

Т 59 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

Для цитирования:

Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Обратимые изменения краевых π -электронных состояний мультислойных графеновых нанокластеров под влиянием адсорбированных молекул хлора. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 4–15.

For citation:

Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. Reversible changes of edge π -electronic states of multilayer graphene nano-clusters under influence of adsorbed chlorine molecules. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 4–15.

УДК 538.69:539.124

А.М. Зиятдинов, Н.С. Саенко, П.Г. Скрыльник

Альберт Муктасимович Зиятдинов (✉), Никита Сергеевич Саенко, Петр Геннадиевич Скрыльник
Лаборатория электронных физических методов исследований, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022
E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru (✉), saenko@ich.dvo.ru, skrylnik@ich.dvo.ru

**ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ КРАЕВЫХ π -ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ
МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ
АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ ХЛОРА**

Обнаружено обратимое уменьшение плотности состояний носителей тока $D(E_F)$ на уровне Ферми E_F нанографитов — структурных блоков активированных углеродных волокон, при их взаимодействии с адсорбированными молекулами хлора. Показано, что указанный эффект можно объяснить спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний нанографитов, вызванным усилением электрон-электронных взаимодействий вследствие увеличения $D(E_F)$ при переносе части электронной плотности от адсорбента к адсорбату. Необратимое уменьшение концентрации локализованных спинов при хлорировании нанографитов указывает на происходящее при этом спаривание спинов электронов ненасыщенных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов нанографитов и электронов $3p$ -орбиталей хлора, что свидетельствует о формировании краевого ковалентного соединения наногرافита с хлором.

Ключевые слова: нанографит, краевые π -электронные состояния, адсорбция, химическая активность, соединения наногرافита, хлор

A.M. Ziatdinov, N.S. Saenko, P.G. Skrylnik

Albert M. Ziatdinov (✉), Nikita S. Saenko, Peter G. Skrylnik

Laboratory of Electronic-Physical Methods of Investigations, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, ave. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: ziatdinov@ich.dvo.ru (✉), saenko@ich.dvo.ru, skrylnik@ich.dvo.ru

REVERSIBLE CHANGES OF EDGE π -ELECTRONIC STATES OF MULTILAYER GRAPHENE NANOCCLUSERS UNDER INFLUENCE OF ADSORBED CHLORINE MOLECULES

The reversible decrease in the density of states of current carriers $D(E_F)$ at the Fermi level E_F for nanographites - structural blocks of activated carbon fibers, at their interaction with adsorbed chlorine molecules, has been found. It has been shown that this effect can be explained by the spin-splitting of edge π -electronic states in nanographites induced by the enhancement of electron-electron interactions due to increase in the $D(E_F)$ at partial transfer of the electron density from adsorbent to adsorbate. The revealed irreversible decrease in the concentration of localized spins at nanographite chlorination indicates that the spins of electrons of unsaturated (dangling) σ -orbitals of edge carbon atoms and those of chlorine 3p-orbitals are coupled at this interaction, i.e. the edge covalent compound of nanographite with chlorine forms.

Key words: nanographite, edge π -electronic states, adsorption, chemical activity, nanographite compounds, chlorine

ВВЕДЕНИЕ

На многих объектах показано, что переход от макрообъектов к частицам нанометрического размера приводит к качественным изменениям физико-химических свойств как отдельных соединений, так и их консолидированных систем [1-3]. Причиной этого, наряду с очевидным увеличением при уменьшении размеров объекта аддитивного вклада свойств поверхностных атомов, может быть и рост влияния специфических электронных состояний, которые присутствуют вблизи поверхности и краев твердых тел при определенной геометрии позиций периферийных атомов [3-24]. Так, согласно данным теоретических [8-10, 16] и экспериментальных [3, 11-15, 17-24] исследований вблизи зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур (рис. 1, а) стабилизируется краевая π -электронная зона (рис. 1, б), у которой плотность электронных состояний $D(E)$ на уровне Ферми E_F в десятки раз превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите, при том, что энергия ее максимума на ~ 30 мэВ меньше E_F (рис. 1, в) [12, 13, 15]. Указанная зона не только существенно изменяет известные свойства наноразмерных углеродных структур [3, 9, 12, 13, 15, 18], но мо-

жет также инициировать в них принципиально новые явления, такие как краевой магнетизм [25, 26] и краевая сверхпроводимость [27]. Около седлообразных краев сотовидных углеродных структур такая зона не образуется [3, 8-10, 12, 13, 17, 23, 24].

В последние годы в технологии наноразмерных углеродных структур оформилось направление тонкой настройки их характеристик путем изменения химического состояния периферийных атомов [1-3, 12, 17, 18, 21, 28-30, 31]. Так, в графене и нанографеновых лентах структуру краевой π -электронной зоны удалось существенно изменить путем насыщения свободных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов углерода определенными элементами и функциональными группами, что привело к фиксируемым изменениям их свойств [12, 17, 18, 21, 28-31]. Однако при всей значимости результатов этих работ, вне поля зрения их авторов остался вопрос о степени влияния адсорбированных молекул (адсорбата) на краевую π -электронную зону и, через это, на свойства наноразмерных углеродных структур. В то же время очевидно, что такие знания важны при установлении причин и механизмов изменения свойств углеродных наноструктур под влиянием различных реагентов, при ранжировании факто-

ров, определяющих их химическую активность, а также при решении проблем практического использования этих структур.

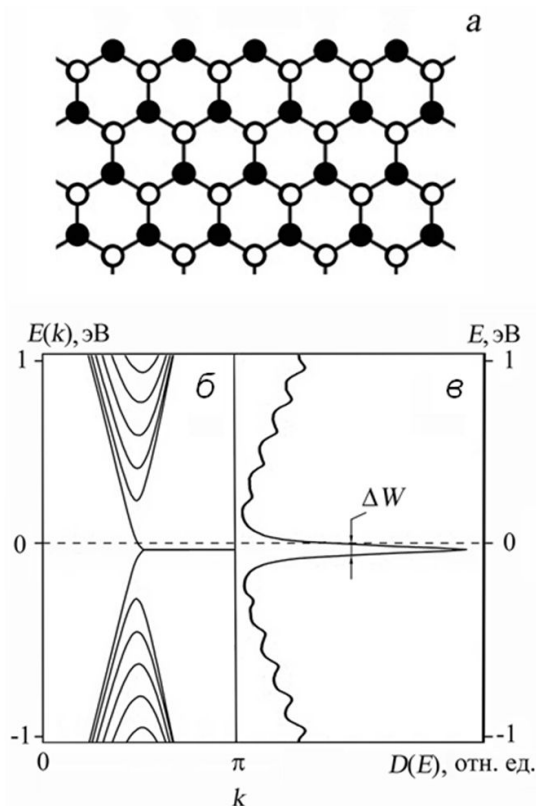


Рис. 1. Зигзагообразные края графена (а), зонная структура энергетического спектра $E(k)$ (б) и плотность состояний $D(E)$ (в) на этих краях [8–10,12,13,15]. В графене темными и светлыми точками обозначены атомы углерода разных подрешеток. Энергия Ферми E_F выбрана в качестве нуля. Смещение максимума $D(E)$ относительно E_F (на $\sim -0,03$ эВ) и ширина на полувысоте этого максимума ΔW ($\sim 0,08$ эВ) выбраны с учетом литературных данных [12,13,15]

Fig. 1. Zigzag edges of graphene (a), band structure of energy spectrum $E(k)$ (б) and density of states $D(E)$ (в) on the edges [8–10,12,13,15]. In the graphene scheme the dark and light dots designate carbon atoms of different sublattices. The Fermi energy E_F has been chosen as origin. Shift of the maximum $D(E)$ position relative to E_F ($\sim -0,03$ eV) and full width at half maximum ΔW ($\sim 0,08$ eV) have been chosen taking into account the literature data [12,13,15]

В данной работе, используя набор физических методов, мы изучили структуру, электронное строение и магнитные характеристики мультислойных графеновых нанокластеров (нанографитов) и их изменения при взаимодействии с молекулами хлора. Полученные данные свидетельствуют о присутствии в нанографитах краевых π -электронных состояний и указывают на чувствительность их характеристик (и определяемых ими свойств нанографитов) к наличию адсорбатов.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве объектов исследований нами были выбраны частицы графита – структурные блоки коммерческих полиакрилонитрильных активированных углеродных волокон (АУВ) с удельной поверхностью $\sim 1400 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

Профили широкоугольного рентгеновского рассеяния АУВ были записаны на дифрактометре «D8» (фирма «Bruker», ФРГ) в установке Брэгга-Брентано с источником излучения CuK_α ($\lambda = 0,15417 \text{ нм}$) в угловом диапазоне 2θ от 5 до 90° с шагом $0,1^\circ$. Профили малоугольного рентгеновского рассеяния АУВ, поры которых были заполнены воздухом, водой и палладием, изучались на приборе «КРМ-1» (ЗАО «Научприбор», Россия) с источником излучения FeK_α ($\lambda = 0,19373 \text{ нм}$) в диапазоне изменения 2θ от $0,08$ до $10,32^\circ$ с шагом $0,005^\circ$.

Спектры КР АУВ были записаны на конфокальном приборе «Alpha 500» (фирма «Witec», ФРГ) с длиной волны лазера $\lambda = 531,8 \text{ нм}$. Сравнение спектров, записанных при 100- и 1000-кратном сканировании, позволяет пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект.

Намагниченности M исходных и обработанных хлором АУВ были измерены в МТЦ СО РАН (г. Новосибирск, Россия) на приборе «MPMS-5S SQUID» (фирма «Quantum Design», США). Зависимость $M(T)$ изучалась при значениях внешнего магнитного поля $B = 0,5$ и 1 Тл . Зависимость $M(B)$ изучалась при $T = 2, 150$ и 300 К .

Спектры ЭПР АУВ были записаны на спектрометрах «EMX-6.1» (фирма «Bruker», ФРГ) и «РЭ108» (ФГУП ЭЗАН, Россия) соответственно в X- и Q-диапазонах рабочих частот. Интегральные интенсивности и значения g -факторов сигналов ЭПР калибровались соответственно по интегральной интенсивности и значению $g = 2,002293 \pm \pm 0,000003$ сигнала спинового резонанса на электронах проводимости наночастиц Li в эталонном образце LiF:Li , которые от 2 до 400 К не изменяются [32].

В опытах, нацеленных на изучение изменений спектра ЭПР АУВ при их взаимодействии с газообразным хлором, образцы размещались в кварцевом реакторе, вставленном в резонатор спектрометра. Перед напуском газа он откачивался до $\sim 2 \cdot 10^{-7}$ торр с помощью вакуумной системы «STP-1» (фирма «Edwards», USA). Хлор, предварительно осушенный путем продува через серную кислоту, вводился в реактор примерно равными порциями.

Заполнение пор АУВ палладием было осуществлено по известной в литературе методике [33, 34]. Пропитка невакуумированных АУВ водой производилась путем их окунания в кипящую дистиллированную воду и последующей выдержки в ней ~5 мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Широкоугольная интерференционная функция рентгеновского рассеяния АУВ (профиль их рентгеновского рассеяния после коррекции на поглощение, поляризацию, Лоренц-фактор и атомный форм-фактор) содержит несколько широких максимумов, положения которых не зависят от направления рентгеновского луча относительно нитей волокон (рис. 2). Зависимости логарифма интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния I от s ($s = 2\sin\theta/\lambda$) для АУВ, поры которых заполнены воздухом, водой и палладием, имеют схожий вид и, в частности, вблизи $s \sim 0,38 \text{ нм}^{-1}$ все они проявляют слабый максимум (рис. 3). Массовые функции распределения неоднородностей по размерам $D_m(r)$, рассчитанные для них по стандартной методике [35], в области неоднородностей малых размеров r имеют колоколообразный вид с близкими координатами максимумов (рис. 3, вставка).

В основном спектре КР АУВ присутствуют две интенсивные не полностью разрешенные полосы с максимумами при значениях волнового числа $k \sim 1347$ и $\sim 1607 \text{ см}^{-1}$ (рис. 4). В области больших k наблюдаются еще несколько частично разрешенных слабоинтенсивных полос (рис. 4, вставка).

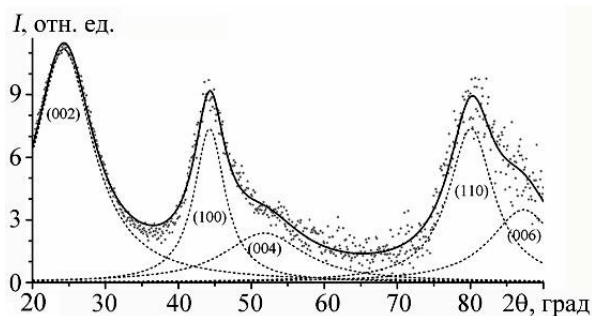


Рис. 2. Широкоугольная интерференционная функция (точки) АУВ и её разложение на пять лоренцианов (штриховые линии), отнесенных к (002), (100), (004), (110) и (006) отражениям. Сплошная линия – сумма всех лоренцианов
Fig. 2. Wide-angle interference function (dots) for ACF and its decomposition into five Lorentzians (dashed lines) attributed to (002), (100), (004), (110) and (006) reflections. Solid line corresponds to the sum of all these Lorentzians

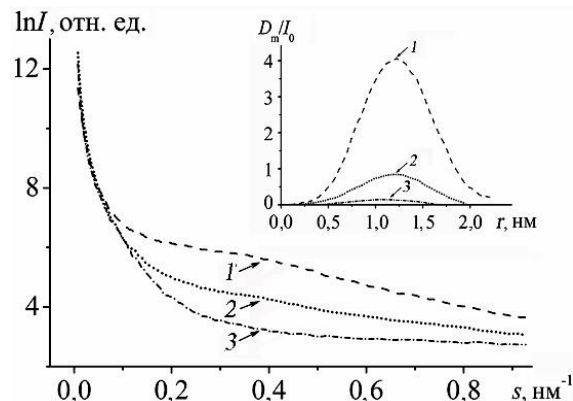


Рис. 3. Зависимости логарифмов интенсивностей малоуглового рассеяния рентгеновских лучей I от s и рассчитанные для них массовые функции распределения неоднородностей по размерам $D_m(r)$ в области малых r (вставка) для АУВ, содержащих в порах палладий (1), воздух (2) и воду (3). I_0 – интенсивность первичного рентгеновского пучка

Fig. 3. The dependences of logarithmic intensities of small-angle X-ray scattering I vs. s and calculated mass distribution functions of inhomogeneities on sizes $D_m(r)$ in the region of small r (inset) for ACF containing palladium (1), air (2) and water (3) in the pores. I_0 is intensity of the primary X-ray beam

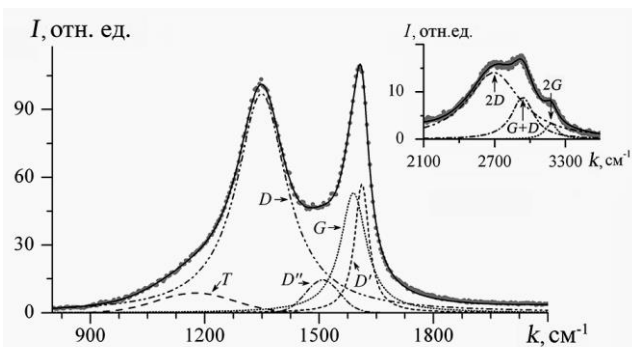


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния АУВ и его разложение на три лоренциана (G , D и D') и два гауссиана (T и D''). На вставке представлен спектр обертонов и его разложение на три лоренциана ($2D$, $D+G$ и $2G$). Сплошные линии – суммы всех компонент спектров

Fig. 4. The Raman spectrum of ACF and its decomposition into three Lorentzians (G , D and D') and two Gaussians (T and D''). In the inset the overtone spectrum and its decomposition into three Lorentzians ($2D$, $D+G$ and $2G$) are presented. Solid lines correspond to the sum of all spectral components

Линейная зависимость $M(B)$ в малых полях ($|B| < 0,5 \text{ Тл}$) и нулевая намагненность при $B = 0$ указывают на отсутствие в АУВ ферро- и суперпарамагнитных примесей. При охлаждении образцов их удельная магнитная восприимчивость χ_g до $\sim 240 \text{ К}$ немного уменьшается (рис. 5, вставка, точки 1), ниже этой температуры она монотонно растет и меняет знак при $\sim 21 \text{ К}$ (рис. 5, точки 1). Наличие у АУВ слабого минимума $\chi_g(T)$ описанного выше типа указывает на присутствие небольшого вклада в χ_g температурно-зависящего

диамагнетизма, порожденного орбитальным движением электронов в магнитном поле [36].

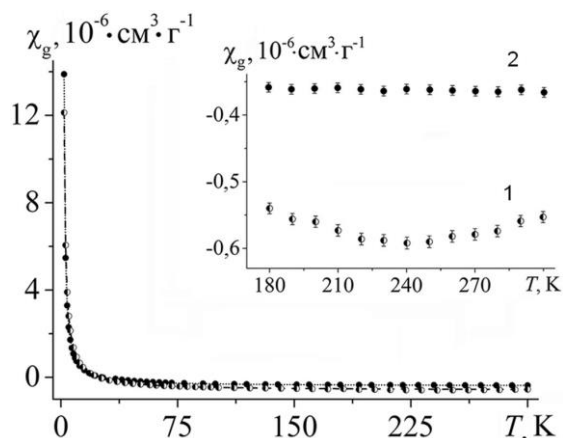


Рис. 5. Зависимость удельной магнитной восприимчивости χ_g от температуры в исходном (точки 1) и хлорсодержащем (точки 2) АУВ при $B=0,5$ Тл. Штриховая и точечная линии – аппроксимирующие кривые, описываемые выражением (1) со значениями параметров для исходного и хлорсодержащего образцов, соответственно. На вставке представлены участки зависимостей $\chi_g(T)$ в увеличенном масштабе

Fig. 5. The dependence of specific magnetic susceptibility χ_g on temperature for the initial (dots 1) and chlorine-containing (dots 2) ACF at $B=0.5$ T. Dashed and dotted lines correspond to approximation curves described with expression (1) with parameter values for initial and chlorine-containing samples, respectively. The inset presents regions of dependences $\chi_g(T)$ in the expanded scale

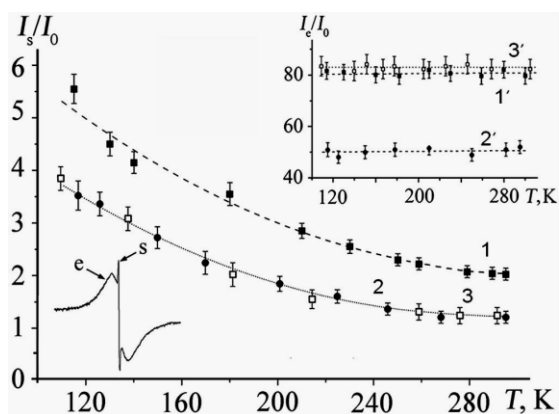


Рис. 6. Температурные зависимости интегральных интенсивностей узкой – I_s (широкой – I_e) компоненты спектра ЭПР в исходных – 1 (1'), хлорированных – 2 (2') и дехлорированных – 3 (3') АУВ. На нижней вставке показан спектр ЭПР исходного образца при 120 К. Стрелки «е» и «s» указывают на сигналы подвижных и локализованных спинов, соответственно. I_0 – интенсивность сигнала ЭПР эталонного образца. Линии проведены только для наглядности

Fig. 6. The temperature dependences of integral intensities of narrow - I_s (broad - I_e) components of EPR spectrum for initial - 1 (1'), chlorinated - 2 (2') and dechlorinated - 3 (3') ACF samples. The bottom inset presents the EPR spectrum of initial sample at 120 K. Arrows "e" and "s" designate the signals from mobile and localized spins, respectively. I_0 is intensity of EPR of reference sample signal. Lines are presented only as guides for the eye

Независимо от степени вакуумирования АУВ их спектр ЭПР содержит два сигнала (рис. 6, нижняя вставка), которые имеют разные ширины, но совпадающие в пределах точности измерений значения g -фактора ($= 2,0027 \pm 0.0001$) и параметра асимметрии A/B ($= 1,15 \pm 0,05$), равного отношению интенсивностей высокополевого и низкополевого крыльев первой производной линии поглощения. При охлаждении АУВ интегральная интенсивность широкой и узкой компонент спектра ЭПР соответственно не изменяется (рис. 6, верхняя вставка, точки 1') и изменяется приблизительно по закону Кюри (рис. 6, точки 1). На этом основании их можно рассматривать соответственно как спиновый резонанс на электронах проводимости (СРЭП) и резонанс на локализованных магнитных моментах [37, 38].

Ширины обеих компонент спектра ЭПР АУВ не зависят от рабочей частоты спектрометра, что указывает на их однородное уширение. При охлаждении невакуумированного (вакуумированного) образца ширина сигнала СРЭП увеличивается (уменьшается) при неизменном значении g -фактора (рис. 7, точки 1(2))* . Ширина сигнала локализованных магнитных моментов (рис. 7, точки 3 и 4), так же, как и его g -фактор, не зависят от температуры и степени вакуумирования образца.

Интегральные интенсивности узкой и широкой компонент спектра ЭПР в хлорированных АУВ соответственно на ~35% (рис. 6, изменение 1'→2' при комнатной температуре) и ~40% (рис. 6, изменение 1'→2') меньше, чем в исходных образцах. Однако характеры их температурных зависимостей (рис. 6, точки 2; вставка, точки 2'), а значит и природы компонент спектра ЭПР, при хлорировании АУВ не меняются.

При выдержке АУВ в атмосфере хлора у обоих компонент спектра ЭПР, наряду с их интегральными интенсивностями, изменяются значения и некоторых других параметров. Так, при этом ширина сигнала СРЭП уменьшается на ~40% (рис. 8), а значение его g -фактора увеличивается (рис. 8, вставка). Одновременно сигнал ЭПР лока-

* На рис. 7 и 8 ширины компонент спектра ЭПР даны в единицах скорости релаксации спинов $(T_2)^{-1}$, которая пропорциональна ширине однородно-уширенного сигнала ΔB , но в отличие от нее имеет ясный физический смысл. $(T_2)^{-1} = (g\beta/\hbar) \times (\Delta B/10\Delta x)$ [37, 39], где ΔB – ширина сигнала, измеренная от пика до пика первой производной линии поглощения (в мТл), Δx – поправочный коэффициент [39], учитывающий искажение формы сигнала в проводниках от лоренциана, и для рассматриваемого случая равный 1,17, а остальные обозначения имеют общепринятый смысл.

лизированных магнитных моментов несколько сужается (рис. 7, изменение 4→7), но происходит это при постоянном значении его g -фактора. При охлаждении хлорированных АУВ от 300 до 100 К ширина сигнала СРЭП увеличивается на ~55% (рис. 7, точки 5), а изменение ширины сигнала ЭПР локализованных магнитных моментов не превышает ошибку измерений (рис. 7, точки 7).

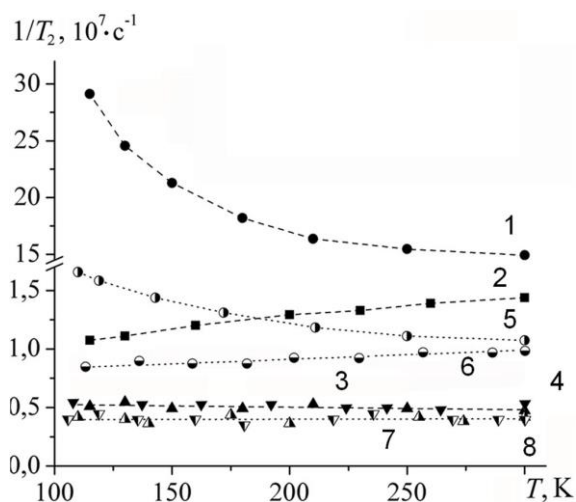


Рис. 7. Зависимость скорости релаксации спинов $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) в нехлорированных (1, 2, 3, 4) и хлорированных (5, 6, 7, 8) АУВ от температуры. 1 – и 2 – данные для спинов носителей тока в невакуумированных и вакуумированных АУВ, соответственно; 5 – и 6 – данные для спинов носителей тока в хлорированном и дехлорированном образцах, соответственно; 3, 4, 7 и 8 – данные для локализованных спинов в невакуумированных, вакуумированных, хлорированных и дехлорированных образцах, соответственно. Линии проведены только для наглядности

Fig. 7. The temperature dependences of spin relaxation rate $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) for non-chlorinated (1, 2, 3, 4) and chlorinated (5, 6, 7, 8) ACFs. Curves 1 and 2 represent data for current carrier spins in the non-evacuated and evacuated ACF samples, respectively; curves 5 and 6 for current carrier spins in the chlorinated and dechlorinated ACF samples, respectively; curves 3, 4, 7 and 8 for localized spins in the non-evacuated, evacuated, chlorinated and dechlorinated ACF samples, respectively. Lines are presented only as guides for the eye

При дехлорировании АУВ путем их вакуумирования при 300 К интегральная интенсивность сигнала СРЭП увеличивается приблизительно до ее значения в исходном образце (рис. 6, вставка, изменение 2'→3'), а его ширина немного уменьшается (рис. 7, изменение 5→6). При этом интегральная интенсивность (рис. 6, ср. точки 2 и 3) и ширина (рис. 7, точки 7 и 8) сигнала ЭПР локализованных магнитных моментов не изменяются. Температурные изменения ширин сигналов СРЭП в исходном и дехлорированном образцах схожие (рис. 7, ср. точки 2 и 6). Полная реставрация спектра ЭПР при вакуумировании, т.е. вос-

становление значений g -фактора и ширины сигнала СРЭП, а также интенсивности и ширины сигнала ЭПР локализованных магнитных моментов до их значений в исходном образце, наблюдалась только в опытах, выполненных при температуре реактора выше 450 К. Эти данные указывают на присутствие в хлорированных АУВ наряду с легко удаляемыми (по-видимому, физически адсорбированными) молекулами хлора, также атомов галогена, связанных с углеродной сеткой более прочными (возможно, ковалентными) связями.

В хлорсодержащих АУВ зависимость $\chi g(T)$ (рис. 5, точки 2), в основных чертах, схожа с соответствующей зависимостью в исходном образце (рис. 5, точки 1). Качественное отличие между ними заключается лишь в том, что в хлорсодержащих образцах отсутствует слабый минимум $\chi g(T)$ при высоких температурах (рис. 5, вставка, точки 2).

Широкоугольная интерференционная функция АУВ хорошо аппроксимируется суммой пяти лореанцианов, которые можно отнести к (002), (100), (004), (110) и (006) отражениям (рис. 2). Такой набор отражений характерен для т.н. турбостратных графитов, в которых отдельные слои или группы слоев случайным образом разориентированы вокруг нормали к углеродной сетке [40, 41]. В турбостратных графитах вклад в интерференционную функцию вносят только решеточные отражения типа (00 l) и ($hk0$), а вклад отражений общего вида (hkl) отсутствует [40, 41]. Из ширины и положения (002) отражения, используя стандартные методы расчета, можно оценить соответственно средний размер частиц графита в направлении, перпендикулярном к слоям $L_c \sim 0,8$ нм, и среднее расстояние между слоями $d_c \sim 0,366$ нм. Аналогично по ширине (100) отражения можно оценить средний латеральный размер частиц $L_a \sim 3$ нм. Из этих оценок следует, что частицы графита в АУВ имеют нанометрические размеры во всех трех измерениях и представляют собой стопки в среднем из 3-4 турбостратно-упакованных нанографенов, расстояние между которыми заметно больше расстояния между слоями в макроскопическом упорядоченном графите ($d_c = 0,335$ нм).

В ряду АУВ, поры которых заполнены воздухом, водой и палладием, интенсивность максимума $D_m(r)$ при $r \sim 1,2$ нм (рис. 3, вставка) коррелирует с абсолютным значением разности плотностей (с контрастом) нанографита и вещества, заполняющего поры волокон. Следовательно, неоднородности указанного размера связаны с порами образца, а не с частицами графита.

Спектр КР рассматриваемых АУВ качественно схож с соответствующими спектрами дефектных и нанокристаллических графитов [42-49]. В интервале от 800 до 2100 см^{-1} он хорошо аппроксимируется суммой трех лоренцианов (G -, D - и D' -полосы) и двух гауссианов (T - и D'' -полосы) (рис. 4). Спектр обертонов, наблюдаемый в интервале от 2100 до 3600 см^{-1} , можно представить в виде суммы трех лоренцианов $2D$, $D+G$ и $2G$ (рис. 4, вставка).

Полоса G смещена относительно положения одноименной полосы в макроскопическом упорядоченном графите и имеет по сравнению с ней большую ширину. Ее интегральная интенсивность заметно меньше интегральной интенсивности полосы D (рис. 4). Эти факты являются дополнительными аргументами в пользу нанометрических размеров доменов графита в рассматриваемых АУВ [42, 43]. Об этом также свидетельствует наличие в спектре обертонов смешанной полосы $D+G$ [47-49]. Возможность описания обертонов $2D$ и $2G$ отдельными лоренцианами свидетельствует о турбостратной упаковке слоев в нанографитах [47-49]. Наличие в спектре T - и D'' -полос указывает на присутствие в образцах небольшого количества аморфного углерода [43, 46].

Таким образом, данные спектроскопии КР согласуются с результатами анализа профиля широкоугольного рентгеновского рассеяния и вместе с данными малоугольного рентгеновского рассеяния указывают на наличие в АУВ разупорядоченной системы турбостратных нанографитов, которые отделены друг от друга наноразмерными порами и, частично, аморфной фазой углерода.

Экспериментальную зависимость исходных АУВ (рис. 5, точки 1) можно аппроксимировать суммой парамагнитной и диамагнитной составляющих (рис. 5, штриховая линия):

$$\chi_g(T) = C/(T - \Theta) + \chi_0,$$

где постоянная Кюри C , температура Кюри Θ и диамагнитный вклад в восприимчивость χ_0 равны $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$, $-0,9 \text{ К}$ и $-0,6 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$, соответственно. Полагая, что парамагнетизм АУВ обусловлен спинами локализованных электронов, по найденному значению C , используя ее определение [37], легко можно оценить их концентрацию $N_s \sim 2,1 \cdot 10^{19} / \text{спин} \cdot \text{г}^{-1}$ (или 1 спин на ~ 2400 атомов углерода). Ненулевое значение Θ и его отрицательный знак указывают соответственно на наличие, по меньшей мере, между частью локализованных спинов, магнитного обменного взаимодействия и на его антиферромагнитную природу.

Интенсивность сигнала СРЭП пропорциональна $D(E_F)$ [37, 38, 50]. В случае, когда в образце наряду с подвижными спинами присутствуют и локализованные магнитные моменты, концентрация которых известна, $D(E_F)$ можно оценить путем сравнения интегральных интенсивностей компонент спектра ЭПР. Такого рода вычисления для спектра ЭПР рассматриваемых АУВ (рис. 6, нижняя вставка), используя значение N_s , определенное из измерений $\chi_g(T)$ при низких температурах (рис. 5, точки 1), показывают, что в них $D(E_F)$ превосходит значение соответствующего параметра в макроскопическом упорядоченном графите $\sim$ в 18 раз. Результат указанной оценки хорошо согласуется с данными расчетов [8-10, 16] и экспериментального изучения [3, 11-24, 15] электронного строения графена и нанографеновых лент вблизи их зигзагообразных краев. Тем не менее, для нанографитов, с присущей их происхождению геометрией краев, он выглядит неожиданно большим. Возможно, это связано с тем, что зигзагообразная форма краев является энергетически более выгодной, чем их седлообразная форма. Такое предположение имеет и экспериментальные обоснования. Например, у графенов [51] и нанографенов [52-54], выращенных на металлических подложках, как оказалось, края имеют преимущественно зигзагообразную форму. Кроме того, при изучении методами микроскопии краев многоатомных вакансий в графене была зафиксирована реконструкция со временем их седлообразных участков к зигзагообразному виду [55]. Следует также отметить, что согласно результатам экспериментальных и теоретических исследований [56], присутствие в зигзагообразных краях графена небольшого числа структурных дефектов определенного типа заметно увеличивает $D(E_F)$. И наконец, недавние расчеты электронного строения вблизи химически модифицированных седлообразных краев графена показали [57], что в определенных ситуациях около них тоже могут стабилизироваться краевые π -электронные состояния с большими значениями $D(E_F)$.

Экспериментальные значения $\chi_g(T)$ хлорсодержащих АУВ хорошо аппроксимируются выражением со значениями C , Θ и χ_0 равными соответственно $1 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3 \cdot \text{К} \cdot \text{г}^{-1}$, $-1,3 \text{ К}$ и $-0,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ (рис. 5, точечная линия). Найденному значению C отвечает $N_s = 1,6 \cdot 10^{19} \text{ спин} \cdot \text{г}^{-1}$ (1 спин на ~ 3100 атомов углерода), что на $\sim 30\%$ меньше, чем в исходном образце. Отметим, что выявленное уменьшение N_s хорошо согласуется с уменьшением интегральной интенсивности сигнала ЭПР ло-

кализованных спинов при хлорировании АУВ (рис. 6, изменение 1→2). Причиной уменьшения N_s при хлорировании, очевидно, является спаривание спинов электронов ненасыщенных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов нанографитов со спинами электронов $3p$ -орбиталей хлора. В пользу присутствия в хлорированных АУВ, наряду с физически адсорбированными молекулами хлора, и ковалентно-связанных атомов галогена, свидетельствует также упомянутое выше отличие результатов их дехлорирования при разных температурах. Анализ спектров рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии хлорированных АУВ подтверждает присутствие в них, предположительно на периферии нанографитов, ковалентно-связанных атомов хлора и углерода [29]. Приведенные факты позволяют считать, что причиной изменения $(T_2)^{-1}$ и g -фактора подвижных электронов при хлорировании АУВ (рис. 8), а также отсутствия слабого минимума $\chi_g(T)$ в частично дехлорированных образцах (рис. 5, вставка, точки 2), является возмущение краевых π -электронных состояний указанными связями. Сохранившиеся после хлорирования АУВ локализованные спины могут находиться во внутренних слоях нанографитов и на некоторых свободных σ -орбиталях краевых атомов углерода, недоступных для хлорирования из-за стерических эффектов. Несколько большее абсолютное значение Θ в хлорированных АУВ можно объяснить увеличением доли кластеров в уменьшившемся множестве локализованных спинов. Эту часть обсуждения будет уместно завершить ссылкой на недавнее сообщение [58] о получении путем хлорирования нанографенов с протонированными краями целого ряда их устойчивых краевых ковалентных соединений с хлором.

Теперь рассмотрим возможный механизм влияния адсорбированных молекул хлора на краевые π -электронные состояния нанографитов. Согласно данным как теоретических [59, 60], так и экспериментальных [61, 62] исследований, в обычных условиях молекулы хлора, адсорбированные на графене и нанографеновых лентах, проявляют слабые акцепторные свойства. Рассчитанные значения отрицательного заряда, переданного к ним от углеродной сетки, зависят от местоположения и ориентации молекулы относительно сетки и находятся в интервале от 0,01 до 0,03 электрона на одну молекулу [59-62]. Для известных из литературы значений E_F , энергии и ширины пика краевых π -электронных состояний [12, 13, 15], ожидаемым результатом такого небольшого переноса заряда является увеличение $D(E_F)$

(рис. 9, изменение $a \rightarrow b$), что противоречит экспериментальным данным (рис. 6, вставка, изменения $1' \rightarrow 2'$). Причем указанное противоречие нельзя объяснить присутствием в реакторе остаточных молекул азота, поскольку по отношению к углеродной сетке они ведут себя инертно (их адсорбция на графен представляет собой эндотермическую реакцию [63]).

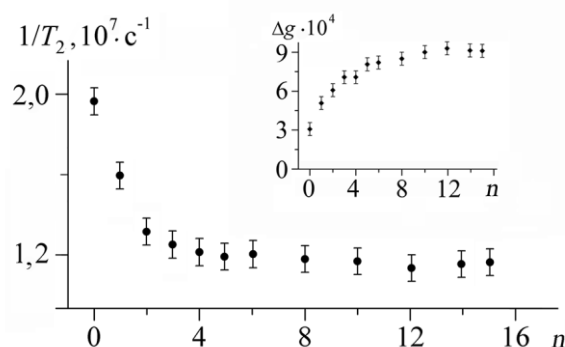


Рис. 8. Зависимости скорости релаксации спинов $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) и сдвига g -фактора носителей тока Δg (вставка) в АУВ от количества (порций) хлора n , впущенного в реактор с вакуумированным образцом. $\Delta g = g - g_e$, где $g_e = 2,0023$ – фактор спектроскопического расщепления свободного электрона

Fig. 8. The dependences of spin relaxation rate $1/T_2$ ($\propto \Delta B$) and g -factor shift for current carriers Δg (inset) in ACF on the amount of chlorine (quantity of portions n) intake to the reactor containing evacuated sample. $\Delta g = g - g_e$, where $g_e = 2.0023$ is spectroscopic splitting factor for the free electron

Причиной выявленного несоответствия между ожидаемыми и наблюдаемыми изменениями $D(E_F)$ при взаимодействии нанографитов с адсорбированными молекулами хлора может быть спиновое расщепление краевых π -электронных состояний (рис. 9, изменение $b \rightarrow e$), инициированное усилением электрон-электронных взаимодействий вследствие увеличения $D(E_F)$ при переносе части электронной плотности от нанографитов к адсорбату. Данное объяснение природы рассматриваемых изменений $D(E_F)$ основывается на теоретических предсказаниях [3, 16, 56] и ряде экспериментальных наблюдений [17-19, 56] спинового расщепления краевых π -электронных состояний. Так, при изучении методами зондовой микроскопии и спектроскопии с атомным разрешением химически модифицированных зигзагообразных краев сотовидных углеродных структур были выявлены двухпиковый вид $D(E)$ вблизи E_F и меньшие, чем в исходных структурах значения $D(E_F)$ [17-19]. Эти данные авторы объяснили спиновым расщеплением краевых π -электронных состояний. Аналогичное расщепление наблюдалось и при превышении концентрацией определенного типа

дефектов на краях нанографеновых лент некоторого критического значения [56]. Отметим, что выявленное нами спиновое расщепление краевых π -электронных состояний нанографитов под воздействием адсорбированных молекул хлора, в отличие от соответствующих расщеплений, обнаруженных и изученных в вышеупомянутых работах, легко обратимое.

