Сушку гидролизированных образцов осуществляли в сушильном шкафу при температуре 50-60 °С до постоянного веса.

Термообработку образцов окисленного графита проводили в муфельной печи (СНОЛ-1, 6.2.5.1/9-И4) в течение 5 с при температуре 900 °С. Насыпную плотность замеряли по стандартной методике ВНИИЭИ (ОСТ 16-0689.031-74).

С целью выявления оптимальных режимов анодного интеркалирования графита в азотнокислых электролитах различного состава мы проводили потенциостатический синтез образцов ТРСГ при различных потенциалах анодной обработки с оценкой свойств полученных соединений.

На рисунке представлены зависимости величин средней плотности тока ($I_{\text{ср}}$, мА/г) от потенциала анодной обработки графита в различных азотнокислых электролитах. Величины плотности тока (отношение силы тока к исходной навеске графита) рассчитывались по значениям удельной электрической емкости, сообщаемой при различных потенциалах анодной обработки графита, и времени синтеза [4]. Для зависимостей, полученных в чистой азотной кислоте (рисунок, кр. 3,4), отмечается монотонное возрастание плотности тока в области потенциалов 1,8-2,3 В. Выделение кислорода в растворах HNO_3 начинается при потенциалах 1,7-1,8 В [5] и скорость выделения O_2 возрастает при снижении концентрации раствора азотной кислоты. Таким образом, электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита в азотнокислых электролитах проводится при наложении на процесс анодного интеркалирования графита процесса выделения кислорода, что повышает динамику сообщения удельной электрической емкости, необходимой для получения соединений с высокой степенью терморасширения. В тоже время синтез в растворах HNO_3 целесообразно вести при потенциалах, не превышающих 2,1 В, так как повышение потенциала анодной обработки приводит к увеличению доли электрической емкости, затрачиваемой на побочный процесс выделения кислорода [6]. Это приводит к возрастанию затрат электроэнергии при получении ТРСГ с требуемой степенью терморасширения. Несколько иной ход кривых $I_{\text{ср}}-E_a$ отмечается в электролитах, приготовленных на основе отработанного азотнокислого раствора травления (рисунок, кр. 1,2) в которых кислород выделяется менее интенсивно и при более положительных потенциалах [5]. На данных зависимостях фиксируются две площадки в интервалах потенциалов 2,1-2,2 В и 2,3-2,4 В. Природа первой площадки может быть обусловлена тем, что при данных потенциалах достигаются предельные плотности тока процесса анодного интеркалирования графита, а при достижении потенциала 2,3 В средний ток ограничивается предельной скоростью выделения кислорода в электролитах на основе отработанного раствора травления, и при дальнейшем повышении анодного потенциала средняя плот-

ность тока практически не возрастает. Таким образом, можно утверждать, что для получения ТРСГ с максимальной скоростью интеркалирования потенциостатическую анодную обработку целесообразно осуществлять при потенциале 2,1 В.

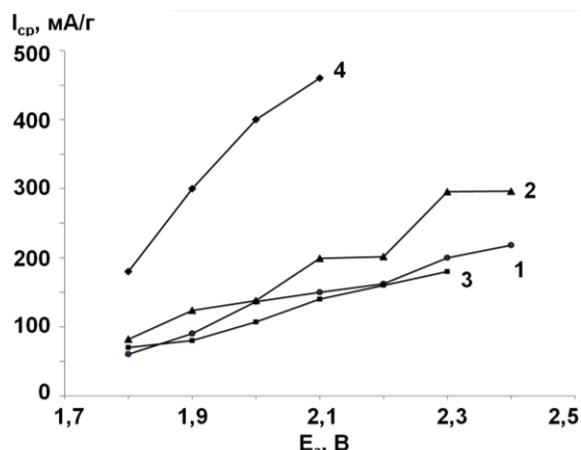


Рис. Зависимость среднего удельного тока от потенциала анодной обработки дисперсного графита при потенциостатическом синтезе ТЭСГ в электролитах на основе отработанного раствора травления: 1 – 63 % HNO₃; 2 – 36 % HNO₃ и азотной кислоте; 3 – 60 % HNO₃; 4 – 30 % HNO₃

Fig. The dependence of the average specific current on the potential of anode processing of disperse graphite at potentiostatic synthesis of TEGC in electrolytes on the basis of spent etching solution: 1 – 63 % of HNO₃; 2 – 36 % of HNO₃ and nitric acid; 3 – 60 % of HNO₃; 4 – 30 % of HNO₃

Таблица

Результаты электрохимического синтеза ТРСГ в нитратсодержащих электролитах различного состава ($Q_{уд} = 200 \text{ mA}\cdot\text{ч/г}$, $E_a = 2,1 \text{ В}$)

Table. The results of electrochemical synthesis of TEGC in nitrate-containing electrolytes of different composition ($Q = 200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$, $E_a = 2.1 \text{ V}$)

Отработанный раствор травления 63% HNO ₃				
E _а , В	I _{ср} , mA/г	Q, mA·ч/г	t _{синт} , МИН	d _{трг} , г/дм ³ , 900 °С
1,8	60,3	200	199	1,2
2,1	150,0		80	1,3
2,3	200,0		60	1,2
Отработанный раствор травления 36% HNO ₃				
1,8	82,0	200	146	1,9
2,1	199,1		60	1,2
2,3	295,7		41	1,6
HNO ₃ 60%				
1,8	70,0	140	120	8,0
2,1	140,0	280	120	2,4
2,3	180,0	360	120	2,4
HNO ₃ 30%				
1,8	180,0	45	15	29,6
2,1	460,0	115	15	2,2

Результаты синтеза ТРСГ при различных потенциалах анодной обработки в исследуемых электролитах с оценкой свойств полученных соединений обобщены в таблице.

Нами было установлено, что для получения ТРСГ в электролитах на основе отработанного раствора травления при потенциостатической обработке дисперсного графита в ходе синтеза необходимо сообщать удельную емкость 200 мА·ч/г. В этом случае синтезированные соединения имеют высокую степень терморасширения, при их термообработке образуются терморасширенный графит с насыпной плотностью <2 г/дм³. Результаты образцов, полученных в электролитах на основе отработанного раствора травления, сравнивались с полученными ранее результатами для растворов чистой азотной кислоты концентрацией 60% и 30% (таблица) [7].

Анализ данных таблицы подтверждает предположение, что для получения соединений с максимальной степенью терморасширения, анодную обработку графита в азотнокислых электролитах следует проводить при потенциале 2,1 В. Повышение потенциала графитового электрода приводит к некоторому увеличению скорости сообщения удельной емкости, но при этом возрастает интенсивность выделения кислорода, а следовательно, доля электрической емкости, затрачиваемой на этот процесс. В этом случае насыпная плотность терморасширенного графита практически не меняется и даже несколько увеличивается, а затраты электроэнергии на синтез соединений с требуемыми свойствами возрастает.

Таким образом, для получения ТРСГ с высокой степенью терморасширения необходимо вести синтез при потенциале 2,1 В и сообщении 200 мА·ч/г, что будет обеспечивать анодное интеркалирование графита с наибольшей скоростью при меньших энергозатратах.

ВЫВОДЫ

Исследована зависимость кинетики электрохимического интеркалирования графита и свойств интеркалированных соединений от состава азотнокислого электролита и потенциала анодной обработки.

Показано, что для получения ТРСГ с высокой степенью терморасширения анодную обработку графита в азотнокислых электролитах следует осуществлять в области потенциалов 2,1-2,2 В с сообщением удельной электрической емкости не менее 200 мА·ч/г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Финасов А.И., Саканова М.В., Забудьков С.Л., Яковлев А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 134–137;

- Finaenov A.I., Sakanova M.V., Zabud'kov S.L., Yakovlev A.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 134–137 (in Russian).
2. **Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Настасин В.А.** // ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 5. С. 767–772;
Finaenov A.I., Apostolov S.P., Krasnov V.V., Nastasin V.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. V. 72. N 5. P. 767–772 (in Russian).
 3. **Апостолов С.П., Краснов В.В., Финаенов А.И.** // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 4. С. 602–607;
Apostolov S.P., Krasnov V.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 4. P. 602–607 (in Russian).
 4. **Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Финаенов А.И.** // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 10. С. 1632–1638;
Yakovleva E.V., Yakovlev A.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2002. V. 75. N 10. P. 1632–1638 (in Russian).
 5. **Забудьков С.Л., Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлева Е.В.** // Вестн. СГТУ. 2003. Вып. 1. С. 113–120;
Zabud'kov S.L., Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Yakovleva E.V. // Vestnik SSTU. 2003. N 1. P. 113–120 (in Russian).
 6. **Медведева М.В., Забудьков С.Л., Мокроусов А.А., Финаенов А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 115–118;
Medvedeva M.V., Zabud'kov S.L., Mokrousov A.A., Finaenov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. T. 56. N 5. P. 115–118 (in Russian).
 7. **Медведева М.В., Забудьков С.Л., Яковлев А.В., Финаенов А.И.** // Перспективные материалы. 2014. Вып. 9. С. 59–65;
Medvedeva M.V., Zabud'kov S.L., Yakovlev A.V., Finaenov A.I. // Perspektivnye materialy. 2014. N 9. P. 59–65 (in Russian).

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

УДК 621.793.3, 621.357.77, 537.533.35

А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова, И.Ю. Кучина

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗНОГО ПОРОШКА И КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ, УПРОЧНЕННЫХ НАНОДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ

(Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»)
 e-mail: anatmaslov@mail.ru, polushin@misis.ru, ovchmaria@mail.ru

Проведены комплексные исследования наноразмерного порошка алмаза, а также композиционных никелевых электрохимических покрытий, упрочненных наноалмазами. Показано, что наноалмазный порошок состоит из двух фаз: кристаллической, соответствующей фазе алмаза, и рентгеноаморфной. Введение нанопорошка алмаза в структуру никеля приводит к изменению топологии поверхности композиционного электрохимического покрытия (КЭП). Увеличение содержания нанопорошка до определенной концентрации способствует измельчению никелевого зерна, а наличие наноалмазов в структуре позволяет повысить микротвердость КЭП с 3,2 ГПа до 6,4 ГПа.

Ключевые слова: наноалмазы, КЭП, электрохимическое покрытие, топология поверхности, микротвердость, предел прочности

Дисперсное упрочнение является перспективным направлением улучшения характеристик металлической, полимерной и других связей. Из всего спектра нанодисперсных порошков, наноалмазы обладают самым высоким значением модуля сдвига.

Одним из основных методов получения алмазного инструмента является метод гальвано-

стегии, позволяющий производить прецизионный инструмент с любой формой режущей поверхности. В отличие от метода порошковой металлургии, гальваностегия позволяет получать инструмент без нагрева и без применения дорогостоящей пресс-оснастки.

Одной из важнейших характеристик любого инструмента является его износостойкость, по-

сколькx уменьшение износа приводит к увеличению срока службы инструмента. Однако гальванические связки не обладают высокими прочностными характеристиками. В связи с этим, целью работы было определение возможности использования наноалмазов в качестве упрочняющей фазы для повышения прочностных характеристик связки.

Для исследования нанодисперсного порошка и тонкой структуры КЭП использовали методы просвечивающей электронной микроскопии ПЭМ (JEM JEOL 2100) и рентгенофазового анализа РФА (ДРОН 3М), размер частиц определяли методом ПЭМ и методом динамического рассеяния света на приборе Malvern ZET3600 Nano, микротвердость КЭП определяли микротвердомером ПМТ-3 в соответствии с ГОСТ 9450-76, топографию поверхности образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии СЭМ (Hitachi S-3400N).

В работах, посвященных исследованию наноалмазов [1-3] было показано, что наноалмазы детонационного синтеза состоят из двух фаз: кристаллической (алмазной) и рентгеноаморфной. Размер кристаллической фазы составлял 4-20 нм. Рентгеноаморфная фаза имела диапазон размеров частиц 20-80 нм.

Диапазон размеров частиц нанопорошка, измеренных методом динамического рассеивания света, составил 15-30 нм ($\approx 86\%$ от всего числа частиц), что подтверждается анализом нанопорошка на просвечивающем электронном микроскопе.

Рентгенофазовый анализ показал, что нанопорошок алмаза состоит из кристаллической и рентгеноаморфной фаз, размер кристаллического сферического блока составил 4,7 нм [1].

Для исследования КЭП, упрочненного наноалмазами, соосаждали никель с наноалмазами на медную фольгу (получали КЭП толщиной ≈ 10 мкм), затем стравливали в азотной кислоте вначале медь, а затем никель до образования сквозных протравленных участков. После промывки и сушки фольги вырезали часть фольги с протравленным участком и исследовали его на просвечивающем электронном микроскопе.

На рис. 1 показана структура никелевой фольги, упрочненной наноалмазами. На фотографии видны крупные частицы, соответствующие рентгеноаморфной фазе углерода, а также небольшие области с кристаллическим наноалмазом. Наличие кристаллической фазы было подтверждено расшифровкой электронограммы с данного участка.

Анализ топографии поверхности КЭП методом СЭМ показал, что введение наноалмазов в связку приводит к значительному изменению струк-

туры КЭП. На рис. 2 представлена морфология поверхности КЭП, полученная при различной плотности тока.

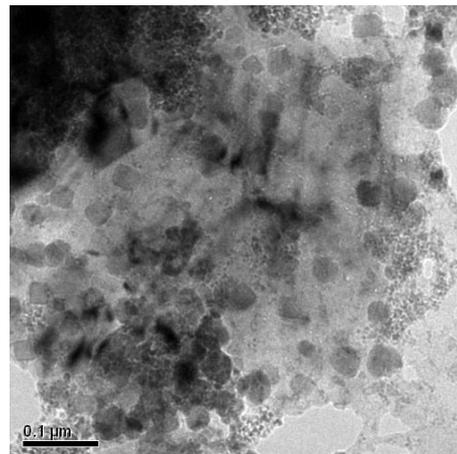


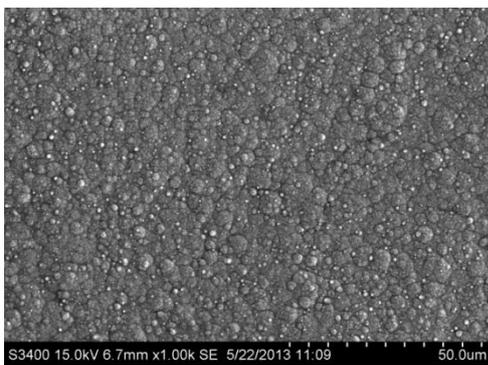
Рис. 1. Структура никелевой фольги, упрочненной наноалмазами

Fig. 1. Structure of nickel foil hardened with nano-diamonds

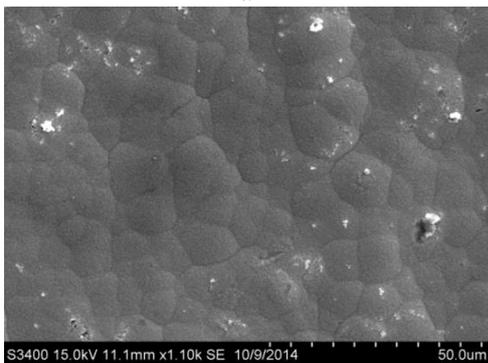
На рис. 2 видно, что наличие нанодисперсной фазы в электролите изменяет морфологию КЭП – введение наночастиц алмаза приводит к измельчению никелевых зерен (рис. 2а, г). Повышение плотности тока приводит к образованию дендритов на поверхности образца в случае с чистым никелевым электрохимическим покрытием, однако, введение наночастиц алмаза способствует измельчению никелевой структуры при увеличении плотности тока без образования дендритов на поверхности образца. Это позволяет использовать повышенные плотности тока с целью увеличения скорости осаждения КЭП (рис. 2б-г).

В таблице представлены микротвердости различных материалов, применяемых при производстве алмазно-гальванического инструмента [3,4], а именно латуни марки Л63, применяемой в качестве корпуса для кольцевых сверл, никеля марки Н1, используемого в качестве электрода для нанесения покрытий, осажденного никеля из сульфатного электролита, а также КЭП с нанодобавками наноалмаза при оптимальной концентрации 25 г/л.

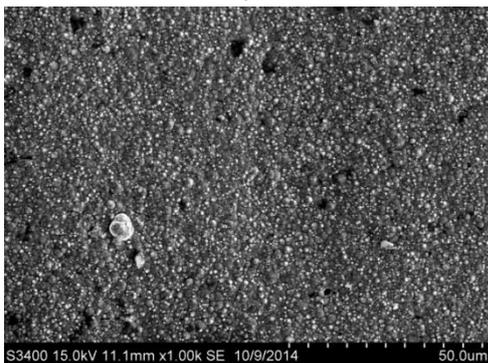
Наименьшей микротвердостью обладает латунь марки Л63, примерно в два раза меньше, чем осажденный никель. КЭП с оптимальным содержанием нанопорошка алмаза в электролите обладает микротвердостью в два раза большей, чем чистое никелевое электрохимическое покрытие. Таким образом, использование КЭП, значительно превосходящего по микротвердости чистое никелевое покрытие, а также латуни в качестве материала корпуса инструмента, приведет к значительному увеличению ресурса инструмента [4].