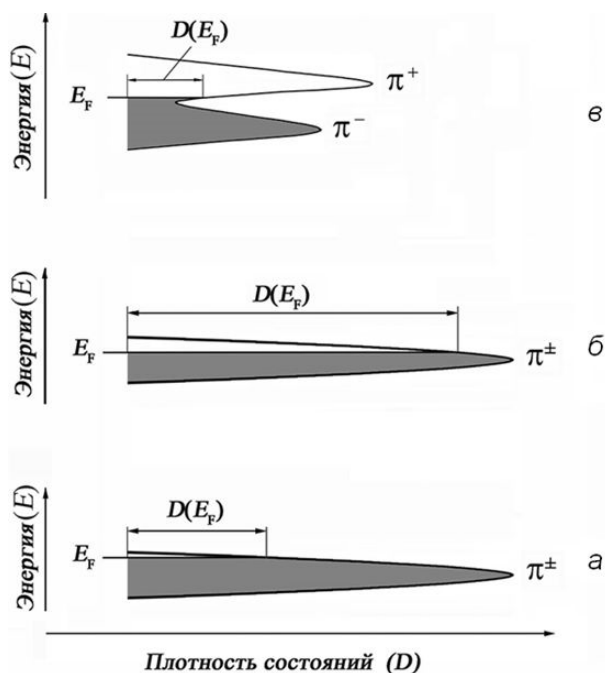


Рис. 9. Схематичные изображения плотности краевых π -электронных состояний $D(E)$ вблизи энергии Ферми E_F до (а) и после (б) адсорбции на нанографит акцепторных молекул, а также после спинового расщепления краевых состояний (в)

Fig. 9. Schematic representations of the density of edge π -electronic states $D(E)$ near Fermi level E_F before (a) and after (б) adsorption of acceptor molecules on the nanographite, as well as after spin splitting of the edge states (в)

ВЫВОДЫ

Полиакрилонитрильные АУВ содержат разупорядоченную систему нанографитов, которые состоят в среднем из 3-4 турбостратно-упакованных нанографенов и отделены друг от друга наноразмерными порами и/или аморфной фазой углерода. В нанографитах существуют специфические краевые π -электронные состояния, которые могут претерпеть обратимое (относительно их вакуумирования) спиновое расщепление, инициированное передачей части электронной плотности от углеродной сетки к адсорбированным молекулам хлора. Насыщение свободных (висячих) σ -орбиталей краевых атомов углерода 3р-электронами хлора не разрушает краевые π -электронные состояния и не инициирует их спиновое расщепление, однако образующиеся ковалентные связи изменяют некоторые характеристики носителей тока. Полученные результаты расширяют представления о возможных механизмах влияния адсорбированных молекул на свойства наноразмерных углеродных структур и могут быть полезны как при разработке теории химической активности таких структур, так и решении проблем их практического использования.

Авторы благодарны к.х.н. В.П. Бербено (КФ ИХТТМХ СО РАН, г. Кемерово) и н.с. В.В. Кайнара (ИХ ДВО РАН, г. Владивосток) за помощь в приготовлении соответственно палладий- и хлорсодержащих АУВ, к.х.н. А.С. Богомякову (МТЦ СО РАН, г. Новосибирск) за данные по магнитной восприимчивости АУВ. Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО России (проект №0265-2014-0001) и Программы фундаментальных исследований ДВО РАН "Дальний Восток" (проект №0265-2015-0002).

ЛИТЕРАТУРА

1. Natelson D. Nanostructures and Nanotechnology. Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press. 2015. 639 p.
2. Krueger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
3. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
4. Fauster T., Himpel F.J., Fischer J.E., Plummer E.W. Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 5. P. 430–433. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.430.
5. Posternak M., Baldereschi A., Freeman A.J., Wimmer E. Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 863–866. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.863.
6. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Synth. Met. 1993. V. 59. N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.

REFERENCES

1. Natelson D. Nanostructures and Nanotechnology. Cambridge (United Kingdom): Cambridge University Press. 2015. 639 p.
2. Krueger A. Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
3. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
4. Fauster T., Himpel F.J., Fischer J.E., Plummer E.W. Phys. Rev. Lett. 1983. V. 51. N 5. P. 430–433. DOI: 10.1103/PhysRevLett.51.430.
5. Posternak M., Baldereschi A., Freeman A.J., Wimmer E. Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. P. 863–866. DOI: 10.1103/PhysRevLett.52.863.
6. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Synth. Met. 1993. V. 59. N 2. P. 253–258. DOI: 10.1016/0379-6779(93)91034-Y.

7. Зиятдинов А.М., Николенко Ю.М. *ФТТ*. 1993. Т. 35. № 8. С. 2259-2261. DOI: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/15049>;
8. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. P. 1920-1923. DOI: 10.1143/JPSJ.65.1920.
9. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 24. P. 17954-17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
10. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 12. P. 8271-8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
11. Зиятдинов А.М. *Рос. хим. журн.* 2004. Т. 48. № 5. С. 5-11;
12. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 241. N 1-2. P. 43-48. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.091
13. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 193406 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.193406.
14. Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1221-1227. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.083.
15. Takai K., Kumagai H., Sato H., Enoki T. *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. N 035435 (13 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.035435.
16. Shimomura Y., Takane Y., Wakabayashi K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011. V. 80. N 054710 (9 p). DOI: 10.1143/JPSJ.80.054710.
17. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. N 115427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115427.
18. Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T. *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 8. P. 6868-6874. DOI: 10.1021/nn402047a.
19. Zhan X., Yazyev O. V., Feng J., Xie L., Tao C., Chen Y.-C., Jiao L., Pedramrazi Z., Zettl A., Louie S.G., Dai H., Crommie M.F. *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 198-202. DOI: 10.1021/nn303730v.
20. Talirz L., Sode H., Cai J., Ruffieux P., Blankenburg S., Jafaar R., Berger R., Feng X., Mullen K., Passerone D., Fasel R., Pignedoli C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 6. P. 2060-2063. DOI: 10.1021/ja311099k.
21. Fujii S., Ziatdinov M., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T. *Faraday Discuss.* 2014. V. 173. P. 173-199. DOI: 10.1039/c4fd00073k.
22. Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 155405 (15 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.155405.
23. Зиятдинов А.М. *Изв. АН. Сер. хим.* 2015. Т. 64. № 1. С. 1-14.
24. Зиятдинов А.М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 3-9.
25. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. *Nature*. 2006. V. 444. P. 347-349. DOI: 10.1038/nature05180.
26. Yazyev O.V., Katsnelson M.I. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. N 047209 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.047209.
27. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. V. 76. N 033702 (4 p). DOI: 10.1143/JPSJ.76.033702.
28. Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 045421(6 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045421.
29. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. *Журн. неорганич. химии*. 2012. Т. 57. № 11. С. 1528-1534.
7. Ziatdinov A.M., Nikolenko Yu.M. *Phys. Sol. State*. 1993. V. 35. N 8. P. 1121-1124.
8. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996. V. 65. P. 1920-1923. DOI: 10.1143/JPSJ.65.1920.
9. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. *Phys. Rev. B*. 1996. V. 54. N 24. P. 17954-17961. DOI: 10.1103/PhysRevB.54.17954.
10. Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M. *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59. N 12. P. 8271-8282. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.8271.
11. Ziatdinov A.M. *Russ. Chem. Rev.* 2004. V. 73. N 5. P. 5-11 (in Russian).
12. Niimi Y., Matsui T., Kambara H., Tagami K., Tsukada M., Fukuyama H. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 241. N 1-2. P. 43-48. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.09.091.
13. Kobayashi Y., Fukui K., Enoki T., Kusakabe K. *Phys. Rev. B*. 2005. V. 71. N 193406 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.193406.
14. Klusek Z., Kozłowski W., Waqar Z., Datta S., Burnell-Gray J.S., Makarenko I.V., Gall N.R., Rutkov E.V., Tontegode A.Ya., Titkov A.N. *Appl. Surf. Sci.* 2005. V. 252. N 5. P. 1221-1227. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.083.
15. Takai K., Kumagai H., Sato H., Enoki T. *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. N 035435 (13 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.73.035435.
16. Shimomura Y., Takane Y., Wakabayashi K. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2011. V. 80. N 054710 (9 p). DOI: 10.1143/JPSJ.80.054710.
17. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. *Phys. Rev. B*. 2013. V. 87. N 115427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.115427.
18. Ohtsuka M., Fujii S., Kiguchi M., Enoki T. *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 8. P. 6868-6874. DOI: 10.1021/nn402047a.
19. Zhan X., Yazyev O. V., Feng J., Xie L., Tao C., Chen Y.-C., Jiao L., Pedramrazi Z., Zettl A., Louie S.G., Dai H., Crommie M.F. *ACS Nano*. 2013. V. 7. N 1. P. 198-202. DOI: 10.1021/nn303730v.
20. Talirz L., Sode H., Cai J., Ruffieux P., Blankenburg S., Jafaar R., Berger R., Feng X., Mullen K., Passerone D., Fasel R., Pignedoli C.A. *J. Am. Chem. Soc.* 2013. V. 135. N 6. P. 2060-2063. DOI: 10.1021/ja311099k.
21. Fujii S., Ziatdinov M., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Enoki T. *Faraday Discuss.* 2014. V. 173. P. 173-199. DOI: 10.1039/c4fd00073k.
22. Ziatdinov M., Fujii S., Ohtsuka M., Kusakabe K., Kiguchi M., Mori T., Enoki T. *Phys. Rev. B*. 2014. V. 89. P. 155405 (15 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.89.155405.
23. Ziatdinov A.M. *Izv. AN. Ser. Khim.* 2015. V. 64. N 1. P. 1-14. DOI: 10.1007/s11172-015-0812-y (in Russian).
24. Ziatdinov A.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 3-9 (in Russian).
25. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. *Nature*. 2006. V. 444. P. 347-349. DOI: 10.1038/nature05180.
26. Yazyev O.V., Katsnelson M.I. *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. N 047209 (4 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.100.047209.
27. Sasaki K., Jiang J., Saito R., Onari S., Tanaka Y. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2007. V. 76. N 033702 (4 p). DOI: 10.1143/JPSJ.76.033702.
28. Kiguchi M., Takai K., Joly V.L.J., Enoki T., Sumii R., Amemiya K. *Phys. Rev. B*. 2011. V. 84. N 045421(6 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.84.045421.
29. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Russ. J. Inorg. Chem.* 2012. V. 57. N 11. P. 1436-1442. DOI: 10.1134/S0036023612110101.

30. Bellunato A., Tash H.A., Cesa Y., Schneider G.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 17. N 6. P. 785-801. DOI: 10.1002/cphc.201500926.
31. Зиятдинов А.М., Николенко Ю.М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 9. P. 32-37.
32. Черкасов Ф.Г., Овчинников И.В., Туранов А.Н., Львов С.Г., Гончаров В.А. *Физика низких температур.* 1997. Т. 23. № 2. С. 236.
33. Шанина Б.Д., Данишевский А.М., Вейнгер А.И., Курдюков Д.А., Гордеев С.К. *Физика твердого тела.* 2009. Т. 51. С. 596-603. DOI: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/2169>.
34. Совестнов А.Е., Набережнов А.А., Кумзеров Ю.А., Сысоева А.А., Ганжа В.А., Егоров А.И. *Физика твердого тела.* 2013. Т. 55. С. 766-770. DOI: <http://journals.ioffe.ru/articles/viewPDF/1007>.
35. Svergun D.I. *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. N 2. P. 495-503. DOI: 10.1107/S0021889892001663.
36. Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Yoshikawa M., Bandow S. *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 16387-16395. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.16387.
37. Weil J., Bolton J.R. *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications.* New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
38. Зиятдинов А.М. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 26-32.
39. Koder H. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1970. V. 28. P. 89-98. DOI: 10.1143/JPSJ.28.89.
40. Warren B.E. *Phys. Rev.* 1941. V. 59. N 9. P. 693-698. DOI: 10.1103/PhysRev.59.693.
41. Fujimoto H. *Carbon.* 2003. V. 41. N 8. P. 1585-1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
42. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
43. Ferrari A.C., Robertson J. *Phys. Rev B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095-14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
44. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 11. P. 1276-1290. DOI: 10.1039/B613962K.
45. Ferrari A.C. *Solid State Commun.* 2007. V. 143. N 1-2. P. 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
46. Adamopoulos G., Gilkes K.W.R., Robertson J., Conway N.M.J., Kleinsorge B.Y., Buckley A., Batchelder D.N. *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. N 2-5. P. 541-544. DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00430-0.
47. Cancado L.J., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M.A. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 163106 (7 p). DOI: 10.1063/1.2196057.
48. Lenski D.R., Fuhrer M.S. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. N 013720 (8 p). DOI: 10.1063/1.3605545.
49. Abello L., Rosman N., Genet F., Lucazeau G. *J. Phys.* IV. 1991. V. 1. N 7. P. 497-500. DOI: 10.1051/jp4:19917131.
50. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. *Solid State Commun.* 1996. V. 97. N 12. P. 1085-1089. DOI: 10.1016/0038-1098(95)00702-4.
51. Tian J., Cao H., Wu W., Yu Q., Chen Y.P. *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 9. P. 3663-3668. DOI: 10.1021/nl201590f.
52. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. N 10-11. P. 1637-1641. DOI: 10.1002/sia.3583.
53. 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., Morgen-
30. Bellunato A., Tash H.A., Cesa Y., Schneider G.F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 17. N 6. P. 785-801. DOI: 10.1002/cphc.201500926.
31. Ziatdinov A.M., Nikolenko Yu.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol* 2011. V. 54. N 9. P. 32-37 (in Russian).
32. Cherkasov F.G., Ovchinnikov I.V., Turanov A.N., L'vov S.G., Goncharov V.A. *Low Temperature Physics.* 1997. V. 23. N 2. P. 174. DOI: 10.1063/1.593350.
33. Shanina B.D., Danishevski A.M., Veynger A.I., Kurdyukov D.A., Gordeev S.K. *Phys. Sol. State.* 2009. V. 51. N 3. P. 632-640.
34. Sovestnov A.E., Naberezhnov A.A., Kumzerov Yu.A., Sysoeva A.A., Ganzha V.A., Egorov A.I. *Phys. Sol. State.* 2013. V. 55. N 4. P. 837-842.
35. Svergun D.I. *J. Appl. Crystallogr.* 1992. V. 25. N 2. P. 495-503. DOI: 10.1107/S0021889892001663.
36. Andersson O.E., Prasad B.L.V., Sato H., Enoki T., Hishiyama Y., Kaburagi Y., Yoshikawa M., Bandow S. *Phys. Rev. B.* 1998. V. 58. P. 16387-16395. DOI: 10.1103/PhysRevB.58.16387.
37. Weil J., Bolton J.R. *Electron paramagnetic resonance: Elementary theory and practical applications.* New Jersey: Wiley-Interscience. 2007. 664 p.
38. Ziatdinov A.M. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol* 2011. V. 54. N 9. P. 26-32 (in Russian).
39. Koder H. *J. Phys. Soc. Jpn.* 1970. V. 28. P. 89-98. DOI: 10.1143/JPSJ.28.89.
40. Warren B.E. *Phys. Rev.* 1941. V. 59. N 9. P. 693-698. DOI: 10.1103/PhysRev.59.693.
41. Fujimoto H. *Carbon.* 2003. V. 41. N 8. P. 1585-1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
42. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Chem. Phys.* 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
43. Ferrari A.C., Robertson J. *Phys. Rev B.* 2000. V. 61. N 20. P. 14095-14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
44. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. N 11. P. 1276-1290. DOI: 10.1039/B613962K.
45. Ferrari A.C. *Solid State Commun.* 2007. V. 143. N 1-2. P. 47-57. DOI: 10.1016/j.ssc.2007.03.052.
46. Adamopoulos G., Gilkes K.W.R., Robertson J., Conway N.M.J., Kleinsorge B.Y., Buckley A., Batchelder D.N. *Diam. Relat. Mater.* 1999. V. 8. N 2-5. P. 541-544. DOI: 10.1016/S0925-9635(98)00430-0.
47. Cancado L.J., Takai K., Enoki T., Endo M., Kim Y. A., Mizusaki H., Jorio A., Coelho L.N., Magalhaes-Paniago R., Pimenta M.A. *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. N 163106 (7 p). DOI: 10.1063/1.2196057.
48. Lenski D.R., Fuhrer M.S. *J. Appl. Phys.* 2011. V. 110. N 013720 (8 p). DOI: 10.1063/1.3605545.
49. Abello L., Rosman N., Genet F., Lucazeau G. *J. Phys.* IV. 1991. V. 1. N 7. P. 497-500. DOI: 10.1051/jp4:19917131.
50. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. *Solid State Commun.* 1996. V. 97. N 12. P. 1085-1089. DOI: 10.1016/0038-1098(95)00702-4.
51. Tian J., Cao H., Wu W., Yu Q., Chen Y.P. *Nano Lett.* 2011. V. 11. N 9. P. 3663-3668. DOI: 10.1021/nl201590f.
52. Yamamoto M., Obata S., Saiki K. *Surf. Interface Anal.* 2010. V. 42. N 10-11. P. 1637-1641. DOI: 10.1002/sia.3583.
53. 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., Morgen-

- Michely T., Mazzarello R., Pratzner M., Morgenstern M. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. N 046801 (5 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.046801.
54. 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). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.236803.
55. Girit G.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. DOI: 10.1126/science.1166999.
56. Pan M., Girao E.C., Jia X., Bhaviripudi S., Li Q., Kong J., Meunier V., Dresselhaus M.S. *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 4. P. 1928-1933. DOI: 10.1021/nl204392s.
57. Maksimov P.A., Rozhkov A.V., Sboychakov A.O. *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. N 245421 (10 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245421.
58. Tan Y.-Z., Yang B., Parvez K., Narita A., Osella S., Beljonne D., Feng X., Muëllen K. *Nature Commun.* 2013. V. 4. N 2646 (7 p). DOI: 10.1038/ncomms3646.
59. Rudenko A.N., Keil F.J., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. N 035427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035427.
60. Liu X.-Y., Zhang J.-M., Xu K.-W. *Physica B*. 2014. V. 436. N 3. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.042.
61. Vineet Dua Dr., Surwade S.P., Ammu S., Agnihotra S.R., Jain S., Roberts K.E., Park S., Ruoff R.S., Manohar S.K. *Angew. Chem.* 2010. V. 49. N 12. P. 2154-2157. DOI: 10.1002/anie.200905089.
62. Wu J. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 49. P. 19668-19671. DOI: 10.1021/ja2091068.
63. Huang B., Li Z., Liu Z., Zhou G., Hao S., Wu J., Gu B.L., Duan W. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 13442-13446. DOI: 10.1021/jp8021024.
- stern M. *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108. N 046801 (5 p). DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.046801.
54. 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). DOI: 10.1103/PhysRevLett.107.236803.
55. Girit G.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. DOI: 10.1126/science.1166999.
56. Pan M., Girao E.C., Jia X., Bhaviripudi S., Li Q., Kong J., Meunier V., Dresselhaus M.S. *Nano Lett.* 2012. V. 12. N 4. P. 1928-1933. DOI: 10.1021/nl204392s.
57. Maksimov P.A., Rozhkov A.V., Sboychakov A.O. *Phys. Rev. B*. 2013. V. 88. N 245421 (10 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.88.245421.
58. Tan Y.-Z., Yang B., Parvez K., Narita A., Osella S., Beljonne D., Feng X., Muëllen K. *Nature Commun.* 2013. V. 4. N 2646 (7 p). DOI: 10.1038/ncomms3646.
59. Rudenko A.N., Keil F.J., Katsnelson M.I., Lichtenstein A.I. *Phys. Rev. B*. 2010. V. 82. N 035427 (7 p). DOI: 10.1103/PhysRevB.82.035427.
60. Liu X.-Y., Zhang J.-M., Xu K.-W. *Physica B*. 2014. V. 436. N 3. P. 54-58. DOI: 10.1016/j.physb.2013.11.042.
61. Vineet Dua Dr., Surwade S.P., Ammu S., Agnihotra S.R., Jain S., Roberts K.E., Park S., Ruoff R.S., Manohar S.K. *Angew. Chem.* 2010. V. 49. N 12. P. 2154-2157. DOI: 10.1002/anie.200905089.
62. Wu J. *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. N 49. P. 19668-19671. DOI: 10.1021/ja2091068.
63. Huang B., Li Z., Liu Z., Zhou G., Hao S., Wu J., Gu B.L., Duan W. *J. Phys. Chem. C*. 2008. V. 112. P. 13442-13446. DOI: 10.1021/jp8021024.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 01.08.2016

Т 59 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

Для цитирования:

Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Поведение углерода и урана при нагревании радиоактивного графита в парах воды. Термодинамическое моделирование. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 16–20.

For citation:

Barbin N.M., Kobelev A.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G. Behavior of carbon and uranium at radioactive graphite heating in water vapor. Thermodynamic modeling. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 16–20.

УДК 541.13+11

Н.М. Барбин, А.М. Кобелев, Д.И. Терентьев, С.Г. Алексеев

Николай Михайлович Барбин (✉)

Кафедра химии, Уральский государственный аграрный университет, ул. Карла Либкнехта, 42, Екатеринбург, Российская Федерация, 620075

Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, Российская Федерация, 620062

E-mail: NMBarbin@mail.ru (✉)

Антон Михайлович Кобелев

Кафедра пожарной автоматики, Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, Российская Федерация, 620062

E-mail: antonkobelev85@mail.ru

Дмитрий Иванович Терентьев

Кафедра физики и теплообмена, Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, Российская Федерация, 620062

E-mail: svireprey@mail.ru

Сергей Геннадьевич Алексеев

Научно-инженерный центр «Надежность и ресурс больших систем и машин», УрО РАН, ул. Студенческая, 54а, Екатеринбург, Российская Федерация, 620049

Уральский институт ГПС МЧС России, ул. Мира, 22, Екатеринбург, Российская Федерация, 620062

E-mail: 3608113@mail.ru

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

Методом термодинамического моделирования исследовано поведение радиоактивного графита при высокой температуре в парах воды. Приведено распределение радиоактивного углерода и урана по фазовым состояниям.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, радиоактивный углерод, уран, фазовые состояния

N.M. Barbin, A.M. Kobelev, D.I. Terent'ev, S.G. Alekseev

Nikolaiy M. Barbin (✉)

Chemistry Department, Ural State Agrarian University, Karla Libknekhta str., 42, Yekaterinburg, 620075, Russia
Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, Mira str., 22, Yekaterinburg, 620062, Russia

E-mail: NMBarbin@mail.ru (✉)

Anton M. Kobelev

Department of Fire Automatics, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, Mira str., 22, Yekaterinburg, 620062, Russia

E-mail: antonkobelev85@mail.ru

Dmiriy I. Terent'ev

Chair of Physics and Heat Transfer, Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, Mira str., 22, Yekaterinburg, 620062, Russia

E-mail: svireppey@mail.ru

Sergeiy G. Alexeev

Science and Engineering Center "Reliability and Safety of large systems", Ural Branch of RAS, Studencheskaya str., 54a, Yekaterinburg, 620049, Russia

Ural State Fire Service Institute of Emercom of Russia, Mira str., 22, Yekaterinburg, 620062, Russia

E-mail: 3608113@mail.ru

BEHAVIOR OF CARBON AND URANIUM AT RADIOACTIVE GRAPHITE HEATING IN WATER VAPOR. THERMODYNAMIC MODELING

The behavior of radioactive graphite was studied by the method of thermodynamic modeling at high temperature in water vapor. The distribution of radioactive carbon and uranium on phase states is given.

Key words: thermodynamic modeling, radioactive carbon, uranium, phase states

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в мире существует 5 типов ядерных реакторов. Это реактор ВВЭР (водо-водяной энергетический реактор), РБМК (реактор большой мощности канальный), реактор на тяжелой воде, реактор с шаровой засыпкой и газовым контуром, реактор на быстрых нейтронах. Наиболее распространены в России реакторы на тепловых нейтронах, в которых замедлителем и теплоносителем является обычная вода (ВВЭР) и водографитовые реакторы, в которых в качестве замедлителя выступает графит [1].

По состоянию на 2016 г в России эксплуатируется 11 энергоблоков с РБМК-1000 на трех атомных электростанциях: Курской, Ленинградской, Смоленской [1].

Надежность графитовой кладки является одним из факторов, определяющих безопасность работы АЭС (атомная электростанция).

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

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

Уран является основным энергетическим сырьем для получения ядерного горючего.

Периоды полураспада радионуклидов урана составляют $4,468 \cdot 10^{-9}$ лет для ^{238}U , $2,342 \cdot 10^{-7}$ лет для ^{236}U , $7,038 \cdot 10^{-8}$ лет ^{235}U .

Величина всасывания урана в организм при различных путях поступления зависит от рас-

творимости его соединений. У взрослых людей в организме задерживается в среднем 1,1%, у подростков 1,8% суточного поступления [2].

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

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе исследовано поведение углерода и урана в радиоактивном графите при его нагревании в парах воды. Расчеты проводились методом термодинамического моделирования с помощью программы Терра. Модель термодинамического равновесия широко используется в научной и производственной практике при изучении поведения сложных по химическому составу систем при повышенных температурах. Экспериментальные методики не всегда позволяют получить достоверные сведения о свойствах и поведении веществ при высоких температурах в связи со сложностью проведения опытов и ошибками измерений. Программа Терра предназначена для расчета состава фаз, термодинамических и транспортных свойств произвольных систем с химическими и фазовыми превращениями. Она позволяет моделировать предельно равновесные состояния с использованием модели идеального газа. В программу для работы с часто применяемыми простыми веществами встроена простая, открытая для расширения база данных [3-11].

Термодинамическое моделирование проводилось в парах воды при начальном давлении – $0,98 \cdot 10^5$ Па. Начальная температура – 373 К, конечная температура – 3273 К. Температура изменялась с шагом в 100 К. Содержание углерода в системе составляло 5 г, воды – 15 г и урана – 0,00058 г. Количество загружаемых в программу веществ определялось, исходя из примерного содержания образца отработанного графита водографитового ядерного реактора. Результаты термодинамических расчетов представлены ниже.

Распределение углерода по фазовым состояниям в рассматриваемой системе представле-

но на рис. 1. До температуры 873 К весь углерод находится в газо-конденсированной фазе в виде конденсированного углерода, углекислого газа, метана. При дальнейшем увеличении температуры в системе присутствует только газообразная фаза. Метан полностью переходит в угарный газ при температуре 1073 К. В температурном диапазоне от 1073 до 3273 К весь углерод находится в виде угарного и углекислого газа.

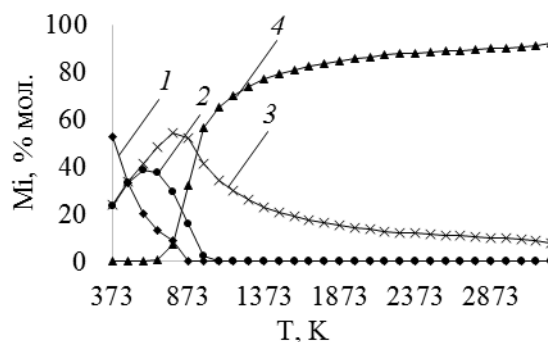


Рис. 1. Распределение углерода по фазовым состояниям:

1 – C(конд.); 2 – CH₄; 3 – CO₂; 4 – CO

Fig. 1. Distribution of carbon on phase states: 1 – C(cond.);

2 – CH₄; 3 – CO₂; 4 – CO

Распределение урана по фазовым состояниям представлено на рис. 2. До температуры 1673 К уран находится в конденсированной фазе. При температуре 873 К исчезает конденсированный UO₂Cl₅. В диапазоне температур от 873 до 1673 К уран присутствует в виде конденсированных UO₂ и CaUO₄. Дальнейшее увеличение температуры ведет к образованию паро-конденсированной фазы: UO₂(конд.), UO₃, UO₂, UO₃⁺, UO₂⁺. При температуре от 1973 до 3273 К уран находится в паровой фазе в виде триоксида урана, диоксида урана и ионизированных UO₃⁺, UO₂⁺.

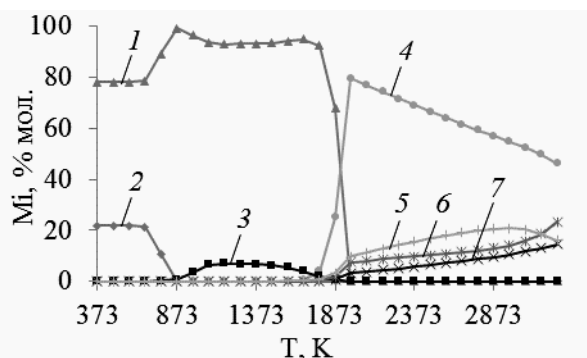


Рис. 2. Распределение урана по фазовым состояниям:

1 – UO₂(конд.); 2 – UO₂Cl₅(конд.); 3 – CaUO₄(конд.); 4 – UO₃;

5 – UO₃⁺; 6 – UO₂⁺; 7 – UO₂

Fig. 2. Distribution of uranium on phase states: 1 – UO₂(cond.);

2 – UO₂Cl₅(cond.); 3 – CaUO₄(cond.); 4 – UO₃; 5 – UO₃⁺;

6 – UO₂⁺; 7 – UO₂

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По полученным данным термодинамического моделирования выделим четыре температурных интервала поведения урана и углерода в виде таблицы.

Таблица

Фазовые состояния урана и углерода в температурных интервалах (в парах воды)

Table. Phase states of uranium and carbon in the temperature intervals (in water vapor)

Температура	Фазовое состояние элемента	
	уран	углерод
373-873 К	конденсированное	газо-конденсированное
873-1673 К		газообразное
1673-1973 К	паро-конденсированное	
1973-3273 К	парообразное	

Согласно таблице в температурном интервале 373-873 К уран находится в конденсированном состоянии в виде диоксида урана, а углерод – в

газо-конденсированном состоянии в виде С(конд.), CO₂, CH₄, CO. В температурном интервале 873-1673 К уран находится в конденсированном состоянии в виде: UO₂, CaUO₄, а углерод переходит в газообразное состояние за счет сжигания конденсированного С. В температурном интервале 1673-1973 К уран находится в паро-конденсированном состоянии, в виде: UO₂(конд.), UO₃, UO₂, UO₃⁻, UO₂⁺. В температурном интервале 1973-3273 К уран присутствует в виде пара: UO₃, UO₂, UO₃⁻, UO₂⁺.

ВЫВОДЫ

В результате проведенной работы было определено, что при высокой температуре уран находится в виде триоксида урана, диоксида урана и ионизированных UO₃⁻, UO₂⁺, углерод в виде угарного и углекислого газа. Полученные методом термодинамического моделирования данные необходимо учитывать при возникновении возможных аварий на атомных реакторах типа ВВЭР, РБМК ввиду того, что данный радиоактивный газ может быть перенесен в окружающее пространство.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Росатом: Производство электроэнергии. URL: <http://www.rosatom.ru> (дата обращения: 18.01.2016).
2. **Баженов В. А., Булдаков Л. А., Василенко И. Я., Журавлев В. Ф., Заикина Т. И., Калистратова В. С., Москалев Ю. И., Осипов В. А., Степанов С. В., Филон В. А.** Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества. Л.: Химия. 1990. 464 с.
3. **Белов Г. В., Трусов Б. Г.** Термодинамическое моделирование химически реагирующих систем. М.: МГТУ им. Н. Э. Баумана. 2013. 96 с.
4. **Барбин Н. М., Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г.** *Пожаровзрывобезопасность*. 2014. Т. 23. № 10. С. 38–47.
5. **Кобелев А. М., Барбин Н. М., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г.** Расчет теплофизических свойств при нагревании системы радиоактивный графит-пары воды. Тез. докл. XXXI Всероссийской конференции «Сибирский теплофизический семинар». Новосибирск: Институт теплофизики СО РАН. 2014. С. 525–527.
6. **Кобелев А. М., Терентьев Д. И., Барбин Н. М., Алексеев С. Г., Опарин И. Д.** *Техносферная безопасность*. 2014. № 1(2). С. 34–39.
7. **Кобелев А. М., Сидаш И. А., Барбин Н. М., Опарин И. Д.** Сравнительный термодинамический анализ поведения урана, плутония и америция при нагревании радиоактивного графита в атмосфере углекислого газа или в парах воды. Тез. докл. международной научно-практической конференции «Творческое наследие В. Е. Грум-Гржимайло», посвященной 150-летию со дня рождения Владимира Ефимовича Грум-Гржимайло. Екатеринбург: УрФУ. 2014. С. 276–282.
1. Rosatom: The production of electricity. URL: <http://www.rosatom.ru> (date of access: 18.01.2016).
2. **Bazhenov V. A., Buldakov L. A., Vasilenko I. Ya., Zhuravlev V. F., Zaikina T. I., Kalistratova V. S., Moskaev Yu. I., Osipov V. A., Stepanov S. V., Filov V. A.** Harmful chemicals. Radioactive substances. L.: Khimiya. 1990. 464 p. (in Russian).
3. **Belov G. V., Trusov B. G.** Thermodynamic modeling of chemically reacting systems. M.: MG TU named by N. E. Bauman. 2013. 96 p. (in Russian).
4. **Barbin N. M., Kobelev A. M., Terent'ev D. I., Alekseev S. G.** *Pozharovzryvobezopastnost*. 2014. V. 23. N 10. P. 38–47 (in Russian).
5. **Kobelev A. M., Barbin N. M., Terent'ev D. I., Alekseev S. G.** Calculation of heat-physical properties at heating system radioactive graphite-water vapor. Abstract of presentation of. XXXI All-Russia Conference «Sibirskiy teplofizicheskiy seminar». Novosibirsk: Institut teplofiziki SO RAN. 2014. P. 525–527 (in Russian).
6. **Kobelev A. M., Terent'ev D. I., Barbin N. M., Alekseev S. G., Oparin I. D.** *Tekhnosfernaya bezopastnost*. 2014. N 1(2). P. 34–39 (in Russian).
7. **Kobelev A. M., Sidash I. A., Barbin N. M., Oparin I. D.** Comparative analysis of uranium, plutonium and americium at heating radioactive graphite in medium of carbon dioxide or in water vapor. Abstract of presentation of. Sci.-Pract. Conference «Tvorcheskoe nasledie V. E. Grum-Grzhimajlo». Ekaterinburg: UrFU. 2014. P. 276–282 (in Russian).
8. **Kobelev A. M., Sidash I. A., Barbin N. M., Borodin A. A., Peshkov A. V.** // *Tekhnosfernaya bezopastnost*. 2015. N 1(6). P. 27–32 (in Russian).

8. **Кобелев А.М., Сидаш И.А., Барбин Н.М., Бородин А.А., Пешков А.В.** *Техносферная безопасность*. 2015. № 1(6). С. 27-32.
9. **Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Термодинамическое моделирование поведения урана, плутония, америция и европия при горении радиоактивного графита в парах воды. Сб. тр. IX международного семинара вузов по теплофизике и энергетике. Т.1. Казань. 2015. С.71-78.
10. **Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** Термодинамическое моделирование поведения Pu и Am при нагреве радиоактивного графита в парах воды. Сб. трудов всероссийского семинара с международным участием «Радиационная и промышленная экология». Ростов-на-Дону. 2016. С. 331-334.
11. **Барбин Н.М., Сидаш И.А., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.** *Пожаровзрывобезопасность*. 2014. Т. 23. № 11. С. 52-60.
9. **Barbin N.M., Kobelev A.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G.** Thermodynamic modeling of the behavior of uranium, plutonium, americium and europium in the combustion of radioactive graphite in water vapor. Proceedings of the IX international seminar of universities on thermal physics and energy. V. 1. Kazan. 2015. P. 71-78 (in Russian).
10. **Barbin N.M., Kobelev A.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G.** Thermodynamic simulation of the behavior of Pu and Am during heating of radioactive graphite in water vapor. Proceedings of all-Russian seminar with international participation «Radiation and industrial ecology». Rostov-na-Donu. 2016. P. 331-334 (in Russian).
11. **Barbin N.M., Sidash I.A., Terent'ev D.I., Alekseev S.G.** *Pozharovzryvobezopastnost*. 2014. V. 23. N 11. P. 52-60 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 17.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 17.08.2016*

Для цитирования:

Благов М.А., Спицына Н.Г., Коновалихин С.В. Сокристаллизация фуллеренов C_{60} и C_{70} в кристаллосольвате $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$). *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 21–24.

For citation:

Blagov M.A., Spitsina N.G., Konovalikhin S.V. Co-crystallization of C_{60} and C_{70} fullerenes in crystal-solvate $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$). *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 21–24.

УДК 539.26;542.91

М.А. Благов, Н.Г. Спицына, С.В. Коновалихин

Максим Андреевич Благов (✉)

Факультет фундаментальной физико-химической инженерии, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, Российская Федерация, 119991

Лаборатория молекулярных проводников и магнетиков, Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: spitsina@icp.ac.ru (✉)

Наталья Германовна Спицына

Лаборатория молекулярных проводников и магнетиков, Институт проблем химической физики РАН, просп. акад. Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Сергей Владимирович Коновалихин

Лаборатория рентгеноструктурных исследований, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН, ул. акад. Осипьяна, 8, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: ksv17@ism.ac.ru

СОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} И C_{70} В КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТЕ



Изучено комплексообразование [70]фуллерена с органическим π -донором электронов тетраметилтетраселенафульваленом (TMTSeF) в бензоле (C_6H_6). Сопоставлением экспериментальных и расчетных рентгенограмм показано, что в исследованных нами монокристаллах состава $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (1) сокристаллизуются фуллерены C_{70} и C_{60} . Данные ИК-спектроскопии и исследования электропроводности кристаллов 1 указывают на отсутствие переноса заряда на молекулу фуллерена в исследуемых комплексах.

Ключевые слова: [70]фуллерен, [60]фуллерен, тетраметилтетраселенафульвален (TMTSeF), порошковая рентгенография, кристаллохимическое моделирование, ИК-спектроскопия, электропроводность

M.A. Blagov, N.G. Spitsina, S.V. Konovalikhin

Maksim A. Blagov (✉)

Faculty of Fundamental Physical and Chemical Engineering, MSU, Leninskie Gory, 119991, Moscow, Russia

E-mail: spitsina@icp.ac.ru (✉)

Nataliya G. Spitsina

Laboratory of Molecular Conductors and Magnets, Institute of Problems of Chemical Physics of RAS, acad.

Semenov ave., 1, Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia

E-mail: spitsina@icp.ac.ru

Sergei V. Konovalikhin

Laboratory of X-ray Diffraction Analysis, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science of RAS,

Acad. Osipyan str., 8, Chernogolovka, Moscow reg., 142432, Russia

E-mail: ksv17@ism.ac.ru

CO-CRYSTALLIZATION OF C_{60} AND C_{70} FULLERENES IN CRYSTAL-SOLVATE $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot \text{TMTSeF} \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$)

The complexation of (C_{70}/C_{60}) fullerenes with organic π -donor of electrons tetramethyl-(tetra selenium)fulvalene (TMTSeF) in benzene (C_6H_6) was studied. Comparison of experimental and calculated X-ray patterns showed that in the investigated single crystals of $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot \text{TMTSeF} \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (1) C_{70} and C_{60} fullerenes are co-crystallized. IR spectral data and electroconductivity of 1 indicate the absence of the charge transfer on fullerene molecule for complexes under study.

Key words: C_{60} , C_{70} fullerenes, tetramethyl(tetra selenium)fulvalene (TMTSeF), powder X-ray crystallography, crystal-chemical modeling, IR spectroscopy, electroconductivity

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1] нами сообщалось о синтезе кристаллов состава $3C_{70} \cdot \text{TMTSeF} \cdot 2(C_6H_6)$. Однако по данным монокристалльного РСИ полностью установить структуру не удалось. Положение атомов молекул TMTSeF и C_6H_6 определено однозначно. Необычным было то, что координаты атомов С в фуллеренах C_{70} определены приблизительно и не полностью. В данной работе приведены данные, подтверждающие гипотезу о сокристаллизации фуллеренов C_{60} и C_{70} в кристаллосольвате $[(C_{70})_x + (C_{60})_y] \cdot \text{TMTSeF} \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса [70] фуллерена с тетраметилтетраселенафульваленом (TMTSeF). Для синтеза комплекса был взят фуллерен C_{70} , полученный по методике, описанной в [2], TMTSeF (реактивы фирмы Aldrich), в качестве растворителей использовали свежеперегнанный, осушенный и дегазированный C_6H_6 . Методом медленного испарения растворов [3, 4] были получены кристаллы комплекса [70]фуллерена: $3C_{70} \cdot \text{TMTSeF} \cdot 2(C_6H_6)$

(1). Элементный анализ кристаллов соединения 1. Найдено для 1 (%): С, 74,15; Н, 1,20. $C_{498}Se_{24}H_{90}$. Вычислено (%): С, 74,47; Н, 1,15.