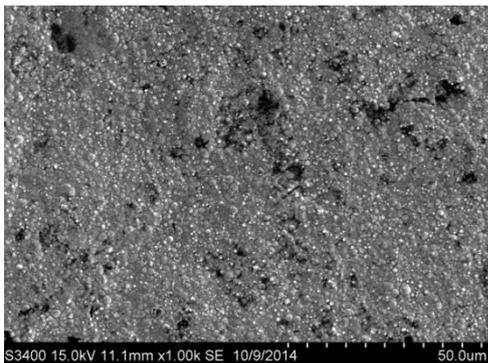
а



б



в



г

Рис. 2. Топография поверхности электрохимических покрытий: а – никелевое электрохимическое покрытие, полученное при 2,0 А/дм²; б – КЭП с наноалмазами, полученное при 1,3 А/дм²; в – КЭП с наноалмазами, полученное при 1,7 А/дм²; г – КЭП с наноалмазами, полученное при 2,0 А/дм²
 Fig. 2. The surface topography of electrochemical coatings: а – electrochemical nickel coating obtained at 2.0 A/dm²; б – CER with nanodiamonds obtained at 1.3 A/dm²; в – CER with nanodiamonds obtained at 1.7 A/dm²; г – CER with nano-diamonds obtained at 2.0 A/dm²

Таблица

Микротвердость различных материалов, используемых при производстве алмазно-гальванического инструмента

Table. The microhardness of different materials used in the manufacture of diamond-electroplating tool

Микротвердость, МПа			
Латунь Л63	Никель Н1	Осажденный никель из сульфатного электролита	КЭП с нанодобавками наноалмазов
1600 ± 250	2640 ± 300	3520 ± 340	6480 ± 400

Приведем сравнительный расчет предела текучести КЭП по теории Анселя – Леннеля для КЭП с оптимальным распределением наноалмазов в структуре и КЭП, полученного в работе. При использовании дисперсной фазы важно знать эффективный размер частиц (d_{max}), обеспечивающий максимальный эффект упрочнения. Расстояние между частицами (λ) при этом должно быть близким к размеру частиц, в таком случае выполняется условие:

$$\frac{d_{max}}{\lambda} = 1. \quad (1)$$

Эффективный размер дисперсных частиц алмаза для никелевой матрицы можно рассчитать по уравнению:

$$d_{max} \leq \frac{2 \cdot G \cdot b}{\sigma_0}, \quad (2)$$

где G – модуль сдвига, ГПа; b – вектор Бюргера, нм; σ_0 – предел текучести никеля, МПа (для никеля $\sigma_0=120$ МПа).

Тогда для достижения максимального упрочнения никелевой связки нанопорошком алмаза размер частиц не должен превышать 94 нм. При добавлении более крупных частиц предел текучести материала будет уменьшаться вплоть до предела текучести связки.

Максимальный эффект упрочнения можно рассчитать из условия перерезания частицы дислокацией. Для этого необходимо приложить энергию, достаточную для разрыва связей внутри частицы. Предел текучести материала, упрочненного дисперсной фазой, определяется по формуле:

$$\sigma_T = \frac{G^* \cdot d_{max}}{4 \cdot c \cdot \lambda}, \quad (3)$$

где σ_T – предел текучести материала, МПа; G^* – модуль сдвига материала дисперсной фазы, ГПа; $c=30$ – эмпирический коэффициент.

Из условия (1) получается:

$$\sigma_T = \frac{G^*}{120}. \quad (4)$$

С учетом значения модуля сдвига алмаза (440–490 ГПа), предел текучести материала, упрочненного наноалмазами, составит:

$$\sigma_r = \frac{G^*}{120} = \frac{480000}{120} = 4000 \text{ МПа.} \quad (5)$$

Предел текучести материала, упрочненно-наноалмазами, значительно превосходит предел текучести чистого никеля (120 МПа), позволяя значительно увеличить прочностные характеристики никелевой матрицы [1].

Рассчитаем предел текучести КЭП, упрочненного наноалмазным порошком, основываясь на фотографиях, сделанных просвечивающим электронным микроскопом. Принимая размер частиц за 10 нм, а среднее расстояние между частицами за 15 нм, подставляя эти данные в формулу (3), мы получаем примерное значение модуля сдвига КЭП:

$$\sigma_r = \frac{G^* \cdot d_{max}}{4 \cdot c \cdot \lambda} = \frac{490000 \cdot 10}{4 \cdot 30 \cdot 15} \approx 2700 \text{ МПа.} \quad (6)$$

Таким образом, рассчитанный по формуле (6) предел текучести КЭП в 1,5 раза меньше, чем теоретически возможно было получить в случае равномерного распределения наночастиц алмаза в никелевой матрице (формула (5)). Приблизительная оценка предела текучести КЭП по микротвердости методом, рассмотренным авторами [5], составила 2200 МПа, что примерно соответствует теоретическому значению предела текучести КЭП, рассчитанному по теории Анселя – Леннеля с использованием данных о характере распределения частиц в никелевой матрице.

В дальнейшем планируется провести прямые измерения предела текучести КЭП.

ВЫВОДЫ

Выявлены изменения структуры никелевого электрохимического покрытия при добавлении нанопорошка и влияния различной плотности тока. Показано, что увеличение плотности тока приводит к значительному измельчению структуры никеля при добавке нанопорошка алмаза.

Микротвердость полученного КЭП с наноалмазами в два раза больше, чем микротвердость осажденного электрохимического никеля. Применение наномодифицирования позволит значительно повысить ресурс алмазного инструмента на гальванической связке.

Рассчитанный теоретический предел текучести КЭП в 1,5 раза меньше, чем теоретически возможно было получить в случае равномерного распределения наночастиц алмаза в никелевой матрице. Приблизительная оценка предела текучести КЭП по микротвердости методом, рассмотренным авторами [5], составила 2200 МПа, что примерно соответствует теоретическому значению предела текучести КЭП, рассчитанному по теории Анселя – Леннеля с использованием данных о характере распределения частиц в никелевой матрице.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Полушин Н.И., Кудинов А.В., Журавлёв В.В., Степарева Н.Н.** // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2011. № 4. С. 49–53; **Polushin N.I., Kudinov A.V., Zhuravlev V.V., Stepareva N.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Powder metallurgy and functional coatings. 2011. N 4. P. 49–53 (in Russian).
2. **Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю.** Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами на примере гальванической связки алмазного инструмента / Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тривант. 2012. С. 294–296; **Maslov A.L., Polushin N.I., Zhuravlev V.V., Stepareva N.N., Tabachkova N.Yu.** Composites hardened with nano-dispersed diamonds as an example galvanic ligaments of diamond tools // Collection of abstracts of VIII International conference «Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology». Troitsk: Trovant. 2012. P. 294–296 (in Russian)
3. **Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 5. С. 124–125; **Maslov A.L., Polushin N.I., Zhuravlev V.V., Stepareva N.N., Tabachkova N.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 5. P. 124–125 (in Russian).
4. **Полушин Н.И., Журавлев В.В., Кудинов А.В.** Патент РФ № 2423206. 2009; **Polushin N.I., Zhuravlev V.V., Kudinov A.V.** RF Patent N 2423206. 2009 (in Russian).
5. **Стоев П.И., Мощенок В.И.** // Вестник Харьковск. национ. ун-та им. В.Н. Каразина. 2003. № 601. С. 106–112; **Stoiev P.I., Moshchenok V.I.** // Vestnik Kharkovskogo nationalnogo universiteta im. V.N. Karazina. 2003. N 601. P. 106–112.

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

А.И. Финаенов, Н.Ю. Кузнецова, С.Л. Забудьков, В.В. Краснов, Н.В. Тимофеева

КОАКСИАЛЬНЫЕ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЫ ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО АНОДНОГО ИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ ДИСПЕРСНОГО ГРАФИТА В СЕРНОЙ КИСЛОТЕ

(Энгельский технологический институт (филиал)
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)
e-mail: carbon@techn.sstu.ru

Приведены результаты измерения электропроводности смеси графит – 94% серная кислота, показана возможность их использования для анодного синтеза бисульфата графита, в том числе в непрерывном режиме в коаксиальных электролизерах различной модификации.

Ключевые слова: интеркалированные соединения графита, бисульфат графита, терморасширенный графит, анодный синтез, электролизеры непрерывного действия

ВВЕДЕНИЕ

Интеркалированные соединения графита (ИСГ) с кислотами используются промышленно для получения терморасширенного графита (ТРГ). Причем в основном ИСГ получают по химической технологии, проводя окислительную обработку графита в концентрированных серноокислых или азотнокислых растворах. Альтернативным методом синтеза интеркалированных соединений графита является анодное окисление графита в тех же кислотах. При анодной обработке можно использовать менее концентрированные кислоты и вести синтез ИСГ в управляемом режиме с получением соединений с необходимыми свойствами. Электрохимический синтез также обеспечивает более высокую чистоту ИСГ и ТРГ и предусматривает более высокую экологическую безопасность.

Анодное интеркалирование дисперсного графита является сложной технической задачей для реализации непрерывного синтеза ИСГ в промышленных масштабах. Применение подпрессовки слоя графита к токоотводу анода в непрерывном режиме требует изготовления высокоточного оборудования с эксплуатацией вращающихся узлов в агрессивной среде и под воздействием анодной поляризации [1-3]. Более простой вариант электролизера непрерывного действия может быть основан на использовании смесей графит-кислота, обладающих достаточной электронной проводимостью, с последующей прокачкой суспензии в межэлектродном зазоре. В настоящем сообщении приведены результаты измерения электропроводности смеси графит – H_2SO_4 концентрированная, а также показана возможность их использования в коаксиальных электролизерах непрерывного действия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований использовали среднечешуйчатый китайский графит (GB/T 3520-95, осн. фр. 125-250 мкм) и серную кислоту квалификации хч концентрации 94%. Электропроводность смеси графит – серная кислота определялась двухзондовым методом на постоянном токе с использованием платиновых электродов. Значения тока выбирались таким образом, чтобы предотвратить протекание фарадеевских процессов на электродах. Расчет электропроводности проводился по прямолинейному участку вольтамперной характеристики.

Анодный синтез образцов бисульфата графита (БГ) осуществляли в стеклянной кювете, располагая суспензию графит – кислота между двумя плоско-параллельными электродами (8 мм): токоотвод графитового анода – платина или сталь (12Х18Н10Т), катод – платина, помещенная в чехол из полипропиленовой ткани. Содержание графита в смеси составляло 2 г. Свободный объем в ячейке отсутствует, ионная связь с катодом осуществляется через поры диафрагмы, заполненных серноокислым электролитом.

После синтеза образцы бисульфата графита гидролизировались и промывались дистиллированной водой до pH=4-5, отфильтровывались, высушивались до постоянной массы при 100 °С и подвергались термообработке (900 °С, 5 с) в атмосфере воздуха. Насыпная плотность полученного терморасширенного графита определялась по стандартной методике (ОСТ 16-0689.031-74).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Изменение удельной электропроводности смеси дисперсного графита с 94% H_2SO_4 в зависимости от содержания кислоты представлено на

рис. 1. Из представленных данных следует, что при массовом соотношении в смеси графит – H_2SO_4 в интервале 1:0,8÷1:1,1 обнаруживается максимум электропроводности (рис. 1).

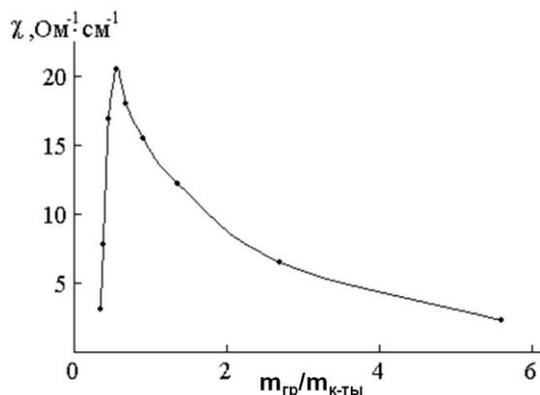


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности суспензий графит-кислота от содержания серной кислоты (94 %)

Fig. 1. The dependence of the conductivity of suspensions of graphite-sulfuric acid on a content of the acid (94 %)

С дальнейшим ростом содержания кислоты удельная электропроводность смеси снижается и достигает ионной проводимости кислоты ($\sim 0,2 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$). Многократное превышение электропроводности сернокислого электролита в области максимума свидетельствует об электронной проводимости смеси. Данный факт объясняется процессами перколяции, способствующими образованию электропроводящих цепей из частиц графита.

Электропроводящие смеси графит – серная кислота были использованы для анодного синтеза бисульфата графита первоначально в малогабаритных ячейках (2 г графита) в стационарных условиях с применением платиновых и стальных токоотводов графитового анода. При этом содержание кислоты в смеси было увеличено до (1:1,8), так как часть кислоты требуется на пропитку диафрагмы и на обеспечение образования ИСГ.

Возможность использования стали (12X18Н10Т) в качестве токоотвода была ранее показана в работах [4,5]. Такой токоотвод в концентрированной серной кислоте при анодной поляризации не пассивируется и корродирует с незначительной скоростью, превышение потенциала графита по сравнению с платиной составляет 100-150 мВ. Оценка применения токоотвода из нержавеющей стали необходима для обоснования ее использования при изготовлении опытно-лабораторных электролизеров.

Сравнительные результаты анодного синтеза в гальваностатическом режиме приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты анодного гальваностатического синтеза (100 мА/г) в 94% серной кислоте с сообщением емкости 100 мА·ч/г графита на токоотводах из нержавеющей стали и платины

Table 1. Results of anode galvanostatic synthesis (100 mA/g) in 94% sulfuric acid with a container of 100 mAh/g of graphite on current collectors made from stainless steel and platinum

Токоотвод анода	$U_{ср}, \text{В}$	$W, \text{Вт}\cdot\text{ч}/\text{кг}$	$d_{ТРГ}, \text{г}/\text{дм}^3$
Сталь 12X18Н10Т	3,4	340	1,9
Платина	2,7	270	2,1

Как отмечалось ранее, на стальном токоотводе регистрируется повышенная поляризация, а, следовательно, более высокое напряжение на ячейке и повышенный расход электроэнергии. Степень терморасширения полученных соединений ($d_{ТРГ}$) сопоставима, что дает основание применения нержавеющей стали для изготовления реакторов непрерывного действия.

Для подтверждения возможности реализации реактора непрерывного анодного получения БГ без подпрессовки графита было изготовлено несколько опытно-лабораторных электролизеров. В основу принципа действия электролизеров было положено продавливание смеси графит – кислота через кольцевой межэлектродный зазор, который обеспечивает наиболее равномерное распределение суспензии, а, следовательно, токовой нагрузки, и одновременно наименьшее гидравлическое сопротивление. В качестве электродных и конструкционных материалов использовалась сталь 12X18Н10Т. Уплотнительным и изолирующим материалом служил фторопласт (Ф-4), а диафрагменным материалом – полипропиленовое фильтроплатно (артикул 5630).

Первый вариант коаксиального электролизера был выполнен по схеме, приведенной на рис. 2 [6].

Реакционная зона реактора представляет собой сочетание двух трубчатых электродов, в зазоре между которыми прокачивается суспензия графит – кислота. Внешний электрод – токоотвод анода имеет водяную рубашку охлаждения, так как увеличение температуры в ходе непрерывного синтеза выше 50-60°C нежелательно [7]. Внутренний катод перфорирован для отвода катодных газов и излишков кислоты и помещен в диафрагменный чехол (рис. 2). Подобная конструкция реактора обеспечивает простой вариант охлаждения, однако при необходимости получения ТРГ с высокой степенью терморасширения, то есть с сообщением повышенной удельной емкости графита при анодной поляризации [8], возникает проблема

транспортировки смеси графит – кислота через коаксиальный зазор. Интеркалирование графита до 1 ступени внедрения и его дальнейшее переокисление сопровождается значительным увеличением объема (до 30-40%) графитовых частиц. Это приводит к возрастанию вязкости смеси, уплотнению углеродной массы и ее остановке в коаксиальном зазоре.

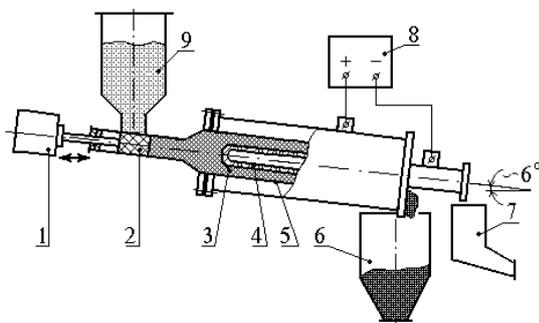


Рис. 2. Коаксиальный электролизер с внутренним катодом: 1 – пневмопривод поршня, 2 – поршень из фторопласта, 3 – межэлектродный зазор, заполненный суспензией, 4 – перфорированный катод в диафрагменном чехле, 5 – анод с охлаждением, 6 – приемный бункер БГ, 7 – емкость для излишек кислоты, 8 – блок питания, 9 – бункер для подачи суспензии
Fig. 2. Coaxial electrolyzer with inner cathode 1 – pneumatic piston, 2 – piston of fluoroplastic, 3 – interelectrode gap filled with a slurry, 4 – perforated cathode in the diaphragm cover, 5 – cooled anode, 6 – receiving hopper BG, 7 – capacitance for excess acid, 8 – power supply unit, 9 – hopper for feeding the suspension

С целью обеспечения стабильного перемещения суспензии в межэлектродном зазоре была разработана конструкция реактора с внешним катодом (рис. 3).

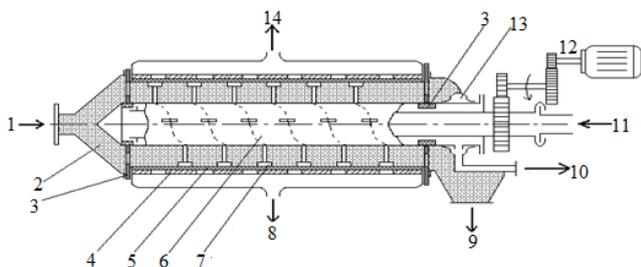


Рис. 3. Коаксиальный электролизер с внешним катодом: 1 – подача суспензии, 2 – распределитель суспензии, 3 – опорный подшипник, 4 – перфорированный катод, 5 – диафрагма, 6 – охлаждаемый анод, 7 – скребки на аноде, 8 – отвод электролита, 9 – отвод СВГ, 10, 11 – отвод, подача хладагента, 12 – электропривод, 13 – отвод воды, 14 – отвод катодных газов
Fig. 3. Coaxial electrolyzer with external the cathode: 1 – feed slurry, 2 – spreader of slurry, 3 – support bearing, 4 – perforated cathode, 5 – diaphragm, 6 – cooled anode, 7 – scrapers on the anode, 8 – removal electrolyte, 9 – removal SVG, 10, 11 – challenged, feed of refrigerant, 12 – electric drive, 13 – drainage of water, 14 – removal of cathode gas

В данном электролизере сохранена система подачи и транспортировки смеси графит-

кислота в коаксиальном межэлектродном зазоре. Внутреннее расположение анода позволяет закрепить на его поверхности скребки (рамки), которые при вращательно-колебательном движении ворошат суспензию и предотвращают ее зависание. Наличие скребков (рамок) способствует за счет увеличения площади анода дополнительному распределению по объему тока и получению более равномерного состава ТРГ.