РСИ порошка смеси поликристаллов 1 проведены на автоматическом дифрактометре ДРОН-2.0. Расчеты теоретических рентгенограмм сделаны с использованием программы Mercury 3.5.1. На теоретических рентгенограммах интенсивности приведены в относительных единицах. Экспериментальные и теоретические рентгенограммы приведены на рисунке.

ИК-спектры комплекса 1, а также C_{60} , C_{70} , TMTSeF измеряли в таблетках KBr с разбавлением 1:10000 на ИК Фурье-спектрометре Perkin-Elmer Spectrum BX в спектральной области 4000-400 см^{-1} при комнатной температуре.

Проводимость кристаллов 1 измеряли стандартным четырехконтактным методом вдоль длинной оси кристалла. При комнатной температуре кристаллические образцы комплекса 1 обладали электропроводимостью, равной $\sigma = 10^{-7}$ - 10^{-8} $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что соответствует проводимости КПЗ на основе фуллеренов [3, 4].

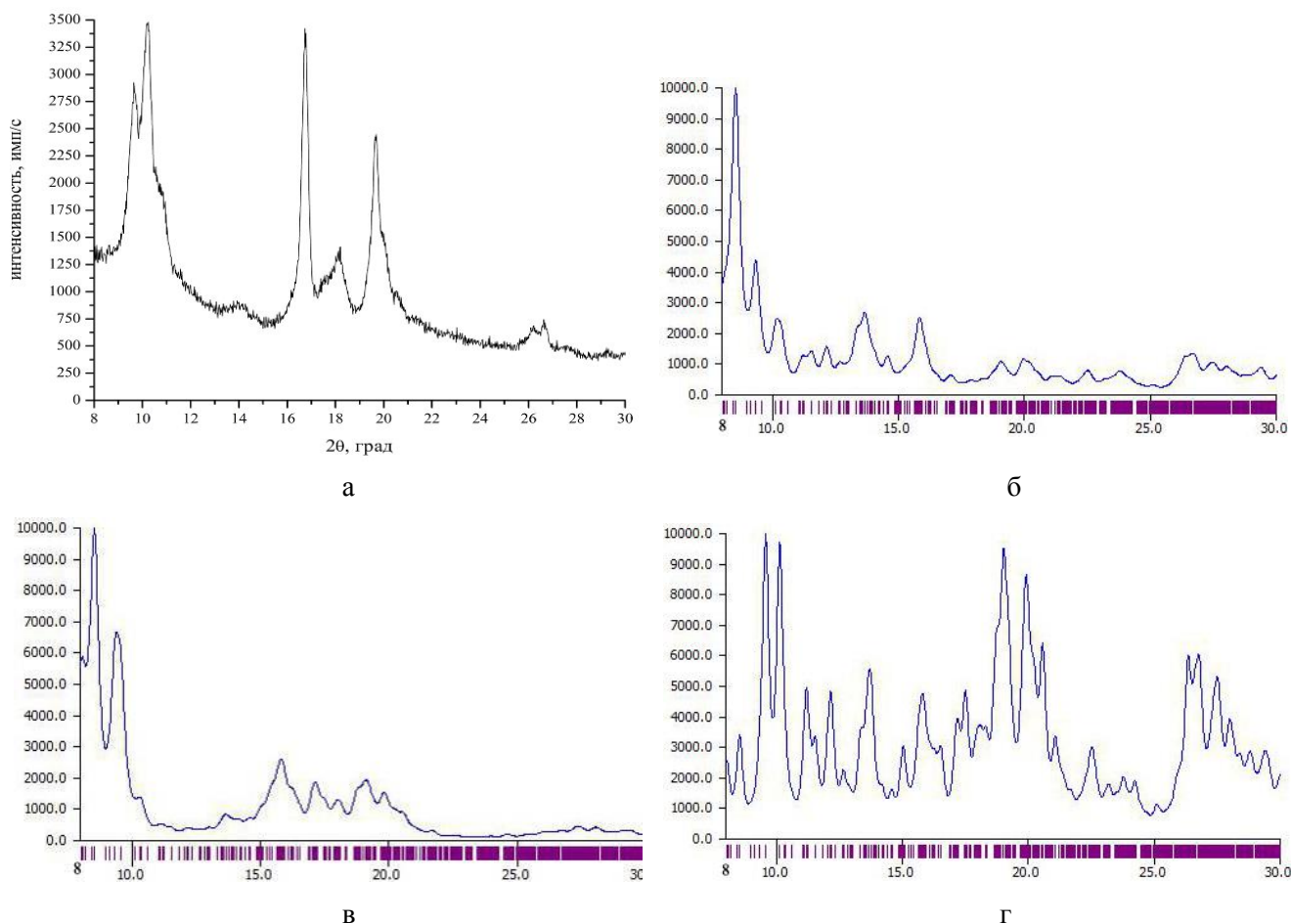


Рис. Экспериментальная рентгенограмма кристаллов предполагаемого состава $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (а) и теоретические рентгенограммы кристалла $3C_{70} \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ без фуллеренов (б), только с фуллеренами (в) и полной структуры (г). По оси абсцисс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

Fig. Experimental X-ray pattern of the crystals of supposed composition $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$) (a) and calculated X-ray $3C_{70} \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ without fullerenes (б), only with fullerenes (в) and full structure (г). here axis of abscisses is angle 2θ in degree, axis of ordinates is relative units in imp/s

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные элементного анализа и ИК-спектроскопии не позволили однозначно утверждать наличие в кристаллах **1** смеси фуллеренов C_{70} и C_{60} . Максимумы и относительные интенсивности полос поглощения инфракрасных спектров комплекса **1**, а также C_{60} , C_{70} и донора представлены в таблице. Положение полос поглощения C_{70} совпадает с литературными данными [5]. Часть полос донора и акцептора в комплексе сдвинута относительно их положения в спектрах исходных соединений на 1-2 cm^{-1} . Положение полос поглощения донора в составе комплекса **1** незначительно отличаются от их положения в спектре чистого TMTSeF (таблица). Это указывает на слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между молекулами TMTSeF и акцептора в кристаллах исследуемого комплекса. Вывод о молекулярной природе ком-

плекса **1** подтверждается данными измерения проводимости на монокристаллах. При комнатной температуре кристаллы **1** обладают проводимостью, равной $\sigma_{RT} = 10^{-7}-10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, что свидетельствует о слабом переносе заряда в исследуемом соединении. В ИК-спектре кристалла **1** (таблица) присутствуют полосы поглощения при 578, 1180 и 1430 cm^{-1} , которые можно отнести как к C_{60} , так и к C_{70} . Отсутствие в спектре комплекса (таблица) всех полос поглощения, обусловленных колебаниями атомов высокосимметричной (I_h) молекулы C_{60} (таблица) не отклоняет наше предположение о наличии смеси C_{70}/C_{60} фуллеренов в составе комплекса **1**. В ИК спектре комплекса присутствуют также полосы поглощения, связанные с колебаниями молекул бензола.

Для получения доказательств нашей гипотезы было проведено РСИ поликристаллов предпо-

Таблица
Максимумы (см⁻¹) и относительные интенсивности*
полос поглощения комплекса 1, а также C₇₀, C₆₀ и
донора TMTSeF

Table. Maxima of the absorption bands (cm⁻¹) and relative intensities* of absorption bands of complex 1, C₇₀, C₆₀ and TMTSeF donor molecule

C ₇₀	C ₆₀	TMTSeF	$[(C_{70})_x + (C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)_{(x+y)} = 3 \text{ (1)}$
458 ср	5260.с	437 сл	438 сл 458 ср
534 с		576 с	535 с
565 ср			566 ср
578 с			578 с
642 ср	661 ср		642 ср
674 с		661 сл	
795 ср		674 с	
		680 пл**	
	1016 сл	1062 ср	795 ср
			1015 о.сл
			1034 сл**
			1063 сл
1086 сл	1182 ср	1145 ср	1086 сл
1134 ср			1134 ср
			1150 сл
			1180 о.сл
1178 о.сл	1428 ср	1430 с	1250 о.сл
1251 о.сл			1292 о.сл
1292 о.сл			1321 сл
1321 сл			1414 ср
1414 ср	1489 сл	1476 сл**	1430 о.с
1430 о.с			1459 сл
1460 сл			1489 сл
			3029 сл**
	3067 о.сл**	3085 о.сл**	3067 о.сл**
			3085 о.сл**

Примечания: *Обозначения относительных интенсивностей: о.с.-очень сильная, с - сильная, ср -средняя, сл -слабая, о.сл - очень слабая, пл – плечо; **полосы поглощения бензола
 Notes: *Designation of the relative intensities: о.с.-very strong, с - strong, ср -middle, сл- weak, о.сл. - very weak, пл – arm; **the absorption bands of benzene

ЛИТЕРАТУРА

1. Konovalikhin S.V., Dyachenko O.A. 3-rd Intern. Conf "Fullerenes and Atomic Clusters". S-Peterburg. 1997. 209 p.
2. Спицына Н.Г., Буравов Л.И., Лобач А.С. Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. С. 673.
3. Спицына Н.Г., Гриценко В.В., Дьяченко О.А., Сафоклов Б.Б., Шульга Ю.М., Ягубский Э.Б. Изв. АН Сер. хим. 2000. С. 365.
4. Konovalikhin S.V., D'yachenko O.A., Shilov G.V., Spitsina N.G., Yagubskii E.B. J. Fullerene science and technol. 1998. V. 6. N 3. С. 563-575.
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. J. Mater. Res. 1993. 8. P. 2054.
6. Spitsina N.G., Konovalikhin S.V., Yagubskii E.B., Dyachenko O.A. Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 48-52.
7. Дьяченко О.А., Коновалихин С.В. Координац. Химия. 1998. Т. 24. С. 700-713.

лагаемого состава $[(C_{70})_x + (C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y = 3$). Рентгенограмма показана на рисунке а. Затем были проведены расчеты теоретических рентгенограмм по данным монокристалльного РСИ. На теоретической рентгенограмме (рисунок, б) показаны отражения, которые дают только молекулы TMTSeF и C₆H₆. На рисунке (в) представлены отражения, создаваемые только локализованными атомами фуллеренов.

Сопоставление экспериментальных и теоретических рентгенограмм показало, что в исследованных кристаллах есть отражения как от фуллеренов, так и от молекул TMTSeF и C₆H₆. Появление отражения в области $2\theta \approx 9^\circ$ – следствие взаимодействий между молекулами фуллеренов, TMTSeF и C₆H₆. Об этом свидетельствует теоретическая рентгенограмма частично расшифрованной структуры (рисунок, г). Аналогичный результат был получен при сопоставлении теоретических рентгенограмм полного кристалла и фрагментов кристаллов C₆₀·TMTSeF·2CS₂ и 2C₆₀·2TMTSeF·C₆H₆. Рентгенограммы были рассчитаны по данным РСИ [6, 7]. Сопоставление результатов РСИ и кристаллохимического моделирования позволяет с высокой степенью достоверности утверждать, что в исследованных нами кристаллах сокристаллизуются фуллерены состава C₆₀ и C₇₀.

Полученный результат является необычным, поскольку молекулы фуллеренов C₆₀ и C₇₀ имеют разный объем, разную симметрию. Последнее предполагает наличие очень слабых межмолекулярных взаимодействий в кристалле.

REFERENCES

1. Konovalikhin S.V., Dyachenko O.A. 3-rd Intern. Conf "Fullerenes and Atomic Clusters". S-Peterburg. 1997. 209 p.
2. Spitsina N.G., Buravov L.I., Lobach A.S. Russ.J. Anal. Chem. 1995. V. 50. P. 673 (in Russian).
3. Spitsina N.G., Gritsenko V.V., D'yachenko O.A., Safoklov B.B., Shul'ga Yu.M., Yagubskii E.B. Russ. Chem. Bull. 2000. V. 49. P. 367.
4. Konovalikhin S.V., D'yachenko O.A., Shilov G.V., Spitsina N.G., Yagubskii E.B. J. Fullerene science and technol. 1998. V. 6. N 3. P. 563-575.
5. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Eklund P.C. J. Mater. Res. 1993. 8. P. 2054.
6. Spitsina N.G., Konovalikhin S.V., Yagubskii E.B., Dyachenko O.A. Mol. Mat. 1998. V. 11. P. 48-52.
7. D'yachenko O.A., Konovalikhin S.V. Coord. Khimiya. 1998. V. 24. P. 700-713 (in Russian).

Для цитирования:

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П., Авдеев В.В. Получение и газотранспортные свойства железосодержащей графитовой фольги. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 25–30.

For citation:

Ivanov A.V., Maksimova N.V., Malakho A.P., Avdeev V.V. Preparation and gas transport properties of iron-containing graphite foil. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 25–30.

УДК 544.03

А.В. Иванов, Н.В. Максимова, А.П. Малахо, В.В. Авдеев

Андрей Владимирович Иванов (✉), Наталья Владимировна Максимова, Виктор Васильевич Авдеев
Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1, стр. 3, Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: key700@mail.ru (✉), maksimova@mail.ru, avdeev@highp.chem.msu.ru

Артём Петрович Малахо

Институт новых углеродных материалов и технологий, Ленинские горы, 1, стр. 11, Москва, Российская Федерация, 119991
E-mail: malakho@yandex.ru

**ПОЛУЧЕНИЕ И ГАЗОТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕЙ
ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ**

Получена железосодержащая графитовая фольга – микропористый графитовый материал, модифицированный α -оксидом железа (III). Состав железосодержащей фазы изучен методом РФА, морфология структуры железосодержащей графитовой фольги исследована методом сканирующей электронной микроскопии. Измерены значения проницаемостей для водорода и азота модифицированной графитовой фольги с разным содержанием оксида железа (III).

Ключевые слова: железосодержащая графитовая фольга, пенографит, модификация железом, оксид железа, газопроницаемость

A.V. Ivanov, N.V. Maksimova, A.P. Malakho, V.V. Avdeev

Andrei V. Ivanov (✉), Nataliya V. Maksimova, Victor V. Avdeev
Chemistry Department, Moscow State University, Leninskie Gory, 1-3, Moscow, 119991, Russia
E-mail: key700@mail.ru (✉), maksimova@mail.ru, avdeev@highp.chem.msu.ru

Artem P. Malakho

Institute of New Carbon Materials and Technologies, Leninskie Gory, 1-11, Moscow, 119991, Russia
E-mail: malakho@yandex.ru

PREPARATION AND GAS TRANSPORT PROPERTIES OF IRON-CONTAINING GRAPHITE FOIL

The iron-containing graphite foil, micropore graphite material modified by α -iron (III) oxide, was obtained. The composition of iron-containing phase was investigated by XRD analysis, the morphology of structure of the iron-containing graphite foil was investigated by scanning electron microscopy. The values of hydrogen and nitrogen permeabilities of the modified graphite foil with different content of iron (III) oxide were measured.

Key words: iron-containing graphite foil, foam graphite, iron modification, iron oxide, gas permeability

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам, гибкая графитовая фольга (ГФ), получаемая при прессовании пенографита (ПГ) [1, 2], используется для создания уплотнительных материалов [3, 4]. Синтез пенографита происходит в несколько стадий: интеркалирование графита с последующим гидролизом и образованием окисленного графита (ОГ) и последующее вспенивание ОГ при высокой температуре [5]. В зависимости от способа получения и плотности ГФ, существует возможность газотранспорта в графитовой фольге [6, 7], что делает ее перспективным материалом для создания газопроницаемых углеродных мембран. Наиболее известные углеродные мембраны – это углеродные молекулярные сита и адсорбционно-селективные углеродные мембраны [8], но существует и ряд исследований, связанных с газотранспортными свойствами материалов на основе графита [9–11]. Преимуществами материала на основе ГФ являются прочность, способность выдерживать температуру до 450 °С на воздухе, и высокая химическая стойкость в присутствии паров органических веществ, неокисляющих кислот и оснований [4]. Но остается проблема, связанная с достаточно низкой газопроницаемостью ГФ, поэтому актуальной задачей является поиск способов увеличения проницаемости путем модификации ГФ оксидами металлов. Возможность введения железосодержащей фазы [12, 13] и вышеперечисленные преимущества, такие как химическая и термическая устойчивость, также делает перспективным создание каталитических слоев на основе железосодержащей ГФ, например, для каталитического восстановления оксида азота (IV) [14]. Таким образом, целью настоящей работы стало исследование влияния оксида железа, введенного в графитовую фольгу, на ее газотранспортные свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение графитовой фольги (ГФ), содержащей α -Fe₂O₃, проводилось в три стадии. На первой стадии осуществлялась пропитка окисленного графита (ОГ), полученного путем гидролиза нитрата графита III ступени [15], в водных растворах FeCl₃ с концентрацией 5, 10, 15 и 35 масс% в соотношении m(ОГ):m(раствор) = 1:2 при перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. После этого образцы ОГ были высушены при 60 °С в течение 5 ч. На второй стадии было осуществлено терморасширение полученного ОГ, пропитанного раствором FeCl₃, в результате термоудара при 1000 °С в течение 10 с. Терморасширение проводилось в муфельной печи, предварительно нагретой до 1000 °С, в воздушной атмосфере. Далее определяли объем (V_{ПГ}) и массу (m_{ПГ}) получившегося пенографита и рассчитывали насыпную плотность (d, г/л): $d = m_{ПГ}/V_{ПГ}$. На третьей стадии была получена железосодержащая графитовая фольга путем прессования пенографита до толщины 0,6 мм и плотности 1 г/см³. В дальнейшем образцы ГФ, полученные на основе ОГ, пропитанного в 5, 10, 15 и 35% растворе FeCl₃, обозначаются соответственно как GF-Fe-5, GF-Fe-10, GF-Fe-15 и GF-Fe-35. В тех же условиях была получена ГФ без железосодержащей фазы (образец GF).

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом РФА на дифрактометре Thermo ARL X'TRA (излучение CuK α , $\lambda = 1,5418$ Å, геометрия Брэгг-Брентано, полупроводниковый детектор Peltier) в диапазоне углов 5–90 ° с шагом 2°/мин.

Определение массового содержания α -оксида железа (III) выполняли методом гравиметрии. Для этого образцы железосодержащей графитовой фольги массой ~ 0,2–0,5 г помещали в тигель и выдерживали в атмосфере воздуха при

900 °С до полного выгорания углерода. Затем определяли массу несгораемого остатка $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и рассчитывали его содержание в образце по следующей формуле:

$$\omega(\text{Fe}) = \frac{m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{m_{\text{ГФ}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{ГФ}}$ – масса железосодержащей графитовой фольги, $m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ – масса оксида железа (III).

Морфология полученных образцов и их элементный состав были исследованы методом СЭМ и EDX на электронном микроскопе TESCAN VEGA3 LMU при ускоряющем напряжении 20 кВ.

Измерение газопроницаемости ГФ для водорода и азота проводилось на мембранной диффузионной ячейке. Поток исследуемого газа (H_2 , N_2) подавался над поверхностью графитовой фольги (надмембранное пространство); газ, прошедший через ГФ, смешивался с газом-носителем (He) в подмембранном пространстве. Концентрация прошедшего газа в смеси с газом-носителем определялась с помощью газового хроматографа. Проницаемость Q [$\text{л}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч} \cdot \text{атм})$] рассчитывалась следующим образом:

$$Q = \frac{J \cdot c_i}{A \cdot p_{\text{атм}} \cdot (c_0 - c_i)},$$

J – поток смеси исследуемого газа и газоносителя, A – площадь ГФ, $p_{\text{атм}}$ – атмосферное давление, c_0 – начальная концентрация исследуемого газа над ГФ и c_i – концентрация исследуемого газа в смеси с газом-носителем. При этом идеальная селективность разделения двух газов равна:

$$\alpha = Q(\text{H}_2)/Q(\text{N}_2),$$

где $Q(\text{H}_2)$ и $Q(\text{N}_2)$, соответственно, проницаемости одного образца ГФ по водороду и азоту.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окисленный графит – нестехиометрический аддукт, фазовый состав которого представлен смесью графита и высших ступеней нитрата графита, в межкристаллитных областях которого содержатся молекулы азотной кислоты и воды. Также ОГ содержит на своей поверхности различные кислородосодержащие группы: гидроксильные, карбонильные, карбоксильные. Данные группы, а также различные дефекты на поверхности ОГ являются центрами сорбции соли железа [16].

На первой стадии получения железосодержащей графитовой фольги было осуществлено нанесение соединений железа на поверхность окисленного графита методом пропитки. Пропитка осуществлялась в водном растворе хлорида железа (III) с концентрацией 5, 10, 15 и 35%. Нане-

сение водных растворов хлорида железа различной концентрации позволяет варьировать содержание железа в ОГ и, соответственно, максимальное содержание железа достигается при использовании растворов с большей концентрацией.

Метод пропитки характеризуется равномерным нанесением соли железа на поверхность ОГ. Методом сканирующей электронной микроскопии показано (рис. 1а), что хлорид железа (III) находится на дефектах и на торцевых областях кристаллов графита, где располагается наибольшее количество кислородсодержащих групп. Методом EDX было подтверждено, что железосодержащая фаза ОГ представлена хлоридом железа, а также, возможно, частично гидролизированным хлоридом железа, т.к. на энергетическом спектре наблюдаются рефлексы, относящиеся к атомам железа и хлора (рис. 1а).

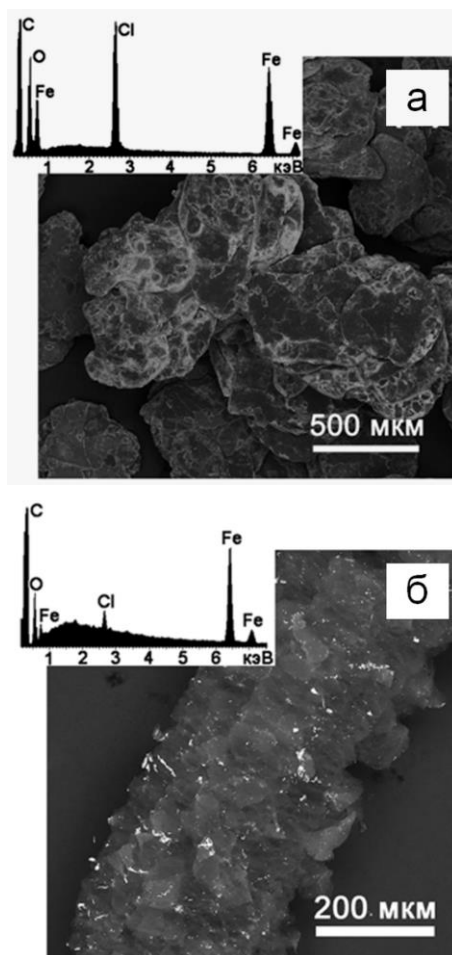


Рис. 1. Изображения СЭМ и EDX-спектры образцов окисленного графита, пропитанного в водном растворе FeCl_3 (а) и железосодержащего пенографита (б)

Fig. 1. SEM images and EDX spectra of the samples of oxidized graphite impregnated in the water solution of FeCl_3 (a) and iron-containing foam graphite (б)

Для получения высокопористого железосодержащего пенографита пропитанный ОГ был вспенен в результате термоудара при 1000 °С в течение 10 с. Насыпная плотность полученных образцов не зависела от содержания железа и составляла примерно 3,5 г/л.

В результате терморасширения объем ОГ многократно увеличивается с образованием червеобразной структуры пенографита. Известно, что хлорид железа (III) при высокой температуре разлагается до α -Fe₂O₃ [17]:



Полученный α -Fe₂O₃ располагался на дефектах частиц пенографита (рис. 1б). EDX-анализом подтверждено присутствие атомов железа. Также на энергетическом спектре наблюдалось присутствие небольшого количества хлора, что, вероятно, связано с содержанием в полученном ПГ небольшого количества неразложившегося FeCl₃, либо промежуточного продукта терморазложения хлорида железа – FeOCl [17].

Благодаря своей макропористой структуре, ПГ способен прессоваться без какого-либо связующего при комнатной температуре, т.е. для получения ГФ не требуется химической либо термической обработки, и качественный и количественный состав железосодержащей фазы при прессовании остается неизменным. Меняется только пористая структура графитового материала: происходит переход от макропористой структуры ПГ к микропористой структуре ГФ. Плотность полученных образцов ГФ составляла 1 г/см³.

Структура полученной железосодержащей графитовой фольги была исследована методом РФА (рис. 2). Помимо двух характеристических пиков фазы графита для образцов железосодержащей ГФ, полученных на основе ОГ, пропитанного в 5, 10 и 15% растворе FeCl₃ (соответственно, образцы GF-Fe-5, GF-Fe-10, GF-Fe-15), на рентгенограмме наблюдались только самые интенсивные пики, относящиеся к α -Fe₂O₃. Для образца GF-Fe-35 наблюдался уже ряд характеристических пиков, относящихся к α -Fe₂O₃ (рис. 2).

Для количественного определения α -Fe₂O₃ был использован метод гравиметрии. Содержание α -Fe₂O₃ увеличивалось при увеличении концентрации исходного пропиточного раствора FeCl₃ от 0,6 до 9,4 масс% (таблица).

На первых этапах прессования пенографита происходит сближение червеобразных частиц ПГ и постепенное сокращение макропор. На последующих этапах происходит деформация частиц пенографита с образованием микропористой

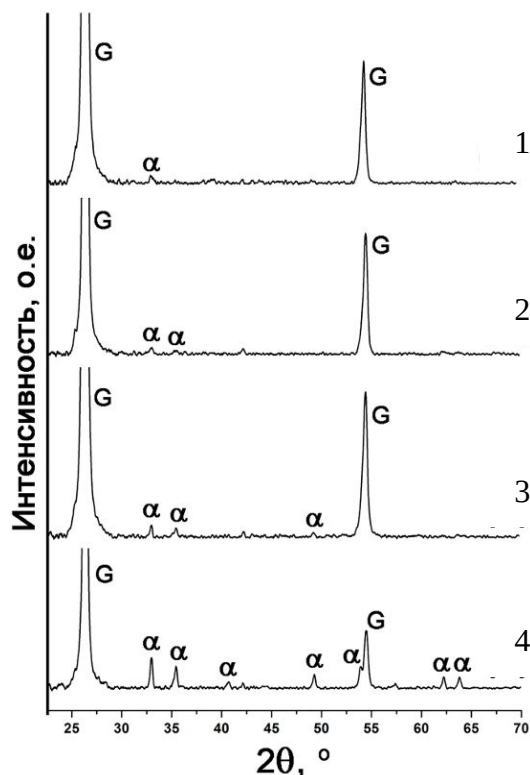


Рис. 2. Рентгенограммы образцов железосодержащей графитовой фольги: GF-Fe-5 (1), GF-Fe-10 (2), GF-Fe-15 (3) и GF-Fe-35 (4). G – фаза графита, α – фаза α -Fe₂O₃

Fig. 2. X-ray patterns of the samples of iron-containing graphite foil: GF-Fe-5 (1), GF-Fe-10 (2), GF-Fe-15 (3) и GF-Fe-35 (4). G – phase of graphite, α – phase of α -Fe₂O₃

Таблица

Содержание оксида железа (III), проницаемости и значения идеальной селективности железосодержащей ГФ

Table. Content of iron (III) oxide, permeabilities and values of ideal selectivity of the iron-containing graphite foil

Образец	$\omega(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)$, масс. %	$Q(\text{H}_2)$, л/(м ² ·ч·атм)	$Q(\text{N}_2)$, л/(м ² ·ч·атм)	α ($\alpha_{\text{теор}} = 3,7$)
GF	0	30,7	9,0	3,4
GF-Fe-5	0,6	77,8	22,0	3,5
GF-Fe-10	1,3	81,3	24,0	3,4
GF-Fe-15	1,7	86,6	25,0	3,5
GF-Fe-35	9,4	88,8	26,5	3,4

структуры графитовой фольги [1]. На данном этапе происходит взаимная адгезия частиц ПГ. α -Fe₂O₃ по ходу прессования находится на стыках частиц ПГ (рис. 3а, б) При формировании ГФ частицы α -Fe₂O₃, не превышающие 10 мкм, образуют продолжительные агломераты, как видно на изображении СЭМ (рис. 3в). Адгезия между графитом и α -Fe₂O₃ слабее, что позволяет молекулам газа проникать в полости на границах графит - Fe₂O₃. Это приводит к увеличению микропористости ГФ и увеличению количества открытых и сквозных пор даже при малом содержании α -

Fe_2O_3 , что является причиной значительного увеличения газопроницаемости графитовой фольги.

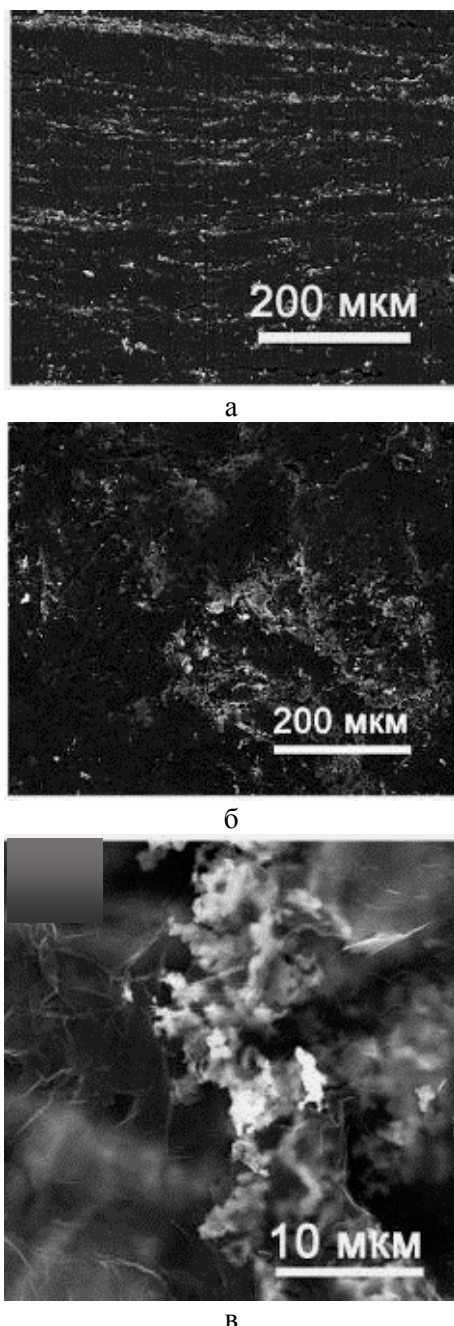


Рис. 3. Срез (а) и поверхность (б) железосодержащей графитовой фольги. Агломерат частиц $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на стыке частиц графита (в)

Fig. 3. The section (a) and the surface (б) of the iron-containing graphite foil. The agglomerate of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ particles in the junction of graphite particles (в)

При увеличении содержания железа в ГФ проницаемость водорода увеличивалась в 2,8 раза, а азота - в 3 раза по сравнению с ГФ, полученной в тех же условиях без введения железосодержащей фазы (GF). При этом происходит увеличение прони-

цаемости по водороду (от 77,8 до 88,8 л/(м²·ч·атм)) и по азоту (от 22,0 до 26,5 л/(м²·ч·атм)) при увеличении содержания $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ в ГФ от 0,6 до 9,4% (таблица и рис. 4). При этом идеальная селективность α , отношение проницаемостей двух газов, всех образцов составляла примерно 3,4-3,5. Данное значение близко к теоретически рассчитанному значению селективности для кнудсеновской диффузии газа через пористое тело. Теоретическая селективность рассчитывается как квадратный корень из отношения молекулярных масс двух газов ($\alpha_{\text{теор}} = (M_{\text{N}_2}/M_{\text{H}_2})^{1/2} = 3,7$) [9]. Таким образом, на основании полученных значений селективностей для азота и водорода можно предположить, что транспорт данных газов в чистой ГФ и ГФ, модифицированной $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, осуществляется по механизму кнудсеновской диффузии.

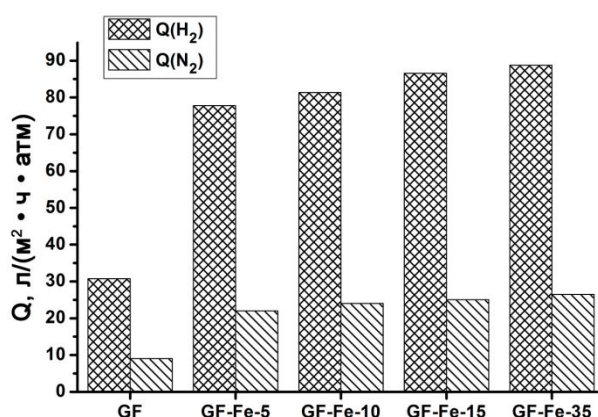


Рис. 4. Проницаемости образцов графитовой фольги с разным содержанием $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ для водорода и азота

Fig. 4. Hydrogen and nitrogen permeabilities of the samples of graphite foil with different content of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

ВЫВОДЫ

Образцы графитовой фольги, полученной путем вспенивания ОГ, пропитанного в водных растворах FeCl_3 с различной концентрацией, и последующего прессования ПГ, содержат преимущественно $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, что подтверждено методом РФА. При этом содержание $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ составляло до 9,4 масс.% при увеличении концентрации исходного пропиточного раствора.

Показано, что $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ находится на стыках спрессованных частиц пенографита и пронизывает всю структуру графитовой фольги, создавая дополнительные пути для прохода газа и увеличивая открытую, сквозную пористость, что ведет к значительному увеличению газопроницаемости.

Измерены проницаемости графитовой фольги с разным содержанием железа для водорода и азота. Введение железосодержащей фазы

значительно увеличивает проницаемость графитовой фольги по сравнению с немодифицированной ГФ. По значению идеальной селективности разделения водорода и азота можно судить о том, что транспорт газа в ГФ осуществляется посредством кнудсеновской диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Celzard A., Schneider S., Mareche J.F. *Carbon*. 2002. V. 40. P. 2185-2191. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00077-5.
2. Feiyu K., Yong-Ping Z., Hai-Ning Wa, Nishi Y., Inagaki M. *Carbon*. 2002. V. 40. P. 1575-1581. DOI: 10.1016/S0008-6223(02)00023-4.
3. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. *J. Phys. Chem. Solids*. 2006 V. 67. P. 1202-1204. DOI: 10.1016/j.jpcs.2006.01.048.
4. Savchenko D.V., Serdan A.A., Morozov V.A., Tendeloo G.V., Ionov S.G. *New Carbon Materials*. 2012. V. 27. P. 12-18. DOI: 10.1016/S1872-5805(12)60001-8.
5. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L. *Carbon*. 2010. V. 48. N 6. P. 1862-1865. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.01.055.
6. Celzard A., Mareche J.F. *J. Phys.* 2001. V. 13. P. 4387-4403. DOI: 10.1088/0953-8984/13/20/302.
7. Celzard A., Mareche J.F., Perrin A. *Fuel Processing Technology*. 2002. V. 77. P. 467-473. DOI: 10.1016/S0378-3820(02)00091-7.
8. Ismail A.F., David L.I.B. *J. Membr. Sci.* 2001. V. 193. P. 1-18. DOI: 10.1016/S0376-7388(01)00510-5.
9. Kiyoshi T., Namaba T., Yamawaki M. *J. Nucl. Mater.* 1988. V. 155. P. 230-233. DOI: 10.1016/0022-3115(88)90245-0.
10. Gabis I.E. *Semiconductors*. 1997. V. 31. P. 110-114. DOI: 10.1134/1.1187091.
11. Schulz A., Steinbach F., Caro J. *J. Membr. Sci.* 2014. V. 469. P. 284-291. DOI: 10.1016/j.memsci.2014.06.047.
12. Lutfullin M., Shornikova O., Dunaev A., Filimonov D., Schur A., Saidaminov M., Sorokina N., Avdeev V. *J. Mater. Res.* 2014. V. 29. N 2. P. 252-259. DOI: 10.1557/jmr.2013.384.
13. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. *Carbon*. 2014. V. 66. P. 417-425. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.017.
14. Iwasaki M., Yamazaki K., Shinjoh H. *Appl. Catal. A: General*. 2009. V. 366. P. 84-92. DOI: 10.1016/j.apcata.2009.06.036.
15. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. *Inorg. Materials*. 2013. V. 49. N 9. P. 883-888. DOI: 10.1134/S0020168513090161.
16. Zhang K., Dwivedi V., Chi C., Wu J. *J. Hazard. Mater.* 2010. V. 182. N 1-3. P. 162-168. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.06.010.
17. Kanungo S.B., Mishra S.K. *J. Therm. Anal.* 1996. V. 46. P. 1487-1500. DOI: 10.1007/BF01979262.

Поступила в редакцию 21.06.2016

Принята к опубликованию 25.08.2016

Received 21.06.2016

Accepted 25.08.2016

Для цитирования:

Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н. Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка (V). *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 31–37.

For citation:

Zemskova L.A., Voit A.V., Shlyk D.H., Barinov N.N. Carbon fibers modified with transition metal oxides for As (V) removal from solutions. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 31–37.

УДК 544.72

Л.А. Земскова, А.В. Войт, Д.Х. Шлык, Н.Н. Баринов

Лариса Алексеевна Земскова (✉), Алексей Владимирович Войт

Лаборатория сорбционных процессов, Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Россия, 690022

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru (✉), avoit@ich.dvo.ru

Дарья Хамитовна Шлык

Лаборатория молекулярного и элементного анализа, Институт химии ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская федерация, 690022

E-mail: daria79@list.ru

Николай Николаевич Баринов

Лаборатория микро- и наноисследований, Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская федерация, 690022

E-mail: nickolai.barinov2013@yandex.ru

УГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ, ДЛЯ УДАЛЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ МЫШЬЯКА(V)

Рассмотрены перспективы использования модифицированных оксидами переходных металлов активированных углеродных материалов в процессах очистки воды от мышьяка. Приведены изотермы сорбции для двух типов гибридных сорбентов на основе углеродного волокна, модифицированного оксидом марганца в форме бернессита, а также волокна и хитозан-углеродных материалов на его основе, модифицированных молибденом, определяющим сродство сорбентов к арсенат-ионам.

Ключевые слова: углеродное волокно, оксиды марганца, оксиды молибдена, хитозан, сорбция, мышьяк(V)

L.A. Zemskova, A.V. Voit, D.H. Shlyk, N.N. Barinov

Larisa A. Zemskova (✉), Alexey V. Voit

Laboratory of Sorption Processes, Institute of Chemistry of FEB of RAS, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: zemskova@ich.dvo.ru (✉), avoit@ich.dvo.ru

Darya H. Shlyk

Laboratory of Molecular and Elemental Analysis, Institute of Chemistry of FEB of RAS, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: daria79@list.ru

Nikolaiy N. Barinov

Laboratory of Micro- and Nanoscale Researches, Far East Geological Institute of FEB of RAS, pr. 100-letiya Vladivostoka, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: nickolai.barinov2013@yandex.ru

CARBON FIBERS MODIFIED WITH TRANSITION METAL OXIDES FOR As(V) REMOVAL FROM SOLUTIONS

Perspectives of use of activated carbon materials modified with transition metal oxides for purification of water from arsenic were considered. Sorption isotherms for two types of hybrid sorbents based on carbon fibers modified with manganese oxide as birnessite as well as on fiber and chitosan-carbon materials on its basic modified with molybdenum determining affinity of the sorbents to arsenate-ions are presented.