Кроме того, при таком расположении электродов площадь катода превышает площадь анода, что способствует повышению производительности реактора [9]. По сравнению с предыдущей конструкцией наличие узла привода для колебательно-вращательного движения анода и реализация системы охлаждения через полость анода усложняют изготовление и эксплуатацию электролизера.

Были изготовлены с использованием стали 12Х18Н10Т в качестве конструкционных и электродных материалов два опытно-лабораторных реактора, в которых межэлектродный зазор составлял 2,5 см. Длина реакционной камеры в реакторе с внутренним катодом (ЭВК) равнялась 130 см, а рабочий объем – 4850 см³. В электролизере с наружным катодом (ЭНК) рабочая зона составляла 44 см и имела объем 3500 см³. В обоих случаях токовая нагрузка включалась после полного заполнения реакционных камер суспензией графит – кислота. Увеличение токовой нагрузки лимитировалось разогревом зоны подачи суспензии, для ЭВК это составляло 150-170 А, для ЭНК – 200-210 А. Многочисленные эксперименты с наработкой опытных партий ТРГ в десятки и сотни килограмм позволили обобщить результаты испытаний (табл. 2, рис. 4).

Таблица 2

Режимы синтеза и свойства соединений при анодной непрерывной обработке суспензий графит-кислота в коаксиальных опытно-лабораторных электролизерах

Table 2. Modes of synthesis and properties of the compounds at the anode continuous treatment of suspensions of graphite-acid in coaxial experimental-laboratory electrolyzers

Электролизер	Подача графита*, кг/час	J, A	U _{ср} , В	W, кВт·ч/кг	d _{ТРГ} , г/дм ³
ЭВК	3,5–3,8	150–170	6,4–6,6	0,25–0,31	2,0–3,0
ЭНК	3,8–4,7	200–210	6,5–6,8	0,30–0,35	1,5–2,5

Примечание: *при пересчете на графит в смеси графит-94 % H₂SO₄: 1÷1,8

Note: * in terms of graphite for a mixture of graphite-94 % H₂SO₄: 1÷1,8

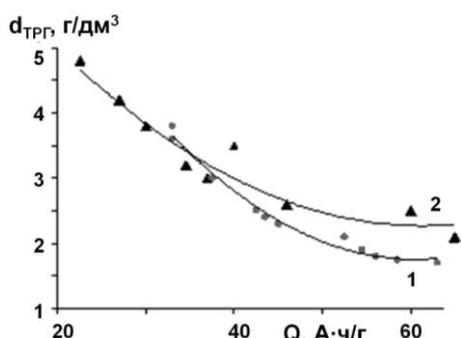


Рис. 4. Зависимость насыпной плотности ТРГ образцов анодосинтезированных от сообщенной емкости при непрерывной обработке в коаксиальных электролизерах: 1 – ЭНК; 2 – ЭВК

Fig. 4. The dependence of bulk density of TRH anodically synthesized samples on the reported capacitance for continuous treatment in coaxial electrolyzer: 1 – ENC; 2 – CG

Полученные результаты показывают, что в коаксиальных электролизерах в непрерывном режиме можно получать бисульфат графита с высокой степенью терморасширения. Зависимость насыпной плотности ТРГ синтезированных соединений от сообщенной удельной емкости графиту соответствует закономерностям, рассчитанным теоретически и подтвержденным в малогабаритных стационарных ячейках [8,9].

Коаксиальные электролизеры при проведении испытаний обнаружили быстрый разогрев реактора в зоне загрузки, который возможно устранить лишь снижением токовой нагрузки, так как эффективное охлаждение в данной зоне реализовать технически сложно. Снижение общей токовой нагрузки на реакторе будет приводить к падению производительности. Поэтому целесообразно понизить токовую нагрузку лишь в зоне загрузки за счет использования секционного коаксиального электролизера [10].

Как и в предыдущей конструкции, система транспорта суспензии сохраняется, охлаждение осуществляется через полый анод, закрепленные на аноде рамки позволяют ворошить смесь графит – кислота – ИСГ, предотвращая остановку массы в межэлектродном коаксиальном зазоре. Регулирование тока в зоне загрузки позволяет не снижать токовую нагрузку в большей части реакционной камеры. Такая конструкция может иметь несколько секций, в частности секцию для перекисления БГ, токоотвод анода, при этом может быть плакирован платиной для предотвращения пассивации стали при повышенной удельной емкости.

ВЫВОДЫ

Экспериментально показана возможность образования смесей графит – кислота с высокой электронной проводимостью. Подтверждено, что

использование таких смесей при анодной обработке позволяет синтезировать терморасширяющиеся соединения графита. Предложены и апробированы электрохимические коаксиальные реакторы для непрерывного получения интеркалированных соединений графита с H_2SO_4 . Определены режимы синтеза соединений с высокой степенью терморасширения, предложены варианты модернизации оборудования. В целом, результаты работы показывают перспективность предлагаемой технологии и оборудования для реализации производства терморасширяющихся соединений графита с заданными свойствами в промышленных масштабах.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Настасин В.А.** // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 5. С. 767–772; **Finaenov A.I., Apostolov S.P., Krasnov V.V., Nastasin V.A.** // Zhurn. Prilk. Khimii. 1999. V. 72. N 5. P. 767–772 (in Russian).
2. **Финаенов А.И., Авдеев В.В., Апостолов С.П., Краснов В.В., Монаякина Л.А., Никольская И.В.** Патент РФ № 2083723. 1997; **Finaenov A.I., Avdeev V.V., Apostolov S.P., Krasnov V.V., Monyakina L.A., Nikol'skaya I.V.** RF Patent N 2083723. 1997 (in Russian).
3. **Авдеев В.В., Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Яковлев А.В., Сеземин В.А., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Никольская И.В., Монаякина Л.А.** Патент РФ № 2142409. 1999; **Avdeev V.V., Finaenov A.I., Apostolov S.P., Krasnov V.V., Yakovlev A.V., Sezemin V.A., Sorokina N.E., Tverezovskaya O.A., Nikol'skaya I.V., Monyakina L.A.** RF Patent N 2142409. 1999 (in Russian).
4. **Настасин В.А., Савельева Е.А., Финаенов А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 5. С. 106–108; **Nastasin V.A., Savel'eva E.A., Finaenov A.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2000. V. 43. N 5. P. 106–108 (in Russian).
5. **Финаенов А.И., Афонина А.В., Забудьков С.Л., Медведева М.В.** // ЖПХ. 2013. Т. 86. Вып. 6. С. 911–916; **Finaenov A.I., Afonina A.V., Zabu'd'kov S.L., Medvedeva M.V.** // Zhurn. Prilk. Khimii. 2013. V. 86. N 6. P. 911–916 (in Russian).
6. **Сорокина Н.Е., Финаенов А.И., Авдеев В.В., Лешин В.С., Сеземин В.А., Краснов В.В., Краснов А.В., Крамской Д.А., Ионов С.Г., Настасин В.А.** Патент РФ № 2264983. 2005; **Sorokina N.E., Finaenov A.I., Avdeev V.V., Leshin V.S., Sezemin V.A., Krasnov V.V., Krasnov A.V., Kramskoiy D.A., Ionov S.G., Nastasin V.A.** RF Patent N 2264983. 2005 (in Russian).
7. **Трифонов А.И., Крамской Д.А., Краснов А.В.** Влияние температуры и концентрации сернокислого электролита на свойства и скорость анодного образования бисульфата графита // Сб. тез. докл. 2-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: МГУ. 2003. С. 201; **Trifonov A.I., Kramskoiy D.A., Krasnov A.V.** Relationship between structure and physical properties of carbon materials // Proceedings of 2nd Int. Conf. «Carbon: fundamental

- problems of science, material sciences, technology. ». М.: MSU. 2003. P. 201 (in Russian).
8. Яковлев А.В., Финаенов А.И., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В. // ЖПХ. 2006. Т. 79. № 11. С. 1761–1771; Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2006. V. 79. N 11. P. 1761–1771 (in Russian).
 9. Краснов А.В. Электрохимический синтез бисульфата графита на основе суспензий графит-серная кислота. Автореф. дис. ... к.т.н. Саратов. СГТУ 2004. 20 с.;
 10. Финаенов А.И., Краснов В.В., Яковлев А.В., Настасин В.А., Яковлева Е.В., Колесникова М.А., Кольченко А.С., Горбунова Е.А. Патент РФ № 2412900. 2011; Finaenov A.I., Krasnov V.V., Yakovlev A.V., Nastasin V.A., Yakovleva E.V., Kolesnikova M.A., Kol'chenko A.S., Gorbunova E.A. RF Patent N 2412900. 2011 (in Russian).

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

УДК 608.1

С.А. Урванов, Н.В. Казённов, Е.А. Жукова, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

АРМИРОВАННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛАСТОМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

(Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов)
e-mail: urvanov@tisnum.ru

Проведены исследования по модификации поверхности углеродного волокна на основе полиакрилонитрила углеродными нанотрубками с использованием защитного слоя из оксида алюминия. Защитный слой наносили с применением золя гидроксида алюминия. Методом холодного прессования изготовлены образцы композиционных материалов на основе углеродного волокна с углеродными нанотрубками и силиконового каучука. Выявлено влияние углеродных нанотрубок на адгезию и теплофизические свойства композиционных материалов.

Ключевые слова: композиционные материалы, углеродные волокна, углеродные нанотрубки, эластомер, силиконовый каучук

ВВЕДЕНИЕ

Углеродное волокно (УВ) является уникальным материалом, совмещающим в себе крайне высокие величины прочности и модуля, и в то же время обладающим низкой плотностью и химической инертностью. Основной областью применения углеродных волокон является изготовление композиционных материалов (КМ). Исследованиям по получению армированных волокнистых КМ с применением эластомерных матриц в научно-технической литературе посвящено незначительное количество работ. Главной проблемой при изготовлении таких КМ является низкая адгезия УВ к полимеру, что ведет к расслоению КМ и

ухудшению физико-механических характеристик [1]. Повышение адгезии позволит реализовать высокие прочностные характеристики УВ в эластомерных матрицах.

Модификация поверхности УВ углеродными нанотрубками (УНТ) приводит к улучшению межфазного контакта на границе матрица – волокно в композите с эпоксидными матрицами [2-6], причем в отдельных случаях энергия межфазного взаимодействия может возрастать на 470% [6].

В подавляющем большинстве исследований модификацию поверхности УВ углеродными нанотрубками проводят методом химического

осаждения из газовой фазы (CVD – chemical vapor deposition) с применением катализатора. В литературе описаны различные методы нанесения катализатора на поверхность УВ: магнетронным распылением [7,8], методом осаждения с использованием электронного пучка [9], методом термического напыления [10], электрохимическим осаждением [7], предварительной пропиткой волокна раствором соли металла [3,8,9,11-13] или суспензией наночастиц металла [8,14] и т.д. В работах [8,11] углеродное волокно пропитывают солью железа, которую затем разлагают и восстанавливают в токе водорода. В работе [15] для получения наноразмерных частиц оксидов железа используют раствор ацетата железа(II) в органическом растворителе. При этом удается получить частицы оксида железа с размерами от 3 до 20 нм [8,16].

Многие исследователи отмечают ухудшение механических свойств УВ в зависимости от условий нанесения УНТ на их поверхность [5,11,12,17-20]. В работе [18] поверхность УВ предварительно покрывали альфа фазой вытяжки из пека. В результате такое покрытие повышало смачиваемость УВ и предотвращало взаимодействие частиц катализатора с поверхностью монофиламентов УВ во время процесса образования УНТ. В работах [5,19] авторы покрывали поверхность УВ пленкой оксида кремния, затем модифицировали УВ нанотрубками методом CVD без видимых потерь в прочности УВ.

Известно [21-23], что оксид алюминия может использоваться как жаропрочное покрытие для УВ, и в то же время подложки из оксида алюминия отлично подходят для получения массивов УНТ [24,25].

Таким образом, на основе проделанного анализа литературы был выбран способ модифицирования УВ углеродными нанотрубками с использованием метода CVD с применением железосодержащего катализатора. Среди методов нанесения катализатора на УВ выбран метод пропитки из спиртового раствора ацетата железа(II) с предварительным нанесением защитного слоя оксида алюминия.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для модификации углеродными нанотрубками и изготовления композиционных материалов использовали УВ марки УКН-М-12000 производства ОАО «АРГОН». В качестве полимерной матрицы использовали силиконовый каучук марки «Юнисил 9945» производства ОАО «ПентаЮниор».

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе синхронного термического анализа STA Jupiter 449F1 фирмы Netzsch.

Поверхность монофиламентов углеродного волокна, покрытого защитным слоем оксида алюминия и углеродными нанотрубками, зольный остаток после ТГА изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Исследование производили на приборе JEOL JSM 7600F с возможностью элементного анализа методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDX).

Испытания прочностных и упруго-деформационных свойств образцов проводили на универсальной машине Z010 Zwick/Roell.

Определение теплопроводности проводили путем измерения температуропроводности образцов (α), удельной теплоемкости (c_p), а также плотности (ρ) с последующим расчетом теплопроводности из этих данных:

$$\lambda = \alpha \cdot \rho \cdot c_p \quad (1)$$

Определение удельной теплоемкости образцов проводили с помощью дифференциального сканирующего калориметра DSC 8000 (PerkinElmer, Inc., США) и прилагаемого к калориметру программного обеспечения. При сканировании использовали метод измерения теплового потока в температурном интервале 10-50 °С.

Температуропроводность (α) измеряли методом лазерной вспышки. Измерение этой величины проводили на приборе типа LFA 457 NETZSCH GERATEBAU GmbH и прилагаемого к прибору программного обеспечения.

Измерения плотности проводили флотационным методом. Использовали смеси дийодоэтана и ацетона.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для нанесения защитного слоя оксида алюминия на поверхность УВ использовали водный золь гидроксида алюминия. Золь готовили следующим методом. К раствору хлорида алюминия с массовой долей 5%, по каплям при энергичном перемешивании добавляли концентрированный водный 10% раствор аммиака до нейтральной реакции среды. Раствор хлорида алюминия имеет кислую среду вследствие протекания гидролиза по катиону. По завершении формирования золя мицелла гидроксида алюминия имеет следующее строение: $\{[mAl(OH)_3 \cdot nAlO^+(n-x)Cl]^{+x} \cdot xCl^-\}^0$ и раствор становится нейтральным. Для того, чтобы уменьшить соосаждение солей на поверхность УВ, полученный золь очищали от ионов аммония и хлорид-ионов путем диализа.

Углеродное волокно марки УКН-М-12000 содержит на поверхности монофиламентов аппрет – соли натрия жирных кислот. Присутствие атомов натрия на УВ подтверждено методом EDX. Из-

вестно, что [26] ионы натрия ингибируют процесс синтеза УНТ методом CVD. Для удаления аппарата с поверхности УВ использовали смесь этилового спирта и ацетона в соотношении 1:1.

Жгуты УВ после удаления аппарата погружали в золь гидроксида алюминия и пропитывали в течение 3 ч. Затем жгуты сушили, далее прокаливали в течение 10 мин при 1000 °С в потоке аргона. Для получения сплошного и равномерного покрытия процесс пропитки-сушки-прокалки повторяли 3 раза. Для сравнения эффективности нанесения защитного слоя оксида из золя параллельно приготавливался образец сравнения по методу, использованному в работе [27], путем осаждения гидроксида алюминия на поверхность УВ из раствора соли хлорида алюминия.

Покрытый защитным слоем жгут УВ помещали в 5%-й водный раствор ацетата железа (II) и пропитывали в течение 24 ч. Затем жгут извлекали и удаляли влагу в сушильном шкафу в течение 20 мин при температуре 60 °С. Полученный жгут с частицами ацетата железа на поверхности подвергали термической обработке в восстановительной среде: в потоке газовой смеси водород-гелий в соотношении 2:1. Для восстановления железа и формирования активных частиц катализатора жгут выдерживали при температуре 550 °С в течение 20 мин.

Модификацию поверхности УВ углеродными нанотрубками проводили методом CVD в горизонтальном реакторе проточного типа при температуре 800 °С. Синтез проводился в течение 20 мин в потоке смеси водорода и гелия, подаваемых с объемными скоростями 200 мл/мин и 100 мл/мин, соответственно. В качестве прекурсора углерода использовали 0,5% раствор тиофена в этиловом спирте, парами которого насыщали водород-гелиевую смесь при температуре 25 °С.

Композиционные материалы изготавливали методом холодного прессования. Предварительно смешивали прекурсор силикона с катализатором полимеризации. Затем помещали жгут УВ в пластиковую оснастку. Далее прокаткой удаляли излишки полимера и обеспечивали равномерную пропитку жгута. Пропитанный жгут помещали под пресс на 24 ч. Полученные образцы композиционного материала в виде однонаправленной ленты исследовали на прочность и теплопроводность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанесение защитного слоя оксида алюминия на поверхность УВ из золя привело к синтезу длинных УНТ и увеличению их количества, по сравнению с методом нанесения защитного слоя

из солевого раствора. РЭМ микрофотографии синтезированных УНТ представлены на рис. 1.

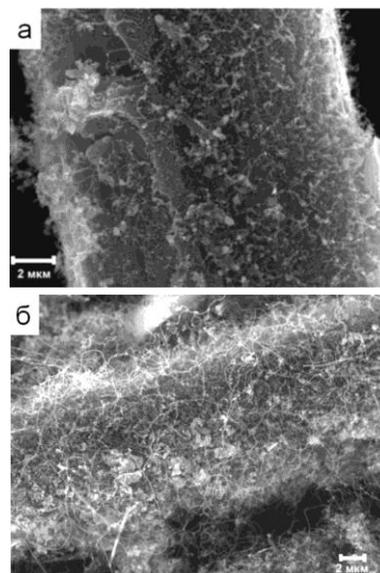


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ исследований УВ, модифицированного УНТ при нанесении защитного слоя: (а) соевым методом, (б) золевым методом
Fig. 1. SEM images of nano-tube-modified with carbon fibers with protective interlayer prepared from: (a) the solution, (b) the sol

Для оценки сплошности покрытия защитным слоем оксида алюминия монофиламентов УВ был проведен ТГА на воздухе при температуре 450 °С образцов УВ: исходных и покрытых оксидом алюминия, а также образца УВ, модифицированного нанотрубками (рис. 2).