Key words: carbon fiber, manganese oxides, molybdenum oxides, chitosan, sorption, arsenic

Мышьяк – токсичный элемент, который повсеместно встречается в рудах, почвах, воде. Высокие концентрации мышьяка, обнаруживаемые в окружающей среде, обусловлены природными процессами, связанными с геотермальной активностью и процессами выветривания минералов, или поступлением из антропогенных источников. Диапазон концентраций мышьяка, присутствующего в загрязненных природных водах, лежит в пределах $0,5\text{--}5000\text{ мкг}\cdot\text{л}^{-1}$. Мышьяк обнаруживается в природных водах преимущественно в виде неорганических форм As(V) и As(III) (более подвижной и токсичной), соотношение между которыми определяется окислительно-восстановительным потенциалом и pH среды [1, 2].

Для удаления мышьяка из воды и растворов используются различные способы (ионный обмен, химическое осаждение, обратный осмос, мембранная фильтрация и др.), из которых в области низких концентраций $< 1\text{ мг/дм}^3$ наиболее эффективным является адсорбционный метод. Практика

показывает, что активированные углеродные материалы (АУМ) более всего подходят для водоподготовки благодаря их высокой удельной поверхности, хорошо развитой пористой структуре и поверхностным свойствам. АУМ предпочтительно использовать для извлечения органических соединений, по отношению к неорганическим примесям адсорбционные емкости материалов обычно невелики. Улучшение адсорбционной эффективности по металлам и, в частности мышьяку, обеспечивается модификацией (функционализацией) АУМ [3]. Оптимизация емкостных и кинетических свойств модифицированных АУМ может быть осуществлена за счет внесения в пористую матрицу дисперсных оксидов металлов, таких как оксиды Fe, Ti, Al, Mn и др. [2, 4–9]. По обыкновению, сорбенты – оксиды металлов доступны в виде тонкодисперсных порошков, использование их суспензий непосредственно в процессах очистки затруднено, в то время как композитный сорбент обеспечивает удовлетворительные

гидродинамические характеристики очистки. Сочетание пористой структуры углерода и индивидуальных особенностей металла – модификатора определяет достоинства композитного сорбента.

Получены и исследованы сорбционные свойства систем оксиды Fe/ углерод, в которых безопасные оксиды железа (гидратированная окись, гематит, гетит, магнетит), отличающиеся различным сродством к мышьяку, используются для очистки от мышьяка питьевой воды [6-8]. Фотокаталитические свойства оксида Ti, внесенного в активированное углеродное волокно (УВ), определяют окисление As(III) [10]. Для улучшения адгезии оксида к поверхности в качестве покрытия УВ может быть использован биополимер хитозан [9, 11]. Модифицированное наноразмерным магнетитом и хитозаном УВ проявляет высокую сорбционную емкость даже при концентрациях As(V) ниже 10 мкг/дм³ (величина ПДК мышьяка в воде, рекомендуемая ВОЗ) [11].

Биополимер хитозан был непосредственно применен для извлечения мышьяка из растворов [12, 13], а также использован в качестве матрицы для получения гибридных сорбентов с оксидами алюминия [14], железа [15], титана [16]. Модификация хитозана молибденом (в результате сорбции или коагуляции в присутствии молибдата) позволяет усилить сорбционные свойства хитозана к мышьяку, поскольку молибден образует сложные комплексы с арсенатом [17, 18].

Активированные углеродные волокна, обладающие хорошими кинетическими и устойчивыми в разных средах физико-химическими свойствами, являются идеальными носителями для таких гибридных материалов с получением специфичных к мышьяку сорбентов.

Целью работы является разработка способов получения волокнистых сорбционных материалов на основе углеродного волокна (УВ) в составе с биополимером хитозаном, модифицированных оксидами переходных металлов (Mn, Mo), и исследование свойств полученных композиционных материалов в процессах очистки растворов от мышьяка при его низких концентрациях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали активированное углеродное волокно Актилен марки Б производства ЛенНИИ «Химволокно» в качестве исходного волокна и высокомолекулярный хитозан производства ЗАО «Восток-Бор», ТУ 9289-092-00472124-99.

Mn-оксиды были синтезированы на поверхности углеродного волокна простыми методами – соосаждением солей марганца с различной

валентностью в присутствии волокна как подложки (УВ-Mn(хим)) или электроосаждением из раствора соли Mn(II) на катод из углеродного волокна в присутствии хитозана в условиях окисления кислородом воздуха (УВ-Mn-хит). Детальное описание процедуры получения композиционных материалов приведено в работах [19, 20].

Сорбенты, содержащие молибден, получены в два этапа. На исходное волокно вначале разными способами осаждали хитозан в различной форме. Хитозан-углеродные материалы (ХУМ) – ХУМ(-900) и ХУМ(+900) получены путем осаждения хитозана на УВ в качестве электрода при катодной и анодной поляризации, соответственно. В условиях разомкнутой цепи (без поляризации) – ХУМ(б/п). Потенциал осаждения измерен относительно электрода Ag/AgCl в качестве электрода сравнения. ХУМ(SO₄) получен при осаждении хитозана на УВ концентрированным раствором Na₂SO₄. Синтетические процедуры подробно описаны нами в работе [21].

Модификацию материалов молибденом осуществляли путем адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия с разной концентрацией хитозаном, УВ и ХУМ в статических условиях при соотношении Т:Ж = 1:1000, pH 3,0.

Анализ проб на содержание As(V), Mn и Mo проводили на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu 7000 (Япония). Определение As(V) в водопроводной воде проводили в графитовой печи с пиропокрытием и платформой, используя матричный модификатор с массовой концентрацией палладия 0,5 г/л (по методике М-03-505-119-03). Для определения в бидистиллированной воде использовали гидридную приставку HVG-1. Относительная погрешность определения составила не более 30% (P = 0,95) в диапазоне концентраций 10-1000 мкг·л⁻¹. Определение Mn и Mo выполняли атомно-абсорбционным методом с атомизацией в пламени. Относительная погрешность определения – 25% (P = 0,95).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность композиционных сорбентов по отношению к мышьяку зависит от многих факторов. С одной стороны – от степени окисления мышьяка, форм его существования в растворах, зависящих от pH и окислительно-восстановительного потенциала среды. С другой – определяется характеристиками сорбентов, индивидуальными особенностями металлов-модификаторов, сорбционными и кинетическими свойствами, дозой сорбента и составом раствора, диапазоном концентраций мышьяка.

Сорбенты на основе оксида марганца. Соединения марганца и его оксиды благодаря относительно низкому потенциалу окисления являются весьма подходящими окислителями для присутствующего в ряде геотермальных вод арсенита в менее токсичный арсенат [4]. Перманганат калия может быть использован в составе гибридного материала, полученного импрегнированием перманганатом калия волокнистого полиакрилонитрильного анионита в системе окислитель – сорбент [22], либо в системе окислитель – коагулянт в процессе добавления $\text{KMnO}_4\text{-Fe(II)}$ в очищаемую воду для удаления мышьяка [23].

Оксиды марганца отличаются многообразием структур, помимо аморфной кристаллизуются в различных кристаллографических формах, имеют туннельное строение, являются слоистыми или обладают структурой шпинели в зависимости от метода их получения. Для извлечения мышьяка могут быть использованы как природные руды (минералы) [24, 25], так и искусственно синтезированные соединения [26-30]. Поскольку затруднительно использование Mn-оксидов в виде порошков, их целесообразнее нанести на развитую поверхность [31], лучше всего волокнистую [9].

Диоксид марганца является сильным окисляющим агентом; окисление арсенита As(III) в арсенат As(V) уменьшает мобильность мышьяка и увеличивает его способность к сорбции на поверхности оксида марганца. Установлено, что из Mn-оксидов с переменной валентностью наиболее эффективными являются слоистые соединения марганца типа бернессита [32, 33].

Существует много работ по исследованию систем слоистые Mn-оксиды/As(III) с целью установления механизмов удаления мышьяка из растворов. Установлено, что As(III) окисляется до As(V), в результате разрушения связей по ребру октаэдра в бернессите образуется Mn(II). Эти продукты высвобождаются в раствор, As(V) частично сорбируется по ребру октаэдров, часть Mn(II) движется в межслоевое пространство и сорбируется на вакантных позициях бернессита, где может реагировать с Mn(IV) с образованием Mn(III), который также частично сорбируется ребрами октаэдров [27, 32, 33].

Результаты исследования сорбентов Mn-оксид/углеродное волокно показывают, что наиболее эффективным является сорбент, в котором оксид марганца нанесен на углеродное волокно химическим осаждением (УВ-Mn(хим)), при котором в состав пленки входят фазы, относящиеся к синтетическому бернесситу [9]. На рис. 1. приве-

дены изотермы сорбции мышьяка полученным сорбентом из бидистиллированной воды (рис. 1, *кр. 1*) в диапазоне исходных концентраций 50-1000 мкг/л и водопроводной воды для концентраций 50-1500 мкг/л (рис. 1, *кр. 2*) в сравнении с осажденным оксидом Mn на катод из УВ в присутствии хитозана (УВ-Mn-хит) (рис. 1, *кр. 3*). Кривые 1 и 2 могут быть описаны уравнением Ленгмюра с параметрами - константа сорбционного равновесия $K = 0,025 \pm 0,004$ л/мкг, максимальная емкость $a_{\max} = 760 \pm 40$ мкг/г, коэффициент корреляции $R = 0,99$ и $K = 0,0019 \pm 0,0005$ л/мкг, $a_{\max} = 740 \pm 110$ мкг/г, $R = 0,89$, соответственно. Изотерму сорбции на сорбенте УВ-Mn-хит описать каким-либо уравнением не удастся ввиду малой сорбционной емкости и большого разброса данных.

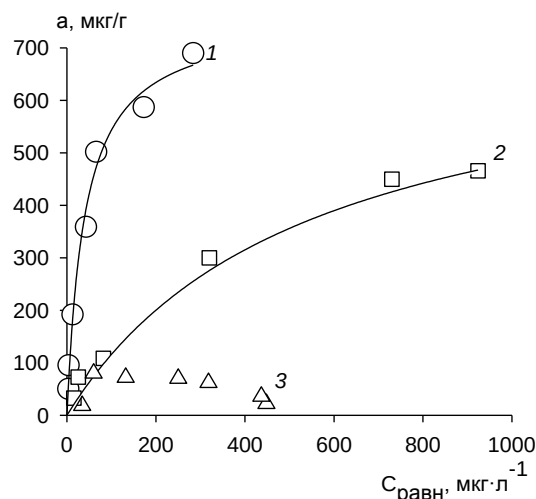


Рис. 1. Изотермы сорбции As(V) на сорбенте УВ-Mn(хим) из бидистиллированной (1) и водопроводной (2) воды и на УВ-Mn-хит из бидистиллированной воды (3)

Fig. 1. Sorption isotherms of As(V) on the sorbents CF-Mn(chem.) from bidistilled water – 1, from tap water – 2 and from bidistilled water on CF-Mn-Chit – 3

Углеродные волокна, модифицированные молибденом. Активированные углеродные материалы также как хитозан имеют высокое сродство к молибдену. Адсорбция молибдена активированными углями определяется pH и концентрацией молибдена в растворе, протекает в достаточно узком диапазоне pH в форме анионных полимерных комплексов, извлечение молибдена предпочтительно проводить в кислой среде (pH около 3) [34]. Корреляция между сорбционной емкостью углеродного волокна, хитозана и хитозан-углеродных материалов в результате адсорбции молибдена и исходной концентрацией молибдена в растворе представлена на рис. 2.

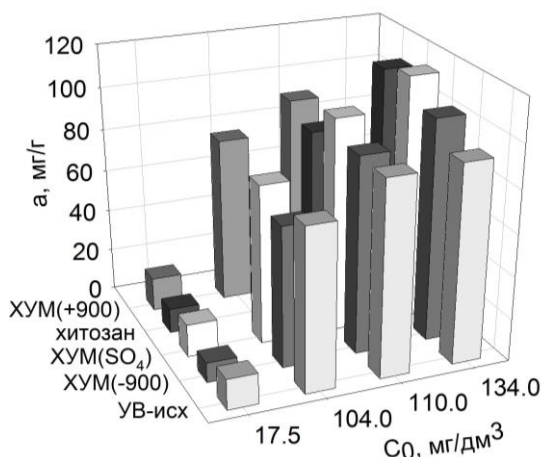


Рис. 2. Сорбционная емкость УВ и хитозан-углеродных материалов при разных концентрациях Мо в растворе (pH 3,0)
Fig. 2. Sorption capacity of CF and chitosan-carbon materials at various Mo concentrations in solution (pH 3.0)

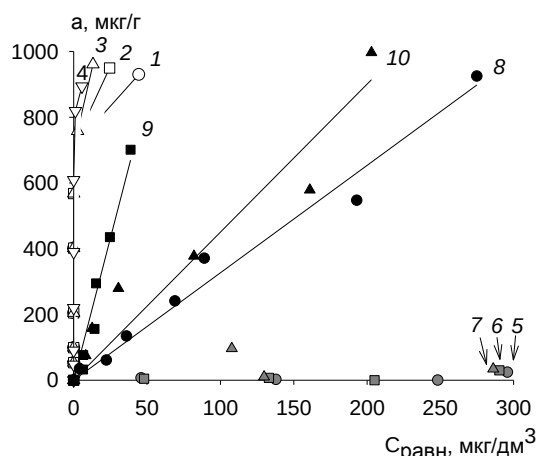


Рис. 3. Изотермы сорбции As(V) на композитных и исходных сорбентах из бидистиллированной (1-7) и водопроводной (8-10) воды. 1, 8 – ХУМ (-900)-Мо, 2, 9 – ХУМ (SO₄)-Мо, 3 – ХУМ (+900)-Мо, 4, 10 – УВ-Мо, 5 – ХУМ (-900), 6 – ХУМ (SO₄), 7 – УВ-исх

Fig. 3. Sorption isotherms of As(V) on composite and initial sorbents from bidistilled (1-7) and tap (8-10) water; 1, 8 – ChCM(-900)-Mo; 2, 9 – ChCM(SO₄)-Mo; 3 – ChCM(+900)-Mo; 4, 10 – CF-Mo; 5 – ChCM(-900); 6 – ChCM(SO₄); 7 – CFinit

Количество сорбированного молибдена из растворов одной концентрации (содержание молибдена в сорбенте) для УВ и ХУМ, содержащих хитозан в разных формах, примерно одинаково.

ЛИТЕРАТУРА

1. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 517-568.
2. Mohan D., Pittman Jr. C.U. *J. Hazard. Mat.* 2007. V. 142. N 1-2. P. 1-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
3. Khan M.A., Hammed B.H., Lawler J., Kumar M., Jeon B.H. *Desalination and Water Treatment.* 2014. P. 1-28. DOI: 10.1080/19443994.2014.885397.
4. Qu J. *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 1-13.

Для извлечения мышьяка(V) из бидистиллированной и водопроводной воды были использованы сорбенты, модифицированные молибденом при концентрации 110 мг/дм³ и 134 мг/дм³ соответственно. На рис. 3 приведены изотермы сорбции As(V). В отличие от немодифицированных аналогов, не проявляющих сорбционной активности, для гибридных Мо-содержащих сорбентов наблюдается крутой подъем изотерм в области исследованных концентраций 50-1500 мкг/дм³. Это обусловлено сродством молибдена к арсенат-ионам. Как известно, механизм удаления арсенат-иона связан с образованием молибдоарсенатного комплекса [17]. В процессе сорбции мышьяка наблюдается заметное вымывание молибдена в раствор. Результаты испытаний сорбентов на устойчивость приведены на рис. 4.

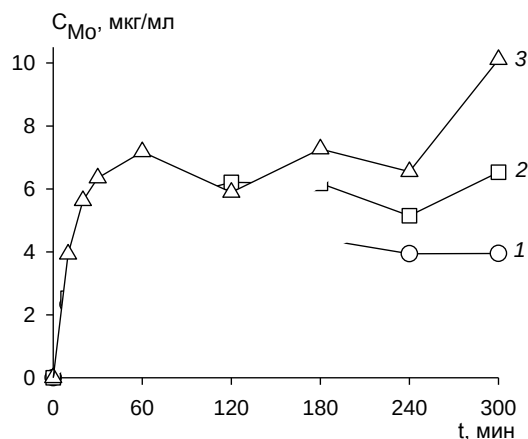


Рис. 4. Кинетика вымывания Мо при сорбции As(V) на композитных сорбентах из бидистиллированной воды. 1 – ХУМ (-900)-Мо, 2 – ХУМ (SO₄)-Мо, 3 – УВ-Мо

Fig. 4. Kinetics of Mo leaching at As(V) sorption on composites sorbents from bidistilled water: 1 – ChCM(-900)-Mo; 2 – ChCM(SO₄)-Mo; 3 – CF-Mo

Таким образом, получены и испытаны для извлечения As(V) гибридные сорбционные материалы на основе углеродного волокна, в том числе в составе композитов с хитозаном, модифицированного оксидами переходных металлов (Mn и Mo). Сорбенты могут быть использованы в комбинированных схемах очистки промышленных вод и технологических растворов.

REFERENCES

1. Smedley P.L., Kinniburgh D.G. *Appl. Geochem.* 2002. V. 17. P. 517-568.
2. Mohan D., Pittman Jr. C.U. *J. Hazard. Mat.* 2007. V. 142. N 1-2. P. 1-53. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
3. Khan M.A., Hammed B.H., Lawler J., Kumar M., Jeon B.H. *Desalination and Water Treatment.* 2014. P. 1-28. DOI: 10.1080/19443994.2014.885397.
4. Qu J. *J. Environ. Sci.* 2008. V. 20. P. 1-13.

5. **Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A.** *Water Res.* 2007. V. 41. P. 1851-1858. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.052.
6. **Zhang Q. L., Lin Y.C., Chen X., Gao N.Y.** *J. Haz. Mat.* 2007. V. 148. P. 671-678. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.026.
7. **Ghanizaden Gh., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T.** *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2010. V. 7. N 2. P. 145-156.
8. **Chang Q., Lin W.** Development of Fe-GAC adsorbent for arsenic removal. Technical report No: ND12-06. North Dakota Resources Research Institute. North Dakota State University. 2012. 31 p. Available at: <https://www.ndsu.edu/wrri/Publications/Qigang%20Chang%20Tech%20Report.pdf>.
9. **Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Войт А.В.** *Вода: химия и экология.* 2015. № 11. С. 60-66.
10. **Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S.** *Photochemistry and Photobiology.* 2010. V. 86. P. 1215-1221. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2010.00813.x.
11. **Zang S., Li X., Chen J.P.** *Carbon.* 2010. V. 48. P. 60-67. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.030.
12. **Gerente C., McKay G., Andres Y., Le Cloirec P.** *Adsorption.* 2005. V. 11. P. 859-863.
13. **Gerente C., Andres Y., McKay G., Le Cloirec P.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 158. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.005.
14. **Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D., Haasch R.** *Water Res.* 2008. V. 42. P. 633-642. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.014.
15. **Gupta A., Chauhan V.S., Sankararamakrishnan N.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3862-3870. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.040.
16. **Miller S.M., Spaulding M.L., Zimmerman J.B.** *Water Res.* 2011. V. 45. P. 5745-5754. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.040.
17. **Dambies L., Guibal E., Rose A.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. V. 170. P. 19-31.
18. **Dambies L., Vincent T., Guibal E.** *Water Res.* 2002. V. 36. P. 3699-3710.
19. **Земскова Л.А., Шевелева И.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А., Войт А.В., Железнов С.В.** *Журн. прикл. хим.* 2008. Т. 81. Вып. 7. С. 1109-1114.
20. **Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Кайдалова Т.А.** *Физика и химия стекла.* 2014. Т. 40. № 1. С. 3-10.
21. **Земскова Л.А., Войт А.В., Диденко Н.А.** *Химические волокна.* 2014. № 3. С. 37-43.
22. **Мишкевич Д.Е., Солдатов В.С., Сокол В.П., Вечер Е.И.** *Журн. прикл. хим.* 2010. Т. 83. № 3. С. 415-420.
23. **Guan X., Dong H., Ma J., Jiang L.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3891-3899. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.054.
24. **Ouvrard S., Simonnot M.-O., Sardin M.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 2785-2791. DOI: 10.1021/ie0106534.
25. **Коваленко К.А., Боцкарев Г.Р., Пушкарева Г.И.** *Вода: химия и экология.* 2013. № 10. С. 80-84.
26. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8460-8466. DOI: 10.1021/es102013p.
27. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8467-8472. DOI: 10.1021/es102016c.
28. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 9218-9223. DOI: 10.1021/es201281u.
29. **Ajith N., Dalvi A.A., Swain K.K., Davi P.S. R., Kalekar B.B., Verma R., Reddy A.V.R.** *J. Environ. Sci. Health, Part A.* 2013. V. 48. P. 422-428. DOI: 10.1080/10934529.2013.728919.
5. **Chen W., Parette R., Zou J., Cannon F.S., Dempsey B.A.** *Water Res.* 2007. V. 41. P. 1851-1858. DOI: 10.1016/j.watres.2007.01.052.
6. **Zhang Q. L., Lin Y.C., Chen X., Gao N.Y.** *J. Haz. Mat.* 2007. V. 148. P. 671-678. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.03.026.
7. **Ghanizaden Gh., Ehrampoush M.H., Ghaneian M.T.** *Iran J. Environ. Health. Sci. Eng.* 2010. V. 7. N 2. P. 145-156.
8. **Chang Q., Lin W.** Development of Fe-GAC adsorbent for arsenic removal. Technical report No: ND12-06. North Dakota Resources Research Institute. North Dakota State University. 2012. 31 p. Available at: <https://www.ndsu.edu/wrri/Publications/Qigang%20Chang%20Tech%20Report.pdf>.
9. **Zemskova L.A., Shlyk D.H., Voigt A.V.** *Voda: Khimiya i Ekologiya.* 2015. N 11. P. 60-66 (in Russian).
10. **Yao S., Jia Y., Shi Z., Zhao S.** *Photochemistry and Photobiology.* 2010. V. 86. P. 1215-1221. DOI: 10.1111/j.1751-1097.2010.00813.x.
11. **Zang S., Li X., Chen J.P.** *Carbon.* 2010. V. 48. P. 60-67. DOI: 10.1016/j.carbon.2009.08.030.
12. **Gerente C., McKay G., Andres Y., Le Cloirec P.** *Adsorption.* 2005. V. 11. P. 859-863.
13. **Gerente C., Andres Y., McKay G., Le Cloirec P.** *Chem. Eng. J.* 2010. V. 158. P. 593-598. DOI: 10.1016/j.cej.2010.02.005.
14. **Boddu V.M., Abburi K., Talbott J.L., Smith E.D., Haasch R.** *Water Res.* 2008. V. 42. P. 633-642. DOI: 10.1016/j.watres.2007.08.014.
15. **Gupta A., Chauhan V.S., Sankararamakrishnan N.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3862-3870. DOI: 10.1016/j.watres.2009.05.040.
16. **Miller S.M., Spaulding M.L., Zimmerman J.B.** *Water Res.* 2011. V. 45. P. 5745-5754. DOI: 10.1016/j.watres.2011.08.040.
17. **Dambies L., Guibal E., Rose A.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 2000. V. 170. P. 19-31.
18. **Dambies L., Vincent T., Guibal E.** *Water Res.* 2002. V. 36. P. 3699-3710.
19. **Zemskova L.A., Sheveleva I.V., Barinov N.N., Kaiydalova T.A., Voigt A.V., Zheleznov S.V.** *Zhurn. Prikl. Khim.* 2008. V. 81. N 7. P. 1109-1114 (in Russian).
20. **Zemskova L.A., Voigt A.V., Barinov N.N., Kaydalova T.A.** *Glass Physics and Chemistry.* 2014. V. 40. P. 1-7.
21. **Zemskova L.A., Voigt A.V., Didenko N.A.** *Fibre Chemistry.* 2014. V. 46. N 3. P. 178-183. DOI: 10.1007/s10692-014-9583-8.
22. **Mitskevich D.E., Soldatov V.S., Sokol V.P., Vechev E.I.** *Zhurn. Prikl. Khim.* 2010. V. 83. N 3. P. 415-420 (in Russian).
23. **Guan X., Dong H., Ma J., Jiang L.** *Water Res.* 2009. V. 43. P. 3891-3899. DOI: 10.1016/j.watres.2008.12.054.
24. **Ouvrard S., Simonnot M.-O., Sardin M.** *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002. V. 41. P. 2785-2791. DOI: 10.1021/ie0106534.
25. **Kovalenko K.A., Bochkarev G.R., Pushkareva G.I.** *Voda: khimiya i Ekologiya.* 2013. N 10. P. 80-84 (in Russian).
26. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8460-8466. DOI: 10.1021/es102013p.
27. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Zhu M., Livi K.J.T., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2010. V. 44. P. 8467-8472. DOI: 10.1021/es102016c.
28. **Lafferty B.J., Ginder-Vogel M., Sparks D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2011. V. 45. P. 9218-9223. DOI: 10.1021/es201281u.
29. **Ajith N., Dalvi A.A., Swain K.K., Davi P.S. R., Kalekar B.B., Verma R., Reddy A.V.R.** *J. Environ. Sci. Health, Part A.* 2013. V. 48. P. 422-428. DOI: 10.1080/10934529.2013.728919.

30. **Babaeiveli K., Khodadoust A.P., Bogdan D.** *J. Environ. Sci. Health, Part A*. 2014. V. 49. P. 1462-1473. DOI: 10.1080/10934529.2014.937160.
31. **Ociński D., Jacukowicz-Sobala I., Kociolek-Balawejder E.** *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. DOI: 10.102/APP.39489.
32. **Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 493-500. DOI: 10.1021/es0109500.
33. **Manning B.A., Rendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 976-981. DOI: 10.1021/es0110170.
34. **Cruywagen J.J., De Wet H.F.** Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon. *Polyhedron*. 1988. V. 7. N 7. P. 547-556.
30. **Babaeiveli K., Khodadoust A.P., Bogdan D.** *J. Environ. Sci. Health, Part A*. 2014. V. 49. P. 1462-1473. DOI: 10.1080/10934529.2014.937160.
31. **Ociński D., Jacukowicz-Sobala I., Kociolek-Balawejder E.** *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. DOI: 10.102/APP.39489.
32. **Tournassat C., Charlet L., Bosbach D., Manceau A.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 493-500. DOI: 10.1021/es0109500.
33. **Manning B.A., Rendorf S.E., Bostick B., Suarez D.L.** *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 976-981. DOI: 10.1021/es0110170.
34. **Cruywagen J.J., De Wet H.F.** Equilibrium study of the adsorption of molybdenum(VI) on activated carbon. *Polyhedron*. 1988. V. 7. N 7. P. 547-556.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 01.08.2016

Для цитирования:

Каманина Н.В. Роль структурирования объема и поверхности оптических материалов в модификации их основных макропараметров. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 38–44.

For citation:

Kamanina N.V. Role of structuring volume and surface of optical materials at modification of their basic macroparameters. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 38–44.

УДК: 535.42; 538.9; 539.8

Н.В. Каманина

Наталья Владимировна Каманина (✉)

Отдел «Фотофизика сред с нанообъектами», АО «Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова», Кадетская линия В.О., 5, корп. 2, Санкт-Петербург, 199053, Российская Федерация
E-mail: nvkamanina@mail.ru (✉)

РОЛЬ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ОБЪЕМА И ПОВЕРХНОСТИ ОПТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В МОДИФИКАЦИИ ИХ ОСНОВНЫХ МАКРОПАРАМЕТРОВ

В настоящей статье кратко представлены результаты исследований по изменению основных макропараметров оптических материалов при структурировании как их объема, так и поверхности с применением лазерных технологий. Установлены и объяснены изменения в спектрах пропускания и отражения, механических и рефрактивных параметров материалов, а также их фотопроводниковых свойств. Дискутируется расширение областей применения тонкопленочных органических систем в сравнении с объемными электрооптическими неорганическими структурами.

Ключевые слова: структурирование, нано- и биообъекты, рефрактивные свойства, прочность, граница раздела, угол смачиваемости, взаимодействие лазерного излучения с веществом

UDC 535.42; 538.9; 539.8

N.V. Kamanina

Natalia V. Kamanina (✉)

Head of the lab for Photophysics of Media with Nanoobjects, Vavilov State Optical Institute, Kadetskaya Liniya V.O., .5, B 2, St.- Petersburg, 199053, Russia
e-mail: nvkamanina@mail.ru (✉)

ROLE OF STRUCTURING VOLUME AND SURFACE OF OPTICAL MATERIALS AT MODIFICATION OF THEIR BASIC MACROPARAMETERS

In the current paper the results on change of main macroparameters of optical materials at structuring both their bulk and surface are briefly presented at application of laser technologies. The changes in transmission and reflection spectra in mechanical and refractive parameters of materials were established and were explained including the changes in their photo conductivity properties. The broadening of application areas of thin film organic systems in comparison with volume electro-optical inorganic structures is discussed.

Key words: structuration, nano- and bio-objects, refractive features, strength, interface, wetting angle, laser-matter interaction

ВВЕДЕНИЕ

Широкое внедрение структурированных органических и неорганических материалов в системы записи-считывания информации, дисплейную, медицинскую технику, солнечную энергетику, др. обусловлено тем фактом, что процесс структурирования объема и поверхности материалов изменяет их основные физико-химические характеристики, вызывая активацию новых эффектов. При этом стоит сказать, что изучение именно структурных и оптических эффектов в материалах занимает особое место в современном становлении инновационных лазерных и биомедицинских технологий [1-5]. Это связано с существенным расширением областей применения последних, так как энергия фотона лежит в диапазоне электронных и колебательных переходов в веществе, следовательно, это обстоятельство позволяет использовать свет, а более конкретно, именно лазерное излучение, как для получения уникальной информации о структурных, рефрактивных и динамических свойствах материалов, о проявлении новых и подтверждении классических эффектов в них, так и применять лазерные источники для моделирования свойств исследуемых матричных систем.

В данной статье кратко показана перспективность процесса структурирования как объема (на примере органических систем), так и поверхности (на примере неорганических материалов) для создания новых композитов с уникальными физико-химическими свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для изучения фоторефрактивных параметров структурированных органических модельных материалов, как-то: полиимидов, пиридинов, нематических жидких кристаллов (ЖК) из класса цианобифенилов (ZK-1282, ZK-1289), – в работе применялась схема четырехволнового смешения лазерных пучков, функционирующая с использованием второй гармоники импульсного Nd-лазера наносекундной длительности с длиной волны 532 нм. Спектральные особенности тестировались с применением спектрофотометра СФ-26 в диапазоне длин волн 200-1200 нм.

Для изучения прочностных свойств неорганических структурированных материалов, как-то: NaCl, KCl, LiF, MaF_2 , ZnS, ИТО-проводящие слои, др. в работе использовали микротвердомер ПМТ-3М (разработка ОА «ЛОМО», Санкт-Петербург). Спектры измерялись с помощью прибора «ИнфраЛЮМ® ФТ-10». Модификация поверхности неорганических материалов осуществлялась с помощью лазерного осаждения углеродных нано-

трубок, дополнительно ориентированных в электрическом поле напряженностью 100-600 В·см⁻¹.

В качестве нано- и биообъектов, используемых для структурирования материалов, были выбраны углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерены C_{60} и C_{70} , оксиды графена (Alfa Aesar Co., Germany), квантовые точки и шунгиты.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Особенности структурирования объема модельных полимеров и жидких кристаллов: изменение рефрактивных параметров, как индикатор изменения фотопроводниковых, спектральных и структурных свойств.

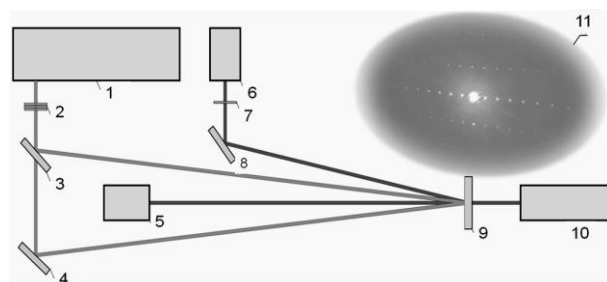


Рис. 1. Схема экспериментальной установки. 1 – Nd-лазер с преобразованием во вторую гармонику (532 нм) для записи, 2,7 – система фильтров, 3,4,8 – зеркала, 5,6 – фотодетекторы, 9 – образец, 10 – дополнительный Nd- или He-Ne-лазер для считывания, 11 – записываемая дифракционная картина
Fig. 1. Experimental setup. 1 – recording Nd-laser with the second harmonic convertor (532 nm), 2,7 – filters, 3,4,8 – mirrors, 5,6 – photodetectors, 9 – sample, 10 – additional Nd- or He-Ne-laser to read-out, 11 – written diffraction pattern

С использованием схемы четырехволнового смешения лазерных пучков (рис. 1), при варьировании как плотности энергии записи, так и пространственной частоты Λ , проведено исследование изменения рефрактивных свойств большой группы сопряженных органических материалов путем регистрации дифракционной эффективности в режиме дифракции Рамана-Ната. Рассчитаны значения свето-индуцированной добавки к показателю преломления и определен диапазон изменения кубичной нелинейности и нелинейной рефракции. Установлено, что данные величины сравнимы с таковыми, получаемыми для объемных кремниевых структур. При этом технология получения тонких пленок сопряженных органических материалов существенно проще, а толщина отличается на порядок. Основные результаты по величине свето-индуцированного изменения показателя преломления Δn_i в ряде структурированных органических материалов (на примере полиимидов ПИ, 2-циклооктиламина-5-нитропиридина СОАНР и нематических жидких кристаллов ЖК) с разной концентрацией сенсibilизаторов с при-

ведены в табл. 1. В качестве нано-сенситизаторов были использованы фуллерены, шунгиты, углеродные нанотрубки (УНТ), квантовые точки (КТ), оксиды графена; в качестве биообъекта использовались ДНК красных рыб. Объяснение изменения рефрактивных свойств органических сопряженных систем при структурировании объема среды дано в рамках существенного роста поляризуемости, дипольного момента и пути переноса носителей заряда от внутримолекулярного донора электронов не на внутримолекулярный, а на межмолекулярный акцептор с повышенным сродством к электрону и способностью к делокализации не одного, а большего числа носителей [6-10]. Качественная картина показана на рис. 2.

Стоит сказать, что с применением математического аппарата [11, 12], рассчитанные величины нелинейной рефракции n_2 и нелинейной восприимчивости третьего порядка $\chi^{(3)}$ составили диапазон значений: $n_2 = 10^{-10}$ - 10^{-9} см²·Вт⁻¹ и $\chi^{(3)} = 10^{-10}$ - 10^{-9} см³·эрг⁻¹. При этом рост рефрактивных коэффициентов коррелировал с изменением фо-

топроводниковых параметров (увеличение подвижности носителей заряда), а также с изменением параметра порядка изучаемых материалов и ИК-сдвигом их спектральных характеристик. Последний результат с ИК сдвигом на несколько десятков нанометров убедительно показан на примере сенситизации НЖК лантаноидными наночастицами [13]. Эти корреляционные зависимости могут быть положены, с одной стороны, в основу прогнозного расширения путей использования органических сопряженных структурированных материалов для технического и биомедицинского применения, с другой стороны, определяют возможность конкурирующего влияния биообъектов, в сравнении с нано-объектами, в силу нетоксичности и легкой возобновляемости из Мирового Океана биологических структур.

Особенности структурирования поверхности модельных неорганических материалов: ковалентная пришивка УНТ, как индикатор просветления, упрочнения материалов, изменения их сопротивления и лазерной прочности.

Таблица 1

Свето-индуцированное изменение показателя преломления Δn_i
Table 1. Laser-induced change in the refractive index Δn_i

Материал	c, вес, %	Плотность энергии, Дж·см ⁻²	Λ , мм ⁻¹	Длительность импульса, нс	Δn_i
Чистый ПИ	0	0,6	90	20	10^{-4} - 10^{-5}
ПИ+малахитовый зеленый	0,2	0,5-0,6	90-100	10-20	$2,87 \cdot 10^{-4}$
ПИ+КТ CdSe(ZnS)	0,003	0,2-0,3	90-100		$2,0 \cdot 10^{-3}$
ПИ+шунгит	0,2	0,063-0,1	150	10	$3,8$ - $5,3 \cdot 10^{-3}$
ПИ+оксид графена	0,1	0,2	100	10	$3,4 \cdot 10^{-3}$
ПИ+C ₆₀	0,2	0,5-0,6	90	10-20	$4,2 \cdot 10^{-3}$
ПИ+C ₇₀	0,2	0,6	90	10-20	$4,68 \cdot 10^{-3}$
ПИ+УНТ	0,1	0,5-0,8	90	10-20	$5,7 \cdot 10^{-3}$
ПИ+УНТ	0,05	0,3	150	10	$4,5 \cdot 10^{-3}$
ПИ+УНТ	0,07	0,3	150	10	$5,0 \cdot 10^{-3}$
ПИ+УНТ	0,1	0,3	150	10	$5,5 \cdot 10^{-3}$
ПИ+double-walled УНТ	0,1	0,063-0,1	100	10	$9,4 \cdot 10^{-3}$
ПИ+double-walled УНТ	0,1	0,063-0,1	150	10	$7,0 \cdot 10^{-3}$
ЖК +COANP-C ₇₀	1	$30 \cdot 10^{-3}$	90	10	$1,45 \cdot 10^{-3}$
ЖК+COANP-C ₇₀	1	$30 \cdot 10^{-3}$	130	10	$1,1 \cdot 10^{-3}$
ЖК+COANP-УНТ	0,5	$18,0 \cdot 10^{-3}$	90-100	10-20	$3,2 \cdot 10^{-3}$
ЖК+ДНК*	0,1	0,1	90-120		$1,39 \cdot 10^{-3}$
ЖК+КТ CdSe(ZnS)+DNA	0,1	0,1	90-120		$1,35 \cdot 10^{-3}$
ЖК+КТ CdSe(ZnS)+DNA	0,1	0,1	130		$1,0 \cdot 10^{-3}$
Чистый ЖК	0	0,2 Вт·см ⁻² на 514,5 нм**			$0,16 \cdot 10^{-3}$

Примечание: * Концентрация ДНК красных рыб в воде была $\sim 4,72$ г·л⁻¹, соотношение ЖК и ДНК было $\sim 5:1$

**Данные работы: Khoo I.C., Li H., Liang Y. Observation of orientation photorefractive effects in nematic liquid crystals. Opt.Lett. 1994, 19(21), 1723-1725

Note: * DNA concentration of red fishes in water was 4.72 g·l⁻¹, ratio of LC and DNA is $\sim 5:1$

** Data of study Khoo I.C., Li H., Liang Y. Observation of orientation photorefractive effects in nematic liquid crystals. Opt.Lett. 1994, 19(21), 1723-1725

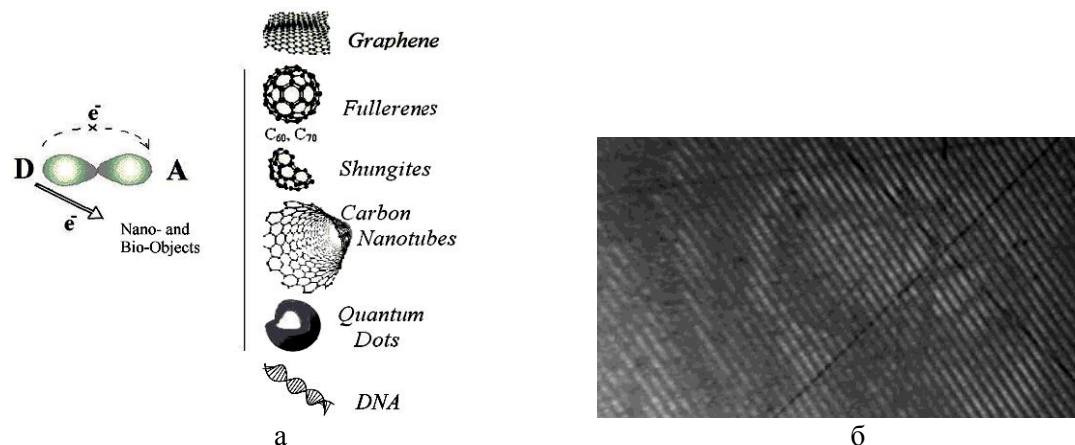


Рис. 2. Качественная модель переноса носителей заряда при межмолекулярном комплексообразовании в сопряжённом органическом материале с изначально существующим донорно-акцепторным взаимодействием (а) и картина дифракционной решётки при переходе из обратимого в необратимый режим записи (б)

Fig. 2. Qualitative model of the charge carriers transfer under the conditions of the intermolecular complex formation in the conjugate organic material with an initial donor-acceptor interaction existing (a) and the pattern of the diffraction grating under the transition from reversible mode to irreversible record one (b)

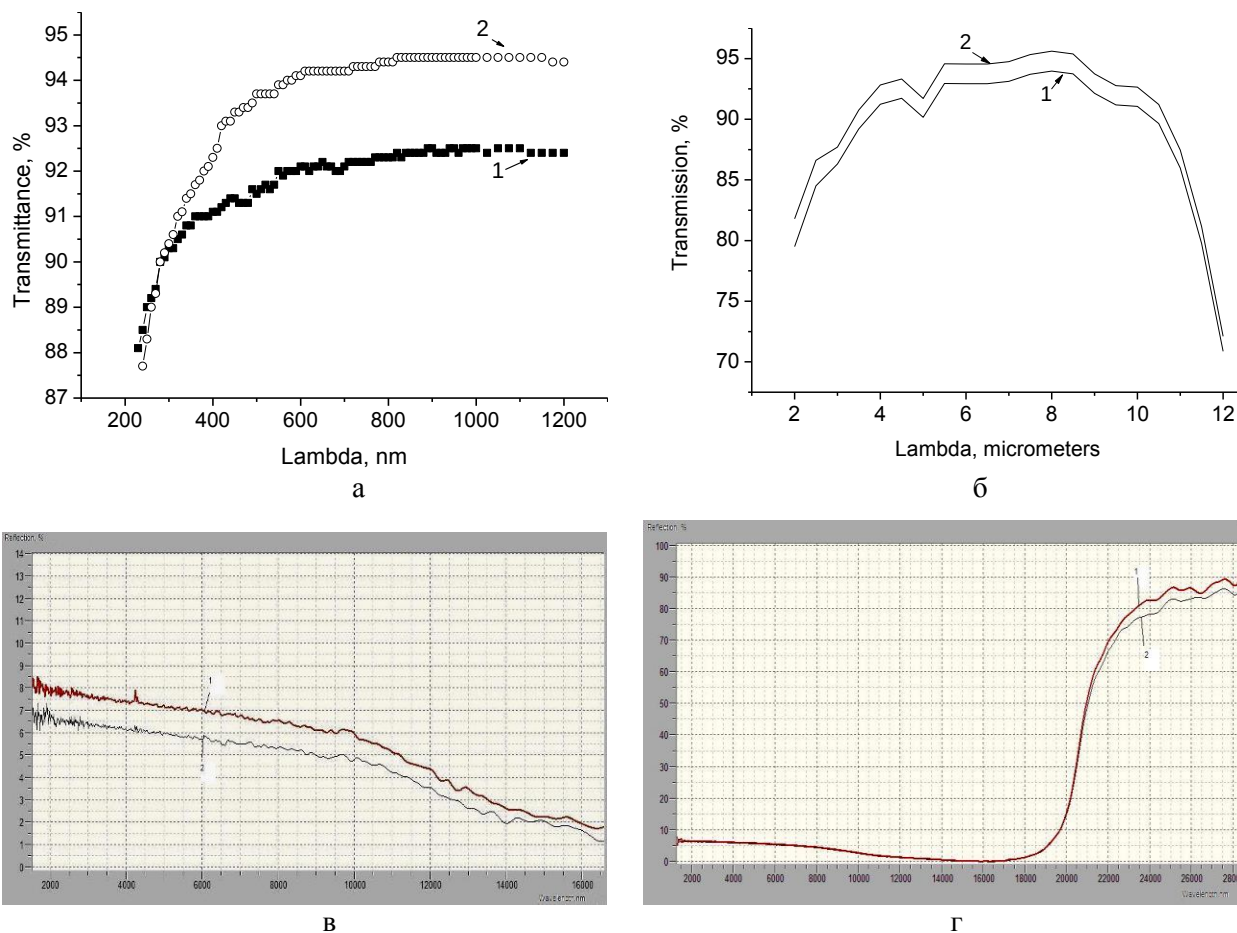


Рис. 3. а, б – Изменение спектров пропускания фторида магния MgF_2 (а) и фторида бария BaF_2 (б) перед (кривая 1) и после осаждения УНТ (кривая 2); в, г – изменение спектров отражения фторида бария BaF_2 (в) и фторида кальция CaF_2 (г) перед (кривая 1) и после осаждения УНТ (кривая 2); толщина образцов 2 мм

Fig. 3. The change in transmittance spectra of magnesium fluoride MgF_2 (a) and barium fluoride BaF_2 (б), as well as of the reflection spectrum of BaF_2 (в) and CaF_2 (г) before (curve 1) and after deposition of CNTs (curve 2). The thickness of the samples was 2 mm

С применением разработанной лазерной технологии ориентированного осаждения углеродных нанотрубок [14-16] на поверхность оптических материалов УФ-ИК-диапазона спектра (MgF_2 , LiF , CaF_2 , BaF_2 , KBr , NaCl , KCl , др.), а также на проводящие ИТО-слои, проведено исследование спектра пропускания, микротвёрдости, прочности на истирание, лазерной стойкости, изменения сопротивления и гигроскопичности. Часть спектральных результатов показана на рис. 3 а, б – изменения в спектрах пропускания и отражения тестируемых образцов.

На рис.4 приведены данные по изменению сопротивления проводящих контактов гетероструктуры окислов индия и олова (ИТО); в табл. 2 показаны результаты модификации механических параметров, угла смачиваемости и лазерной стойкости.

Таблица 2

Сравнительное изменение прочностных параметров материалов и угла смачиваемости

Table 2. Comparative change in the strength parameters of materials and contact angle

Вид образца	Усилие (индентор), г	Изменение микротвёрдости, %	Изменение по-верхностной прочности, раз	Изменение ла-зерной стойко-сти, раз	Изменение угла смачиваемости, раз
NaCl	2	6-8			7
KCl	10	4-6			3
LiF	10	3-5			
KBr	10	6-10			4-6
MgF_2	40	6	3	1,5	1,1
BaF_2	2	12-15	15		1,2
CaF_2	40	9-10	5		
Si	30	6-8			
Ge	30	3-5	3		
Al	20	6-7			
Cu	30	8-9			
ZnSe	20	5			
ZnS	30	3-4			
ПВС-йодный поляризатор		2,3-2,7		2	
ИТО-слой		2-2,3		5	1,3

Анализируя вышеприведенные данные, видно, что процесс лазерного осаждения УНТ на поверхность модельных материалов изменяет спектральные параметры, приводя к существенному увеличению пропускания и уменьшению потерь Френеля за счет ковалентной привязки УНТ к поверхности материала [17, 18] с учетом малого значения мнимой части диэлектрической проницае-

мости УНТ и их небольшого показателя преломления на уровне 1,01-1,1 [19]. Кроме того, регистрируется увеличение прочностных характеристик, что обусловлено высоким модулем Юнга УНТ [20]. Обнаружено существенное уменьшение сопротивления проводящего ИТО, что, вероятно, связано с большим оттоком электронов с остова УНТ, меняющих проводимость контактов. Последнее обстоятельство позволяет рекомендовать наноструктурированные ИТО-покрытия для целей оптоэлектроники и солнечной энергетики, поскольку снижение сопротивления приведет к существенному понижению уровня напряжения питания, прикладываемого к оптоэлектронным компонентам.

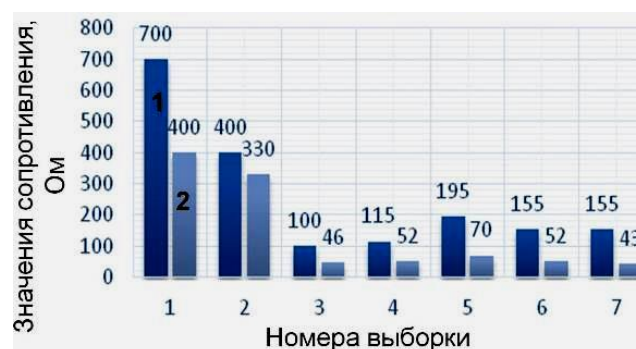


Рис. 4. Изменение сопротивления проводящих слоёв ИТО при лазерном осаждении УНТ: 1 – до обработки, 2 – после обработки

Рис. 4. Change in resistance of conducting layers of ITO at laser deposition of CNTs: 1 – before and 2 – after processing

Стоит обратить внимание, что эксперименты по исследованию угла смачиваемости также показали очевидные данные по тенденции перехода гидрофильных особенностей материалов к гидрофобным, что ярко проявилось, к примеру, при тестировании бромида калия KBr , широко используемого в Фурье-спектроскопии. Угол смачиваемости данного материал был изменен с 5-7 до 27-30°.

ВЫВОДЫ

Итак, в результате проведенного анализа полученных результатов можно констатировать:

Структурирование поверхности неорганических материалов позволяет найти эффективные пути решения проблемы снижения повышения защищенности систем от визуального обнаружения за счет увеличения прозрачности материалов, что включены в их разработку, и предложить новый вариант реализации эффекта просветления оптики.

Структурирование объема органических материалов позволяет найти компромисс между адекватной заменой рефрактивных классических

неорганических структур их аналогами, по идентичности рефрактивных параметров, среди органических. Кроме того, процесс наноструктурирования вполне реалистично заменить биоструктурированием в системах, где не требуется выполнение жестких температурных параметров.

Области применения инновационных nano- и биоструктурированных материалов могут быть существенно расширены на предмет их использования в системах телекоммуникаций с высокими плотностями записи и хранения данных; в сахарометрии и поляриметрии; в спектроскопии, включая Фурье-спектроскопию; в дисплейной и модуляционной технике, а также в солнечной энергетике.

Приведенные частичные данные получены

в отделе «Фотофизика сред с нанообъектами» (руководитель отдела – д.ф.-м.н. Н.В. Каманина), АО «ГОИ им.С.И. Вавилова» (Санкт-Петербург) в ходе выполнения исследований, к которым были привлечены аспиранты «ЛЭТИ» и «ИТМО»: А.А. Кухарчик, С.В. Лихоманова, П.В. Кужаков, Ю.А. Зубцова, магистр «ЛЭТИ» М.А. Зимнухов, а также квалифицированные сотрудники отдела: к.ф.-м.н. С.В. Серов, к.физ.-мат.н. Н.А. Шурпо, к.физ.-мат.н. В.И. Студёнов и ст.н.с. П.Я. Васильев. Исследования были частично поддержаны грантом РФФИ No.13-03-00044 (2013–2015), СЧ ОКР «Нанокотинг-ГОИ (2012–2015), а также рамочной европейской программой FP7, Marie Curie International Researchers Exchange Proposal “BIOMOLEC” (2012–2015).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wei Lee, Hsu-Chih Chen *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 987–990.
2. Ah-Hyun Bae, Tsukasa Hatano, Kazunori Sugiyasu, Takanori Kishida, Masayuki Takeuchi and Seiji Shinkai *Tetrahedron Letters*. 2005. V. 46. P. 3169–3173.
3. Khoo I.C., Williams Y.Z., Lewis B., Mallouk T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 446. P. 233–44.
4. Xia Tong and Yue Zhao *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 6372–6373.
5. Budagovskaya I.A., Ochkina V.N., Smayeva M.P., Zolot'ko A.S., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Lysachkov A.I., Shibaev V.P., Barnik M.I. *Liquid Crystals*. 2009. V. 36. N 1. P.101–107.
6. Каманина Н.В. *Усп. физ. наук*. 2005. Т. 175. № 4. С. 445–454.
7. Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. V. 486. P. 1–11.
8. Каманина Н.В. *Письма в ЖТФ*. 2012. Т. 38. Вып. 3. С. 25–32.
9. Kamanina N.V., Serov S.V., Shurpo N.A., Likhomanova S.V., Timonin D.N., Kuzhakov P.V., Rozhkova N.N., Kityk I.V., Plucinski K.J., Uskokovic D.P. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012. V. 23. N 8. P. 1538–1542. DOI 10.1007/s10854-012-0625-9.
10. Kamanina N.V., Serov S.V., Bretonniere Y., Andraud Ch. *J. Nanomat.* 2015. Hindawi Publishing Corporation, Article ID 278902. 2015. 5 p. DOI: 10.1155/2015/278902.
11. Ахманов С.А., Никитин С.Ю. *Физическая оптика*. М.: Изд-во Московского Университета. 1998. 656 с.
12. Collier R.J., Burckhardt C.B., Lin L.H. *Optical Holography*. New York and London: Academic Press Inc. 1971. 605 p.
13. Каманина Н.В., Васильев П.Я. Патент RU 2 355 001 C2. 2009.
14. Каманина Н.В., Васильев П.Я., Студёнов В.И. Патент RU 2 405 177 C2. 2010.
15. Каманина Н.В., Кужаков П.В., Васильев П.Я. Патент RU (11) 2013 118 962(13) A. 2014.
16. Каманина Н.В., Богданов К.Ю., Васильев П.Я., Студёнов В.И. *Российский нанотехнологии, Раздел «Исследования и разработки»*. 2009. Т. 4. № 9–10. С. 7. <http://www.nanoru.ru/issue.asp?issueid=640601>

REFERENCES

1. Wei Lee, Hsu-Chih Chen *Nanotechnology*. 2003. V. 14. P. 987–990.
2. Ah-Hyun Bae, Tsukasa Hatano, Kazunori Sugiyasu, Takanori Kishida, Masayuki Takeuchi and Seiji Shinkai *Tetrahedron Letters*. 2005. V. 46. P. 3169–3173.
3. Khoo I.C., Williams Y.Z., Lewis B., Mallouk T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2006. V. 446. P. 233–44.
4. Xia Tong and Yue Zhao *J. Am. Chem. Soc.* 2007. V. 129. P. 6372–6373.
5. Budagovskaya I.A., Ochkina V.N., Smayeva M.P., Zolot'ko A.S., Bobrovsky A.Yu., Boiko N.I., Lysachkov A.I., Shibaev V.P., Barnik M.I. *Liquid Crystals*. 2009. V. 36. N 1. P.101–107.
6. Kamanina N.V. *Usp. Fizich. Nauk*. 2005. V. 175. N 4. P. 445–454 (in Russian).
7. Kamanina N.V., Emandi A., Kajzar F., Attias A.-J. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2008. V. 486. P. 1–11.
8. Каманина Н.В. *Pisma v ZhTF*. 2012. V. 38. N 3. P. 25–32 (in Russian).
9. Kamanina N.V., Serov S.V., Shurpo N.A., Likhomanova S.V., Timonin D.N., Kuzhakov P.V., Rozhkova N.N., Kityk I.V., Plucinski K.J., Uskokovic D.P. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2012. V. 23. N 8. P. 1538–1542. DOI 10.1007/s10854-012-0625-9.
10. Kamanina N.V., Serov S.V., Bretonniere Y., Andraud Ch. *J. Nanomat.* 2015. Hindawi Publishing Corporation, Article ID 278902. 2015. 5 p. DOI: 10.1155/2015/278902.
11. Akhmanov S.A., Nikitin S.Yu. *Physical optics*. M.: MSU. 1998. 656 p. (in Russian).
12. Collier R.J., Burckhardt C.B., Lin L.H. *Optical Holography*. New York and London: Academic Press Inc. 1971. 605 p.
13. Kamanina N.V., Vasiliev P.Ya. RU Patent 2355 001 C2. 2009 (in Russian).
14. Kamanina N.V., Vasiliev P.Ya. Studenov V.I. RU Patent 2 405 177 C2. 2010 (in Russian).
15. Kamanina N.V., Kuzhakov N.V., Vasiliev P.Ya. RU Patent (11) 2013 118 962(13) A. 2014 (in Russian).

17. Каманина Н.В., Кухарчик А.А., Кужаков П.В., Зубцова Ю.А., Степанов Р.О., Барышников Н.В. Жидк. кристаллы и их практич. исп. 2015. Т. 15. № 3. С. 109—118.
18. Yang Z.P., Ci L., Bur J.A., Lin Sh.-Y., Ajayan P.M. *Nano Letters*. NL072369T. Published on Web 01/09/2008.
19. Namilae S., Chandra N., Shet C. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 387. P. 247–252.
16. Kamanina N.V., Bogdanov K.Yu., Vasiliev P.Ya. Studyonov V.I. *Russ. Nanotekhnol. Razdel «Issledovaniya I razrabotki»*. 2009. V. 4. N 9-10. P. 7 (in Russian). <http://www.nanoru.ru/issue.asp?issueid=640601>
17. Kamanina N.V., Kukharchik A.A., Kuzhakov P.V., Zubtsova Yu.A., Stepanov R.O., Baryshnikov N.V. *Zhidk. Kristally I Ikh Prakt. Isp.* 2015. V. 15. N 3. P. 109—118 (in Russian).
18. Yang Z.P., Ci L., Bur J.A., Lin Sh.-Y., Ajayan P.M. *Nano Letters*. NL072369T. Published on Web 01/09/2008.
19. Namilae S., Chandra N., Shet C. *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 387. P. 247–252.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 22.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 22.08.2016

Для цитирования:

Ляпунова Е.А., Морозов И.А., Изюмова А.Ю., Вшивков А.Н., Наймарк О.Б. Электрофизические свойства композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 45–49.

For citation:

Lyapunova E.A., Morozov I.A., Izyumova A.Yu., Vshivkov A.N., Naimark O.B. Electrophysical properties of composite produced based on zirconia/multiwalled carbon nanotubes aerogel. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 45–49.

УДК 544.228, 537.9, 537.37

Е.А. Ляпунова, И.А. Морозов, А.Ю. Изюмова, А.Н. Вшивков, О.Б. Наймарк

Елена Аркадьевна Ляпунова (✉)

Институт естественных наук, Уральский Федеральный Университет, ул. Куйбышева, 48, Екатеринбург, Российская Федерация, 620000

Лаборатория физических основ прочности, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, Российская Федерация, 614013

Кафедра Механики сплошных сред и Вычислительных технологий, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

e-mail: lyapunova@icmm.ru (✉)

Илья Александрович Морозов,

Лаборатория микромеханики структурно-неоднородных сред, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, Российская Федерация, 614013

Кафедра Механики сплошных сред и вычислительных технологий, Пермский государственный национальный исследовательский университет, ул. Букирева, 15, Пермь, Российская Федерация, 614990

e-mail: ilya.morozov@gmail.com,

Анастасия Юрьевна Изюмова, Алексей Николаевич Вшивков, Олег Борисович Наймарк

Лаборатория физических основ прочности, Институт механики сплошных сред УрО РАН, ул. Ак. Королева, 1, Пермь, Российская Федерация, 614013

e-mail: fedorova@icmm.ru, vshivkov.a@icmm.ru, naimark@icmm.ru

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ АЭРОГЕЛЯ ОКСИД ЦИРКОНИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

Исследуются электрофизические свойства композита на основе аэрогеля оксид циркония/многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ). Показано, что композит обладает объемной проводимостью по типу объемного перколяционного кластера, которая существенным образом зависит от концентрации в нем молекул воды.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, аэрогель, электропроводность

E.A. Lyapunova, I.A. Morozov, A.Yu. Izyumova, A.N. Vshivkov, O.B. Naimark

Elena A. Lyapunova (✉)

Institute of Natural Sciences, Ural Federal University,
Kuibyshev str., 48, Ekaterinburg, 620000, Russia

Laboratory of Physical Foundation of Strength, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of RAS,
Ak. Korolev str., 1, Perm, 614013, Russia

Department of Continuous Media Mechanics and Computational Technology, Perm State University,
Bukirev str., 15, Perm, 614990, Russia

e-mail: lyapunova@icmm.ru (✉)

Ilya Al. Morozov

Laboratory of Micromechanics of Media with Inhomogeneous Structure, Institute of Continuous Media Me-
chanics, Ural Branch of RAS,

Ak. Korolev str., 1, Perm, 614013, Russia

e-mail: ilya.morozov@gmail.com

Anastasiya Yu. Izyumova, Alexey N. Vshivkov, Oleg B. Naimark

Laboratory of Physical Foundation of Strength, Institute of Continuous Media Mechanics, Ural Branch of RAS,
Ak. Korolev str., 1, Perm, 614013, Russia

e-mail: fedorova@icmm.ru, vshivkov.a@icmm.ru, naimark@icmm.ru

ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF COMPOSITE PRODUCED BASED ON ZIRCONIA/MULTIWALLED CARBON NANOTUBES AEROGEL

Electrophysical properties of composite produced on the basis of zirconia/multiwalled carbon nanotubes aerogel were investigated. It was shown that composite exhibits bulk percolation cluster – like conductivity. Strong sensitivity of composite to concentration of distilled water molecules in its porous structure was revealed.

Key words: carbon nanotubes, aerogel, electroconductivity

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых гибридных материалов на основе нанотрубок (углеродные нанотрубки, фуллерены) и неорганических соединений (оксидов металлов) для топливных элементов, фото-вольтаики и катализа, фильтров нового поколения для деионизации и опреснения воды, газовых сенсоров [1-3] является одной из интереснейших задач современного материаловедения. Оптимизация функциональных свойств таких материалов требует формирования объемной проводящей структуры с огромной площадью поверхности, обеспечивающей взаимодействие композита с газом и/или жидкостью и перенос заряда и энергии. Несмотря на значительный прогресс в данной области, остаются неясными как оптимальные мето-

ды создания гибридных структур, так и их физико-химические свойства. В настоящей работе исследуются проводящие свойства композита, полученного на основе аэрогеля оксид циркония/МУНТ, обладающего собственной достаточно большой проводимостью при сравнительно низком содержании углеродных нанотрубок.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материал. Аэрогель диоксида циркония, содержащего 0,2 вес.% МУНТ (фирма Carbon, США) получали гидротермальным синтезом и закритической сушкой гидрогеля прекурсора керамики [4]. Предварительная термообработка фрагментов аэрогеля обеспечила жесткую фиксацию пространственной конфигурации нанотрубок

в пористой керамической матрице. Фрагменты аэрогеля консолидировались в образцы-таблетки диаметром 15 мм и толщиной 1-2 мм методом горячего прессования при температуре 1200 °С в графитовой пресс-форме в атмосфере аргона. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноструктурный анализ спеченных образцов показали, что фрагменты аэрогеля не претерпели значительных структурных изменений при горячем прессовании, а оксид циркония сохранил свою кубическую конфигурацию без уширения соответствующих пиков на рентгенограмме [4].

Методы исследования электропроводности композита. Проводящие свойства композита исследовались на двух масштабных уровнях. На микроуровне (уровне фрагментов аэрогеля) исследование проводящих свойств осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа Brucker марки Dimension Icon с приставкой для измерения проводимости в воздушной атмосфере (ПГНИУ, кафедра Механики сплошных сред и вычислительных технологий) и планарной конфигурацией электродов. Площадь контакта электрода с поверхностью составляла не более 100 нм². Для исследования проводимости композита на макроуровне (уровне образца) применялась также планарная конфигурация стальных электродов с медной вставкой в области контакта с образцом и площадью контакта порядка 0,5 мм². Измерения проводимости на макроуровне осуществлялись в камере ВУП-4 в воздушной атмосфере и на различных этапах вакуумирования.

Исследование электропроводности композита. Было обнаружено, что проводимость композита на микроуровне имеет локализованный характер (рис. 1), при этом величина регистрируемого тока оказывается практически одинаковой во всех проводящих областях независимо от их размера (рис. 1, вставка).

Во-вторых, в экспериментах на макроуровне было показано, что проводимость композита зависит от концентрации в нем диссоциирующих молекул. В качестве диссоциирующей среды использовали дистиллированную воду, которой пропитывали композит при комнатной температуре и при пониженном давлении (вакуумная пропитка); для регистрации изменений проводимости строили циклические вольт-амперные характеристики в положительном квадранте значений тока и напряжения. Обнаружено, что вольт-амперные характеристики (ВАХ) влажной таблетки в условиях постоянной концентрации дистиллированной воды в ней (при комнатных условиях)

имеют явно выраженный гистерезис на первом цикле и увеличение наклона с каждым последующим циклом (рис. 2, кр. 1); по мере вакуумирования пропитанного дистиллированной водой композита наблюдается существенное уменьшение проводимости образца (рис. 2, кр. 2-5).

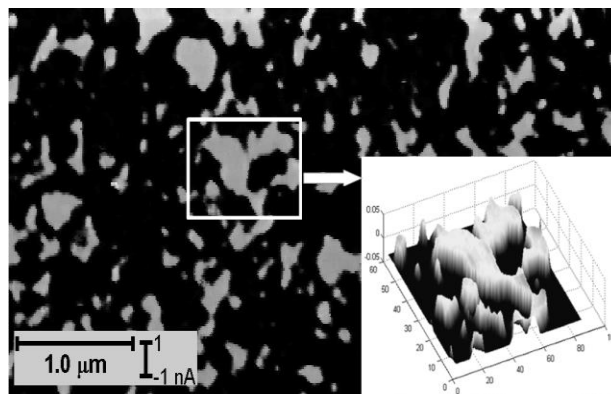


Рис. 1. Карта проводимости композита (при $U=2$ В). 3D изображение на внутреннем графике соответствует области, обозначенной белой рамкой

Fig. 1. Composite conductivity map scanned with voltage $U=2$ V. 3D image corresponds to area depicted with white frame

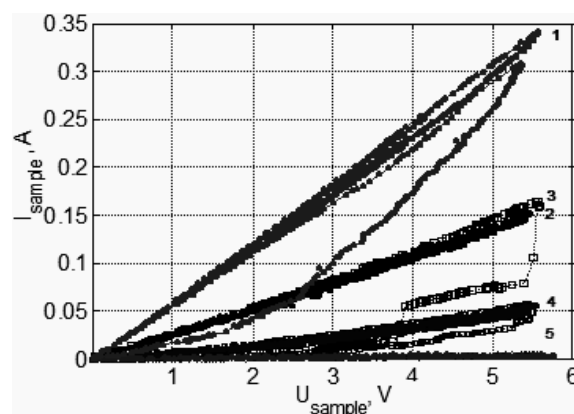


Рис. 2. ВАХ композита, пропитанного дистиллированной водой при комнатных условиях (1), и спустя 20 мин (2), 30 мин (3), 5 ч вакуумного осушения (4), а также после напуска воздуха (5)

Fig. 2. I-V curves for composite impregnated with distilled water (1), and after 20 min (2), 30 min (3), 5 h of vacuum drying (4), and after air lapping (5)

Обнаруженные особенности проводимости композита можно объяснить, предположив, что углеродные нанотрубки сформировали в материале объемный перколяционный кластер с многочисленными точками контакта за счет нанокристаллической неорганической фазы. Горячее прессование привело к расширению проводящего перколяционного кластера с масштабов отдельных фрагментов аэрогеля на макроскопический уровень. Чувствительность материала к наличию в нем диссоциирующих молекул обусловлена ак-

тивным взаимодействием между проводящей подсистемой и пористой нанокерамической матрицей.

Тепловыделение композита при пропускании через него электрического тока. Для регистрации тепла, выделяющегося при пропускании через композит электрического тока, использовали контактный датчик потока тепла площадью 1 см² [5], цифровой осциллограф BM8020 и источник питания НУ3005D. Инфракрасная камера FLIR SC5000 использовалась для регистрации температуры образца и подводящих проводов. Типичный график изменения потока тепла, излучаемого образцом при пропускании через него электрического тока, и кадр из соответствующего ИК-фильма представлены на рис. 3. Под электродами Э1 и Э2 с площадью контакта порядка 0,5 мм² располагался образец О, с тыльной стороны которого вплотную к нему крепился датчик потока тепла П.

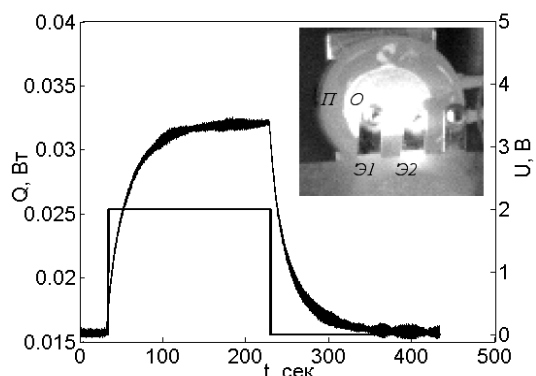


Рис. 3. Изменение потока тепла Q , излучаемого тыльной поверхностью образца, при подаче на него напряжения $U=2$ В. На внутреннем рисунке представлен кадр из ИК-фильма, демонстрирующий интенсивное излучение образцом тепловой энергии
Fig. 3. Heat flux Q , emitted by rare surface of the sample under voltage $U=2$ V. Internal picture demonstrates IR-image of the sample during the experiment

По данным датчика потока тепла определялось количество энергии, выделившееся с поверхности образца в виде теплового излучения при пропускании через него электрического тока: $W_p = 2 \int Q(t) dt$, где интервал интегрирования соответствует времени протекания через образец электрического тока, а множитель 2 учитывает, что излучение происходило с двух поверхностей таблетки. По данным цифрового осциллографа определялась энергия, сообщаемая образцу: $W_e = UIt$. Зависимость доли электрической энергии, преобразованной в тепловую, от величины протекающего через образец тока представлена на рис. 4. Видно, что доля тепловой энергии максимальна при наименьшем значении электрического тока.

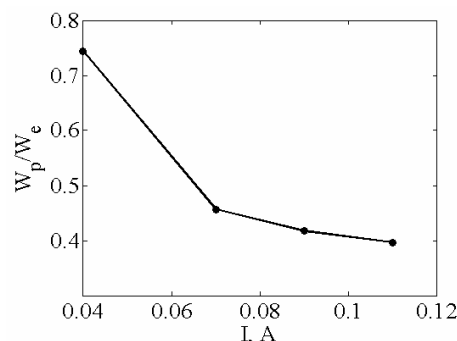


Рис. 4. Зависимость доли тепловой энергии, выделившейся на образце, от величины прикладываемого к нему напряжения
Fig. 4. Ratio of energy transmitted into heat as a function of voltage applied to the sample

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обнаруженный характер проводимости синтезированного композита определяется его структурными особенностями. Поскольку неорганическая составляющая композита синтезировалась в процессе гидротермальной обработки суспензии прекурсора керамики при непосредственном присутствии углеродных нанотрубок, сформировавшийся из них объемный перколяционный кластер и пористая керамическая матрица интеркалированы друг в друга, что обеспечивает их активное взаимодействие. Горячее прессование фрагментов аэрогеля приводит к расширению перколяционного кластера с микроуровня на макромасштабный уровень, при этом сами фрагменты аэрогеля не претерпевают значительных структурных изменений, но образуют новые точки/области контакта между собой как напрямую между нанотрубками, так и (что более вероятно) через керамическую прослойку.

Чувствительность композита к присутствию в его пористой структуре диссоциирующих молекул можно объяснить следующим образом. Известно, что в перколяционном кластере не все сегменты замкнуты в общую проводящую цепь, и могут иметься незамкнутые ответвления [6]. Такими ответвлениями в синтезированном композите могут быть незамкнутые цепочки углеродных нанотрубок или их фрагментов. Поместив аэрогель в легко диссоциирующую среду, можно существенно уменьшить его сопротивление за счет подвижных ионов, «шунтирующих» отрезки перколяционного кластера, отвечающие за собственную проводимость композита. Наличие в перколяционном кластере незамкнутых проводящих цепочек и возможность их замыкания диссоциирующими молекулами было продемонстрировано в экспериментах по многократной регистрации ВАХ образцов-таблеток, пропитанных дистилли-

рованной водой и подвергавшихся затем вакуумному осушению. Так, насыщенный водой образец имеет сопротивление ~ 20 Ом, в то время как сухой образец (после вакуумной сушки) – порядка 2000 Ом.

Изучение теплового эффекта при протекании через композит электрического тока показало, что доля энергии, преобразующейся в тепловое излучение, максимальна при наименьшем значении электрического тока. Существенное снижение доли тепловой энергии с увеличением электрического тока может быть связано с локальной деградацией материала за счет выгорания отдельных проводящих сегментов при превышении плотности тока некоторого порогового значения.

Совокупность экспериментальных данных позволяет представить проводимость композита в виде многочисленных делителей напряжения, параллельно соединенных между собой в объемную пористую структуру. Обнаруженные свойства композита могут быть интересны для приложений в области синтеза катализаторов и датчиков водяных паров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (проект № 14-01-96015-урал_a).

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Daer S.**, Kharraz, Giwa A., Hasan S.W. *Desalination*. 2015. V. 367. P. 37–48. DOI: 10.1016/j.desal.2015.03.030
2. **Jimenez-Cadena G.**, Riu J., Ruis F.X. *Analyst*. 2007. V. 132. N 11. P. 1083–99. DOI: 10.1039/b704562j
3. **Cherevan A.S.**, Gebhardt P., Shearer C.J., Matsukawa M., Domen K., Eder D. *Energy Environ. Sci.* 2014. V. 7. P. 791–796. DOI: 10.1039/C3EE42558D
4. **Lyapunova E.A., Uvarov S.V., Grigoriev M.V., Kulkov S.V., Naimark O.B.** *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2016. V. 7 (1). P. 198–203. DOI 10.17586/22208054201671198203
5. **Vshivkov A.**, Izumova A., Plekhov O. *Fracture and Structural Integrity*. 2016. V. 35. P. 131–137. DOI: 10.3221/IGF-ESIS.35.16
6. **Bunde A., Halvin S.** *Fractals and disordered systems*. Springer. 1996. 428 p.

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 30.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 30.08.2016*

Для цитирования:

Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н. Дискретные этапы фазового перехода алмаз-графит при отжиге наноалмазов в широкой температурной области. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 50–56.

For citation:

Kornienko N.E., Kirichenko A.N. Discrete steps of diamond-graphite phase transition at annealing of nanodiamonds in wide temperature range. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 50–56.

УДК 546.26

Н.Е. Корниенко, А.Н. Кириченко

Николай Евдокимович Корниенко (✉)

Кафедра теоретической физики физического факультета, Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64/3, Киев, Украина, 01601

E-mail: nikkorn@univ.kiev.ua (✉)

Алексей Николаевич Кириченко

Отдел структурных исследований, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 108840

E-mail: akir73@mail.ru

**ДИСКРЕТНЫЕ ЭТАПЫ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА АЛМАЗ-ГРАФИТ ПРИ ОТЖИГЕ
НАНОАЛМАЗОВ В ШИРОКОЙ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ**

Дан краткий обзор работ по проблеме распределенных в температурном интервале ΔT фазовых переходов. Проведены экспериментальные исследования спектров комбинационного рассеяния (514,5 нм) после отжига наноалмазов в области 900–2000 °C и их детальный численный анализ с разложением выделенных колебательных D и G полос на составные спектральные компоненты D и G, $D(k)$ и $G(k)$, относящиеся к различным состояниям зон Бриллюэна. Обнаружение температурных максимумов интенсивностей, частот и полуширин отдельных спектральных компонент, а также интенсивности фона в интервалах 940–1200 °C и 1500–2000 °C определяет дискретные этапы фазового перехода алмаз-лукообразный углерод.

Ключевые слова: отжиг наноалмазов, колебательные D и G полосы, спектральные компоненты, дискретные этапы фазового перехода

N.E. Kornienko, A.N. Kirichenko

Nikolay E. Kornienko (✉)

Department of Theoretical Physics, Faculty of Physics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Volodymyrska str., 64/3, Kyiv, 01601, Ukraine

E-mail: nikkorn@univ.kiev.ua (✉)

Alexey N. Kirichenko

Department of Structural Research, FSBI TISNCM, Tsentralnaya str., 7a, Troitsk, Moscow, 108840, Russia

E-mail: akir73@mail.ru

DISCRETE STEPS OF DIAMOND-GRAPHITE PHASE TRANSITION AT ANNEALING OF NANODIAMONDS IN WIDE TEMPERATURE RANGE

We present the short review of the works on a problem of phase transitions (PT) which are distributed in the temperature range ΔT of PT. Experimental studies of Raman spectra (laser wavelength 514.5 nm) of nanodiamonds after annealing at 900-2000 °C and their detailed numerical analysis with decomposition of the allocated oscillatory D and G bands on the compound spectral components D and G, $D(k)$ and $G(k')$ relating to various states of Brillouin's zones were conducted. Detection of temperature maxima of intensities, frequencies and full width at half maximum (FWHM) of individual Raman components as well as intensity of a background defines discrete steps of PT of diamond - onion-shaped carbon in temperature ranges of 940-1200 °C and 1500-2000 °C.

Key words: diamonds annealing, vibration D and G bands, spectral components, phase transition discrete steps

ВВЕДЕНИЕ

Уровень достижений фундаментальной науки и материаловедения, а также развития технологий в значительной степени определяется развитием понимания и способов описания структурных превращений вещества, в том числе фазовых переходов (ФП). Существующие способы формального термодинамического описания ФП являются довольно архаичными, так как не оперируют с квантовыми состояниями вещества, а для понимания происходящих при этом изменений электронных и колебательных состояний недостаточно используются данные оптической спектроскопии. Более того, классическая термодинамика не применима к наноструктурному состоянию вещества [1]. Вместе с тем проблема ФП в современной науке приобретает особую актуальность в связи с развитием нанонауки и физико-химических основ молекулярной самосборки и построения наноструктур по принципу «снизу вверх», которые уходят корнями в природу ФП [1]. Считается, что в макроскопических системах ФП происходят при фиксированных условиях, а в наносистемах они осуществляются в пределах некоторого интервала температур ΔT [2], хотя глубокие фундаментальные механизмы этих процессов до настоящего времени остаются мало изученными.