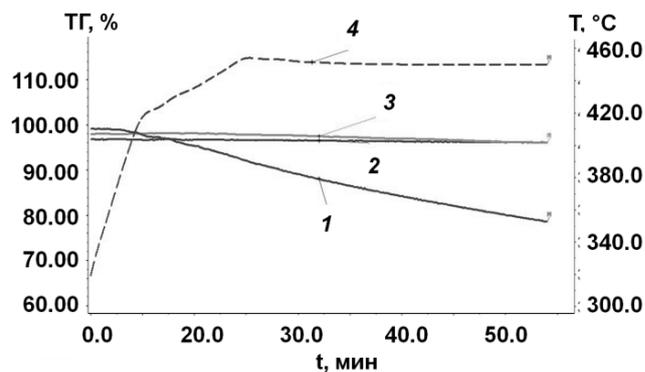


Рис. 2. Данные ТГА для серии образцов УВ: 1 – исходного УВ; 2 – УВ, покрытого защитным слоем Al_2O_3 ; 3 – УВ, покрытого защитным слоем Al_2O_3 и модифицированного нанотрубками; 4 – температурная программа
Fig. 2. TG-analysis for: 1 – pristine carbon fibers; 2 – carbon fibers coated with protective interlayer of Al_2O_3 ; 3 – carbon fibers coated with interlayer of Al_2O_3 and modified with carbon nano-tubes; 4 – temperature program

Согласно данным ТГА, исходное УВ потеряло до 20% своей массы, в то время как масса волокон, покрытых оксидом алюминия и модифицированных УНТ, осталась практически неизмен-

ной. Таким образом, было подтверждено, что слой оксида алюминия плотно покрывает поверхность волокна, препятствуя его окислению, и не разрушается во время процесса CVD и роста УНТ. При исследовании зольного остатка, полученного при нагреве на воздухе до температуры 800 °С образца УВ, покрытого защитным слоем, были обнаружены полые трубки из оксида алюминия, повторяющие форму монофиламентов (рис. 3).

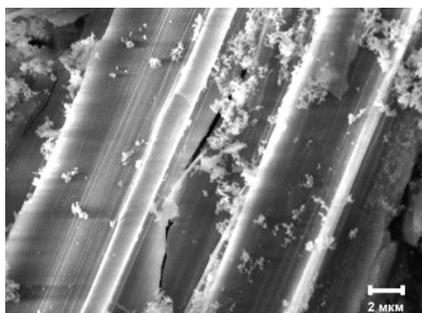


Рис. 3. Микрофотография РЭМ зольного остатка после сжигания на воздухе образца УВ, покрытого буферным слоем оксида алюминия

Fig. 3. SEM images for ash after burning of carbon fibers coated with protective interlayer of Al_2O_3

Исследование физико-механических свойств образцов композиционных материалов показало, что по прочности КМ на основе модифицированного волокна уступают КМ на основе исходного УВ: 235 ± 35 МПа и 285 ± 30 МПа соответственно. Однако модуль упругости для КМ на основе модифицированного УВ выше: 2930 ± 430 МПа против 2380 ± 250 МПа для КМ на основе исходного УВ. Понижение прочности КМ предположительно вызвано понижением прочности УВ во время синтеза УНТ, а повышение модуля упругости, вероятно, обусловлено более равномерным распространением нагрузки внутри образца, что, в свою очередь, можно объяснить повышением адгезии монофиламентов УВ к полимерной матрице.

Исследования области разрушения КМ подтвердили, что адгезия после модификации УВ углеродными нанотрубками существенно возросла. На рис. 4. видно, что филаменты исходного углеродного волокна отслоились от полимерной матрицы при разрушении КМ (рис. 4а), в то время как модифицированное УВ после разрушения КМ (рис. 4б) содержит на поверхности полимер, что свидетельствует о повышенной адгезии.

Теплопроводность экспериментальных образцов композиционного материала на основе УВ, модифицированного УНТ, составляет $0,32$ Вт/м·К, а КМ на основе исходного волокна – $0,22$ Вт/м·К. Для обоих типов образцов величина теплопроводности в диапазоне температур от 30 °С до 80 °С постоянна, далее наблюдается понижение при-

мерно до $0,02$ Вт/м·К на участке от 80 °С до 90 °С, при этом кривые ведут себя симбатно во всем диапазоне температур. Таким образом, в ходе измерения теплофизических свойств выявлено повышение теплопроводности в 1,5 раза в образцах УВ, модифицированных углеродными нанотрубками.

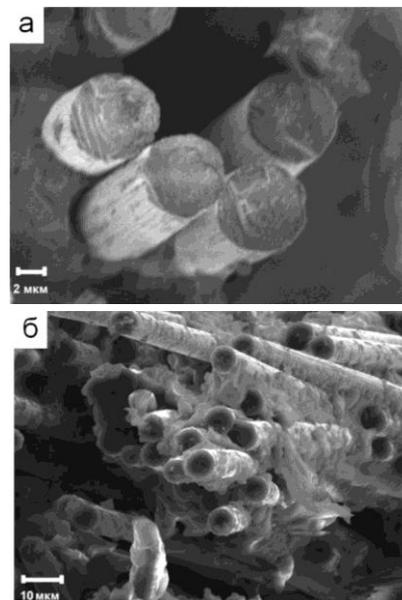


Рис. 4. Микрофотографии РЭМ исследований линии разрыва КМ на основе: (а) исходного УВ; (б) УВ, модифицированного УНТ

Fig. 4. SEM images for area of composite breaking line. Composite sample with: (a) pristine carbon fibers; (b) nano-tube-modified with carbon fibers

ВЫВОДЫ

В работе были получены и исследованы образцы УВ, модифицированного УНТ с применением защитного слоя оксида алюминия. Отработан зольный метод нанесения защитного слоя оксида алюминия на поверхность волокна.

На основе исходного УВ и УВ с УНТ получены и исследованы образцы КМ с применением в качестве эластомерной матрицы силиконового каучука. Установлено, что модифицирование поверхности УВ углеродными нанотрубками приводит к качественному повышению адгезии между монофиламентами УВ и эластомерной матрицей. Повышенная адгезия предотвращает расслаивание КМ при нагрузках и повышает модуль его упругости на 23%.

Также установлено, что при равной степени заполнения теплопроводность КМ на основе УВ с УНТ в поперечном направлении выше на 50%, чем для КМ на основе исходного УВ при равных степенях заполнения.

Проведенные исследования по получению КМ с матрицей из силиконового каучука показы-

вают, что применение модифицированного УНТ волокна позволяет решить проблему низкой адгезии УВ к эластомерным матрицам. Результаты данной работы открывают широкие возможности по использованию УВ в качестве наполнителя в других типах эластомеров. Например, в различных видах синтетических каучуков и полиуретанов, свойства которых можно регулировать их химическим составом и параметрами проведения полимеризации. Таким образом, модификация УВ углеродными нанотрубками позволит реализовать их потенциал и получить множество различных КМ с заданными свойствами для применения в различных областях науки и техники.

Настоящая публикация подготовлена при поддержке Минобрнауки РФ, соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0094 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI57714X0094). В работе было использовано оборудование центра коллективного пользования «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ). Авторы выражают благодарность Баграмову Р.Х., Мельниковой А.Г., Батовой Н.И., Овсянникову Д.А., Иллич-Свитычу И.П. и Иванову Л.А. за помощь в проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Borda J., Kéki S., Ráthy I., Bodnár I., Zsuga M. // *J. Appl. Polymer Sci.* 2007. V. 103. P. 287–292.
- Gong Q.-J., Li H.-J., Wang X., Fu Q.-G., Wang Z.-W., Li K.-Z. // *Composites Science and Technology.* 2007. V. 67. P. 2986–2989.
- Karab K.K., Rahamanb A., Agnihotria P., Sathiyamoorthy D. // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2009. V. 17. P. 209–229.
- Guo J., Lu C., An F. // *J. Mater. Sci.* 2012. V. 47. P. 2831–2836.
- Lv P., Feng Y.-y., Zhang P., Chen H.-m., Zhao N., Feng W. // *Carbon.* 2011. V. 49. P. 4665–4673.
- Kim K.J., Kim J., Yu W.-R., Youk J.H., Lee J. // *Carbon.* 2013. V. 54. P. 258–267.
- Thostenson E.T., Li W.Z., Wang D.Z., Ren Z.F., Chou T.W. // *J App. Phys.* 2002. V. 91. N 9. P. 6034–6037.
- Susi T., Nasibulin A.G., Jiang H., Kauppinen E.I. // *J. Nanomaterials.* 2008. V. 2008. P. 7.
- Zhao J., Liu L., Guo Q., Shi J., Zhai G., Song J., Liu Z. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 365–389.
- Al-Haik M., Luhrs C.C., Taha M.M.R., Roy A.K., Dai L., Phillips J., Doorn S. // *J. Nanotechnology.* 2010. V. 2010. P. 9.
- Qian H., Bismarck A., Greenhalgh E.S., Kalinka G., Shaffer M.S.P. // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 1862–1869.
- Kim K.J., Yu W.-R., Youk J.H., Lee J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2012. V. 4. P. 2250–2258.
- Kepple K.L., Sanborn G.P., Lacasse P.A., Gruenberg K.M., Ready W.J. // *Carbon.* 2008. V. 46. P. 2026–2033.
- Maslov I.A., Kamenev A.A., Solomonik I.G., Krylova A.Yu., Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Kryazhev Yu.G., Tref'yakov V.F. // *Solid Fuel Chemistry.* 2007. V. 41. N 5. P. 307–312.
- Augustyn C.L., Allston T.D., Hailstone R.K., Reed K.J. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 5228.
- Smiljanic O., Delloero T., Serventi A., Lebrun G., Stansfield B.L., Dodelet J.P., Trudeau M., Desilets S. // *Chem. Phys. Letters.* 2001. V. 342. N 5–6. P. 503–509.
- Zhang Q., Liu J., Sager R., Dai L., Baur J. // *Composites Science and Technology.* 2009. V. 69. P. 594–601.
- Tolbin A.Yu., Nashchokin A.V., Kepman A.V., Dunaev A.V., Malakho A.P., Morozov V.A., Seleznev A.N., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // *Fibre Chemistry.* 2012. V. 44. N 2. P. 95–100.
- Antunes E.F., da Silva V.Q., Marques V.E.C., Siqueira L., Corat E.J. // *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 2012. V. 1451. P. 97–105.
- Greef N.D., Magrez A., Couteau E., Locquet J.-P., Forro L., Seo J.W. // *Phys. Status Solidi B.* 2012. V. 249. N 12. P. 2420–2423.
- Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. // *Неорган. материалы.* 2012. Т. 48. № 3. С. 261–271;
- Ткаченко Л.А., Шаулов А.Ю., Берлин А.А. // *Neorgan. materialy.* 2012. V. 48. N 3. P. 261–271 (in Russian).
- Jewur S.S., Kuriacose J.C. // *Thermochimica Acta.* 1977. V. 19. P. 195–200.
- Бакланова Н.И., Зима Т.М., Титов А.Т., Исаева Н.В., Гращенко Д.В., Солнцев С.С. // *Неорган. материалы.* 2006. Т. 42. № 7. С. 823–829;
- Baklanova N.I., Zima T.M., Titov A.T., Isaeva N.V., Grashchenkov D.V., Solntsev S.S. // *Neorgan. materialy.* 2006. V. 42. N 7. P. 823–829 (in Russian).
- Luo Y., Wang X., He M., Li X., Chen H. // *J. Nanomaterials.* 2012. V. 2012. P. 5.
- Sui Y.C., Cui B.Z., Guardian R., Acosta D.R., Martinez L., Perez R. // *Carbon.* 2002. V. 40. P. 1011–1016.
- Forrest G.A., Alexander A.J. // *Carbon.* 2008. V. 46. N 5. P. 818–821.
- Урванов С.А., Хасков М.А., Альшевский Ю.Л., Караева А.Р., Мордкович В.З., Бейлина Н.Ю. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 116–119;
- Urvanov S.A., Khaskov M.A., Al'shevskiy Yu.L., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z., Beilylina N.Yu. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 116–119 (in Russian).

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

Л.Ф. Сафаров***, Е.И. Андрейков***, И.В. Москалев***

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ТЕРМООБРАБОТКОЙ С ПОЛИКАРБОНАТОМ И ОКИСЛЕНИЕМ НА МИКРОСТРУКТУРУ КОКСОВ

(*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,

**ОАО ВУХИН,

***Институт технической химии Уро РАН)

e-mail: cc@ios.uran.ru

Изучена микроструктура коксов, полученных из модифицированных совместным пиролизом с поликарбонатом и термоокислением каменноугольных пеков. Изотропный кокс получен из каменноугольного пека, модифицированного совместным пиролизом с поликарбонатом.

Ключевые слова: каменноугольный пек, поликарбонат, пиролиз, термоокисление

ВВЕДЕНИЕ

Коксы на основе каменноугольного пека находят применение в промышленности графитированных материалов [1]. Для производства конструкционных материалов с высокими прочностными свойствами и высокой радиационной стабильностью предпочтительны коксы с изотропной структурой [2].

Структура коксов определяется как свойствами исходного сырья для коксования, так и условиями этого процесса. В работе [3] на большом количестве образцов промышленного каменноугольного пека показано, что варьирование условий термоокисления в широких пределах не приводит к образованию каменноугольных пеков, формирующих при карбонизации высококачественные изотропные коксы, пригодные для использования в технологии получения конструкционных графитов. Для получения изотропных коксов из каменноугольного сырья предложены высокотемпературные пеки, получаемые обработкой кислородом воздуха среднетемпературных каменноугольных пеков с добавками полиэтилентерефталата [4,5], антраценовой фракции и пековых дистиллятов [5]. Также разработаны процессы получения изотропных коксов из антраценовой фракции [6-8]. В патенте [9] аморфный (изотропный) кокс предложено получать путем термической обработки в интервале температур 400-500 °С смеси каменноугольного или нефтяного пека с такими полимерами, как полиэтилентерефталат, полиуретан, полистирол, полиэтилен и полипропилен, в условиях замедленного коксования. Совместный пиролиз в результате термодеструкционной поликонденсации позволяет получить кокс с высоким значением коэффициента термического расширения, который при последующей графита-

ции превращается в высокоплотный прочный графит.

При исследовании пиролиза полистирола в каменноугольном пеке было показано, что основными реакциями, приводящими к поликонденсации соединений пека, являются реакции переноса водорода от пека к продуктам термодеструкции полимера [10].

При пиролизе поликарбоната в среде каменноугольного пека имеет место перенос водорода от пека к продуктам термической деструкции поликарбоната. За счет этого процесса увеличивается температура размягчения каменноугольного пека, уменьшается выход летучих веществ, растет содержание нерастворимых в хинолине и толуоле веществ [11]. Наиболее глубокое изменение свойств пека наблюдается в условиях, при которых практически весь поликарбонат превращается в дистиллятные продукты и не входит в состав модифицированного пека.

Поскольку при термоокислительной обработке каменноугольного пека также инициируются реакции поликонденсации соединений пека с переносом водорода к продуктам окисления [12,13], представляет интерес сравнить влияние этих двух способов модификации каменноугольного пека на свойства их карбонизатов.

В работе выполнено сравнение микроструктуры коксов из высокотемпературных пеков, полученных термоокислением воздухом (ПО) и термообработкой с поликарбонатом (ПТ) промышленного каменноугольного пека (П).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Термоокисление пека проводили в лабораторном реакторе барботажного типа при 370 °С и расходе воздуха 100 л/кг·ч в течение 2 (ПО2), 3 (ПО3) и 3,5 (ПО3,5) ч. Пиролиз поликарбоната в

каменноугольном пеке проводили при температуре 380 °С в течение 60 мин при соотношениях поликарбонат:каменноугольный пек 3:10 (ПТ3-10), 4:10 (ПТ4-10) и 5:10 (ПТ5-10). Коксование пеков проводили в течение 2 ч при 570 °С со скоростью подъема температуры 0,5 град·мин⁻¹. Свойства пеков оценивали по показателям ГОСТ 10200-83 «Пек каменноугольный электродный. Технические условия» и результатам элементного анализа. Микроструктура коксов определялась в соответствии с ГОСТ 26132-84 с использованием микроскопа Olympus VX51 (100-кратное увеличение) в поляризованном отраженном свете.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики пеков по ГОСТ 10200-83 приведены в табл. 1, результаты элементного анализа – в табл. 2. Условия получения высокотемпературных пеков двумя методами выбирались таким образом, чтобы получить пеки с близкими значениями температуры размягчения. Как видно из табл. 1, при близких значениях этого показателя пеки, полученные методом термоокисления, с температурой размягчения 190 °С и 240 °С, имеют повышенное содержание нерастворимых в хинолине и толуоле веществ. Также для этих пеков значительно выше отношение С/Н атомарное (табл. 2).

Микрофотографии полученных коксов приведены на рис. 1, 2, данные по содержанию структурных составляющих – в табл. 3.

Характеристики пеков
Table 1. The characteristics of pitches

Образец	Показатели по ГОСТ 10200-83			
	T _p , °С	α, %	α ₁ , %	V ^r
П	72	27,8	7,5	59,3
ПО2	166	53,5	33,7	44,5
ПО3	190	59,0	48,0	42,0
ПО3,5	240	68,0	58,0	35,6
ПТ3-10	161	54,5	31,0	42,0
ПТ4-10	190	54,0	31,0	42,0
ПТ5-10	250	61,5	34,1	37,3

Примечание: T_p – температура размягчения по «кольцу и стержню»; α – массовая доля нерастворимых в толуоле веществ; α₁ – массовая доля нерастворимых в хинолине веществ; V^r – выход летучих веществ при 850 °С

Note: T_p – softening point on «ring and rode»; α – mass fraction of substances insoluble in toluene; α₁ – mass fraction of substances insoluble in quinoline; V^r – yield of volatile substances at 850 °С

Таблица 2

Элементный анализ пеков
Table 2. The elemental composition of pitches

Образец	Элементный состав, %					С/Н атомарное
	С	Н	N	S	O	
П	92,0	4,1	1,8	0,6	1,5	1,87
ПО2	92	4,0	1,8	0,3	1,9	1,91
ПО3	92,3	3,8	1,8	0,4	1,7	2,02
ПО3,5	92,6	3,6	1,7	0,5	1,9	2,14
ПТ3-10	92,0	4,0	1,7	0,5	1,8	1,92
ПТ4-10	92,1	4,0	1,7	0,4	1,8	1,92
ПТ5-10	91,9	4,0	1,7	0,4	2,0	1,91



Рис. 1. Микрофотографии коксов из пеков: а – ПО2; б – ПО3; в – ПО3,5

Fig. 1. Optical micro photos of cokes from pitches: а – PO2;

б – PO3; в – PO3,5

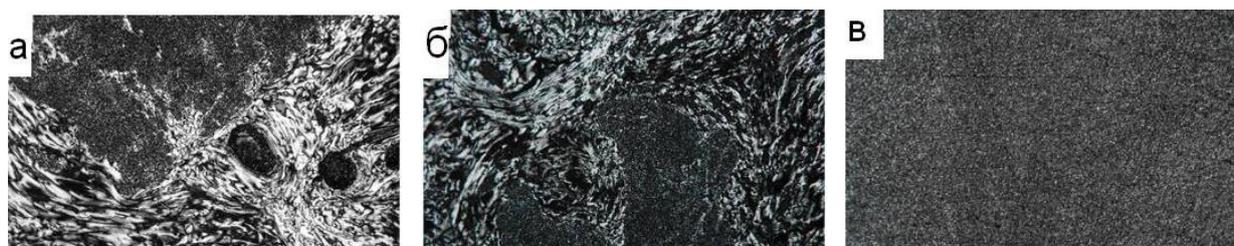


Рис. 2. Микрофотографии коксов из пеков: а – ПТ3-10; б – ПТ4-10; в – ПТ5-10

Fig. 2. Optical micro photos of cokes from pitches: а – PT3-10; б – PT4-10; в – PT5-10

Таблица 3

Распределение структурных составляющих коксов
 Table 3. The distribution of the structural components of cokes

Образец	Микроструктура, балл, %						
	1	2	3	4	5	6	7
ПО2	–	8,0	11,7	20,7	59,7	–	–
ПО3	7,0	69,0	24,0	–	–	–	–
ПО3,5	3,8	58,0	3,2	6,8	25,7	1,0	1,5
ПТ3–10	32,0	2,0	0,3	6,5	33,2	23,0	3,0
ПТ4–10	23,3	14,7	4,0	13,3	40,3	4,3	–
ПТ5–10	42,5	57,5	–	–	–	–	–

Для окисленных пеков увеличение температуры размягчения до 190 °С с одновременным увеличением содержания высококонденсированных α - и α_1 -фракций приводит к значительному росту содержания в коксе мелковолокнистой однородной структуры с баллом 2 и появлению изотропной структуры с баллом 1. Дальнейшее повышение температуры размягчения и конденсированности окисленного пека не увеличивает количества изотропных структур в полученном из него коксе.

Для коксов, полученных из пеков термообработкой с поликарбонатом, с ростом температуры размягчения растет доля изотропных структур, причем содержание изотропной структуры с баллом 1 значительно выше по сравнению с коксами, полученными из окисленных пеков. Кокс, полученный из пека ПТ5-10, имеет наиболее изотропную структуру.

ВЫВОДЫ

Модифицированные термообработкой с поликарбонатом каменноугольные пеки могут быть исходным сырьем для получения углеродных материалов различной структуры, отличающихся от углеродных материалов, полученных из окисленного каменноугольного пека.

ЛИТЕРАТУРА

- Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 107–115; Beiyulina N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 107–115 (in Russian).
- Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н. Искусственный графит. М.: Metallurgia. 1986. 272 с.; Ostrovskiy V.S., Virgil'ev Yu.S., Kostikov V.I., Shipkov N.N. Artificial graphite. M.: Metallurgiya. 1986. 272 p. (in Russian).
- Москалев И.В., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А., Петровых А.П. // Кокс и химия. 2014. Т. 9. С. 33–42; Moskalev I.V., Kiselkov D.M., Strelnikov V.N., Valtzifer V.A., Petrovykh A.P. // Coke and Chemistry. 2014. V. 9 P. 33–42 (in Russian).
- Сидоров О.Ф., Загайнов В.С., Косогооров С.А., Воронков С.П. Патент РФ № 2520455. 2014; Sidorov O.F., Zagaynov V.S., Kosogorov S.A., Voronkov S.P. RF Patent № 2520455. 2014 (in Russian).
- Селезнев А.Н., Сидоров О.Ф., Свиридов А.А., Кохановский С.А. // Российский химический журнал. 2004. Т. 48. Вып. 5. С. 46–52; Seleznev A.N., Sidorov O.F., Sviridov A.A., Kokhanovskiy S.A. // Ross. Khim. Zhurn. 2004. V. 48. N 5. P. 46–52 (in Russian).
- Alvarez P., Granda M., Sutil J., Santamaria R., Blanco C., Menéndez R. // Fuel Processing Technology. 2011. V. 92. N 3. P. 421–427.
- Москалев И.В., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А., Петровых А.П., Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Кокс и химия. 2014. Т. 5. С. 20–26; Moskalev I.V., Kiselkov D.M., Strelnikov V.N., Valtzifer V.A., Petrovykh A.P., Petrov A.V., Beiyulina N.Yu. // Coke and Chemistry. 2014. V. 5. P. 20–26 (in Russian).
- Москалев И.В., Кисельков Д.М., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А., Лыкова К.А. // Кокс и химия. 2014. № 3. С. 14–20; Moskalev I.V., Kiselkov D.M., Strelnikov V.N., Valtzifer V.A., Lykova K.A. // Coke and Chemistry. 2014. V. 3 P. 14–20 (in Russian).
- Ikeda T., Fukuda T., Kawano Y. USA Patent N 7008573. 2006.
- Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В. // Журнал прикладной химии. 2012. Т. 85. Вып. 1. С. 93–102; Andreiykov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A., Krasnikova O.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2012. V. 85. N 1. P. 93–102 (in Russian).
- Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И. Термическая деструкция поликарбоната в среде каменноугольного пека // Сб. статей III междунар. конф. «Техническая химия. От теории к практике». Пермь. 2012. С. 279–283; Safarov L.F., Andreiykov E.I. Thermal decomposition of the polycarbonate in an environment of coal tar pitch // Paper Collection. III Int. Konf. «Technical chemistry. From theory to practise». Perm. 2012. P. 279–283 (in Russian).
- Barr J.B., Lewis I.C. // Carbon. 1978. V. 16. N 6. P. 439–444.
- Fernández J.J., Figueiras A., Granda M., Bermejo J., Menéndez R. // Carbon. 1995. V. 33. N 3. P. 295–307.

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

С.В. Панин***, Л.А. Корниенко*, Т. Нгуен Суан**, М.А. Полтаранин*, Л.Р. Иванова*,
С.В. Шилько***

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, АРМИРОВАННОГО ГРАФИТОМ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

(*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН,

**Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

***Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси)

e-mail: svp@ispms.tsc.ru

Исследованы трибомеханические характеристики композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с углеродом различной природы и дисперсности в условиях сухого трения, смазочной среды и абразивного износа. Введение промышленно выпускаемых наполнителей (коллоидный графит, углеродные нановолокна, пироуглерод и обработанный шунгит) незначительно снижают механические свойства композиций на основе СВМПЭ (предел текучести, предел прочности); износостойкость композиций на основе СВМПЭ повышается при наполнении его 5 масс.% С вдвое, а 0,5 масс.% нановолокон в 5,7 раз при сухом трении скольжения. Графит в различных состояниях играет роль твердой смазки при трибосопряжении композитов на основе СВМПЭ и обеспечивает высокую износостойкость таких композиций в экстремальных условиях эксплуатации (например, низкие температуры, агрессивные среды).

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, наполнитель, графит, износостойкость, надмолекулярная структура

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) обладает приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической стойкостью в агрессивных средах, высокой ударной вязкостью, низкой температурой хрупкости, что обеспечивает возможность его широкого применения в различных областях техники в экстремальных условиях эксплуатации: направляющие рудоспусков, футеровки угольных и цементных вагонов и кузовов крупнотоннажного автотранспорта, узлы трения машин и механизмов и др. Композиционные материалы на основе СВМПЭ позволяют кратно повысить износостойкость тяжело нагруженных изделий [1-4]. В последнее время активно разрабатываются микро- и нанокompозиты на основе СВМПЭ [5-11]. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций (вакуум, химически активная и инертная среда, криогенные либо повышенные температуры).

Дисперсный графит активно используется в качестве смазки (добавки в масла), а также антифрикционных покрытий в широком температурном режиме (-45 °С до +400 °С). Благодаря слоистому строению решетки, графит имеет высокую адгезию к металлической поверхности, бы-

стро формируя микрослой (защитную пленку), залечивающий микротрещины и зазоры, выравнивая поверхность трения [5,11]. Данный слой имеет высокую прочность, и в процессе эксплуатации трибосопряжения происходит взаимное перемещение пластинок (чешуек) графита, тем самым понижается трение и изнашивание деталей машин и изделий. Выбор способа смазки производится с учетом конструкции и условий эксплуатации пары трения.

Для трибосопряжений «металл – сверхвысокомолекулярный полимер (СВМПЭ)» графит может быть использован как твердая смазка при недостатке либо в отсутствии смазочной среды [11]. В этом случае возникает вопрос, каким образом ввести данные компоненты в зону трения. Возможным вариантом решения может быть введение С в качестве наполнителя. Отметим, что твердая смазка может быть эффективна при очень низких температурах (например, криогенные температуры), когда жидкие либо пастообразные смазки не выдерживают экстремальных условий эксплуатации.

С целью применения наполнителя в роли твердой смазки исследованы трибомеханические характеристики композитов на основе СВМПЭ с углеродом различной природы и дисперсности в условиях сухого трения, граничной смазки и абразивного изнашивания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой с 4,0 млн и размером частиц порошка 5-15 мкм, коллоидный графит С-1 (диаметр 1-4 мкм), углеродные нановолокна (УНВ, диаметр 10 нм), пироуглерод (диаметр 10 мкм) и природный обработанный шунгит марки МВЧ-1 (диаметр 1-7 мкм). Образцы полимерных композитов получали горячим прессованием при давлении 10 МПа и температуре 200 °С со скоростью последующего охлаждения 5 °С/мин. Перемешивание порошков полимерной смеси СВМПЭ и наполнителей проводили в планетарной шаровой мельнице МР/0,5×4 с предварительным диспергированием компонентов в ультразвуковой ванне.

Износостойкость материалов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на пару образцов 160 Н и скорости вращения вала 100 об/мин в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1 (скорость скольжения при этом составляет 0,32 м/с). Размер образцов равнялся 7×7×10 мм³. Диаметр контртела из стали ШХ15 составлял 62 мм. Поверхности трения образцов исследовали на оптическом профилометре Zygo New View 6200. Площадь дорожки трения определяли с помощью программного обеспечения «Rhino Ceros 3.0» путем ручного выделения контура поверхности истирания (дорожки трения) и последующего автоматического расчета ее площади.

Испытания на абразивный износ проводили на машине для испытаний резины на истираемость МИ-2. Антифрикционные характеристики измеряли при нагрузке 0,15 МПа и скорости скольжения вала относительно пары образцов 17,0 м/мин. Использовали частицы закрепленного абразива Р 240 (на бумажной основе) с размером зерна 58,5 мкм (ГОСТ 426). Объемный абразивный износ определяли взвешиванием образцов с последующим вычислением потери массы через каждые 5 мин. Методика тестирования соответствовала требованиям ASTM G99 и DIN 50324. Триботехнические характеристики оценивали усреднением по четырем образцам.

Структурные исследования проводили с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 при ускоряющем напряжении 20 кВ на поверхностях скола образцов с надрезом, механически разрушенных после выдержки в жидком азоте. Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки при

количестве образцов одного типа не менее 5 (ГОСТ 11262-80).

Исследования фазового состава и структурных параметров образцов проводили на дифрактометре XRD-600 на CuK_α-излучении. Анализ фазового состава, размеров областей когерентного рассеяния проведен с использованием баз данных PCPDFWIN и PDF4+, а также программы полного профилирования анализа POWDER CELL 2.4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены физико-механические характеристики СВМПЭ и композиций СВМПЭ+*n* масс.% С. Из табл. 1 следует, что твердость по Шору *D* композиций СВМПЭ+*n* масс.% С несколько возрастает по сравнению с чистым СВМПЭ. Предел текучести увеличивается незначительно, а предел прочности уменьшается. При наполнении полимера графитом возрастает величина удлинения до разрушения.

Таблица 1
Механические свойства композиций СВМПЭ-С
(коллоидный графит)

Table 1. Mechanical properties of the composites UHMWPE-C (colloidal graphite)

Содержание наполнителя С, масс.%	Плотность, ρ, г/см ³	Твердость по Шору <i>D</i>	Предел текучести σ _{0,2} , МПа	Предел прочности σ _в , МПа	Удлинение до разруш. ε, %
0	0,936	56,7	19,2	34,3	470
3	0,953	57,5	19,5	30,3	471
5	0,967	57,5	19,6	29,7	513
10	0,989	57,6	20,1	28,5	538

Кинетические кривые изнашивания образцов СВМПЭ и композиций СВМПЭ+*n* масс.% С показали, что интенсивность изнашивания последних значительно меньше, чем таковая для чистого (исходного) СВМПЭ. На рис. 1 приведена диаграмма интенсивностей износа на стадии установившегося изнашивания (*I*, мм²/мин) указанных выше композиций. Из рис. 1 следует, что наименьшая интенсивность износа зафиксирована в композициях СВМПЭ+(3-5) масс.% С (интенсивность изнашивания уменьшается практически в 2 раза по сравнению с чистым СВМПЭ). Шероховатость поверхности трения в композиции СВМПЭ+3 масс.% С также наименьшая (рис. 1). Таким образом, несмотря на некоторое снижение предела прочности, композиции СВМПЭ+(3-5) масс.% С показали двукратное повышение сопротивления изнашиванию. Дальнейшее увеличение содержания графита в композиции выше 10 масс.% не эффективно с позиции повышения износостойкости композитов СВМПЭ+графит.

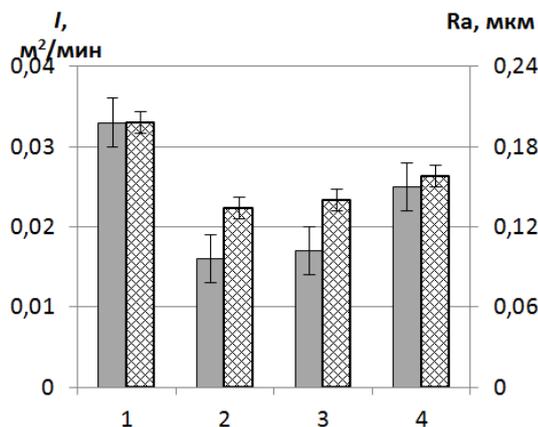


Рис. 1. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (Ra) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-С: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 3 вес. % С (2), СВМПЭ + 5 вес. % С (3), СВМПЭ + 10 вес. % С (4) на стадии установившегося износа

Fig. 1. Wear intensity (I) and roughness of friction track surface (Ra) of UHMWPE and composites UHMWPE-C: pure UHMWPE (1), UHMWPE + 3 wt. % of C (2), UHMWPE + 5 wt. % of C (3), UHMWPE + 10 wt. % of C (4) at the step of steady wear

Из промышленно выпускаемых графитов в работе также исследованы в качестве наполнителей пироуглерод и обработанный шунгит [12,13]. В табл. 2 представлены результаты рентгеновских исследований фазового состава и структурных параметров исследованных графитов.

Таблица 2
Фазовый состав и структурные параметры исследованных графитов
Table 2. Phase composition and structural parameters of the studied graphites

Тип наполнителя	Фазы	Содержание фаз, об. %	Параметры решетки, А
Коллоидный графит	C(GRAFIT)	96,37	a=2,462 c=6,754
	C(DIAMOND) Fe	1,60 2,03	a=3,523 a=3,523
Пироуглерод	C(GRAFIT)	90,16	a=2,444 c=6,890
	C(DIAMOND)	5,34	a=2,444 a=2,960
	Fe	1,92	a=11,463
	Fe ₅ C ₂	3,57	b=4,673 c=4,958 β=96,750
Шунгит	C(GRAFIT)	80,68	a=2,506 c=6,877
	Fe	12,29	a=2,873 a=11,463
	Fe ₅ C ₂	7,03	b=4,673 c=4,958 β=98,62

Механические свойства композиций СВМПЭ с пироуглеродом и шунгитом приведены в табл. 3,

из которой следует, что плотность, твердость по Шору, предел прочности и удлинение близки к таковым для коллоидного графита (табл. 1).

Таблица 3
Механические свойства композиций СВМПЭ-С (пироуглерод, шунгит)

Table 3. Mechanical properties of the composites UHMWPE-C (pyrocarbon, schungite)

Содержание наполнителя С, вес. %	Плотность, ρ, г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности, σВ, МПа	Удлинение до разруш., ε, %
0	0,936	59,07	34,3	400
5 (пироуглерод)	0,940	60,83	26,7	310
1 (шунгит)	0,950	59,94	34,0	380
10 (шунгит)	0,999	59,7	34,0	370

Интенсивность изнашивания композиций с пироуглеродом и шунгитом при сухом трении скольжения представлены на рис. 2.