Явление предплавления и существование квазижидкого слоя (КЖС) для льда известно со времен Фарадея, но и в настоящее время эта проблема активно исследуется. Впервые существенная дискретность ФП была обнаружена в [3] при изучении температурных зависимостей действительных $G_1(T)$ и мнимых $G_2(T)$ частей модуля

сдвига в области предплавления льда. Для столбика поликристаллического льда с поверхностными нанопленками квазислои с использованием дифференциального метода крутильных колебаний были обнаружены максимумы $G_2(T)$ при $T = -30, -19, -11, -7$ и -4 °C, когда возрастает вязкость, а упругость ступенчато уменьшается. Более того, основные температурные максимумы $T_{\max}(G_2)$ совпадают с максимумами тепловых эффектов $(-2-3,3; -6,7-7,2$ и -11 °C) в дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при ФП в нанопленках воды толщиной $d = 0,6-10$ нм, ограниченных ламеллярными слоями мезофазы [3, 4], а также температурами стабильности толщин КЖС с плотностью нановоды $1,2-1,3$ г/см³ [3, 5].

Эти факты показывают, что процессы ФП значительно сложнее существующих представлений и теоретических моделей. Важно, что сумма отдельных теплот Q_i ДСК в случае $d > 2$ нм равна удельной теплоте плавления объемного льда Q . Это указывает на существование дискретных этапов (ДЭ) плавления наноструктур и целостность сценария такого изменения структуры вещества. Отметим, что в случае $d < 2$ нм проявляется закономерное уменьшение удельной теплоты плавления Q для наноструктур. Оказалось, что даже для монокристаллов металлов плавление происходит в 3-4 ДЭ с разностью температур $\Delta T \sim 0,02-0,6$ °C, а удельные теплоты на каждом из этапов $Q_i \sim (0,15-0,4)Q$ в сумме равны Q [6]. Сильное изменение свойств поликристаллических металлов и сплавов задолго до температуры объемного плавления T_{m0} ($T_m = (0,55-0,86)T_{m0}$) может составлять основу металлургических нанотехнологий [7] и несомненно связано с ДЭ ФП.

Нелинейно-квантовая концепция фазовых переходов

Проблема ДЭ ФП имеет важное значение не только для современного материаловедения и создания технологий получения новых состояний веществ при незавершенных ФП, но и для развития нелинейно-квантовой физико-химии. В [8] развиты основы нелинейно-квантовой (НК) концепции ФП, где ключевую роль играет нелинейное взаимодействие колебательных мод с концентрацией энергии [9] в области высших колебательных состояний. В результате их близости к электронным состояниям важную роль играет сильное колебательно-электронное взаимодействие (КЭВ) [10-12], которое и приводит к существенному изменению квантового состояния вещества при ФП. Характерной особенностью проявления сильных КЭВ и изменения электронных состояний есть возникновение принципиально новых электронных полос (ЭП) в запрещенной зоне диэлектриков и полупроводников [10-12]. Избыточные вариации $G_{1,2}$ (~50%) ясно указывают на нелинейную природу наблюдаемого явления предплавления льда [3]. Рост нелинейности в наноструктурах в результате возрастания доли поверхностных или приграничных атомов и большими амплитудами их колебаний приводит к сильному понижению температур и теплот ФП.

Проблема расширения области ФП ДТ особенно интересна для углеродных материалов, так как в случае максимально высокой температуры плавления T_m графита можно ожидать рекордно широкой области ДЭ ФП. Кроме того, давно ведется дискуссия в связи с наблюдением низких (3700-4040 К) и высоких (4650-5080 К) температур плавления T_m графита [13, 14]. Парадокс состоит в том, что значения T_m зависят от времени нагрева: чем короче это время, тем более высокие значения T_m фиксируются. Он может быть решен путем дальнейшего развития НК представлений о ФП с возможностью изменения температур и теплот ФП в зависимости от реальных условий экспериментов. В связи с этим целью настоящего исследования было спектральное исследование ДЭ ФП алмаз-графит при температурном отжиге наноалмазов (НА). Экспериментальное наблюдение ряда значений T_m для графита является одним из подтверждений НК концепции ФП, ведь при импульсном возбуждении не происходит достаточного пространственно-временного накопления нелинейно-волновых процессов, что требует более высокой степени термического возбуждения вещества.

Методика эксперимента и численной обработки спектральных данных

Мы провели детальные исследования методами колебательной спектроскопии изменений состояний НА после их отжига в вакууме (10^{-4} торр) в области температур 900-2000 °С (выдержка 1 ч) с образованием лукообразного углерода (ЛОУ) [15-18]. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исследовались при комнатной температуре с использованием спектрометра TRIAX 552, Jobin Yvon с CCD детектором в геометрии обратного рассеяния (возбуждение 514,5 нм, мощность ~1 мВт, фокусировка 2 мкм). Для образцов агломератов НА, отожженных при фиксированных температурах 940; 980; 1000; 1200; 1300; 1500; 1800; 2000 °С, спектры КР записывались в разных местах образцов и усреднялись. При численной обработке спектров проводилось их оптимальное сглаживание. Все колебательные полосы в спектрах КР выделялись на широкополосном электронном фоне [12]. Проводилось детальное численное разложение колебательных полос на отдельные спектральные составляющие.

Спектральные исследования фазовых переходов в наноалмазах

Наблюдаемые спектры КР НА после отжига при разных температурах показаны на рис. 1. Следует отметить очень большие изменения как интенсивностей колебательных D и G полос НА и их графитоподобных оболочек, так и широкополосного фона, что указывает на существенные изменения структуры и свойств НА в широкой области температур, превышающей 1000 °С. В спектрах КР исходных НА D и G полосы достаточно слабы и интенсивность фона в 15 раз превышает их максимумы, что свидетельствует об особом состоянии НА. Заметные изменения состояния НА наблюдаются после отжига при 940 °С и более высоких температурах. При отжиге 940 °С фон в спектре КР НА сильно усиливается и начинают усиливаться и D, G полосы, но интенсивность фона возрастает сильнее. При отжиге НА в интервале 980-1200 °С широкополосный фон резко ослабляется, а D и G полосы значительно усиливаются (спектры 1 и 3,4 на рис.1), что характеризует развитие структурных превращений. Наблюдение фона одновременно в КР и ИК спектрах НА, а также его необычная температурная зависимость и взаимосвязь с интенсивностями D и G полос, не позволяет связывать его с фотолюминесценцией, как это часто делается. Этот фон связан с сильным КЭВ и возникновением принципиально новых ЭП в области характерных колебательных полос [10-12].

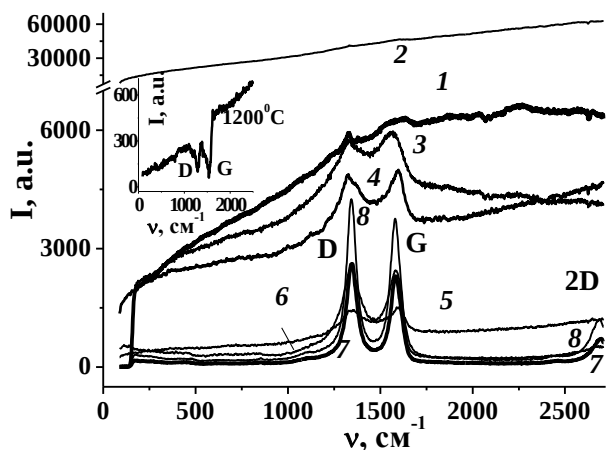


Рис. 1. Сравнение спектров КР исходных НА (1) и после отжига при температуре 940 °C (2); 980 °C (3); 1000 °C (4); 1200 °C (5); 1500 °C (6); 1800 °C (7) и 2000 °C (8) и разность двух спектров при 1200 °C (вставка)

Fig. 1. Comparison of Raman spectra of started ND (1) and ND after annealing at 940 °C (2); 980 °C (3); 1000 °C (4); 1200 °C (5); 1500 °C (6); 1800 °C (7) and 2000 °C (8). In insert - difference of two spectra at 1200 °C

Существенно, что в спектрах КР в разных местах одного образца агрегатов НА с ростом интенсивности электронного фона D и G полосы ослабевают. Поэтому в разностях спектров проявляются отрицательные полярности полос D и G, что при 1200 °C показано на вставке рис. 1. В связи с этим в спектрах КР исходных НА при интенсивном электронном фоне D и G полосы имеют незначительные интенсивности и существенно усиливаются при ослаблении фона. При практическом исчезновении фона после отжига при 1300 °C неожиданно наблюдается резкий рост максимумов не только графитовых G, но и D полос. В этом случае идентификация D полос затрудняется, что связано с существенным преобразованием НА в ЛОУ при 1800 и 2000 °C, а также согласованным изменением состояний НА и их оболочек на ДЭ «растянутого» ФП. Поэтому мы провели детальные численные исследования структуры D и G полос, выделенных на электронном фоне, результаты которого показаны на рис. 2а-в.

На рис. 2а показана структура D и G полос исходных НА, а на рис. 2б и в – после их отжига при 1300 °C и 1800 °C. Видно, что кроме известных D и G полос наблюдаются дополнительные низкочастотные компоненты этих полос D(k), D(k') и G(k'), высокочастотная компонента $G' \approx 1629 \text{ cm}^{-1}$ в спектре исходных НА, а также локальная ЭП [12] в области ослабленной D линии НА. Полоса G' соответствует максимуму плотности колебательных состояний внутри зоны Бриллюэна (ЗБ) [19]. А D(k) компонента $\sim 1140\text{--}1150 \text{ cm}^{-1}$

(рис. 2б, в), наблюдаемая после отжига в интервале 1200–2000 °C, относится к состояниям НА в области больших волновых векторов k на границе ЗБ [17, 18]. Компоненты D(k') и G(k') относятся к середине ЗБ ($k' \approx k/2$) – их наблюдение в колебательных спектрах, как и D(k), связано с отображением соответствующих колебательных состояний на центр ЗБ в результате последовательного удвоения размеров элементарных ячеек алмазо- и графитоподобных структур при их разупорядочении согласно сценарию Фейгенбаума [20]. Их частотные положения согласуются с дисперсией соответствующих фононных веток $\nu(k)$. Аналогичная интенсивная полоса D(k) $\sim 1065\text{--}1160 \text{ cm}^{-1}$ наблюдалась нами в ИК спектре НА после отжига при 1000 °C [17, 18]. Эта полоса сильно ослаблялась после отжига при 1300 °C, что указывает на существенное изменение свойств НА в области края ЗБ. Оно связано с динамическим изменением зарядов при колебаниях атомов и проявляется в узком температурном интервале начального этапа ФП. Локальная ЭП с полушириной $\delta\nu \approx 200 \text{ cm}^{-1}$, которая значительно превышает значения $\delta\nu$ для D линий исходных НА (рис. 2а), достигает максимальной интенсивности после отжига при 940 °C и характеризует особое состояние НА.

Существенно, что слабая алмазная D(k) полоса сохраняется даже при температурах 1800–2000 °C, что иллюстрируется вставкой на рис. 2в. Но при этом полоса G(k') в области $1480\text{--}1530 \text{ cm}^{-1}$ уже отсутствует, хотя при 1300–1500 °C она еще имеет значительную интенсивность (рис. 2б). Это связано с улучшением структуры графитовой оболочки при высоких температурах, что подтверждается уменьшением полуширины G полосы при 2000 °C до 59 cm^{-1} . Вероятно, в этом случае должна отсутствовать и G(k) полоса в области $1353\text{--}1372 \text{ cm}^{-1}$, которая наблюдается в ИК спектре НА после отжига при 1000 °C [17, 18], а также от торцов графитовых слоев монокристалла графита [21]. Это согласуется с простой формой узких D линий ($\delta\nu = 63\text{--}68 \text{ cm}^{-1}$) при 1800–2000 °C. Сохранение остатков НА при высоких температурах может быть связано с их сильным сжатием в результате возрастания объема при графитизации внешних частей НА. В этих экстремальных условиях не исключено и возрастание сечения КР НА или смешивание свойств НА в центре ЗБ и графитоподобных состояний на границе ЗБ, что нуждается в дальнейших исследованиях.

Следует отметить немонотонные изменения спектральных полуширин $\delta\nu$ алмазных ком-

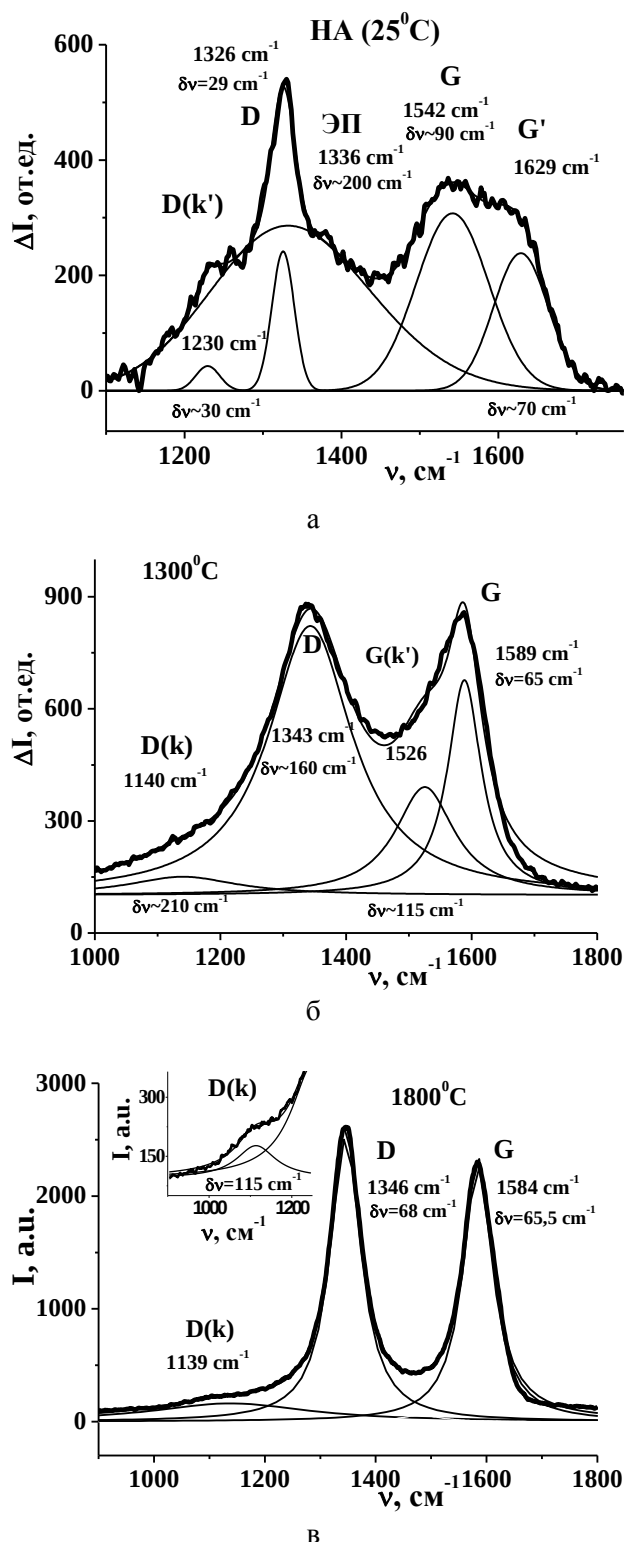


Рис. 2. Результаты численного разложения выделенных колебательных полос в спектрах КР исходных НА (а) и после отжига при температурах 1300 °С (б) и 1800 °С (в) на составные спектральные компоненты лоренцевой формы
Fig. 2. Results of numerical decomposition (Lorentz line shape) of the allocated vibration bands in Raman spectra of started ND (a) and ND after annealing at 1300 °C (б); 1800 °C (в)

понент D и компонент G графитовых оболочек. Например, величины $\delta\nu$ для D компонент сначала возрастают от ~30 см⁻¹ до 160 см⁻¹ и больше и далее сужаются до значений меньше 70 см⁻¹. Аномальность изменения свойств НА при распределенном в широком интервале $\Delta T \sim 1000$ °C ФП проявляется в сильном возрастании пиковых и интегральных интенсивностей D полос. В частности, в случае отжига при 1000 °C максимум D линии возрастает более чем в 10 раз, а ее интегральная интенсивность – более чем в 50 раз. Для графитовых G компонент 1540-1590 см⁻¹ также наблюдается возрастание пиковых и интегральных интенсивностей примерно в 10 раз с ростом температуры отжига НА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведен детальный численный анализ выделенных D и G полос при всех изученных температурах отжига НА. Изучение температурных зависимостей характеристик спектральных компонент D и G, D(k) и G(k') позволило установить существование ДЭ ФП при отжиге НА. Обнаружены немонотонные температурные зависимости частот всех полос $\nu(T)$, их интенсивностей и полуширин $\delta\nu(T)$, что для спектров КР частично показано на рис. 3а, б. Существование значительных температурных максимумов интенсивностей $I_{\max}$ для всех спектральных компонент в интервалах около 940-1200 °C и 1500-2000 °C (рис. 3а) связано как минимум с двумя дискретными стадиями ФП алмаз-ЛОУ. Аналогичные максимумы наблюдаются и для полуширин $\delta\nu(T)$ всех анализируемых компонент (рис. 3б), а также частот D(k), D(k') и D компонент и интенсивности электронного фона I_F , что показано на вставках рис. 3а, б. Возрастание интенсивности полосы D(k) в ИК спектре НА после отжига около 1000 °C [17, 18] также является характерной чертой начального этапа ФП. Следует отметить, что частота D полосы в высокотемпературной области не стремится к частоте D полосы разупорядоченного графита (вставка на рис. 3а) и даже уменьшается от 1345,7 до 1344,1 см⁻¹ в области 1800-2000 °C.

Малая интенсивность узкого D пика в спектре КР исходного НА связана с наблюдением здесь кроме широкополосного электронного фона I_F локальной ЭП с полушириной $\delta\nu \sim 200$ см⁻¹ (рис. 2а). Аналогично очень большие значения $\delta\nu \sim 500$ см⁻¹ для полос D(k) наблюдаются при отжиге в интервале 1000-1200 °C (рис. 3б). Это указывает на гибридную колебательно-электронную природу этих состояний НА и подтверждается также ре-

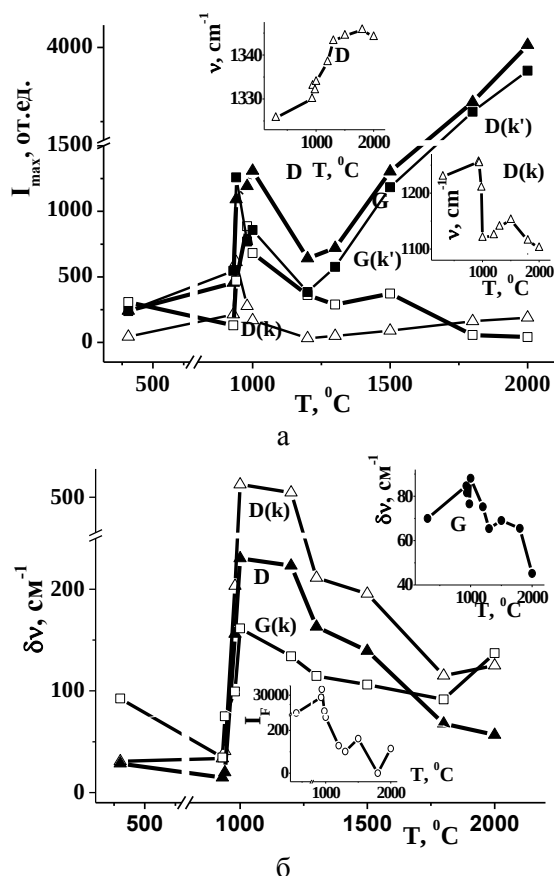


Рис. 3. Зависимости пиковых интенсивностей и частот (вставки) отдельных спектральных компонент колебательных полос в спектрах КР НА в области D и G полос (а), их полуширин $\delta\nu$, а также интенсивности электронного фона IF (вставка) (б) от температуры отжига НА

Fig. 3. Dependences of peak intensities and frequencies (inserts) of the separate spectral components of vibration bands in Raman spectra in the area of D and G bands (а), their full width at half maximum (FWHM), and intensity of an electronic background of IF (insert) (б) vs annealing temperature of ND

кордной интенсивностью широкополосного фона около 940 °С, что указывает на особые свойства этого экстремального состояния вещества на промежуточном этапе ФП. Интересно, что при 2000 °С наблюдаются максимумы D и G полос. Поэтому следует ожидать, что при отжиге при более высоких Т должно наблюдаться ослабление этих полос.

Полученные результаты указывают на существование особых промежуточных состояний вещества с согласованными изменениями электронных и колебательных состояний и усиленными химическими связями, что подтверждается громадным усилением обертона 2D при высоких температурах (рис. 1) и аномальными положительными ангармоническими сдвигами $\Delta\nu = \nu(2D) - 2\nu(D) \sim 25 \text{ см}^{-1}$. Возможность получения промежуточных состояний вещества с необычными свойствами при незавершенных ФП открывает новое направление в изучении ФП и показывают возможности развития новейших технологий.

Работа выполнена в рамках госбюджетной научно-исследовательской темы Министерства образования и науки Украины № 16БФ051-02 и соглашения №14.580.21.0003 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI58015X0003) при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ. Исследования были выполнены с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИШУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ali Mansoori G. Principles of Nanotechnology. World Scientific. 2004. 320 p.
2. Berry R.S. *Comptes Rendus Physique*. 2002. V. 3. N 3. P. 319-326.
3. Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu. *Ukr. J. Phys.* 2013. V. 58. N 2. P. 151-162.
4. Prouzet E., Brubach J.-B., Roy P. *J.Phys.Chem.* 2010. B114. P.8081.
5. Engemann S.Ch. Premelting at the ice-SiO₂. Dissertation. Stuttgart. 2005. 179 p.
6. Петренко В.И., Недопекин Ф.В., Петренко П.В. *Письма в ЖТФ*. 2000. Т. 26. Вып. 10. С. 53-59.
7. Minaev Y.A. *Rare Metals*. 2006. V. 25. P. 709.
8. Корниенко Н.Е. *Вестн. Киевского ун-та. Сер.: физ.-мат. науки*. 2004. № 4. С.466-476; 2005. №3. С.520-534;
9. Корниенко Н.Е. *Укр. физич. журнал*. 2002. Т. 47. № 5. С. 435-440.
10. Корниенко Н.Е. *Вестн. Киевского ун-та. Сер.: физ.-матем. науки*. 2006. № 3. С. 489-499.

REFERENCES

1. Ali Mansoori G. Principles of Nanotechnology. World Scientific. 2004. 320 p.
2. Berry R.S. *Comptes Rendus Physique*. 2002. V. 3. N 3. P. 319-326.
3. Kornienko M.E., Sheiko N.L., Kornienko O.M., Nikolaenko T.Yu. *Ukr. J. Phys.* 2013. V. 58. N 2. P.151-162.
4. Prouzet E., Brubach J.-B., Roy P. *J.Phys.Chem.* 2010. B114. P.8081.
5. Engemann S.Ch. Premelting at the ice-SiO₂. Dissertation. Stuttgart. 2005. 179 p.
6. Petrenko V.I., Nedopekin F.V., Petrenko P.V. *Technical Physics Letters*. 2000. V.26. N 5. P.426-428.
7. Minaev Y.A. *Rare Metals*. 2006. V. 25. P. 709.
8. Kornienko N.E. *Vest. Kiev Universiteta. Ser.: Fizik-matematik. Nauki*. 2004. N 4. P. 466-476; 2005. N 3. P.520-534 (in Russian).
9. Kornienko N.E. *Ukr. J. Phys.* 2002. V. 47. N 5. P. 435-440.
10. Kornienko N.E. *Vest. Kiev.Universiteta. Ser.: Fizik-matematik. Nauki* 2006. N 3. P. 489-499 (in Russian).

11. Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P., Pavlenko E.L. *Optics and Spectroscopy*. 2010. V. 109. № 5. P. 742–752.
12. Kornienko N.E., Naumenko A.P. Collective Nature of Chemical Bonds in Fullerenes and Fullerites C₆₀: Vibrational Resonances, Vibrational-Electronic Interactions, and Anomalous Enhancement of Bands in the Vibrational Spectra of Nanofilms (Results of Vibrational Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. P.103-145; chapter 5 of the monograph «Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application». 2015. 1077p. CRC Press, Taylor Francis Group (Boca Raton London New York)/ edited by Vijay Kumar Thakur and Manju Kumari Thakur.
13. Савватимский А.И. Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2013. 257 с.
14. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Констановский А.В. *УФН*. 2002. Т. 172. С. 931-944.
15. Kannari N., Itakura T., Ozaki J. *Carbon*. 2015. V. 87. P. 415–417.
16. 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. № 34. P. 345601.
17. Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н. Спектроскопия образования наноалмазов и алмазоподобных фаз в лукообразном углероде и разупорядоченном графите. Труды 9-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк. 2014. С. 238-244.
18. Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 25-29.
19. Дрессельхаус М., Дрессельхаус Дж. Рассеяние света в интеркалированных соединениях графита. В кн. Рассеяние света в твердых телах. Вып. III. М.: Мир. 1985. С. 10-71.
20. Фейгенбаум М. Универсальность в поведении нелинейных систем. *УФН*. 1983. Т. 141. Вып. 2. С. 343-374.
21. Naumenko A.P., Korniyenko N.E., Yashchuk V.M., Bliznyuk V.N., Singamaneni S. *Ukr. J. Phys.* 2012. V. 57. N 2. P. 197-207.
11. 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.
12. Kornienko N.E., Naumenko A.P. Collective Nature of Chemical Bonds in Fullerenes and Fullerites C₆₀: Vibrational Resonances, Vibrational-Electronic Interactions, and Anomalous Enhancement of Bands in the Vibrational Spectra of Nanofilms (Results of Vibrational Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. P.103-145; chapter 5 of the monograph «Chemical functionalization of carbon nanomaterials: chemistry and application». 2015. 1077p. CRC Press, Taylor Francis Group (Boca Raton London New York)/ edited by Vijay Kumar Thakur and Manju Kumari Thakur.
13. Savvatimskiy A.I. Melting of graphite and the properties of liquid carbon. М.: Физматкнига. 2013. 257 p. (in Russian).
14. Asinovskii E.I., Kirillin A.V., Kostanovskii A.V. *Phys. Usp.* 2002. V. 45. P. 869–882; DOI: 10.1070/PU2002v045n08ABEH001110.
15. Kannari N., Itakura T., Ozaki J. *Carbon*. 2015. V. 87. P. 415–417.
16. 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.
17. Korniyenko N.E., Rud' A.D., Kirichenko A.N. Spectroscopy of formation of nanodiamonds and diamond-like phase in onion-like carbon and disordered graphite. Proc. Dokl. 9-th Research. Conf. "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology". Moscow, Troitsk. 2014. P. 238-244 (in Russian).
18. Korniyenko N.E., Rud' A.D., Kiricheko A.N. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2015. V. 58. N 5. P. 25-29 (in Russian).
19. Dresselhaus M., Dresselhaus G. Light scattering in intercalation graphite compounds. Monograph Light Scattering in Solids III, edited by M.Cordona and G.Güntherodt. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York. 1982.
20. Feigenbaum M.J. Universal Behavior in Nonlinear Systems. *Los Alamos Science*. 1980. V. 1. N 1. P. 4–27.
21. Naumenko A.P., Korniyenko N.E., Yashchuk V.M., Bliznyuk V.N., Singamaneni S. *Ukr. J. Phys.* 2012. V. 57. N 2. P. 197-207.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 23.08.2016

Received 21.06.2016
Accepted 23.08.2016

Для цитирования:

Магомедов М.Н. Барическая зависимость решеточных свойств алмаза. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 57–61.

For citation:

Magomedov M.N. Baric dependence of lattice properties for diamond. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 57–61.

УДК 546.26-162

М.Н. Магомедов

Махач Насрутдинович Магомедов (✉)

Лаборатория геоэнергетических ресурсов, Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН, пр-т Шамиля, 39-а, Махачкала, Российская Федерация, 367030

E-mail: mahmag4@mail.ru (✉)

БАРИЧЕСКАЯ ЗАВИСИМОСТЬ РЕШЕТОЧНЫХ СВОЙСТВ АЛМАЗА

Исходя из парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса и модели кристалла Эйнштейна получены уравнение состояния $P(V/V_0, T)$ и барические зависимости решеточных свойств алмаза. Расчеты выполнены вдоль двух изотерм: $T = 300$ и 3000 К до $P = 10000$ kbar (т.е. до относительного объема $V/V_0 = 0,5$). Получены барические зависимости следующих свойств: изотермического модуля упругости, изохорной и изобарной теплоемкостей и коэффициента теплового расширения. Получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: алмаз, межатомное взаимодействие, давление, модуль упругости, теплоемкость, тепловое расширение

UDC 546.26-162

M.N. Magomedov

Makhach N. Magomedov (✉)

Laboratory of Geothermal Resources, Institute for Geothermal Research, Daghestan Scientific Center of RAS, Shamilya str., 39-a, Makhachkala, 367030, Russia

E-mail: mahmag4@mail.ru

BARIC DEPENDENCE OF LATTICE PROPERTIES FOR DIAMOND

Based on the pairwise interatomic potential of Mi-Lennard-Jones and the Einstein's model of crystal the state equation $P(V/V_0, T)$ and the baric dependencies of the lattice properties for diamond were obtained. The calculations were performed along two isotherms: $T = 300$ and 3000 K and until to $P = 10000$ kbar (i.e. until to the relative volume $V/V_0 = 0.5$). The baric dependencies for the following properties were obtained: isothermal elastic modulus, isochoric and isobaric heat capacities and thermal expansion coefficient. Good agreement with experimental data was obtained.

Key words: diamond, interatomic interaction, pressure, elasticity modulus, heat capacity, thermal expansion

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз является одним из основных материалов, используемых в технике высоких давлений. Именно алмазные наковальни являются основным инструментом для изучения вещества при высоких P - T -условиях. Между тем барические зависимости решеточных свойств алмаза исследованы сравнительно мало. В связи с этим в данной работе получено как уравнение состояния, так и барические зависимости решеточных свойств алмаза вдоль различных изотерм. Несмотря на простоту методики расчета, получено хорошее согласие с экспериментальными данными.

МЕТОД РАСЧЕТА

Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми-Леннарда-Джонса, имеющего вид [1]:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_0}{r} \right)^b - b \left(\frac{r_0}{r} \right)^a \right], \quad (1)$$

где D и r_0 – глубина и координата минимума потенциала, $b > a > 1$ – численные параметры.

Тогда температуру Дебая можно определить в виде [1, 2]:

$$\Theta = A_w \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w \xi^2} \right)^{1/2} \right], \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов:

$$A_w = K_R \frac{5k_n ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_0}{c} \right)^{b+2},$$

$$K_R = \frac{\hbar^2}{k_B r_0^2 m}, \quad (3)$$

$$\xi = \frac{9}{k_n},$$

m – масса атома, $\hbar$ – постоянная Планка, k_n – первое координационное число, $c = [6k_p V / (\pi N)]^{1/3}$ – расстояние между центрами ближайших атомов, k_p – коэффициент упаковки структуры, V и N – объем и число атомов в кристалле.

Тогда, используя модель кристалла Эйнштейна и приближение «взаимодействия только ближайших соседей», для удельной свободной энергии Гельмгольца можно принять [3]:

$$\frac{F}{N} = \left(\frac{k_n}{2} \right) D \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E \left\{ \left(\frac{1}{2} \right) + \left(\frac{T}{\Theta_E} \right) \ln \left[1 - \exp \left(-\frac{\Theta_E}{T} \right) \right] \right\}, \quad (4)$$

где Θ_E – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением [3]:

$\Theta = (4/3)\Theta_E$, $U(R) = (aR^b - bR^a) / (b-a)$, $R = r_0/c$ – линейная плотность кристалла.

Исходя из (2)–(4) можно рассчитать решеточные свойства кристалла при данных значениях V/N и T , если известны параметры межатомного потенциала (1) и структура кристалла. Для термического уравнения состояния (P) и изотермического модуля упругости (B_T) можно получить:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T = \left[\frac{k_n}{6} D \cdot U'(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot E_w(y) \right] \frac{N}{V}, \quad (5)$$

$$B_T = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = P +$$

$$+ \left[\frac{k_n}{18} D \cdot U''(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot (\gamma - q) \cdot E_w(y) - \gamma^2 \cdot T \frac{C_v(y)}{N} \right] \frac{N}{V}.$$

Здесь γ и q – первый и второй параметры Грюнайзена,

$$C_v = 3N \cdot k_B \frac{y^2 \exp(y)}{[\exp(y) - 1]^2},$$

$$E_w(y) = 0,5 + \frac{1}{[\exp(y) - 1]}, \quad (7)$$

$$y = \frac{\Theta_E}{T} = \frac{3\Theta}{4T},$$

$$U'(R) = R \left[\frac{\partial U(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b-a},$$

$$U''(R) = R \left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R} \right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b-a},$$

где C_v – изохорная теплоемкость кристалла по модели Эйнштейна [3].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для расчетов возьмем алмаз: $m(\text{C-dia}) = 12,01$ а.м.у., $k_n = 4$, $k_p = 0,3401$. Как было экспериментально показано в [4], алмаз вплоть до 8000 kbar = 800 GPa сохраняет свою кристаллическую модификацию. Поэтому расчеты были проведены вдоль изотерм 300 и 3000 К, при сжатии до $V/V_0 = 0,5$.

Параметры парного межатомного потенциала Ми-Леннарда-Джонса (1) для алмаза, определенные по методу, описанному в [1], равны:

$$r_0 = 0,1545 \text{ нм},$$

$$D/k_B = 97821,72 \text{ К},$$

$$a = 2,05,$$

$$b = 3,79 \quad (8)$$

Тогда параметры модели при $V/V_0 = R^{-3} = 1$ (т.е. при $P = 0$) будут равны: $V_0 = N_A [\pi / (6k_p)] r_0^3 = 3,419 \text{ см}^3/\text{mole}$, $K_R = 1,6921 \text{ К}$, $A_w(1) = 5,0264 \text{ К}$, $\Theta_E(1) = 1479,03 \text{ К}$, $\Theta(1) = 1972,04 \text{ К}$. Для параметров Грюнайзена алмаза получено: $\gamma(1) = 0,9595$, $q(1) = 5,534 \cdot 10^{-3}$.

На рис. 1 показаны изотермы уравнения состояния алмаза. Точки – это экспериментальные данные из работы [4], полученные ударным сжатием алмаза до 8000 kbar в квази-адиабатическом режиме.

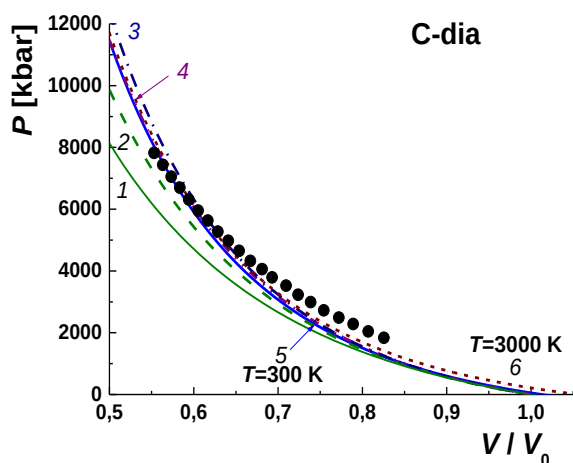


Рис. 1. Изотермы уравнения состояния алмаза. Точки – экспериментальные данные из [4, fig. 4]. Линии: 1–4 – расчет по уравнениям (9)–(11), 5 и 6 – это изотермы, рассчитанные нами при 300 и 3000 К

Fig. 1. Isotherms of the state equation of diamond. Points are experimental data from [4, fig. 4]. Lines: 1–4 are calculations according to the equations (9)–(11), 5 and 6 are the isotherms calculated at 300 and 3000 K

Две нижние линии 1 и 2 – аппроксимация экспериментальных данных уравнением Винета, которое имеет вид [5]:

$$P(x) = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^2} \exp \left[\frac{3}{2} (B_0' - 1)(1-x) \right], \quad (9)$$

где $x = (V/V_0)^{1/3}$. Нижняя сплошная линия 1 получена в [6] при $B_0 = 4460$ kbar и $B_0' = 3$. Пунктирная линия 2 получена в [4] при $B_0 = 4380$ kbar и $B_0' = 3,68$.

Верхняя штрих-пунктирная линия 3 – расчет по уравнению Мурнагана-Берча [7]:

$$P(x) = 1.5B_0 \frac{(1-x^2)}{x^7} \left[1 + \frac{3}{4} (B_0' - 4) \frac{(1-x^2)}{x^2} \right], \quad (10)$$

при $B_0 = 4330$ kbar и $B_0' = 4,0$ [1].

Линия 4 – расчет по уравнению Хольцаффеля [7]:

$$P(x) = 3B_0 \frac{(1-x)}{x^5} \exp \left[\frac{3}{2} (B_0' - 3)(1-x) \right], \quad (11)$$

при использовании параметров: $B_0 = 4560$ kbar и $B_0' = 3,8$ [7].

Из рис. 1 видно, что наши результаты достаточно хорошо согласуются как с экспериментальными данными из [4], так и с расчетами других авторов. Отметим также, что наши изотермы 5

и 6 хорошо согласуются также и с результатами, полученными другими методами в работах [8, 9].

Рассчитанные нами зависимости для температуры Дебая, первого и второго параметров Грюнайзена от V/V_0 для алмаза были представлены в [10], и также показали хорошее согласие с данными других авторов.

Рассчитав зависимость $P(V/V_0)$ и зависимость какого-либо параметра $X(V/V_0)$ вдоль определенной изотермы можно получить барическую зависимость этого параметра $X(P)$ вдоль этой же изотермы.

На рис. 2 показаны полученные таким путем изотермы барической зависимости для $B_T(P)$ – изотермического модуля упругости (в kbar). Из рис. 2 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ выходит на линейную зависимость, а функция $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T$ стремится к постоянной величине.

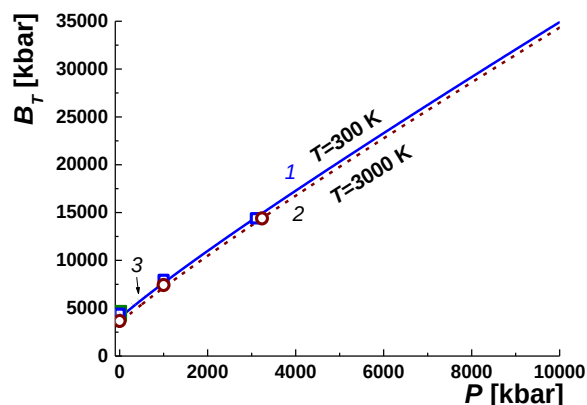


Рис. 2. Изотермы барической зависимости изотермического модуля упругости алмаза. 1, 2 – Рассчитанные изотермы 300 и 3000 К с параметрами потенциала из (8). Символы – результаты из [8]: квадраты – для 298,15 К, кружки – для 3000 К. Точечная линия 3 на интервале $P = 0 - 1000$ кбар – результат из [9], полученный методом функционала плотности в квазигармоническом приближении. Квадратами около вертикальной оси показаны области разброса экспериментальных данных, полученных для алмаза при $T = 300$ К и $P = 0$: $B_T(P=0) = 4380 - 4560$ кбар

Fig. 2. Isotherms of the pressure dependence of the isothermal modulus of elasticity for diamond. 1 And 2 are the calculated isotherms for 300 and 3000 K with the parameters of the potential from (8). Symbols are the results from [8]: the squares are for 298,15 K, circles – for 3000 K. Point line 3 on the interval $P = 0 - 1000$ kbar is the result from [9], which was obtained by the method of density functional in the quasi-harmonic approximation. Squares near a vertical axis are show the area of the scatter of the experimental data obtained for diamond at $T = 300$ K and $P = 0$: $B_T(P=0) = 4380 - 4560$ kbar

На рис. 3 показаны изотермы зависимости $\alpha_p(P)$ – коэффициента теплового расширения. Из рис. 3 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функция $\alpha_p(P)$ стремится к постоянной, а функция $\alpha_p'(P) = (\partial \alpha_p / \partial P)_T$ стремится к нулю.