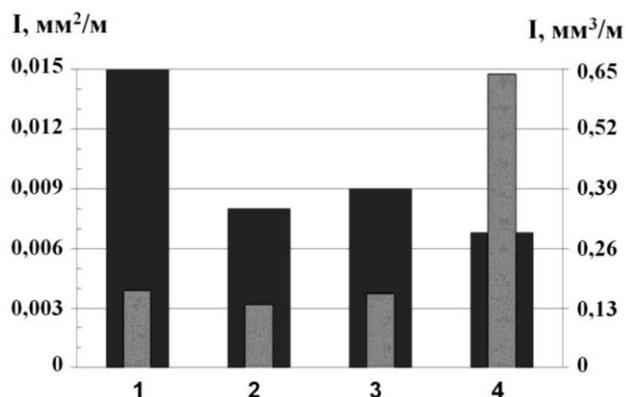


Рис. 2. Интенсивность изнашивания (I) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-С: чистый СВМПЭ (1), СВМПЭ + 5 вес. % пироуглерода (2), СВМПЭ + 1 вес. % шунгита (3), СВМПЭ + 10 вес. % шунгита (4) на стадии установившегося износа при трении скольжения (■) и абразивном изнашивании (▒)

Fig. 2. The wear rate (I) and composites of UHMWPE and composites UHMWPE-C: pure UHMWPE (1), UHMWPE + 5 wt. % of pyrocarbon (2), UHMWPE + 1 wt. % of schungite (3), UHMWPE + 10 wt. % of schungite (4) at the steady step of wear under sliding friction (■) and abrasive wear (▒)

Для выяснения взаимосвязи характера износа, сформировавшейся структуры и роли наполнителей в формировании триботехнических характеристик композитов на основе СВМПЭ в режиме сухого трения скольжения исследованы поверхности изнашивания на стадии установившегося износа и надмолекулярная структура всех композиций СВМПЭ+С. На рис. 3 приведены микрофотографии поверхностей изнашивания на ста-

дии установившегося износа и надмолекулярная структура СВМПЭ и композитов на его основе. Из рис. 3 следует, что наполнение СВМПЭ частицами углерода приводит к постепенному изменению надмолекулярной структуры: подавляется формирование сферолитной структуры. Видно, что надмолекулярная структура СВМПЭ становится ме-

нее однородной, поскольку частицы углерода препятствуют росту сферолитов при кристаллизации. Микророззды, присутствовавшие на поверхности трения чистого СВМПЭ, практически исчезают в композициях с 3-5 масс.% С, и вновь наблюдаются при дальнейшем увеличении содержания наполнителя.

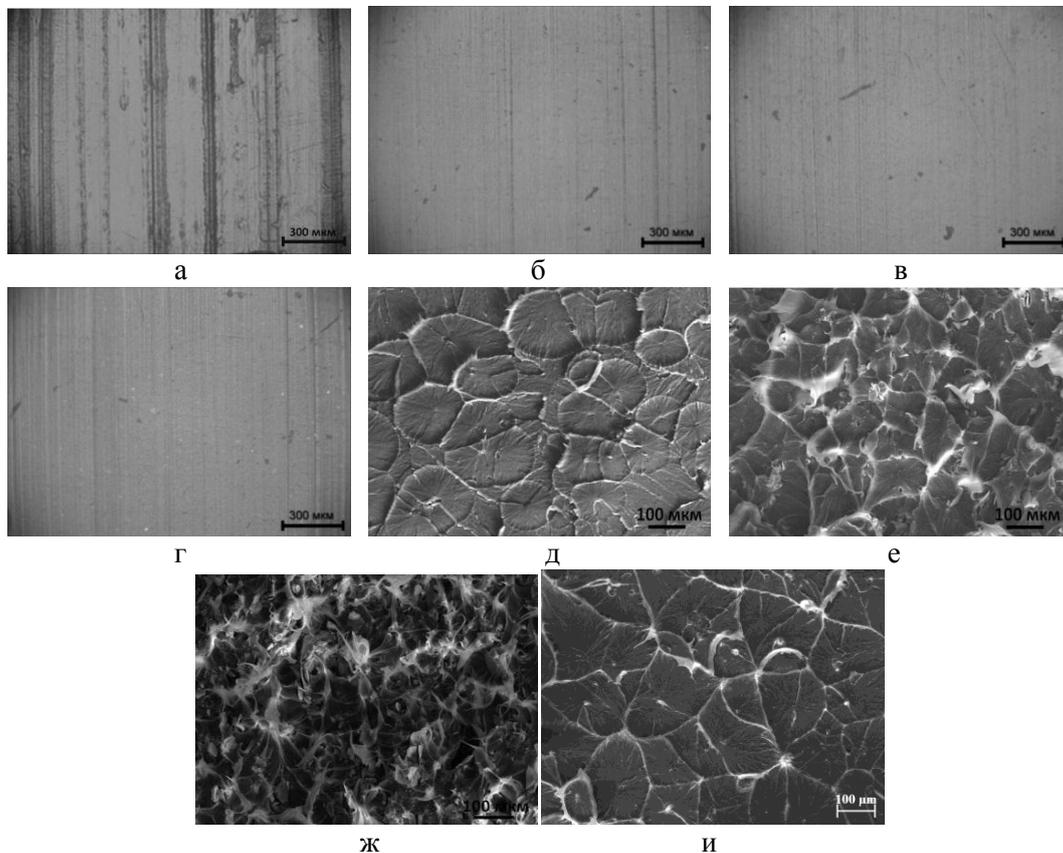


Рис. 3. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ (а, д), СВМПЭ + 3 вес. % С (б, е), СВМПЭ + 5 вес. % С (в, ж), СВМПЭ + 0,5 вес. % УНВ (г, и) в режиме сухого трения скольжения
 Fig. 3. Microimages of wear surfaces and over molecular structure of UHMWPE (а, д), UHMWPE + 3 wt. % of C (б, е), UHMWPE + 5 wt. % of C (в, ж), UHMWPE + 0.5 wt. % of CNF (г, и) under dry sliding friction

Для выяснения (сравнения) роли углерода как твердой смазки, исследованы трибомеханические характеристики и надмолекулярная структура композитов на основе СВМПЭ, наполненного углеродными нановолокнами (УНВ). На рис. 4 приведены данные по интенсивности изнашивания композитов, наполненных углеродными нановолокнами (УНВ), из которого следует, что износостойкость нанокompозитов возрастает в 5,7 раз при содержании нановолокон 0,5 масс.%, уменьшаясь при увеличении доли нанонаполнителя.

На рис. 3г и 3и приведены надмолекулярная структура и поверхности изнашивания нанокompозита СВМПЭ+0,5 % УНВ. Из рис. 3 и 4 следует, что, во-первых, интенсивность изнашивания минимальна в композитах СВМПЭ+0,5 масс.% УНВ. Во-вторых, изменение шероховатости поверхно-

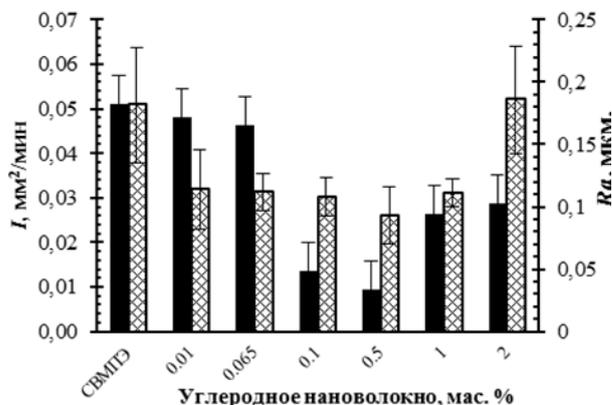


Рис. 4. Интенсивность изнашивания (I) (■) и шероховатость поверхности дорожки трения (Ra) (▨) СВМПЭ и композитов СВМПЭ-УНВ на стадии установившегося износа
 Fig. 4. Wear rate (I) (■) and roughness (Ra) (▨) of friction track surface of UHMWPE and UHMWPE-CNF composites at the steady step of wear

стей изнашивания коррелирует с интенсивностью износа. В-третьих, интенсивность износа нанокompозитов СВМПЭ-УНВ при содержании нанонаполнителя 1-2 масс.% близка к таковой для микрокомпозитов с микрочастицами углерода.

Исследования интенсивности изнашивания и шероховатости поверхностей изнашивания в среде дистиллированной воды показали, что в условиях смазочной среды на поверхности изнашивания чистого СВМПЭ наблюдаются тонкие «микробороздки» износа, тогда как в композитах (микро и нано) они отсутствуют. Эти результаты свидетельствуют в пользу того, что графит играет роль твердой смазки в процессе изнашивания композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения, повышая их износостойкость. Можно предположить, что нановолокна углерода образуют промежуточный слой между матрицей и контртелом (подобие третьего тела), играя роль ультрадисперсной смазочной среды, обеспечивая низкий коэффициент трения и высокую износостойкость трибосопряжения. В микрокомпозитах чешуйки графита, за счет реализации скольжения по гладкой поверхности, могут обеспечить постоянную твердую смазку металл-полимерного сопряжения и понизить интенсивность трения и изнашивания деталей при сухом трении скольжения.

В работе проанализирована роль микро- и нанонаполнителей как твердой смазки в условиях абразивного изнашивания композитов на основе СВМПЭ при размере зерна абразива 240 (58,5 мкм, ГОСТ 11012-69). Установлено, что сопротивление абразивному изнашиванию не возрастает при наполнении СВМПЭ как микро, так и нанографитом, и резко уменьшается при наполнении СВМПЭ 10 масс.% шунгита. Причем зависимость интенсивности абразивного изнашивания от содержания наполнителя выражена слабо при абразиве Р 240 до содержания 10 масс.% наполнителя в отличие от испытаний при сухом трении скольжения.

Очевидно, что частицы закрепленного абразива режут матрицу, однако борозды в композитах менее глубокие по сравнению с чистым СВМПЭ. Это свидетельствует в пользу того, что графит, как и в случае сухого трения скольжения, облегчает проскальзывание шкурки по поверхности образца, но «защитить» матрицу в силу несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива не способен (1-10 мкм и 10 нм против 58,6 мкм).

Сравнительный анализ роли промышленных наполнителей (коллоидный графит, пироуглерод, шунгит и УНВ) в обеспечении износостой-

кости композитов на основе СВМПЭ при абразивном изнашивании и в условиях сухого трения скольжения показывает, что кристаллический графит и углеродные нановолокна могут нивелировать микротрещины на поверхности контртела за счет высокой адгезии к металлической поверхности, а чешуйки графита, скользя по гладкой поверхности сопряжения, и нановолокна на поверхностях трибосопряжения могут обеспечить постоянную твердую смазку металл-полимерного сопряжения и, тем самым, снизить интенсивность трения и изнашивания деталей при сухом трении скольжения. В условиях же абразивного износа имеет место резание матрицы частицами закрепленного абразива без заметного взаимодействия с наполнителем (вследствие несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива), поэтому абразивная износостойкость тех же композитов определяется размером зерна абразива и прочностью сформировавшейся надмолекулярной структуры.

ВЫВОДЫ

Введение промышленно выпускаемых наполнителей (коллоидный графит, пироуглерод, шунгит и углеродные нановолокна) незначительно снижает механические свойства композиций на основе СВМПЭ (предел текучести, предел прочности); износостойкость композиций на основе СВМПЭ повышается при наполнении его микрочастицами до 5 масс.% С вдвое, а 0,5 масс.% нановолокон в 5,7 раз при сухом трении скольжения.

Графиты различных модификаций выполняют роль твердой смазки при трибосопряжении композитов на основе СВМПЭ и обеспечивают высокую износостойкость таких микрокомпозитов в экстремальных условиях эксплуатации (например, низкие температуры, агрессивные среды и пр.).

При отсутствии адгезии между наполнителем и СВМПЭ-матрицей удастся получить микро- (СВМПЭ+5 масс.% С) и нанокомпозиты (СВМПЭ+0,5 масс.% УНВ) с повышенной износостойкостью для работы узлов трения в отсутствии смазочной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Stein H.L.** Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE). Vol. 2: Engineering Plastics. Engineered Materials Handbook. 1999.
2. **Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Altstadt V.** // J. Appl. Polymer Sci. 2007. V. 104. P. 4173-4181.
3. **Jiansong Zh., Fengyuan Y.** // J. Appl. Polymer Sci. 2005. V. 96. P. 2336-2343.
4. **Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V.** // J. Nanotech. 2012. V. 2012. Article ID: 729756. 7 p.
5. **Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X.** // Polymer. 2003. V. 44. N 19. P. 5643-5654.

6. **Виноградов А.В., Охлопкова А.А.** // Трение и износ. 1995. Т. 16. № 5. С. 931–937;
Vinogradov A.V., Ohlopkova A.A. // *Trenie i iznos*. 1995. V. 16. N 5. P. 931–937 (in Russian).
7. Исследования и разработки в области нанотехнологий. / Под ред. В.И. Светцова. Иваново: ИГХТУ. 2009. 168 с.;
Research and development in the field of nanotechnology. Ed. V.I. Svetsov. Ivanovo: ISUCT. 2009. 168 p. (in Russian).
8. **Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А., Пувадин Т., Пирияон С., Шилько С.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 102–106;
Panin S.V., Panin V.E., Kornienko L.A., Puvadin T., Piriyaon S., Shilko S.V. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2011. V. 54. N 7. P. 102–106 (in Russian).
9. **Краснов А.П., Адери́ха В.Н., Афоничева О.В., Мить В.А., Тихонов Н.Н., Васильков А.Ю., Саид-Галиев Э.Е., Наумкин А.В., Николаев А.Ю.** // Трение и износ. 2010. Т. 31. № 1. С. 93–108;
Krasnov A.P., Aderikha V.N., Afonicheva O.V., Mit' V.A., Tikhonov N.N., Vasilkov A.Yu., Said-Galiev A.E., Naum-
- kin A.V., Nikolaev A.Yu.** // *Trenie i iznos*. 2010. V. 31. N 1. P. 93–108 (in Russian).
10. **Краснов А.П., Виноградова О.В., Баженова В.Б., Грибова И.А., Гуляева Т.А., Неделькин В.И.** // Трение и износ. 1996. Т. 17. № 4. С. 544–549;
Krasnov A.P., Vinogradova O.V., Bazhenova V.B., Gribova I.A., Gulyaeva T.A., Nedelkin V.I. // *Trenie i iznos*. 1996. V. 17. N 4. P. 544–549 (in Russian).
11. **Buseck P.R., Kovalevski V.V., Cowley J.M.** // *Carbon*. 2001. V. 39. N 2. P. 243–256.
12. Углеродный наноккомпозит. Пенза, М.: НПП «Пироуглерод». 2014. [http://www.pyrocarbon.ru/uglerodnyj-nanokompozit-\(unk\).html](http://www.pyrocarbon.ru/uglerodnyj-nanokompozit-(unk).html);
Carbon nanocomposite. Research and Production company Pyrocarbon Ltd.». Penza, M.: PYROCARBON Ltd., 2014. [http://www.pyrocarbon.ru/uglerodnyj-nanokompozit-\(unk\).html](http://www.pyrocarbon.ru/uglerodnyj-nanokompozit-(unk).html).
13. **Калинин Ю.К.** Углеродсодержащие шунгитовые породы и их практическое использование. Дис. ... д.т.н. Москва. ИГ РАН. 2002. 316 с.;
Kalinin Yu.K. Carbon schungite rocks and their practical use. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Moscow. IG RAS. 2002. 316 p. (in Russian).

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

УДК 662.749.38:677.499

О.Н. Абрамов, Д.В. Сидоров, Т.Л. Апухтина, В.А. Храмова

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕКОВОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ

(Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений)
e-mail: eos4lab@gmail.com

Углеродные волокна, благодаря высоким удельным показателям упруго-прочностных свойств, а также технологичности в изготовлении и переработке, занимают особое место среди армирующих волокон конструкционного назначения. Наиболее перспективными углеродными волокнами по совокупности технологических и экономических параметров являются пековые (из нефтяного и каменноугольного сырья), полиакрилонитрильные и гидратцеллюлозные волокна. В ГНЦ РФ «ГНИИХТЭОС» изготовлены дискретные образцы пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья.

Ключевые слова: тяжелая смола пиролиза нефти, нефтяной пек, пековое волокно, углеродное волокно, композиционные материалы

ВВЕДЕНИЕ

К сырью для получения углеродного волокна предъявляется ряд требований. Прежде всего, сырье должно содержать достаточное количество углерода как в виде веществ алифатической природы, способных к ароматизации, так и в виде

конденсированных ароматических соединений, являющихся зародышами образования олигомерных структур. Помимо этого, в сырье для получения углеродного волокна должно быть минимальное количество примесей (таких как сера и ионы металлов), оказывающих отрицательное влияние

на качество углеродного волокна. Сырье должно обладать стабильным количественным и качественным составом [1,2].

Всем этим качествам удовлетворяет тяжелая смола пиролиза нефти, используемая для получения нефтяного пека, а минимальное содержание посторонних примесей качественно выделяет использование нефтяного пека в производстве углеродного волокна по отношению к каменноугольному пеку. Элементный состав используемой тяжелой смолы пиролиза нефти представлен в табл. 1.

Таблица 1

Элементный состав тяжелой смолы пиролиза нефти
Table 1. Elemental composition of heavy resin of oil pyrolysis

№	Наименование элемента	Содержание, % масс.
1	Углерод	90,0
2	Водород	8,2
3	Азот	0,13
4	Сера	0,05
5	Кислород (по разнице)	1,22
6	Натрий	0,002
7	Никель	0,3
9	Ионы калия	0,0003
10	Ионы натрия	0,003

Кроме того, данное сырье является дешевым продуктом переработки нефти, что с экономической точки зрения делает использование тяжелой смолы в качестве сырья крайне выгодным.

Вышеуказанные факторы способствовали выбору в качестве сырья для получения углеродного волокна тяжелой смолы пиролиза нефти.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс получения углеродного волокна на основе тяжелой смолы пиролиза нефти состоит из следующих стадий:

- синтез волокнообразующего пека на основе тяжелой смолы пиролиза;
- формование пекового волокна расплавленным методом;
- перевод сформованного пекового волокна в неплавкое состояние;
- высокотемпературная обработка неплавкого пекового волокна в среде инертного газа или в вакууме [3].

Синтез пека из тяжелой смолы пиролиза нефти проводился в две стадии: удаление низкомолекулярных летучих соединений в результате температурной обработки сырья в протоке инертного газа; поликонденсация веществ ароматической и алифатической природы термической обработкой в вакууме. Обе стадии были проведены в емкостном аппарате, позволяющем проводить

термообработку как в среде инертного газа, так и в глубоком вакууме. На первой стадии синтеза пека помимо удаления низкомолекулярных летучих соединений происходило формирование ароматической предструктуры для следующей стадии получения нефтяного пека. Процесс проводился в широком интервале температур с продолжительностью до 10 ч. На втором этапе синтеза волокнообразующего пека происходило окончательное удаление низкомолекулярных летучих соединений и формирование конденсированной структуры пека. Процесс проводился при температуре до 420 °С и давлении до 1 мбар [4].

Стадия формования полученных волокнообразующих пеков проводилась расплавленным методом [5], были использованы фильеры с диаметром отверстия 0,25 мм и отношением длины к диаметру 5/1. Перед формованием на приборе Smart RHEO проводилось определение реологических характеристик волокнообразующих пеков. Температура формования варьировалась в интервале 200-300 °С в зависимости от структуры волокнообразующего пека, но не приближалась к температуре деструкции пека, определяемой термогравиметрическим методом.

Перевод сформованного пекового волокна в неплавкое состояние проводился методом термоокислительной сшивки в печи периодического действия с непрерывной подачей кислорода воздуха. Температура подбиралась таким образом, чтобы с одной стороны обеспечить наиболее полное проникновение кислорода воздуха в структуру волокна, чтобы достигнуть его перевода в неплавкое состояние, с другой – не допустить «переокисления» волокна, так как при дальнейшей высокотемпературной обработке выделение лишних кислородсодержащих групп может способствовать образованию пор в углеродном волокне [5]. Продолжительность стадии достигала 72 ч.

Дальнейшая высокотемпературная обработка окисленного пекового волокна также проводилась в печи периодического действия в протоке инертного газа при температуре до 1100 °С. В таких условиях практически полностью разрушаются алифатические боковые цепи, происходит ароматизация циклоалифатических групп, ароматические молекулы конденсируются с образованием полициклических структур, изменяется химический состав волокна [5]. Содержание углерода на конечной стадии карбонизации увеличивалось до 96%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате синтеза пека из тяжелой смолы пиролиза нефти получены различные по составу

ву и свойствам нефтяные пеки, которые были исследованы современными методами: ИК-спектроскопия, элементный анализ, термогравиметрический анализ, анализ молекулярно-массового распределения, анализ характеристических температур размягчения, начала нитеобразования и каплепадения (табл. 2).

Таблица 2

Характеристические температуры нефтяных пеков
Table 2. Characteristic temperatures of oil pitch

$t_{\text{размягчения}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{начала нитеобразования}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{каплепадения}}, ^\circ\text{C}$
200 - 250	230 - 290	310 - 400

В данных интервалах характеристических температур нефтяные пеки проявляли стабильные волокнообразующие свойства и были пригодны для дальнейшей стадии расплавного формования.

Характерные ИК спектры волокнообразующих нефтяных пеков дали представление о пеке как о продукте, представляющим собой сложную смесь веществ как алифатической, так и ароматической природы различной степени конденсации. Также по ИК спектрам пеков отслеживалось наличие гидроксильных и карбоксильных групп, присутствие которых в пеке крайне нежелательно вследствие отрицательного влияния избытка кислородсодержащих групп на поверхность углеродного волокна на стадии высокотемпературной обработки.

В зависимости от структуры получаемого пека соотношение углерода к водороду в результате синтеза пеков менялось в небольших пределах, но в среднем составляло 95:5.

С помощью термогравиметрического анализа осуществлялось определение режимов дальнейших стадий получения углеродного волокна. Термограмма пека в инертной среде давала представление о максимальной температуре формования, превышение которой приводит к деструкции нефтяного пека. Некоторые пеки показали устойчивость в инертной среде до температуры 450 °С.

Термогравиметрическая кривая пека в среде воздуха являлась основой для формирования режима термического окисления свежеформованного пекового волокна. Большинство пеков начинало активно набирать массу с температуры 120-150 °С. На стадии термоокислительной сшивки пекового волокна, начиная с этой температуры, наблюдалось значительное уменьшение скорости процесса. Сам процесс проводился таким образом, чтобы с одной стороны обеспечить наиболее полную диффузию кислорода воздуха в структуру пекового волокна для перевода его в неплавкое

состояние, с другой не допустить накопления избыточного количества кислородсодержащих групп, вызывающих появление дефектов на поверхности углеродного волокна на стадии высокотемпературной обработки.

Полученные окисленные пековые волокна подвергались высокотемпературной обработке в инертной среде. Режим высокотемпературной обработки также подбирался по термогравиметрическим кривым окисленного пекового волокна в среде инертного газа. Большая часть окисленных пековых волокон начинала активно терять массу при температуре 350-450 °С. По окончании процесса наблюдалась незначительная усадка волокна. Выход углеродного волокна варьировался в интервале 60-80%.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных экспериментов из тяжелой смолы пиролиза нефти наработана опытная партия нефтяных пеков различной структуры.

На приборе Smart RHEO проведены реологические исследования волокнообразующей способности полученных пеков, и на основе нефтяных пеков с наибольшей волокнообразующей способностью расплавным методом сформовано пековое волокно.

Методом термоокислительной сшивки осуществлен перевод наработанного пекового волокна в неплавкое состояние.

Полученное окисленное пековое волокно прошло термообработку в печи периодического действия в протоке инертного газа при температуре до 1100 °С.

В результате получены дискретные образцы углеродного волокна со следующими свойствами:

- диаметр волокна 30-80 мкм;
- прочность 500-900 Мпа;
- модуль упругости 30-70 Гпа;
- термоокислительная устойчивость – до

530 °С (рис.1).

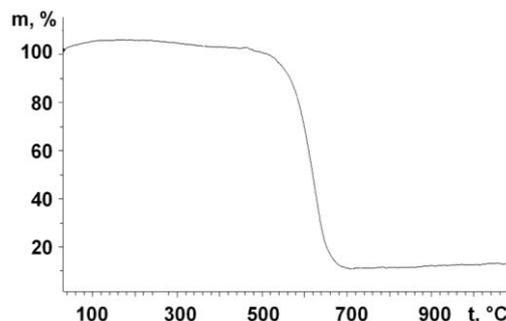
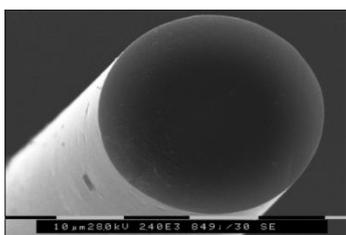
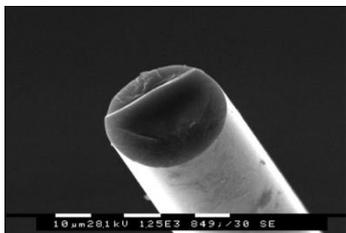


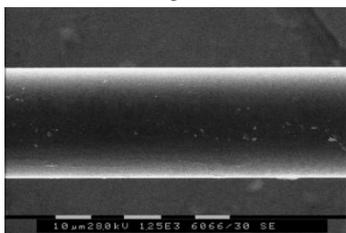
Рис. 1. Термоокислительная устойчивость углеродного волокна
Fig. 1. Thermal oxidative stability of carbon fiber



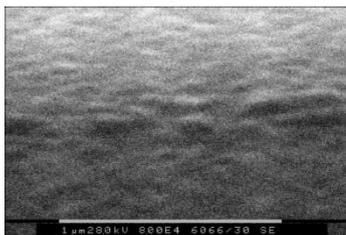
а



б



в



г

Рис. 2. Микрофотографии углеродного волокна
Fig. 2. Micrographs of carbon fiber

Углеродное волокно исследовано современными методами [6]. С помощью сканирующей электронной микроскопии исследована поверх-

ность углеродного волокна. Микрофотографии поверхности, а также среза волокна, представлены на рис. 2.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Щурик А.Г.** Искусственные углеродные материалы. Пермь: ОАО «УНИИИКМ». 2009. 342 с.;
Shchuric A.G. Artificial carbon materials. Perm: ОАО «УНИИИКМ». 2009. 342 p. (in Russian).
2. **Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А.** Основы технологии химических волокон. М.: Химия. 1985. 304 с.;
Zazulina Z.A., Druzhinina T.V., Konkin A.A. Fundamentals of chemical fiber technology. M.: Khimiya. 1985. 304 p. (in Russian).
3. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. Мытищи. 2007. 497 с.;
Varshavskiy V.Ya. Carbon fibers. Mytishchi. 2007. 497 p. (in Russian).
4. **Абрамов О.Н., Стороженко П.А., Сидоров Д.В., Мовчан Т.Л., Орешина А.В.** // Композиты и наноструктуры. 2012. № 4. С. 33–40;
Abramov O.N., Storozhenko P.A., Sidorov D.V., Movchan T.L., Oreshina A.V. // Composites and nanostructures. 2012. N 4. P. 33–40 (in Russian).
5. **Симамура С.** Углеродные волокна. М.: Мир. 1987. 304 с.;
Shimamura S. Carbon fibers. M.: Mir. 1987. 304 p. (in Russian).
6. **Мовчан Т.Л., Абрамов О.Н., Орешина А.В., Сидоров Д.В., Кривых Е.С., Тимофеев И.А.** Физико-механические свойства термообработанного углеродного волокна на основе пека // Тез. докл. IV Междунар. конф. с элем. науч. школы (Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества). Суздаль. 2012. С. 254;
Movchan T.L., Abramov O.N., Oreshina A.V., Sidorov D.V., Krivykh E.S., Timofeev I.A. Physical and mechanical properties of heat-treated pitch-based carbon fibres // Proceedings of IV International Conference and Scientific School for Young Scientists (Functional nanomaterials and high-purity substances). Suzdal. 2012. P. 254 (in Russian).

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Зиятдинов А.М.

Краевые π -электронные состояния: теория, эксперимент и приложения 3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Саенко Н.С., Зиятдинов А.М.

Ферромагнитные наноккомпозиты на основе многослойных углеродных нанотрубок, полученные каталитическим пиролизом метана 10

Корниенко Н.Е., Брусенцов В.А., Павленко Е.Л.

Резонансное возрастание расщепления и смещения колебаний и рост интенсивностей полос в колебательных спектрах различных фуллеренов 14

Квашнина Ю.А., Квашнин А.Г., Сорокина Т.П., Квашнина О.П., Сорокин П.Б.

Модель ультратвердого фуллерита. Теоретическое исследование 19

Квашнин А.Г., Квашнина О.П., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б., Villups W.E.

Моделирование фазового перехода аморфный углерод – алмаз, индуцированного ионизирующим излучением 22

Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.

Спектроскопия образования алмазоподобных фаз в лукообразном углероде 25

Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Емельянова Т.Ю.

Исследование водоугольных дисперсных систем методом ^1H ЯМР-томографии 30

Барбин Н.М., Шавалеев М.Р., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

Поведение урана и углерода при нагревании радиоактивного графита в атмосфере азота. Термодинамическое моделирование 34

Филоненко В.П., Зибров И.П., Давыдов В.А., Тренихин М.В.

Фазообразование в системе В-С-N при высоких давлениях: структура и характеристики гетерографеновых и гетеро-алмазных частиц 37

Калашник Н.А., Калашник А.В., Архангельский И.В., Малахо А.П., Ионов С.Г.

Физико-химические свойства низкоплотных углеродных материалов, полученных термообработкой графитовых фольг, пропитанных водными растворами 41

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Хмельницкий Р.А., Дравин В.А., Амосов В.Н., Родионов Н.Б., Мещанинов С.А., Родионов Р.Н., Немцев Г.Е., Сарайкин В.В., Евлашин С.А., Заведеев Е.В.

Алмазные детекторы с конвертерами тепловых нейтронов на основе имплантированного ^6Li 46

Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.

Политипы и двойники в системе алмаз – лонсдейлит 48

Смирнова Д.Н., Смирнов Н.Н., Юдина Т.Ф., Ильин А.П., Бейлина Н.Ю.

Химическое модифицирование углеродных материалов органическими кислотами в процессе очистки фосфорной кислоты 51

Юдина Т.Ф., Братков И.В., Ершова Т.В., Смирнов Н.Н., Бейлина Н.Ю. Влияние характеристик природного графита на его способность к окислению	54
Целуйкин В.Н., Корешкова А.А. Электроосаждение композиционных покрытий цинк – углеродные нанотрубки	56
Тимофеева Н.В., Кузнецова Н.Ю., Краснов В.В., Рачковский А.С., Финаенов А.И. Анодное получение и переокисление бисульфата графита	59
Забудьков С.Л., Медведева М.В., Фролов И.Н., Финаенов А.И. Зависимость кинетики анодного интеркалирования графита и свойств полученных соединений от состава азотнокислых электролитов.....	62
Маслов А.Л., Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Кучина И.Ю. Исследование наноалмазного порошка и композиционных электрохимических покрытий, упрочненных нанодисперсными алмазами.....	65
Финаенов А.И., Кузнецова Н.Ю., Забудьков С.Л., Краснов В.В., Тимофеева Н.В. Коаксиальные электролизеры для непрерывного анодного интеркалирования дисперсного графита в серной кислоте	69
Урванов С.А., Казённов Н.В., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Армированные композиционные материалы с применением эластомерной матрицы на основе модифицированного углеродными нанотрубками углеродного волокна	73
Сафаров Л.Ф., Андрейков Е.И., Москалев И.В. Влияние модификации каменноугольного пека термообработкой с поликарбонатом и окислением на микроструктуру коксов.....	78
Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен Суан Т., Полтаранин М.А., Иванова Л.Р., Шилько С.В. Износостойкость композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, армированного графитом различной природы	81
Абрамов О.Н., Сидоров Д.В., Апухтина Т.Л., Храмова В.А. Получение пекового углеродного волокна на основе нефтяного сырья.....	86

CONTENTS

REVIEWS

Ziatdinov A.M.

Edge π -electronic states: theory, experiment and applications..... 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Saenko N.S., Ziatdinov A.M.

Ferromagnetic nanocomposites based on multi-walled carbon nano-tubes produced by methane catalytic pyrolysis.....10

Kornienko N.E., Brusentsov V.A., Pavlenko E.L.

Resonant increase in splitting and vibrations shifts and bands intensity growth in vibrational spectra of different fullerenes14

Kvashnina Yu.A., Kvashnin A.G., Sorokina T.P., Kvashnina O.P., Sorokin P.B.

Model of ultrahard fullerite. Theoretical investigation19

Kvashnin A.G., Kvashnina O.P., Sorokina T.P., Sorokin P.B., Billups W.E.

Modeling phase transition of amorphous carbon to diamond induced with ionizing radiation22

Kornienko N.E., Rud A.D., Kirichenko A.N.

Spectroscopy of diamond-like phases formation in onion-like carbon.....25

Kashkina L.V., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Emelyanova T.Yu.

Study of disperse water-coal systems by ^1H NMR-tomography analysis30

Barbin N.M., Shavaleev M.R., Terentiev D.I., Alexeev S.G.

Behavior of uranium and carbon at radioactive carbon heating in nitrogen atmosphere. Thermodynamic modeling34

Filenko V.P., Zibrov I.P., Davydov V.A., Trenikhin M.V.

Phase formation in B-C-N system at high pressures: structure and characteristics of hetero-graphene and hetero-diamond particles37

Kalashnik N.A., Kalashnik A.V., Arkhangelskiy I.V., Malakho A.P., Ionov S.G.

Physical-chemical properties of low-density carbon materials obtained by heat treatment of graphite foils impregnated with water solutions41

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Khmelnitskiy R.A., Dravin V.A., Amosov V.N., Rodionov N.B., Meshchaninov S.A., Rodionov R.N., Nemtsev G.E., Saraiykin V.V., Evlashin S.A., Zavedeev E.V.

Diamond detectors with thermal neutron converters based on implanted ^6Li46

Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Blank V.D.

Polytypes and twins in diamond-lonsdaleite system48

Smirnova D.N., Smirnov N.N., Yudina T.F., Ilyin A.P., Beylina N.Yu.

Chemical modification of carbon materials with organic acids in cleaning process of phosphoric acid.....51

Yudina T.F., Bratkov I.V., Ershova T.V., Smirnov N.N., Beylina N.Yu.

Influence of characteristics of natural graphite on its ability to oxydation.....54

Tseluiykin V.N., Koreshkova A.A. Electrochemical deposition of zinc-carbon nanotubes composite coatings	56
Timofeeva N.V., Kuznetsova N.Yu., Krasnov V.V., Rachkovskiy A.S., Finaenov A.I. Anodic receiving and re-oxidation of graphite bisulfate.....	59
Zabud'kov S.L., Medvedeva M.V., Frolov I.N., Finaenov A.I. Dependence of kinetics of anodic intercalation of graphite and properties of obtained compounds on composition of nitrate electrolytes.....	62
Maslov A.L., Polushin N.I., Ovchinnikova M.S., Kuchina I.Yu. Research of nanodiamond powder and composite electrochemical coatings hardened with nano-dispersed diamonds	65
Finaenov A.I., Kuznetsova N.Yu., Zabud'kov S.L., Krasnov V.V., Timofeeva N.V. Coaxial electrolyzers for continuous anodic intercalation of dispersed graphite in sulfuric acid	69
Urvanov S.A., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Reinforced composite materials with application of elastomeric matrix based on carbon fiber modified with carbon nano-tubes	73
Safarov L.F., Andreiykov E.I., Moskalev I.V. Effect of coal tar pitch modification by co-pyrolysis with polycarbonate and oxidation on cokes microstructure ...	78
Panin S.V., Kornienko L.A., Nguen Suan T., Poltaranin M.A., Ivanova L.R., Shilko S.V. Wear resistance of composites based on super high molecular polyethylene reinforced with different nature graphite.....	81
Abramov O.N., Sidorov D.V., Apukhtina T.L., Khramkova V.A. Production of pitch carbon fibers based on oil row	86

A B S T R A C T S

*A.M. ZIATDINOV***EDGE π -ELECTRONIC STATES: THEORY, EXPERIMENT AND APPLICATIONS**

The review of the modern state on knowledge of the edge π -electronic states of sp^2 -hybridized honeycomb-like carbon nets is presented. The presence of such states in nanosize carbon structures was shown to result in the appearance of their essentially new physical and chemical properties. Some approaches to solving problems existing in nanotechnology of these promising materials are discussed.