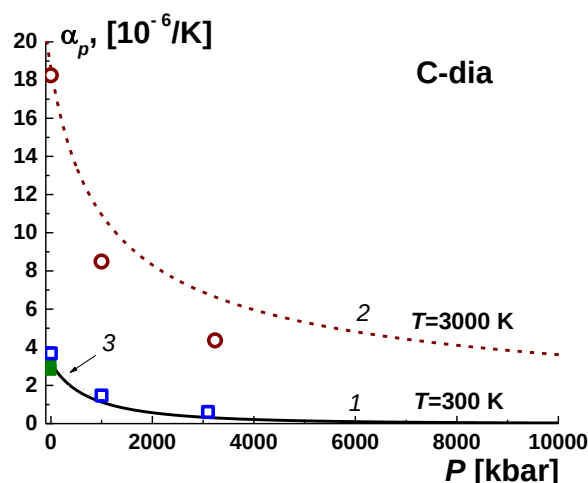


Рис. 3. Изотермы барической зависимости коэффициента теплового расширения алмаза. 1, 2 – Расчеты при 300 и 3000 К с параметрами потенциала из (8). Символы – результаты из [8]: квадраты – для 298,15 К, кружки – для 3000 К. Точечная линия 3 на интервале $P = 0 - 1000$ кбар – результат из [9]. Квадратами около вертикальной оси показана область разброса экспериментальных данных при 300 К и $P = 0$: $\alpha_p/[10^{-6} K^{-1}] = 3,0 - 3,15$

Fig. 3. Isotherms of the baric dependence of the coefficient of thermal expansion for diamond. 1 And 2 are our calculations at 300 and 3000 K with the parameters of the potential from (8). Symbols are show the results from [8]: squares – for 298,15 K, circles – for 3000 K. Point line 3 on the interval $P = 0-1000$ kbar is the result of [9]. Squares near a vertical axis are show the area of the scatter of the experimental data at $T = 300$ K and $P = 0$: $\alpha_p/[10^{-6} K^{-1}] = 3.0-3.15$

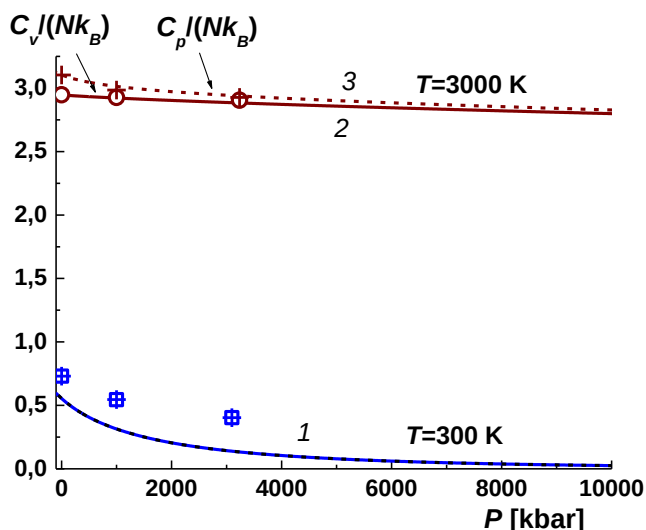


Рис. 4. Изотермы барической зависимости удельных теплоемкостей алмаза. Сплошные линии – рассчитанные зависимости для изохорной теплоемкости $C_v/(Nk_B)$: 1 для 300 К и 2 для 3000 К. Пунктирная линия 3 – изотерма изобарной теплоемкости $C_p/(Nk_B)$ для 3000 К. При 300 К изотермы $C_p(P)$ и $C_v(P)$ сливаются. Символами показаны результаты из [8]: нижние символы – для 298.15 К, верхние – для 3000 К; квадраты и кружки – результаты для $C_v/(Nk_B)$, крестики – для $C_p/(Nk_B)$

Fig. 4. Isotherms of the dependence of the specific heats versus pressure for diamond. Solid lines are the calculated dependencies for heat capacity at constant volume $C_v/(Nk_B)$: 1 – for 300 K, and 2 – for 3000 K. Dotted line 3 is the isotherm of heat capacity at constant pressure $C_p/(Nk_B)$ at 3000 K. At 300 K isotherms $C_p(P)$ and $C_v(P)$ are merge. Symbols are show the results from [8]: lower symbols – for 298.15 K, the top symbols – for 3000 K; squares and circles are show the results for $C_v/(Nk_B)$, crosses – for $C_p/(Nk_B)$

Изохорную теплоемкость рассчитаем из (7), а изобарную теплоемкость рассчитаем по формуле [3]: $C_p = C_v(1 + \gamma \alpha_p T)$.

На рис. 4 показаны изотермы барических зависимостей удельных теплоемкостей алмаза: как для $C_v/(Nk_B)$, так и для $C_p/(Nk_B)$. Из рис. 4 видно, что при $P \rightarrow \infty$ функции $C_v(P)$ и $C_p(P)$ стремятся к постоянной величине, а функция $C_v'(P) = (\partial C_v / \partial P)_T$ и разность $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к

нулю. Независимость C_v от P при 3000 К есть следствие закона Дюлонга-Пти: $C_v(T \gg \Theta) = 3N k_B$.

ВЫВОДЫ

При использовании функциональной зависимости для температуры Дебая (2) и самосогласованно определенных четырех параметров межатомного потенциала (8), можно в рамках сравнительно простой аналитической модели без каких-либо подгоночных параметров рассчитать уравне-

ние состояния и барическую зависимость решеточных свойств алмаза.

Получены барические зависимости для изотермического модуля сжатия, изохорной и изобарной теплоемкостей, коэффициента теплового расширения. Расчеты, выполненные вдоль изотерм 300 и 3000 К вплоть до $P = 10000$ kbar, показали хорошее согласие с экспериментальными данными.

Показано, что при $P \rightarrow \infty$ функция $B_T(P)$ изменяется по линейной зависимости, функции $B'(P)$, $\alpha_p(P)$, $C_v(P)$, $C_p(P)$ стремятся к постоянным величинам, а функции $\alpha_p'(P)$, $C_v'(P)$ и $C_p(P) - C_v(P)$ стремятся к нулю.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041_а и Программы Президиума РАН (программа № 1.11П(1)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. Москва: Физматлит. 2010. 544 с.
2. Магомедов М.Н. *Физика Твердого Тела*. 2003. Т. 45. Вып. 1. С. 33-36.
3. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела. М.: Мир. 1975. 383 с.
4. Bradley D.K., Eggert J.H., Smith R.F., Prisbrey S.T., Hicks D.G., Braun D.G., Biener J., Hamza A.V., Rudd R.E., Collins G.W. *Phys. Review Letters*. 2009. V. 102. N 7. P. 075503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.075503.
5. Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. *J. Geoph. Research*. 1987. V. 92. N B9. C. 9319-9325. DOI: 10.1029/JB092iB09p09319.
6. Ocellli F., Loubeyre P., Letoullec R. *Nature Materials*. 2003. V. 2. N 3. P. 151-154. DOI: 10.1038/nmat831.
7. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. М.: Диалог-МГУ. 2000. 292 с.
8. Дорогокупец П.И., Соколова Т.С., Данилов Б.С., Литасов К.Д. *Геодинамика и Тектонофизика*. 2012. Т. 3. Вып. 2. С. 129-166.
9. Xie J., Chen S.P., de Gironcoli S., Baroni S. *Physical Review B*. 1999. V. 60. N 13. P. 9444. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.9444.
10. Магомедов М.Н. *Журн. Технич. Физики*. 2013. Т. 83. Вып. 12. С. 87-96.

REFERENCES

1. Magomedov M.N. Study of Interatomic Interaction, Vacancy Formation and Self-Diffusion in Crystals. M: Fizmatlit. 2010. 544 p. (in Russian).
2. Magomedov M.N. *Physic of the Solid State*. 2003. V. 45. N 1. P. 32 – 35.
3. Girifalco L.A. Statistical Physics of Materials. N.-Y.: J. Wiley and Sons Ltd. 1973.
4. Bradley D.K., Eggert J.H., Smith R.F., Prisbrey S.T., Hicks D.G., Braun D.G., Biener J., Hamza A.V., Rudd R.E., Collins G.W. *Phys. Review Letters*. 2009. V. 102. N 7. P. 075503. DOI: 10.1103/PhysRevLett.102.075503.
5. Vinet P., Ferrante J., Rose J.H., Smith J.R. *J. Geoph. Research*. 1987. V. 92. N B9. C. 9319-9325. DOI: 10.1029/JB092iB09p09319.
6. Ocellli F., Loubeyre P., Letoullec R. *Nature Materials*. 2003. V. 2. N 3. P. 151-154. DOI: 10.1038/nmat831.
7. Batsanov S.S. Structural Chemistry. Facts and Dependencies. M.: Dialog-MGU. 2000. 292 p. (in Russian).
8. Dorogokupets P.I., Sokolova T.S., Danilov B.S., Litasov K.D. *Geodinamika I Tektonofizika*. 2012. V. 3. N 2. P. 129-166. DOI: 10.5800/GT-2012-3-2-0067 (in Russian).
9. Xie J., Chen S.P., de Gironcoli S., Baroni S. *Physical Review B*. 1999. V. 60. N 13. P. 9444. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.9444.
10. Magomedov M.N. *Technical Physics*. 2013. V. 58. N 12. P. 1789-1799. DOI: 10.1134/S1063784213120153.

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 13.07.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 13.07.2016*

Для цитирования:

Саенко Н.С., Зиятдинов А.М. Рентгенодифракционный метод определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных материалах. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 62–67.

For citation:

Saenko N.S., Ziatdinov A.M. X-Ray Diffraction method for determination of sizes and structural characteristics of nanographites in activated carbon materials. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 62–67.

УДК 546.26

Н.С. Саенко, А.М. Зиятдинов

Никита Сергеевич Саенко (✉), Альберт Муктасимович Зиятдинов

Лаборатория электронных физических методов исследования, Институт химии ДВО РАН, просп. 100-лет Владивостоку, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: saenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru

РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОГРАФИТОВ В АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

В работе развита методика определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных волокнах (АУВ) из анализа их экспериментальных профилей рентгеновской дифракции. В ней используются кривые рентгеновского рассеяния, рассчитанные для набора нанографитов, состоящих из бензолородных и феналеноподобных нанографенов различных размеров, межatomные и межплоскостные расстояния в которых зависят от числа атомов в слое. Разработанная методика может быть использована для анализа профилей рентгеновской дифракции и других нанокристаллических графитовых структур. Данные, полученные предложенной методикой, согласуются с результатами спектроскопии комбинационного рассеяния и малоуглового рентгеновского рассеяния по мотивам строения АУВ.

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

UDC 546.26

N.S. Saenko, A.M. Ziatdinov

Nikita S. Saenko (✉), Albert M. Ziatdinov

Laboratory of Electronic Physical Methods, Institute of Chemistry FEB of RAS, Prospekt 100-letiya, 159, Vladivostok, 690022, Russia

E-mail: saenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru

X-RAY DIFFRACTION METHOD FOR DETERMINATION OF SIZES AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF NANOGRAFITES IN ACTIVATED CARBON MATERIALS

The method for determination of sizes and structural characteristics of nanographites in activated carbon fibers (ACFs) by analyzing their experimental X-ray diffraction profiles has been developed in the paper. It uses the curves of X-ray scattering calculated for the set of

nanographites consisting of benzene- and phenylene-based nanographenes of various sizes, which interatomic and interlayer distances depend on the number of atoms in layer. The developed method can be also applied to analysis of the X-ray diffraction profiles of other nanocrystalline graphite structures. The data acquired by the method agree with results of Raman spectroscopy and small-angle X-ray scattering on ACFs structure motives.

Key words: activated carbon fibers, nanographite, nanographene, X-ray diffraction, Raman spectroscopy, small-angle X-ray scattering

ВВЕДЕНИЕ

Степень проявления ряда важных свойств производных графена (например, нанографитов) определяется их латеральными размерами, числом и типом упаковки слоев, а также геометрией их краев [1-5]. Поэтому данные о размерах и структуре таких систем являются базовыми при анализе и интерпретации их свойств. В частности, они необходимы для корректного определения истинных значений зависящих от размеров спектроскопических характеристик производных графена, правильной интерпретации их происхождения, а также причин их изменений под влиянием различных внешних факторов.

Для определения размеров и структуры наноразмерных объектов широко используются различные физические методы, в том числе метод рентгеновской дифракции. Однако при использовании этого метода для изучения наноразмерных объектов многие исследователи игнорируют тот факт, что из-за малой длины когерентности в наночастицах и обусловленного этим уширения и смещения рентгеновских отражений общепринятые методики рентгеноструктурного анализа порошков непосредственно к ним не применимы. Например, из теоретических расчетов следует [6], что для нанографитов значение коэффициента пропорциональности в известной формуле Шеррера зависит от размеров частиц. В традиционных методиках анализа спектра рентгеновской дифракции порошков пренебрегают и зависимостью межатомных расстояний в наночастице от ее размеров. В то же время известно, что межплоскостное и межатомные расстояния, например, в нанографитах, зависят от их латеральных размеров [7, 8]. Кроме того, в работах, посвященных анализу экспериментальных профилей рентгеновской дифракции порошков и агломератов наноразмерных систем, не всегда учитывается возможный вклад в нее рентгеноаморфных фаз. Из всего сказанного очевидно, что разработка и развитие методик определения размеров и структурных характери-

стик наночастиц из профилей рентгеновской дифракции их порошков и агломератов и по сей день остаются актуальными задачами. В нашей предыдущей работе [9] была рассмотрена методика определения размеров нанографитов путём компьютерного моделирования экспериментального профиля рентгеновской дифракции активированных углеродных волокон (АУВ) с помощью кривых рентгеновского рассеяния модельных нанографитов, состоящих из нанографенов с бензолподобной и пиреноподобной формой. При этом межплоскостные расстояния во всем наборе модельных нанографитов, используемых в аппроксимации, считались фиксированными, а межатомные расстояния в слое – зависящими от его размера [8]. Учитывался также возможный вклад в рассеяние рентгеноаморфных фаз. В настоящей работе представлено дальнейшее развитие вышеописанной методики определения размеров нанографитов в АУВ. В частности, расчеты кривых рентгеновского рассеяния этих объектов выполнены с модельными нанографитами, состоящими из бензолподобных и феналеноподобных слоев, что обеспечивает более равномерное распределение латеральных размеров частиц. Кроме того, в представленных расчетах учитывается зависимость межплоскостного расстояния в нанографите от числа атомов в слое. Предложенная методика позволяет оценить не только средние размеры нанографитов в АУВ, но и средние значения их структурных характеристик. Полученные данные о мотивах строения изученных АУВ согласуются с результатами их исследований методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) и малоуглового рентгеновского рассеяния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследованиях были использованы коммерческие полиакрилонитрильные АУВ с удельной поверхностью $\approx 1400 \text{ м}^2/\text{г}$. Профили рентгеновской дифракции АУВ были записаны на приборе марки «D8 Advance» (фирма «Bruker», Германия) в геометрии Брэгг-Брентано с источником

излучения $\text{Cu } K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,15418$ нм) и графитовым монохроматором. Измерения проводились в угловом диапазоне 2θ от 5 до 90° с шагом $0,1^\circ$ и временем счета 40 с на шаг. Исследования малоуглового рентгеновского рассеяния исходного АУВ, а также волокон, поры которых были заполнены палладием и водой, проводились на установке «KPM-1» (ЗАО «Научприбор», Россия) с источником излучения $\text{Fe } K_{\alpha}$ ($\lambda = 0,19373$ нм). Поры АУВ заполнялись палладием с помощью известной в литературе методики: образец вымачивался в растворе хлористого палладия, затем после его просушки проводилось восстановление палладия в потоке водорода; процедура повторялась несколько раз [10]. КР-спектры АУВ записывались на конфокальном спектрометре «alpha 500» (фирма «WiTec», Германия) с длиной волны лазера $\lambda_{\text{exc}} = 531,8$ нм. Экспериментальный спектр был получен усреднением по 1800 спектрам со временем накопления 2 с при температуре детектора 214 К. Сравнение спектров, записанных при 100- и 1000-кратном сканировании, позволяет пренебречь влиянием облучения на изучаемый объект.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В основе предложенной в работе методики анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ лежит модель, в которой образец рассматривается как аналог порошка, состоящий из q разновидностей модельных нанографитов, отличающихся друг от друга формой нанографенов, числом атомов углерода в слое N (латеральными размерами нанографена L_a) и числом таких слоев M (толщиной нанографита L_c). При этом значения межатомных расстояний $r_{\text{C-C}}$ в модельных нанографитах задаются линейной интерполяцией значений в бензоле ($r_{\text{C-C}} = 0,139$ нм, $\eta = 1,5$) и в графите ($r_{\text{C-C}} = 0,142$ нм, $\eta = 1,33$):

$$r_{\text{C-C}} = A + B\eta, \quad (1)$$

где η – средний порядок ковалентной связи, который определяется соотношением числа атомов углерода в нанографене и максимальным числом атомов водорода на его краях, а $A = 0,1653$ нм и $B = -0,0174$ нм – параметры интерполяции. В дополнение к этому, используя результаты квантово-химических расчетов структур нанографитов с различным числом атомов в нанографене N [11], было предложено аналитическое выражение для определения межслоевого расстояния d :

$$d = d_0 + C \exp(-DN), \quad (2)$$

где $C = 0,101$ нм и $D = 0,0213$ – параметры аппроксимации, а $d_0 = 0,3426$ нм – значение межслоевого расстояния в графите с турбостратной упаковкой.

Определение латерального размера L_a в данной работе основано на предположении, что площадь «дискообразного» нанографена с диаметром L_a прямо пропорциональна площади его элементарной ячейки ($3\sqrt{3}r_{\text{C-C}}^2/2$) и количеству элементарных ячеек в нем ($N/2$) [12]:

$$L_a = r_{\text{C-C}} \sqrt{3\sqrt{3}N/\pi} \quad (3)$$

Расчеты показали, что, используя бензолподобные и феналеноподобные нанографены, можно получить наиболее равномерное распределение значений L_a в наборе модельных нанографитов. Толщину M -слоистого нанографита L_c при $M > 1$ можно определить как [13]:

$$L_c = (M - 1)d \quad (4)$$

Интенсивность дифракции такого порошка определяется суммой удельных интенсивностей дифракции $J_i(s)$ отдельных порошков нанографитов i -й разновидности с бензолподобной или феналеноподобной формой слоя с учетом их относительных вкладов w_i , где i принимает значения от 1 до q , $s = 2\sin\theta/\lambda$ (λ – длина волны рентгеновского источника, θ – угол скольжения падающего луча). Аппроксимация экспериментального профиля рентгеновской дифракции порошка нанографитов $I(s)$ производится кривой

$$I(s) = G(s) \sum_{i=1}^q w_i J_i(s) \quad (5)$$

путем вариации значений w_i . В выражении (5) функция $G(s)$ учитывает изменения интенсивности дифракции, обусловленные поглощением и поляризацией рентгеновского излучения, а также геометрией эксперимента. Удельная интенсивность дифракции определяется суммой когерентной и некогерентной компонент. Расчет когерентной компоненты в модельных нанографитах проводится в приближении турбостратной упаковки их слоев [6, 9, 12]. Некогерентная компонента интенсивности рентгеновской дифракции рассчитывается с помощью известных в литературе выражений [6].

С учетом качественной схожести профилей рентгеновской дифракции рентгеноаморфных и нанокристаллических веществ, до применения предложенной в статье методики анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ, некоторые мотивы их строения были предварительно изучены методами спектроскопии КР и малоуглового рентгеновского рассеяния.

КР-спектр первого порядка в АУВ содержит две интенсивные не полностью разрешенные полосы с максимумами при значениях волнового числа $k \sim 1347$ и ~ 1607 см^{-1} (рис. 1). В области

больших k наблюдаются еще несколько частично разрешенных слабоинтенсивных полос (рис. 1, врезка). В интервале от 800 до 2100 см^{-1} спектр хорошо аппроксимируется суммой трех лоренцианов (G -, D - и D' -полосы) и двух гауссианов (T - и D'' -полосы) (рис. 1). Спектр обертонов, наблюдаемый в интервале от 2100 до 3600 см^{-1} , можно представить в виде суммы трех лоренцианов $2D$, $D+G$ и $2G$ (рис. 1, врезка). Меньшая, чем у линии D , интегральная интенсивность линии G и большие, чем в графите, ширина и значение k у этой линии указывают на то, что изученные АУВ состоят из наноразмерных частиц графита [14]. Согласно литературным данным [14], линии T и D'' отвечают sp^2 - и/или sp^3 -фрагментам аморфного углерода. Возможность описать G' -полосу с помощью только одного лоренциана указывает на турбостратную упаковку слоев в нанографитах [15].

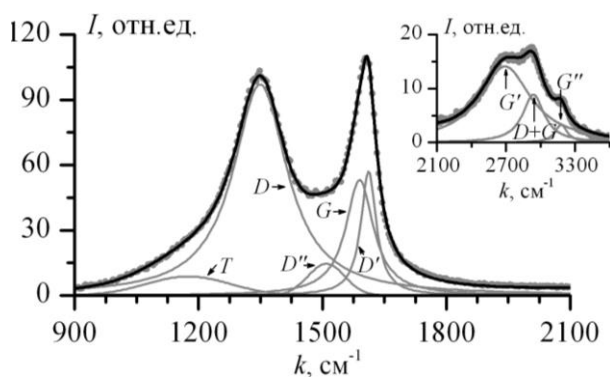


Рис. 1. КР-спектр АУВ после учета фонового рассеяния (серые точки) и его разложение на пять составляющих (серые линии). Во врезке представлен КР-спектр обертонов после учета фонового рассеяния и его разложение на три лоренциана. Чёрная линия – сумма компонент. $\lambda_{\text{exc}} = 531,8 \text{ нм}$

Fig. 1. The Raman spectrum of ACFs after background correction (gray dots) and its decomposition into five components (gray lines). In the inset the overtone spectrum after background correction (gray dots) and its decomposition into three Lorentzians are presented. The black line corresponds to the sum of components. $\lambda_{\text{exc}} = 531.8 \text{ nm}$

На основе данных малоуглового рентгеновского рассеяния АУВ, находящихся в атмосфере, а также АУВ, поры которых заполнены водой и палладием, были рассчитаны массовые функции распределения неоднородностей $D(r)$ по их размерам r . В ряду изученных АУВ интенсивность характерного максимума зависимости $D(r)$ при $r \approx 1,2 \text{ нм}$ коррелирует со значением контраста между нанографитами и веществом пор. Этот результат позволяет соотнести неоднородности указанного размера с микропорами АУВ.

Структура АУВ была изучена с помощью традиционного анализа экспериментального про-

филя рентгеновской дифракции [16]. Для этого получена функция интерференции (рис. 2) путем коррекции интенсивности рентгеновской дифракции АУВ на поглощение и поляризацию излучения, геометрию эксперимента, а также угловую зависимость рассеяния на атомах углерода (последнее с помощью атомного форм-фактора углерода). Далее, используя ширину и положение лоренцианов, соответствующих рентгеновским отражениям (рис. 2), были вычислены значения структурных параметров частиц графита в АУВ. Усредненное по отражениям расстояние между атомами в слое ($r_{\text{C-C}} = 0,137 \text{ нм}$) несколько меньше, а межплоскостное расстояние ($d = 0,351 \text{ нм}$) в них заметно больше, чем в графите ($r_{\text{C-C}} = 0,142 \text{ нм}$, $d = 0,335 \text{ нм}$). Частицы графита в изученных волокнах имеют нанометрические размеры как вдоль ($L_a = 2,29 \text{ нм}$), так и перпендикулярно углеродным слоям ($L_c = 0,74 \text{ нм}$) и состоят в среднем из 3 нанографенов.

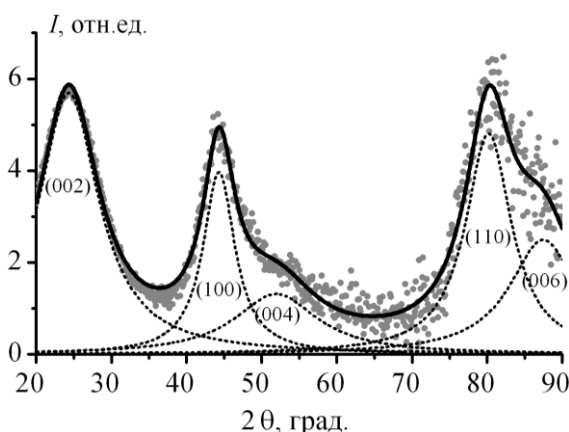


Рис. 2. Функция интерференции АУВ (серые точки) и ее разложение на пять лоренцианов (пунктирные линии), соответствующих отражениям (002), (100), (004), (110), (006).

Сплошная линия – сумма компонент
Fig. 2. The interference function for ACFs (gray dots) and its decomposition into five Lorentzians (dotted lines) corresponding to (002), (100), (004), (110) and (006) reflections. The solid line corresponds to the sum of components

Таким образом, данные спектроскопии комбинационного рассеяния изученных АУВ коррелируют с результатами традиционного анализа профилей их рентгеновской дифракции и вместе с данными малоуглового рентгеновского рассеяния свидетельствуют о наличии в них разупорядоченной системы наноразмерных частиц турбостратно упакованного графита, которые отделены друг от друга микропорами и, возможно, фрагментами аморфного углерода.

Принимая во внимание средние размеры нанографитов, полученные из данных традицион-

ного анализа профиля рентгеновской дифракции АУВ, а также формулы (3) и (4), в модель порошка были включены бензолподобные и феналеноподобные нанографиты с параметрами N и M из интервалов: $6 \leq N \leq 541$ и $1 \leq M \leq 4$. Затем, по значениям w_i , найденным из аппроксимации экспериментального профиля рентгеновской дифракции по предложенной в работе методике (рис. 3), были определены наборы средних арифметических взвешенных значений структурных параметров и размеров нанографитов в изученных объектах. Они оказались равны $r_{C-C} = 0,141$ нм, $d = 0,362$ нм, $L_a = 2,11$ нм и $L_c = 0,721$ нм.

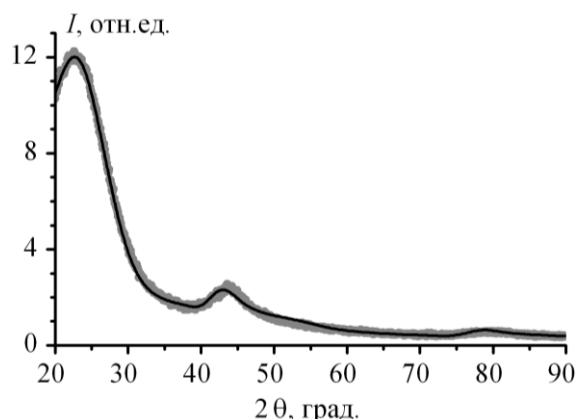


Рис. 3. Экспериментальный профиль рентгеновской дифракции АУВ (серые точки) и его аппроксимация набором теоретических профилей (сплошная линия)

Fig. 3. The experimental X-ray diffraction profile of ACFs (gray dots) and its approximation by the set of theoretical profiles (solid line)

Отметим, что предложенная методика позволяет оценить как относительные вклады в интенсивность профиля рентгеновской дифракции разных наборов порошков нанографитов (в том числе имеющих определенное число слоев), так и значения вышеупомянутых параметров в каждом наборе. Хорошие аппроксимации профилей рент-

геновской дифракции изученных АУВ оказались возможны с нулевым вкладом в рентгеновское рассеяние аморфной фракции углерода. По-видимому, это связано с тем, что профили рентгеновской дифракции от нанографенов и нанографитов малых размеров и от sp^2 -фрагментов (кластеров) аморфного углерода схожие, а вклад от sp^3 -фрагментов аморфного углерода в рентгеновскую дифракцию незначителен.

ВЫВОДЫ

Представлена процедура определения размеров и структурных параметров нанографитов – структурных блоков АУВ путем аппроксимации их профиля рентгеновской дифракции как целого. Разработанная процедура лишена ряда недостатков, присущих традиционному методу анализа экспериментального профиля рентгеновской дифракции. В частности, в ней учитываются зависимость коэффициентов Шеррера от размеров нанографитов, разброс размеров нанографитов, турбостратная упаковка нанографенов в нанографитах, зависимость межатомных и межслоевых расстояний от размеров нанографенов, возможный вклад в отражения аморфной фазы углерода, а также вклад некогерентного рентгеновского рассеяния. Предложенная методика может быть использована для анализа других углеродных материалов, состоящих из нанографитов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФАНО (проект 0265-2014-0001) и частичной финансовой поддержке программы «Дальний Восток» (проекты 0265-2015-0002 и 0265-2015-0032). Авторы благодарны Звереву Г.А. за запись спектров комбинационного рассеяния, Бervено В.П. за данные по малоугловому рентгеновскому рассеянию.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
2. Physics and Chemistry of Graphene – Graphene to Nanographene / eds. Enoki T., Ando T. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
3. **Зиятдинов А.М.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 3-8.
4. **Зиятдинов А.М.** Изв. АН. Сер. хим. 2015. Т. 64. № 1. С. 1-14.
5. **Зиятдинов А.М.** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 5. С. 3-9.
6. **Fujimoto H.** Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.
7. **Iwashita N., Inagaki M.** Carbon. 1993. V. 31. P. 1107–1113. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90063-G.

REFERENCES

1. **Krueger A.** Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2010. 476 p. DOI: 10.1002/9783527629602.
2. Physics and Chemistry of Graphene – Graphene to Nanographene / eds. Enoki T., Ando T. Singapore: Pan Stanford Publishing. 2013. 476 p.
3. **Ziatdinov A.M.** Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. T. 56. N 7. P. 3-8. (in Russian).
4. **Ziatdinov A.M.** Izv. AN. Ser. Khim. 2015. V. 64. N 1. P. 1-14. DOI: 10.1007/s11172-015-0812-y. (in Russian).
5. **Ziatdinov A.M.** Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 5. P. 3-9 (in Russian).
6. **Fujimoto H.** Carbon. 2003. V. 41. N 8. P. 1585–1592. DOI: 10.1016/S0008-6223(03)00116-7.

8. **Беленков Е.А.** *Изв. ЧНЦ РАН.* 1999. Вып. 2. С. 27–32;
9. **Саенко Н.С., Зиятдинов А.М.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 46–49.;
10. **Шанина Б.Д., Данишевский А.М., Вейнгер А.И., Курдюков Д.А., Гордеев С.К.** *ФТТ.* 2009. Т. 51. N 3. С. 596–603.
11. **Yanovsky O., Ananina O., Butrimov P.** *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 58. P. 214–217. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.01.039.
12. **Warren B.E., Bodenstein P.** *Acta Crystallogr.* 1965. V. 18. P. 282–286. DOI: 10.1107/S0365110X65000609.
13. **Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N.** *Carbon.* 1994. V. 32. P. 193–198. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90182-1.
14. **Ferrari A., Robertson J.** *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. V. 61. P. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
15. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276–1290. DOI: 10.1039/B613962K.
16. **Langford J.I., Wilson A.J.C.** *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. N 2. P. 102–113. DOI: 10.1107/S0021889878012844.
7. **Iwashita N., Inagaki M.** *Carbon.* 1993. V. 31. P. 1107–1113. DOI: 10.1016/0008-6223(93)90063-G.
8. **Belenkov E.A.** *Izv. ChNTs RAN.* 1999. N 2. P. 27–32 (in Russian).
9. **Saenko N.S., Ziatdinov A.M.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 7. P. 46–49 (in Russian).
10. **Shanina B.D., Danishevskii A.M., Veynger A.I., Kurdyukov D.A., Gordeev S.K.** *Phys. Solid State.* 2009. V. 51. P. 632–639. DOI: 10.1134/S1063783409030329.
11. **Yanovsky O., Ananina O., Butrimov P.** *Comput. Mater. Sci.* 2012. V. 58. P. 214–217. DOI: 10.1016/j.commatsci.2012.01.039.
12. **Warren B.E., Bodenstein P.** *Acta Crystallogr.* 1965. V. 18. P. 282–286. DOI: 10.1107/S0365110X65000609.
13. **Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T., Akuzawa N.** *Carbon.* 1994. V. 32. P. 193–198. DOI: 10.1016/0008-6223(94)90182-1.
14. **Ferrari A., Robertson J.** *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 2000. V. 61. P. 14095–14107. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.
15. **Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R.** *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007. V. 9. P. 1276–1290. DOI: 10.1039/B613962K.
16. **Langford J.I., Wilson A.J.C.** *J. Appl. Crystallogr.* 1978. V. 11. N 2. P. 102–113. DOI: 10.1107/S0021889878012844.

Поступила в редакцию 21.06.2016

Принята к опубликованию 01.08.2016

Received 21.06.2016

Accepted 01.08.2016

Для цитирования:

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Любушкин Р.А., Герус Ж.В. Свойства легированных азотом аморфных углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 68–73.

For citation:

Poplavskiy A.I., Kolpakov A.Ya., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Lyubushkin R.A., Gerus Zh.V. Properties of nitrogen-doped amorphous carbon coatings obtained by impulse vacuum-arc method. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 68–73.

УДК 538.975

А.И. Поплавский, А.Я. Колпаков, М.Е. Галкина, И.Ю. Гончаров, Р.А. Любушкин, Ж.В. Герус

Александр Иосифович Поплавский (✉), Александр Яковлевич Колпаков, Марина Евгеньевна Галкина
НИИ «Проблем разработки и внедрения ионно-плазменных технологий», Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Королева, 2а, корпус 4, Белгород, Российская Федерация, 308033

E-mail: poplavsky@bsu.edu.ru (✉), kolpakov@bsu.edu.ru, galkina@bsu.edu.ru

Игорь Юрьевич Гончаров, Роман Александрович Любушкин

ЦКП научным оборудованием «Диагностика структуры и свойств наноматериалов», Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Королева, 2а, корпус 4, Белгород, Российская Федерация, 308033

E-mail: goncharov@bsu.edu.ru, lyubushkin@bsu.edu.ru

Жанна Владимировна Герус

Институт инженерных технологий и естественных наук, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, ул. Победы, 85, Российская Федерация, 308015

E-mail: zhanna.gerus@mail.ru

**СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ АМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧАЕМЫХ ИМПУЛЬСНЫМ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ МЕТОДОМ**

В работе представлены результаты исследования структуры и свойств легированных азотом аморфных углеродных покрытий, полученных в вакууме из потока импульсной углеродной плазмы. Установлено, что легирование азотом углеродного покрытия приводит к увеличению электропроводности, снижению внутренних напряжений, уменьшению плотности, твердости и модуля упругости, к изменению структуры, морфологии поверхности и трибологических характеристик.

Ключевые слова: углеродные покрытия, легирование азотом, структура, свойства

A.I. Poplavskiy, A.Ya. Kolpakov, M.E. Galkina, I.Yu. Goncharov, R.A. Lyubushkin, Zh.V. Gerus

Aleksandr I. Poplavskiy (✉), Aleksandr Ya. Kolpakov, Marina E. Galkina

Labs of Problems of Development of Ion-plasma Technologies and Implementation, Belgorod State University, Koroleva str., 2A, Belgorod, 308034, Russia

E-mail: poplavsky@bsu.edu.ru (✉), kolpakov@bsu.edu.ru, galkina@bsu.edu.ru

Igor Yu. Goncharov, Roman A. Lyubushkin

Joint Research Centre of "Diagnosis of the Structure and Properties of Nanomaterials", Belgorod State University, Koroleva str., 2A, Belgorod, 308034, Russia

E-mail: goncharov@bsu.edu.ru, lyubushkin@bsu.edu.ru

Zhanna V. Gerus

Institute of Engineering Technology and Natural Science, Belgorod State University, Pobedy str., 85, Belgorod, 308015, Russia

E-mail: zhanna.gerus@mail.ru

PROPERTIES OF NITROGEN-DOPED AMORPHOUS CARBON COATINGS OBTAINED BY IMPULSE VACUUM-ARC METHOD

The paper presents results of the research of the structure and properties of nitrogen-doped amorphous carbon coatings obtained in the vacuum from the flow of pulsed carbon plasma. The doping by nitrogen of carbon coating was determined to lead to increases in electrical conductivity, reductions of internal stresses, reduce of density, hardness and modulus, and to the change in structure, surface morphology and tribological characteristics.

Key words: amorphous carbon coatings, nitrogen doping, structure, properties

ВВЕДЕНИЕ

Аморфные углеродные покрытия с преобладанием на уровне ближнего порядка атомов с sp^3 -связями, обозначаемые как ta-C (tetrahedral amorphous carbon), по ряду механических и физико-химических свойств приближаются к свойствам поликристаллических алмазных пленок, что обуславливает их применение в качестве защитного покрытия в различных отраслях науки и техники [1]. Отличительная особенность ta-C покрытий, формируемых импульсным вакуумно-дуговым методом, заключается в низкой температуре подложки ($\leq 80^\circ\text{C}$) и энергии ионов углерода, достаточной для образования sp^3 -связи без приложения дополнительного ускоряющего потенциала, что позволяет использовать в качестве подложки широкий ряд материалов, в том числе, диэлектрики. Легирование азотом аморфных углеродных покрытий непосредственно в процессе синтеза позволяет в широком диапазоне изменять их структуру и свойства, что открывает возможности

получения новых функциональных покрытий. Наиболее часто азот вводят в аморфную углеродную матрицу с целью повышению электропроводности [2, 3] и эмиссионных характеристик [4], но при этом изменяются и все остальные характеристики покрытия (механические, трибологические и т.д.). Данная работа посвящена изучению структуры и свойств легированных азотом аморфных углеродных покрытий (a-C:N), а также анализу их отличительных особенностей от ta-C покрытий.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Покрытия толщиной 50–100 нм осаждали на полированные подложки монокристаллического кремния КЭФ-4,5 с ориентацией (100) и ситалла СТ50-1-1-0.6 из потока углеродной плазмы, генерируемой импульсным источником с расходуемым графитовым катодом (графит марки GS-1900), устройство которого описано в работе [5]. Легированные азотом a-C:N покрытия получали путем подачи в вакуумную камеру азота согласно

способу, описанному в работе [6]. Температура подложки в процессе осаждения покрытий не превышала 70 °С.

Элементный состав та-С и а-С:N покрытий определяли методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС). Структурные исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Tescna G2 F20 S-TWIN в режиме высокого разрешения, методами электронной дифракции и спектроскопии характеристических потерь энергии электронов (СХПЭЭ), а также на спектрографе Рамана LabRAM HR Evolution (длина волны лазера 532 нм, мощность 50 мВт).