Key words: π -electronic edge states, nanographene, nanographite, film structure, electronic structure, magnetic configuration, chemical activity

*N.S. SAENKO, A.M. ZIATDINOV***FERROMAGNETIC NANOCOMPOSITES BASED ON MULTI-WALLED CARBON NANO-TUBES PRODUCED BY METHANE CATALYTIC PYROLYSIS**

Research data on composition, structure and magnetic properties of carbon compounds produced by methane catalytic pyrolysis were presented. It was shown that they represent the ferromagnetic nanocomposites based on multi-walled carbon nano-tubes and magnetic nano-particles intercalated in them. The interpretation of revealed difference in electronic structure for carbon nanotubes and graphite near the Fermi level was proposed. It was revealed that the possible reason of increase in concentration of localized spins for the fluorinated nano-tubes is the formation of covalent bonds between fluorine and carbon atoms situated far from open ends of nano-tubes.

Key words: multi-walled carbon nano-tubes, magnetic nano-composites, electronic structure, chemical reaction, covalent bond, localized magnetic moments

*N.E. KORNIENKO, V.A. BRUSENTOV, E.L. PAVLENKO***RESONANT INCREASE IN SPLITTING AND VIBRATIONS SHIFTS AND BANDS INTENSITY GROWTH IN VIBRATIONAL SPECTRA OF DIFFERENT FULLERENES**

New non-linear quantum concepts on the influence of vibrational resonances sequences and strong vibrational-electronic interactions and unstable chemical structures are developed on the basis of vibrational spectroscopy and quantum chemical calculations of fullerenes $^{12}C_{60}$, $^{13}C_{12}C_{59}$, $^{13}C_2^{12}C_{58}$, BNC₅₈ et al., complexes with metal atoms $C_{60}M$. Increase in the splitting and frequency shifts of the vibrational bands, as well as the increase in the intensity of active and "dumb" vibrations in the resonance vibrations of $C_{60}Hg(3,7)$ ($2Hg(3) \approx Hg(7)$) was established which is due to the influence of the non-linear resonant interaction of vibrations.

Key words: fullerenes C_{60} , vibrational bands displacement and the splitting, vibrational resonance, vibration-electron interactions

Yu.A. KVASHNINA, A.G. KVASHNIN, T.P. SOROKINA, O.P. KVASHNINA, P.B. SOROKIN
MODEL OF ULTRAHARD FULLERITE. THEORETICAL INVESTIGATION

Using classical molecular dynamics method the new carbon nanocomposites based on polymerized fullerene and diamond were proposed and investigated. It was found that mechanical characteristics such as bulk modulus are in dependence on the size of fullerite, located into diamond shell. Bulk modulus of such materials is higher than bulk modulus of single crystal diamond in several times.

Key words: fullerite, diamond, bulk modulus, molecular dynamics.

A.G. KVASHNIN, O.P. KVASHNINA, T.P. SOROKINA, P.B. SOROKIN, W.E. BILLUPS
MODELING PHASE TRANSITION OF AMORPHOUS CARBON TO DIAMOND INDICED
WITH IONIZING RADIATION

Using classical molecular dynamics method the reason of formation of diamond clusters into the amorphous carbon under electron irradiation was studied. It was shown that activation barrier of transition of graphite cluster to diamond cluster takes place only in a case of clusters with size more than 14 nm, whereas smaller clusters could be obtained only by a chemical functionalization of graphitic materials which is in a good agreement with our experimental data.

Key words: DFT, graphene, diamond cluster, chemically induced phase transition

N.E. KORNIENKO, A.D. RUD, A.N. KIRICHENKO
SPECTROSCOPY OF DIAMOND-LIKE PHASES FORMATION IN ONION-LIKE CARBON

A structure of the D- and G-bands as well as the 2-nd order ones in vibrational spectra of onion-like carbon (OLC), produced by electrical discharge treatment of hydrocarbons and annealing of nanodiamonds was studied. Extra low-frequency D_k and G_k components of the fundamental bands coupled with the states at Brillouin zone boundary are revealed. A dual nature of the D-band in OLC, special characteristics of metastable diamond- and graphite-like states and anomalous shift of D- and G-bands was investigated. The occurrence of positive anharmonicity was shown to be the indicator of strong inner self-contraction of OLC.

Key words: onion-like carbon, vibrational D- and G-bands, self-contraction, diamond-like structure, positive anharmonicity

L.V. KASHKINA, O.P. STEBELEVA, E.A. PETRAKOVSKAYA, T.Yu. EMELYANOVA
STUDY OF DISPERSE WATER-COAL SYSTEMS BY H^1 NMR-TOMOGRAPHY ANALYSIS

The research results of coal-water fuel (CWF) based on the the Kansk-Achinsk brown coal and distilled water cavitation – activated in the hydrodynamic generator of rotor type are presented. Sedimentation properties were studied by rate measurement of particle precipitation and H^1 NMR-tomography. The cavitation treatment of dispersion medium was established to improve the rheological characteristics of CWF. The possibilities of the H^1 NMR-tomography analysis for the study of high concentrated coal-water suspensions were assessed.

Key words: cavitation technology, rheological models, sedimentation, suspensions, brown coal

N.M. BARBIN, M.R. SHAVALEEV, D.I. TARENTIEV, S.G. ALEXEEV
BEHAVIOR OF URANIUM AND CARBON AT RADIOACTIVE CARBON HEATING
IN NITROGEN ATMOSPHERE. THERMODYNAMIC MODELING

The article presents the results of thermodynamic modeling of radioactive graphite heating in the temperature range of 373-3373 K in a nitrogen atmosphere. Balances of distribution of radioactive carbon and uranium on phases were built.

Key words: thermodynamic modeling, radioactive graphite, uranium, heating (burning)

V.P. FILONENKO, I.P. ZIBROV, V.A. DAVYDOV, M.V. TRENKIN
PHASE FORMATION IN B-C-N SYSTEM AT HIGH PRESSURES: STRUCTURE AND
CHARACTERISTICS OF HETERO-GRAPHENE AND HETERO-DIAMOND PARTICLES

The regularities of the formation of hetero-graphene and hetero-diamond phases were studied in the pressure range of 4–12 GPa at thermobaric treatment of mixtures of carbon nitride or melamine with boron. This paper presents some structural peculiarities and characteristics of individual particles with micro- and nano-dimensions. Synthesized BCN phases have a base lattice of boron nitride with homogeneously distributed carbon atoms. The phase transition to diamond-like phase does not require the use of catalysts.

Key words: high pressure, carbon nitride, melamine, boron, hetero-graphene phase, hetero-diamond phase

N.A. KALASHNIK, A.V. KALASHNIK, I.V. ARKHANGELSKIY, A.P. MALAKHO, S.G. IONOV
PHYSICAL-CHEMICAL PROPERTIES OF LOW-DENSITY CARBON MATERIALS OBTAINED
BY HEAT TREATMENT OF GRAPHITE FOILS IMPREGNATED WITH WATER SOLUTIONS

The mechanical and thermo physical properties of low-density carbon materials obtained by thermal decomposition of graphite foil impregnated with aqueous solutions of surfactants, boric or phosphoric acids were investigated. The introduction of fire retardant additives was shown to result in a significant shift of the

temperature of the oxidation start. Arrhenius parameters and reaction orders for reactions of thermal oxidation of the obtained carbon materials were calculated.

Key words: graphite foil, wetting angle, tensile strength, thermo gravimetric analysis, formal kinetics

**R.A. KHMELNITSKIY, V.A. DRAVIN, V.N. AMOSOV, N.B. RODIONOV, S.A. MESHCHANINOV,
R.N. RODIONOV, G.E. NEMTSEV, V.V. SARAIYKIN, S.A. EVLASHIN, E.V. ZAVEDEEV**

DIAMOND DETECTORS WITH THERMAL NEUTRON CONVERTERS BASED ON IMPLANTED ${}^6\text{Li}$

Diamond detectors with thermal neutron converters based on ${}^6\text{Li}$ isotope were created. Two types of detector contacts fabrication are considered: a) implantation of ${}^6\text{Li}^+$ ions directly into metal hetero-epitaxial iridium contact of diamond detector; b) contact is a graphitized layer formed as a result of ${}^6\text{Li}^+$ ion implantation into the diamond. Detectors were tested under d-d, d-t and Am-Be neutron source irradiation. The diamond detector was shown to operate as a radiometer of thermal neutrons.

Key words: diamond detector, thermal neutron converter, lithium ions implantation, contact

B.A. KULNITSKIY, I.A. PEREZHOGIN, V.D. BLANK POLYTYPES AND TWINS IN DIAMOND-LONSDALEITE SYSTEM

Under conditions of the high-temperature and high-pressure treatment of graphite we obtained a powder containing diamond and lonsdaleite (hexagonal diamond). The structure of the obtained material was studied by high resolution electron microscopy and EELS. 4H- and 6H-polytypes of diamond were observed. Incoherent twin boundaries within the diamond were studied. The lonsdaleite fragments located at different sides relatively to such borders can be considered as twin-oriented. In this case $(3\text{-}308)_{\text{hcp}}$ or $(\text{-}3304)_{\text{hcp}}$ can be the twinning planes of the lonsdaleite.

Key words: transmission electron microscope, diamond, lonsdaleite, stacking faults, high pressure

D.N. SMIRNOVA, N.N. SMIRNOV, T.F. YUDINA, A.P. ILYIN, N.Yu. BEYLINA

CHEMICAL MODIFICATION OF CARBON MATERIALS WITH ORGANIC ACIDS IN CLEANING PROCESS OF PHOSPHORIC ACID

A well-chosen process conditions of defluorination with the use of adsorption purification of phosphoric acid (EPA) allow not only remove objectionable content, fluorine, silicon, but also realize the selective extraction of scarce raw materials - rare earth elements (REE). Perspective direction of modification of carbon materials is the approach associated with the fixing on the surface functional centers by treatment with organic acids.

Key words: phosphoric acid, carbon material, organic acids

T.F. YUDINA, I.V. BRATKOV, T.V. ERSHOVA, N.N. SMIRNOV, N.Yu. BEYLINA

INFLUENCE OF CHARACTERISTICS OF NATURAL GRAFITE ON ITS ABILITY TO OXYDATION

In the work the study of effect of crystal parameters, ash and elemental composition of natural graphite of 4 different deposits on its ability to thermally expanding and corrosivity was carried out.

Key words: natural graphite, ash, oxidized graphite, thermally expanded graphite

V.N. TSELUIYKIN, A.A. KORESHKOVA

ELECTROCHEMICAL DEPOSITION OF ZINC-CARBON NANOTUBES COMPOSITE COATINGS

Composite electrochemical zinc carbon nano-tube coatings were obtained from alkali electrolyte in the pulse-reverse mode. The structure and tribological properties of these coatings were studied. The introduction of carbon nano-tubes into zinc plating was shown to reduce the friction coefficient of the coatings being formed.

Key words: composite electrochemical coatings, carbon nano-tubes, sliding friction coefficient, regression equation

N.V. TIMOFEEVA, N.Yu. KUZNETSOVA, V.V. KRASNOV, A.S. RACHKOVSKIY, A.I. FINAENOV
ANODIC RECEIVING AND RE-OXIDATION OF GRAPHITE BISULFATE

Ranges of potentials in which it is possible to obtain graphite bisulfate and its over oxidized forms in sulphuric acid solution with the anodic polarization and pre-molded dispersive graphite were revealed. The

properties of the synthesized compounds were determined. The obtaining possibility of thermally expanding graphite compounds with the desired characteristics was shown in a controlled mode.

Key words: pyrolytic and disperse graphite, anode synthesis, graphite bisulphate, over oxidized compounds, thermo-expanded graphite

S.L. ZABUD'KOV, M.V. MEDVEDEVA, I.N. FROLOV, A.I. FINAENOV
DEPENDENCE OF KINETICS OF ANODIC INTERCALATION OF GRAPHITE AND PROPERTIES OF OBTAINED COMPOUNDS ON COMPOSITION OF NITRATE ELECTROLYTES

In the article the influence of nitrate electrolyte and potentials of anodic treatment on the kinetics of the electrochemical intercalation and properties of the thermally expanding compounds are discussed.

Key words: thermal expanded graphite, graphite thermally expanding compounds, graphite nitrate, anode intercalation

A.L. MASLOV, N.I. POLUSHIN, M.S. OVCHINNIKOVA, I.Yu. KUCHINA
RESEARCH OF NANODIAMOND POWDER AND COMPOSITE ELECTROCHEMICAL COATINGS HARDENED WITH NANO-DISPERSED DIAMONDS

In given paper the complex studies of nano-sized diamond powder and composite nickel electrochemical coatings hardened with nano-diamonds were carried out. It is shown that nanodiamond powder consists of two phases: crystalline, and the corresponding phase of amorphous diamond. The introduction into the structure of the diamond nano-powders of nickel leads to a change in the topology of the surface of the composite electrochemical coating (CEP). The increase in nano-powder content to a certain concentration facilitates the grinding of nickel grain, and the presence of nanodiamonds in the structure can increase the microhardness of the CEP from 3.2 GPa to 6.4 GPa.

Key words: nano-diamonds, composite electrochemical coating, surface topology, microhardness, tensile strength

A.I. FINAENOV, N.Yu. KUZNETSOVA, S.L. ZABUD'KOV, V.V. KRASNOV, N.V. TIMOFEEVA
COAXIAL ELECTROLYZERS FOR CONTINUOUS ANODIC INTERCALATION OF DISPERSED GRAPHITE IN SULFURIC ACID

The results of measuring the electrical conductivity of mixture of graphite – 94 % of sulfuric acid are presented. The possibility of their use for the anodic synthesis of graphite bisulfate including continuous mode in coaxial electrolyzers of various modifications was shown.

Key words: graphite intercalation compounds, graphite bisulfate, thermally expanded graphite anode synthesis, continuous operation electrolyzers

S.A. URVANOV, N.V. KAZENNOV, E.A. ZHUKOVA, A.R. KARAEVA, V.Z. MORDKOVICH
REINFORCED COMPOSITE MATERIALS WITH APPLICATION OF ELASTOMERIC MATRIX BASED ON CARBON FIBER MODIFIED WITH CARBON NANO-TUBES

The studies on surface modification of carbon fiber based on poly-acrylonitrile with the use of protective interlayer from aluminum oxide were carried out. This protective interlayer was prepared with applying of hydroxide aluminum sol. Samples of composite material based on nano-tube modified with carbon fibers and silicone rubber were prepared with cold pressing. The influence of carbon nano-tubes on adhesion and thermo physical properties of composite materials was revealed.

Key words: composite, carbon fibers, carbon nano-tubes, elastomer, silicone rubber

L.F. SAFAROV, E.I. ANDREIYKOV, I.V. MOSKALEV
EFFECT OF COAL TAR PITCH MODIFICATION BY CO-PYROLYSIS WITH POLYCARBONATE AND OXIDATION ON COKES MICROSTRUCTURE

The microstructure of cokes obtained from the coal tar pitches modified by co-pyrolysis with polycarbonate and thermal oxidation was studied. An isotropic coke was obtained from the coal tar pitch modified by co-pyrolysis with polycarbonate.

Key words: coal tar pitch, polycarbonate, pyrolysis, thermal oxidation

S.V. PANIN, L.A. KORNIENKO, T. NGUEN SUAN, M.A. POLTARANIN, L.R. IVANOVA, S.V. SHILKO

**WEAR RESISTANCE OF COMPOSITES BASED ON SUPER HIGH MOLECULAR
POLYETHYLENE REINFORCED WITH DIFFERENT NATURE GRAPHITE**

Tribo-mechanical parameters of composites based on super high molecular polyethylene (SHMP) with carbon of different nature and dispersion were studied under conditions of dry friction, lubricating medium and abrasive wear. The introduction of industrial fillers (colloid graphite, carbon nano-fibers, pyrocarbon, treated schungite) decreases slightly the mechanical properties of compositions based on SHMP (yield point, breaking point). Wear resistance of compositions based on SHMP is increased by a factor of 2 at his filling with the 5 mass % of C and by a factor of 5.7 at his filling with the 0.5 mass % of nano-fibers. Graphite in various states plays the role of solid lubricant at tribo-coupling of composites based on SHMP and provides a high wear resistance at extreme conditions of operation, for example, at low temperatures and aggressive media.

Key words: super high molecular polyethylene, filler, graphite, wear resistance, over molecular structure

O.N. ABRAMOV, D.V. SIDOROV, T.L. APUKHTINA, V.A. KHRAMKOVA

PRODUCTION OF PITCH CARBON FIBERS BASED ON OIL ROW

Due to high specific parameters of stress-strain properties as well as workability in manufacturing and processing the carbon fibers hold a particular place among the reinforcing fibers for constructional purposes. On the set of engineering and economic parameters pitch (based on oilstock and coal-tar raw material), polyacrylonitrile and hydrated cellulose fibers are advanced carbon fibers. Discrete samples of oilstock based pitch carbon fiber were fabricated in SSC RF GNIChTEOS.

Key words: oil pyrolysis heavy resin, oil pitch, pitch fiber, carbon fiber, composites

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, 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, левое-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. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). 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., e-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 КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
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).
 - Для книг 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.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
 - Тезисы докладов и труды конференций: 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.
 - Диссертации: 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).
 - Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
 - Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 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. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** 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"; формирование рисунка средствами MS Word.

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 только с дистрибутивами редакторов. 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.**

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**