Удельную электропроводность а-С:N покрытий на подложке ситалла размером 30×10 мм определяли по результатам прямых измерений сопротивления. Морфологию и электрические свойства поверхности покрытий изучали при помощи сканирующего зондового микроскопа NTEGRA-AURA в режиме контактной атомно-силовой микроскопии (АСМ) с использованием методики сопротивления растекания. Измерение твердости и модуля упругости покрытий проводили также на сканирующем зондовом микроскопе, оснащенный зондом с трехгранной алмазной пирамидкой Берковича, по методикам, описанным в работе [7]. Твердость определяли методом царапания (склерометрии), а модуль упругости – методом кривых подвода (силовая спектроскопия).

Плотность покрытий рассчитывали по энергии плазмона и концентрации углерода и азота согласно методике, приведенной в работе [8]. Измерение внутренних напряжений проводили по методике, описанной в работе [9]. Трибологические испытания образцов кремния без покрытия и кремния с углеродным покрытием проводили на воздухе в режиме сухого трения по стандартной схеме «шарик-диск» (ASTM G99 959 и DIN50324). Контртело – шарик из сапфира, нагрузка 3 Н, путь трения 500 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

По данным ВИМС в состав та-С и а-С:N покрытий входят углерод, азот, кислород и водород, которые распределены равномерно по толщине покрытия. Суммарное содержание кислорода и водорода во всех образцах меньше 1 ат.%, и обусловлено недостаточно глубоким вакуумом. Соотношение концентрации азота к углероду (N/C) в полученных образцах а-С:N лежит в диапазоне 0,06-0,13. В покрытии та-С азот отсутствует, N/C = 0,0015, что ниже погрешности измерения.

Исследования на ПЭМ показали, что все исследуемые образцы покрытий являются аморфными, без каких-либо кристаллических включений. На рис. 1 представлены СХПЭЭ углеродных покрытий, из которых следует, что в та-С покрытии на уровне ближнего порядка атомов углерода преобладает sp^3 -связь, которой соответствует один широкий σ^* -пик с максимумом около 293,5 эВ. Введение в аморфную углеродную матрицу азота приводит к появлению в спектре π^* -пика (~285,5 эВ), присущего sp^2 -связи, причем с повышением концентрации азота его интенсивность растет, что свидетельствует об увеличении количества атомных связей углерода, образованных за счет sp^2 -гибридизации. В спектрах а-С:N покрытий для азота также наблюдаются характерные π^* и σ^* -пики, которые указывают на то, что азот с углеродом образует связи путем замещения атомов углерода с sp^2 и sp^3 -гибридизацией.

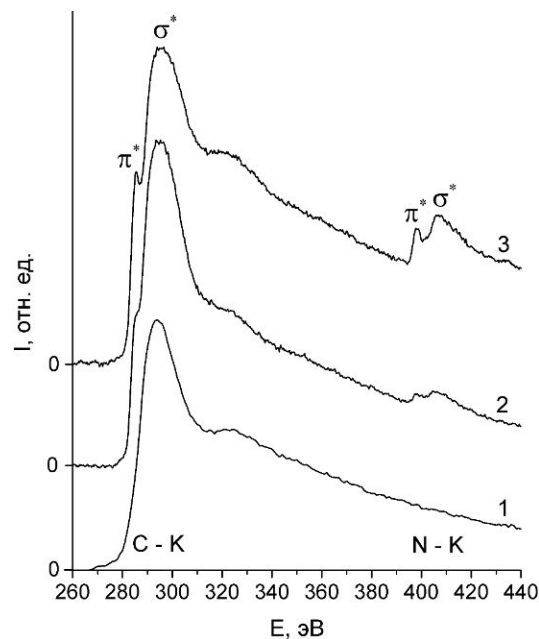


Рис. 1. СХПЭЭ покрытий та-С (1) и а-С:N, N/C=0,06 (2), N/C=0,13 (3)

Fig. 1. EELS of coatings ta-C(1) and a-C:N, N/C=0.06 (2), N/C=0.13 (3)

Спектроскопия Рамана является общепринятым методом отслеживания процессов упорядочивания и разупорядочивания атомов углерода с sp^2 -связью по положению G и D пиков. G-пик обусловлен колебаниями любых пар углеродных атомов с sp^2 -гибридизацией и лежит в диапазоне 1500-1600 cm^{-1} . Появление D-пика в окрестности 1360 cm^{-1} в графите связано с процессом разупорядочения, а в аморфном углероде наоборот указывает на процесс упорядочения. На рис. 2 пред-

ставлены спектры Рамана образцов углеродных покрытий на кремниевой подложке. Пики на спектрах в области 960 см^{-1} соответствуют линии Si 2-го порядка. Сходство колебательных частот CC, CN и NN мод приводит к сложностям в интерпретации спектров Рамана покрытий a-C:N. В работе [10] показано, что спектры Рамана a-C:N покрытий также как и ta-C могут быть проанализированы с точки зрения модели аморфного углерода путем разложения на G- и D-пики без использования дополнительных пиков, связанных с CN и NN модами. Информация о положениях G и D пиков получена путем аппроксимации экспериментально полученных спектров Рамана в области $1050\text{--}1850\text{ см}^{-1}$ двумя кривыми Гаусса, результаты представлены в таблице. С увеличением соотношения N/C положение G-пика смещается в сторону более низких волновых чисел, его полная ширина на уровне половинной амплитуды (FWHM) уменьшается, а отношение интенсивности пиков $I(D)/I(G)$ возрастает. Подобные изменения спектров являются общим признаком процесса кластеризации атомов углерода, имеющих sp^2 -гибридизацию.

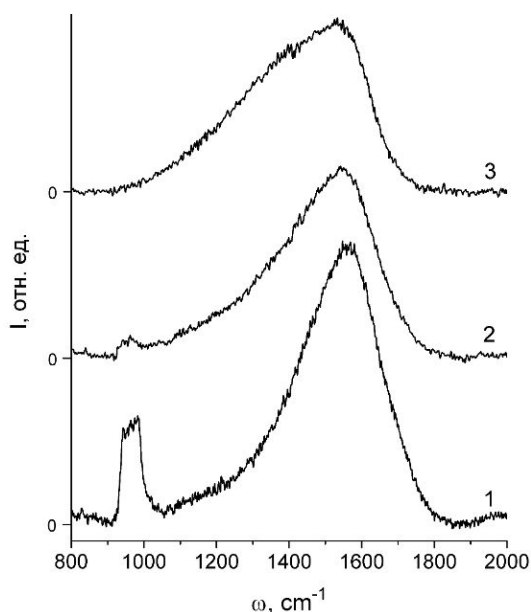


Рис. 2. Спектры Рамана покрытий ta-C (1) и a-C:N, N/C=0,06 (2), N/C=0,13 (3)

Fig. 2. Raman spectra of coatings ta-C (1) and a-C:N, N/C=0.06 (2), N/C=0.13 (3)

Удельное электрическое сопротивление ta-C покрытия лежит в диапазоне $10^8\text{--}10^9\text{ Ом}\cdot\text{см}$ [2]. Удельное электрическое сопротивление покрытия a-C:N на диэлектрической подложке ситалла составляет $16\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $N/C = 0,06$. Повышение N/C до 0,1 приводит к снижению удельного сопротивления до $2\text{ Ом}\cdot\text{см}$. При дальнейшем увели-

чении концентрации азота наблюдается повышение удельного сопротивления до $4\text{ Ом}\cdot\text{см}$ при $N/C = 0,13$. Полученные результаты свидетельствуют о нелинейной зависимости удельного сопротивления a-C:N покрытий от концентрации азота, что согласуется с проведенными нами ранее исследованиями электрических свойств a-C:N покрытий на подложках монокристаллического кремния n-типа [3]. Исследования электрических свойств поверхности a-C:N покрытий, выполненные на атомно-силовом микроскопе по методике сопротивления растекания, качественно согласуются с представленными выше результатами измерения удельного сопротивления, а также указывают на неоднородное распределение электропроводности по поверхности. Снижение удельного сопротивления a-C:N покрытий по мере повышения концентрации азота можно объяснить увеличением доли фазы с sp^2 -гибридизацией валентных электронов, а эффект повышения удельного сопротивления связан, предположительно, с процессами кластеризации и образованием непроводящей фазы.

Таблица

Результаты аппроксимации спектров Рамана углеродных покрытий

Table. Results of approximation of Raman spectra of carbon coatings

	Центр, см^{-1}		FWHM, см^{-1}		I_D/I_G
	G	D	G	D	
ta-C	1561	1370	231	367	0,28
a-C:N (N/C = 0,06)	1552	1378	217	388	0,59
a-C:N (N/C = 0,13)	1550	1376	174	374	1,25

Исследования морфологии поверхности покрытий с помощью АСМ показали, что легирование азотом приводит к формированию более развитого рельефа поверхности, среднеквадратическая шероховатость поверхности a-C:N покрытия равна $4,2\text{ нм}$ при $N/C = 0,06$ и $5,1\text{ нм}$ при $N/C = 0,13$, что в два и более раз выше, чем у ta-C покрытия. Исходная шероховатость ситалловой подложки – $1,0\text{ нм}$.

Покрyтия ta-C характеризуются высоким уровнем внутренних напряжений сжатия 10 ГПа , легирование азотом способствует снижению величины внутренних напряжений сжатия до 6 ГПа при $N/C = 0,06$ и 3 ГПа при $N/C = 0,13$. Уменьшение внутренних напряжений в a-C:N покрытиях

связано со снижением эффекта радиационно-диффузионного уплотнения, что приводит к увеличению доли атомных связей с sp^2 -гибридизацией и процессам их кластеризации.

Твердость, измеренная методом склерометрии покрытий а-С:N, равна 9 ГПа, а та-С покрытий – 23 ГПа. Модуль упругости та-С покрытия составляет 460 ГПа и падает до 254 ГПа и 146 ГПа для покрытий а-С:N с содержанием азота N/C = 0,06 и N/C = 0,13 соответственно. Значения твердости и модуля упругости могут быть заниженными из-за влияния подложки ввиду малой толщины покрытия (≤ 100 нм). Покрытия а-С:N существенно уступают покрытиям та-С в значениях твердости и модуля упругости, но при этом они более эластичные и не подвержены хрупкому разрушению в виде трещин и сколов.

По результатам трибологических испытаний средний коэффициент трения Si без покрытия и с покрытиями а-С:N и та-С равен 0,49, 0,23 и 0,21 соответственно. Полный износ покрытия а-С:N зафиксирован на пути трения 108 м, покрытие та-С выдержало полный цикл испытаний без явных следов износа. После 500 м трения износ Si без покрытия и систем «Si+а-С:N», «Si+та-С» составил $3900 \cdot 10^{-7}$, $2290 \cdot 10^{-7}$ и $2,5 \cdot 10^{-7}$ мм³/Н·м. Нанесение на кремний углеродного покрытия позволяет значительно снизить коэффициент трения и уровень его осцилляций. В наших испытаниях износостойкость а-С:N покрытия значительно ниже та-С покрытия, но, учитывая большую испытательную нагрузку (3 Н), вполне достаточна для обеспечения эффективной защиты кремния в условиях трения. Кроме того, по результатам публикаций при некоторых условиях трибологических испытаний, например в сухой среде, а-С:N покрытия демонстрируют очень низкий (около 0,03) коэффициент трения и высокую износостойкость [11].

ВЫВОДЫ

В ходе проведенных исследований установлено, что легирование углеродных покрытий азотом приводит к увеличению количества углеродных связей с sp^2 -гибридизацией и процессам их кластеризации. Однако структура полученных образцов а-С:N покрытий остается аморфной без кристаллических включений. Легирование азотом углеродного покрытия в процессе его формирования из потока импульсной углеродной плазмы приводит: к увеличению электропроводности; снижению внутренних напряжений; уменьшению плотности, твердости и модуля упругости; изменению морфологии поверхности и трибологических характеристик. Концентрация азота значительно влияет на структуру и свойства а-С:N покрытий.

Электрические, механические и трибологические характеристики а-С:N покрытий позволяют рассматривать их как перспективный материал для точного машиностроения и микроэлектромеханических систем (МЭМС). Интересным видится направление, связанное с объединением свойств та-С и а-С:N в многослойном покрытии. Например, на основе слоеного углеродного покрытия, в котором сочетается высокая твердость и износостойкость та-С и высокая электропроводность а-С:N, создан кантилевер (микрозонд), применяемый в сканирующей зондовой микроскопии для токовой нанолитографии [12].

Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 15-48-03072 «Закономерности формирования и свойства аморфных углеродных покрытий с легирующими добавками W, N, Ag, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом».

ЛИТЕРАТУРА

1. Robertson J. *Materials Sci. Eng.* 2002. V. 37. P. 129-281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
2. Chean L.K., Shi X., Shi J.R., Liu E.J., Silva S.R.P. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. V. 242. P. 40-48. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00787-X.
3. Kolpakov A.Y., Sudzhanskaya I.V., Galkina M.E., Goncharov I.Y., Poplavskii A.I., Manokhin S.S. *Nanotechnologies in Russia*. 2011. V. 6. N 3-4. P. 185-188. DOI: 10.1134/S199507801102011X.
4. Wang Q., Jiang J. *J. Nanomaterials*. 2014. V. 2014. Article ID 203837. 8 p. DOI: 10.1155/2014/203837.
5. Маслов А.И., Дмитриев Г.К., Чистяков Ю.Д. *Приборы и техника эксперимента*. 1985. № 3. С.146–149.
6. Галкина М.Е., Колпаков А.Я., Сафронова О.В., Суджанская И.В. Патент РФ №2342468. 2008.

REFERENCES

1. Robertson J. *Materials Science and Engineering*. 2002. V. 37. P. 129-281. DOI: 10.1016/S0927-796X(02)00005-0.
2. Chean L.K., Shi X., Shi J.R., Liu E.J., Silva S.R.P. *J. Non-Cryst. Solids*. 1998. V. 242. P. 40-48. DOI: 10.1016/S0022-3093(98)00787-X.
3. Kolpakov A.Y., Sudzhanskaya I.V., Galkina M.E., Goncharov I.Y., Poplavskii A.I., Manokhin S.S. *Nanotechnologies in Russia*. 2011. V. 6. N 3-4. P. 185-188. DOI: 10.1134/S199507801102011X.
4. Wang Q., Jiang J. *J. Nanomaterials*. 2014. V. 2014. Article ID 203837. 8 p. DOI: 10.1155/2014/203837.
5. Maslov A.I., Dmitriev G.K., Chistyakov Yu.D. *Pribory i tekhnika experimenta*. 1985. N 3. P. 146-149 (in Russia).
6. Galkina M.E., Kolpakov A.Ya., Safronova O.V., Sudzhanskaya I.V. RF Patent №2342468. 2008 (in Russia).

7. Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2007. Т. 73. № 6. С. 28-36.
8. Ferrari A.C., Libassi A., Tanner B.K., Stolojan V., Yuan J., Brown L.M., Rodil S.E., Kleinsorge B., Robertson J. *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. N 15. P. 11089-11103. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11089.
9. Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Галкина М.Е., Суджанская И.В. Мерчанский О.Ю. *Упрочняющие технологии и покрытия*. 2012. № 4. С. 40-45.
10. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P.155306-1-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
11. Donnet C., Erdemir A. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. New York: Springer. 2008. 664 p.
12. Колпаков А.Я., Поплавский А.И., Сафронова О.В. Патент РФ №136563. 2014.
7. Gogolinsky K.V., Lvova N.A., Useinov A.S. *Zavodskaya laboratoriya*. 2007. V. 73. N 6. P. 28-36 (in Russia).
8. Ferrari A.C., Libassi A., Tanner B.K., Stolojan V., Yuan J., Brown L.M., Rodil S.E., Kleinsorge B., Robertson J. *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. N 15. P. 11089-11103. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.11089.
9. Kolpakov A.Ya., Poplavskiy A.I., Galkina M.E., Sudzhanskaya I.V. Merchanskiy O.Yu. *Uprochnyayushie tekhnologii i pokrytiya*. 2012. N 4. P. 40-45 (in Russia).
10. Ferrari A.C., Rodil S.E., Robertson J. *Phys. Rev. B*. 2003. V. 67. P.155306-1-20. DOI: 10.1103/PhysRevB.67.155306.
11. Donnet C., Erdemir A. *Tribology of Diamond-Like Carbon Films: Fundamentals and Applications*. New York: Springer. 2008. 664 p.
12. Kolpakov A.Ya., Poplavsky A.I., Safronova O.V. RF Patent N136563. 2014 (in Russia).

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 28.07.2016

Received 21.06.2016
Accepted 28.07.2016

Т 59 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

Для цитирования:

Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Изменение физических свойств сверхдлинных углеродных нанотрубок в результате их очистки различными методами. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 74–79.

For citation:

Ageeva E.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. Changes in physical properties of super long carbon nanotubes after different methods of purification. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 74–79.

УДК 546.26, 621.382

Е.А. Агеева, Е.А. Жукова, А.Р. Караева, В.З. Мордкович

Екатерина Анатольевна Агеева (✉), Екатерина Александровна Жукова, Аида Разимовна Караева, Владимир Зальманович Мордкович

Отдел новых химических технологий и наноматериалов, Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Москва, Троицк, Российская Федерация, 142190
E-mail: ageeva@phystech.edu (✉), ktyazhu@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВЕРХДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РЕЗУЛЬТАТЕ ИХ ОЧИСТКИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ

В работе представлены результаты очистки углеродных нанотрубок различными способами. Были выявлены способы, обеспечивающие содержание остаточных примесей менее 1%. Углеродные нанотрубки исследовали методами КРС, ТЕМ, SEM и ТГА, а также измеряли их электропроводность.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, очистка, химическая обработка, электропроводность, электронная микроскопия

UDC 546.26, 621.382

E.A. Ageeva, E.A. Zhukova, A.R. Karaeva, V.Z. Mordkovich

Ekaterina A. Ageeva (✉), Ekaterina A. Zhukova, Aida R. Karaeva, Vladimir Z. Mordkovich

Department of New Chemical Technologies and Nanomaterials, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Central str., 7a, Moscow, Troitsk, 142190, Russia
E-mail: ageeva@phystech.edu (✉), ktyazhu@tisnum.ru, karaevaar@tisnum.ru, mordkovich@tisnum.ru

CHANGES IN PHYSICAL PROPERTIES OF SUPER LONG CARBON NANOTUBES AFTER DIFFERENT METHODS OF PURIFICATION

The results of carbon nanotubes purification with various methods are presented. Methods providing residual impurities content less than 1% were revealed. Carbon nanotubes were investigated by Raman spectroscopy, TEM, SEM and TGA. Their electrical conductivity was measured as well.

Key words: carbon nanotubes, purification, chemical treatment, electrical conductivity, electron microscopy

ВВЕДЕНИЕ

УНТ известны своими высокими механическими, электрическими, термическими характеристиками, сверхминиатюрными размерами и разнообразными формами. Однако широкому практическому применению УНТ препятствует присутствие примесей в углеродном материале. Известно большое количество различных способов очистки УНТ от примесей [1-13].

Одним из первых примененных способов была методика с применением интеркалятов, а именно интеркалирование продукта хлоридом меди [1]. В работе [2] для очистки УНТ предлагалось очищать и даже разделять по размерам УНТ в водном растворе ПАВ додекациклосульфата натрия (СДН). Также можно использовать колоночную хроматографию и вакуумную фильтрацию [3].

В ряде работ применяли обработку микроволновым излучением. Так, в работе [4] предложен метод очистки углеродных нанотрубок, основанный на селективном нагреве частиц остаточного катализатора, которые после синтеза закапсулированы в углеродные многослойные оболочки. В статье [5] описан более сложный, двухступенчатый способ очистки УНТ, включающий обработку микроволновым излучением с последующим хлорированием.

В статье [6] представлена схема очистки, в которой успешно удаляются ~99% ферромагнитных примесей. Метод сочетает в себе традиционное окисление на воздухе, химическую обработку и фильтрацию с использованием магнитного сепаратора.

Общепринятым является очищение УНТ от примесей окислением их кислородом, улучшенная модификация метода представлена в работах [7, 8]. Помимо окисления в газовой фазе предпринимались попытки очистки УНТ в растворах азотной кислоты [9, 10], соляной [11] и плавиковой [12] кислот. Существует также ряд методов,

основанных на отжиге продуктов синтеза УНТ в вакууме при температуре выше 1000 °С [13].

Каждый из представленных методов имеет как преимущества, так и недостатки – трудоемкость, многостадийность, длительность, загрязнение продукта, потери самих УНТ.

Целью данной работы являлся поиск оптимального метода очистки УНТ от частиц железа и других примесей (среди иных примесей основное место принадлежит нетрубочному углеродному депозиту), контроль чистоты УНТ и последующее измерение их физико-химических свойств.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись образцы мало- и многослойных углеродных нанотрубок с диаметром в пределах от 2 до 30 нм, синтезированные из смеси углеродсодержащего сырья – этанола и тиофена в присутствии железоорганического катализатора при температуре 1150 °С методом химического осаждения из газовой фазы на опытно-промышленной установке ГАУЧО ООО «ИНФРА Технологии» согласно методике [14].

Очистку проводили различными способами:

- термическая обработка в вакууме: отжиг образца УНТ в вакуумной печи при температуре 1600 °С в течение 1 ч;
- термическая обработка на воздухе (Т/О): отжиг образца в муфельной печи на керамической чашке при температурах 380-440 °С в течение 3 ч;
- химическая обработка в соляной кислоте (х/о HCl): кипячение образца в течение 3 ч в соляной кислоте (37% HCl), промывка и сушка;
- химическая обработка в соляной кислоте в мягком режиме (х/о HCl MP): обработка образца в течение 72 ч в соляной кислоте (37% HCl) при температуре окружающей среды, промывка и сушка;
- окисление в азотной кислоте (х/о HNO₃): кипячение образца в течение 3 ч в азотной кислоте (65% HNO₃), промывка и сушка;

- окисление в «царской водке» (х/о extreme): обработка образца в течение 20 ч в смеси соляной (37% HCl) и азотной (65% HNO₃) кислот в соотношении 3:1 при температуре окружающей среды, промывка и сушка;

- СВЧ-облучение (СВЧ): образец в кварцевой лодочке помещается в кварцевую трубу и облучается с частотой излучения – 2,45 ГГц и мощностью 500 Вт в потоке гелия в течение 60 – 300с.

Образцы исследовали различными инструментальными методами.

Исследование морфологии и элементный анализ проводили на приборе JEOL JSM-7600F с термополевой эмиссией, с ускоряющим напряжением 15 кВ и разрешением до 1 нм.

Исследование внутренней структуры УНТ проводилось на электронном микроскопе JEM-2010 при ускоряющем напряжении 160 кВ.

Для контроля содержания остаточного катализатора проводился термогравиметрический анализ на приборе синхронного термического анализа NETZSCH (ДСК/ДТА/ТГ) STA Jupiter 449 F1.

Для получения спектров комбинационного рассеяния света (КРС) использовалась установка с микроскопической приставкой на базе спектрометра TRIAX 552 (Jobin Yvon) и детектора CCD Spec-10, 2KBUV (2048x512) (Princeton Instruments).

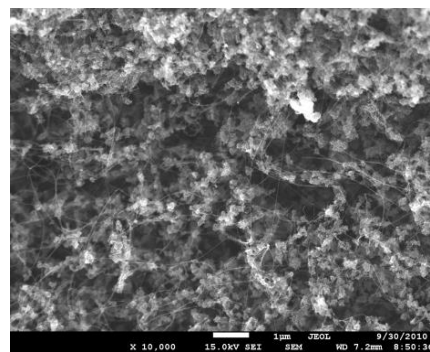
Электрическую проводимость измеряли при помощи системы для электрофизических исследований LakeShore HMS 7700.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

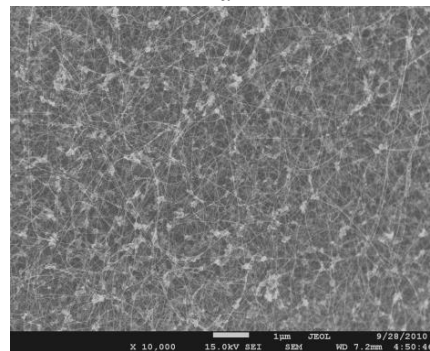
Одним из способов очистки УНТ является термическая обработка на воздухе при температуре 380-440 °С. При температуре свыше 350 °С примеси, такие как аморфный углерод и наночастицы графита (рис. 1а), выгорают, количество дефектов на поверхности УНТ существенно уменьшается (рис. 1б). Очевидно, вследствие термической обработки, поверхность УНТ очищается и сглаживается, а частицы металла становятся легкодоступными.

При термической же обработке в вакууме при температуре 1600 °С исходные УНТ (рис. 2а) по большей части разрушились, произошло "вскрытие" не только концов УНТ. Деструкции подверглись и внешние стенки УНТ. Также видны отдельные углеродные фрагменты (рис. 2б). Очевидно, что высокотемпературная обработка в вакууме приводит к разрушению УНТ. Поэтому в дальнейших исследованиях отжиг в вакууме не применялся.

В данной работе было использовано несколько способов химической обработки. Так, обработка в царской водке приводит к появлению



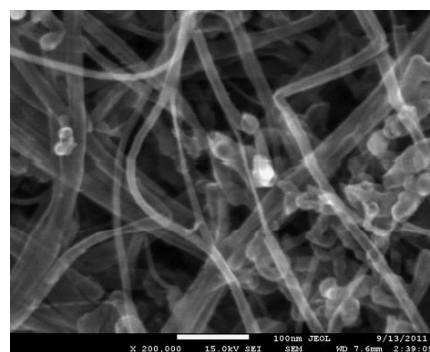
а



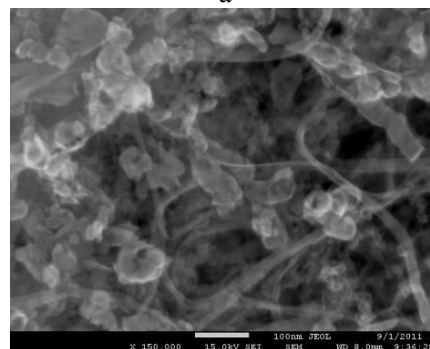
б

Рис. 1. SEM-фотографии образца УНТ: а) до и б) после термической обработки на воздухе при 440 °С

Fig. 1. SEM of samples of CNT: a) before and б) after heat treatment in air at 440 °С



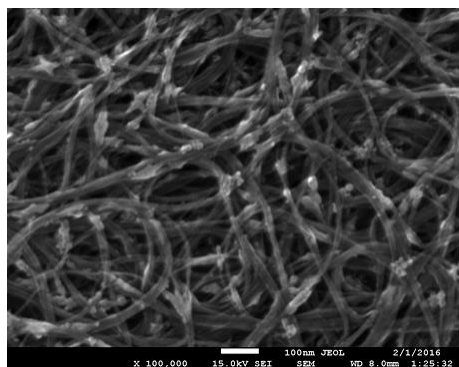
а



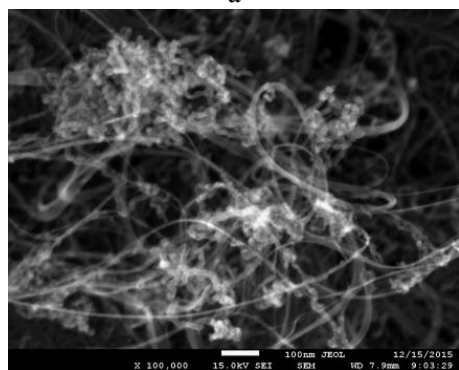
б

Рис. 2. SEM-фотографии образца УНТ: а) до и б) после термической обработки в вакууме при 1600 °С

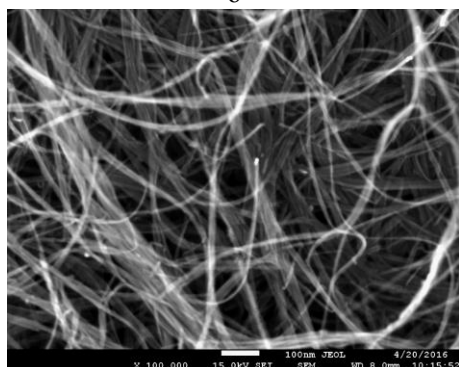
Fig. 2. SEM of samples of CNT: a) before and б) after heat treatment in vacuum at 1600 °С



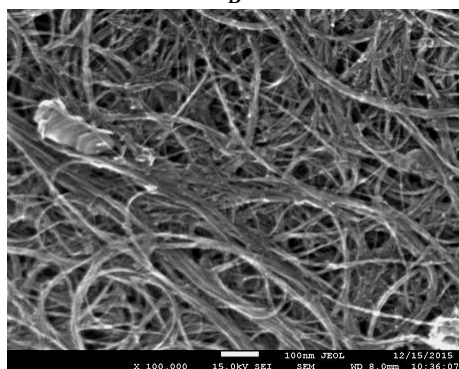
а



б



в



г

Рис. 3. SEM-фотографии образцов УНТ после обработки в: а - царской водке; б - соляной кислоте с кипячением; в - азотной кислоте; г - соляной кислоте без кипячения
Fig. 3. SEM of samples of CNT after treatment by: а - aqua regia; б - hydrochloric acid with boiling; в - nitric acid; г - hydrochloric acid without boiling

«узелков» (рис. 3а). После кипячения в соляной кислоте часть УНТ сбиваются в «кучки» (рис. 3б), а после кипячения в азотной УНТ становятся гладкими и соединенными в пучки (рис. 3в), тогда как после мягкого режима в соляной кислоте пучки УНТ становятся более «разрозненными» (рис. 3г). Но есть общая тенденция, что содержание железа уменьшается в разы.

После СВЧ-облучения частицы железа сливаются в крупные сферические агломераты (рис. 4), содержание кислорода уменьшается с 29% до 4%. Предположительно, что СВЧ-облучение нагревает оксид до высоких температур, избавляя его от кислорода, и «склеивает» частички железа, которые уже не реагируют с кислотой и не вымываются из образца.

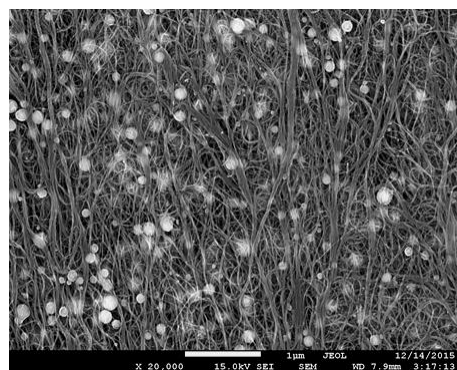


Рис. 4. SEM-фотография образца УНТ после СВЧ-облучения
Fig. 4. SEM of sample of CNT after microwave radiation

Анализируя результаты ТЕМ-исследования, частицы железа, присутствовавшие в исходном образце, после химической обработки более не наблюдаются. УНТ двустенные, многие «склеены» в пучки по 5-10 штук. В камере электронного микроскопа под воздействием электронного луча происходит «зарастание» поверхности нанотрубок углеродсодержащим слоем, который условно назвали «шубой». Так, после обработки, толщина этой шубы существенно меньше. Для образца после термической обработки на воздухе при температуре 440 °С, кипячения в азотной кислоте, а затем в соляной, «шуба» совсем не наблюдается (рис. 5).

Образцы УНТ также исследовали методом КРС. Наличие линий в спектрах КРС области 120-160 см⁻¹ подтвердило присутствие многостенных и двустенных углеродных нанотрубок с диаметром в диапазоне более 2 нм.

Полученные результаты по содержанию железа в очищенных различными способами образцах УНТ представлены ниже в табл. 1.

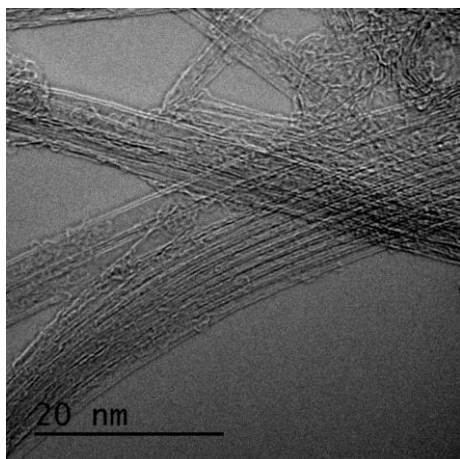


Рис. 5. ТЕМ-фотография образца УНТ после кипячения в азотной, а затем в соляной кислотах.

Fig. 5. SEM of sample of CNT after boiling in nitric and hydrochloric acids

Таблица 1

Массовое содержание железа в обработанных различными методами образцах УНТ
Table 1. Weight iron content in samples treated by different methods

№	Образец	EDX Fe, % вес	ТГА Fe, % вес
1	УНТ исх	32,5	37,8
2	УНТ Т/О	27,5	30,8
3	УНТ Т/О х/о HCl	4,0	17,5
4	УНТ Т/О х/о HNO ₃	6,0	8,4
5	УНТ Т/О СВЧ	48,0	39,0
6	УНТ Т/О СВЧ х/о HCl	14,0	15,4
7	УНТ Т/О СВЧ х/о HNO ₃	33,0	30,3
8	УНТ Т/О х/о HCl СВЧ	4,0	14,3
9	УНТ Т/О х/о HNO ₃ СВЧ	6,0	4,5
10	УНТ Т/О х/о HNO ₃ х/о HCl	0,5	4,2
11	УНТ Т/О х/о HCl х/о HNO ₃	1,0	1,8
12	УНТ Т/О х/о extreme	2,0	6,7
13	УНТ Т/О х/о HCl MP	1,0	4,4

В работе были проведены измерения электрического сопротивления четырехконтактным методом до и после обработки. Результаты измерений представлены табл. 2.

Из табл. 2 видно, что после очистки электропроводность образцов увеличивается в 7-12 раз. Для того, чтобы выяснить, какая стадия существенно влияет на изменение электропроводности, также были проведены измерения последовательно, после каждой стадии очистки. Результаты показали, что существенную роль в повышении электропроводности играет именно химическая обработка, за счет чего понижается контактное сопротивление УНТ.

Таблица 2

Удельная электрическая проводимость образцов до и после различных способов очистки

Table 2. The specific electrical conductivity of the samples of CNT before and after various purification methods

№	Маркировка	Удельная электрическая проводимость, См·10 ⁻³		σкон/σисх
		Исходный	После обработки	
1	УНТ Т/О СВЧ х/о HCl	0,7	5	7
2	УНТ Т/О х/о HCl СВЧ	0,7	5	7
3	УНТ Т/О х/о extreme	1,1	11	10
4	УНТ Т/О х/о HNO ₃ х/о HCl	0,9	11	12
5	УНТ Т/О х/о HCl х/о HNO ₃	1,7	14	9

ВЫВОДЫ

Установлено, что предварительная термическая обработка на воздухе при температурах 380-440 °С необходима при любом из используемых химических способов очистки, поскольку окисление на воздухе приводит к преимущественному окислению углеродных оболочек закапсулированной металлической частицы и выгоранию аморфного углерода. Наиболее эффективными способами очистки УНТ являются: химическая обработка в 37% соляной кислоте без кипячения в течение 3 сут и химическая обработка с кипячением в течение 3 ч сначала в 65% азотной кислоте, а затем 37% соляной кислоте. При этом содержание железных частиц уменьшается до 0,5-1,0 %, удаляются дефектные слои и сглаживается поверхность УНТ, а электропроводность очищенных УНТ повышается в 7-12 раз.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Российской Федерации за поддержку ТИСУМ по Государственному заданию 3553.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Ikasaki, Oshima *Carbon*. 1992. V. 32. P. 4539.
2. Bonard J.-M., Stora T., Salvétat J.-P., Maier F., Stokli T., Duschl C., Forro L., de Heer W.A., Chatelain A. *Adv. Mater.* 1997. V. 9. N 10. P. 827.
3. Holzinger M., Hirsch A. *Appl. Phys.* 2000. A. V. 70. P. 599-602.
4. Harutyunyan A.R., Pradha B.K. *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. P. 8671-8675.
5. Gomez V., Irusta S. *RSC Advances*. 2016. V. 6. P. 1-8.

6. **Kim Y., Torrens O.N.** *J. Mater. Chem.* 2007. V. 19. N 12. P. 298-2986.
7. **Dementev N., Oswald S., Gogotsi Y., Borguet E.** *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 7904-7908.
8. **Park Y.S., Choi Y.C.** *Carbon.* 2001. V. 39. N 5. P. 655-661.
9. **Hsieh Y.-C., Chou Y.-C., Lin C.-P., Hsieh T.-F., Shu C.-M.** *Aerosol and Air Quality Research.* 2010. V. 10. P. 212-218.
10. **Prasek J., Drbohlavova J.** *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. N 40. P. 15872-15884.
11. **Inami N., Ambri Mohamed M.** *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007. V. 8. N 4. P. 292-295.
12. **Varshney D., Weiner B.R.** *Carbon.* 2010. V. 48. N 12. P. 3353-3358.
13. **Huang W., Wang Y., Luo G., Wei F.** *Carbon.* 2003. V. 41. N 13. P. 2585-2590.
14. **Karaeva A.R., Khaskov M.A.** *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2012. V. 20. N 4-7. P. 411-418.

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 16.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 16.08.2016*

Для цитирования:

Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М. Кавитационный синтез наночастиц углерода гидроударом. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 80–85.

For citation:

Dushenko N.V., Voropaev S.A., Ponomareva E.A., Dnestrovskiy A.Yu., Shkinev V.M., Aronin A.S., Galimov E.M. Cavitational synthesis of carbon nanoforms by water hammer. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 80–85.

УДК 539.893,539.3

**Н.В. Душенко, С.А. Воропаев, Е.А. Пономарева, А.Ю. Днестровский, В.М. Шкинев,
А.С. Аронин, Э.М. Галимов**

Никита Владимирович Душенко (✉), Сергей Александрович Воропаев, Екатерина Алексеевна Пономарева, Алексей Юрьевич Днестровский, Эрик Михайлович Галимов

Лаборатория «Геохимии углерода», Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: dushenko@geokhi.ru (✉), voropaev@geokhi.ru, katerinaii@inbox.ru, dnestrovskiy@geokhi.ru, galimov@geokhi.ru

Валерий Михайлович Шкинев

Лаборатория концентрирования, Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: shkinev@geokhi.ru

Александр Семенович Аронин

Лаборатория структурных исследований, Институт физики твердого тела РАН, ул. Академика Осипяна, 2, Черноголовка, Московская обл., Российская Федерация, 142432

E-mail: aronin@issp.ru

КАВИТАЦИОННЫЙ СИНТЕЗ НАНОФОРМ УГЛЕРОДА ГИДРОУДАРОМ

Рассмотрены особенности формирования композитных углеродных наночастиц при кавитации с гидроударом и проведено сравнение с существующими методами синтеза в нанотехнологиях. С помощью методов электронной дифракции исследована кристаллическая структура различных наночастиц углерода, синтезируемых при гидродинамической кавитации в смеси воды и изопропилового спирта. Выделены такие полиморфы углерода как нанодIAM, наногРАФИТ и сложные композитные образования. Проанализированы характеристики кристаллических решеток синтезированных наночастиц углерода и рассмотрены приложения результатов для микроэлектроники.

Ключевые слова: алмаз, графит, гидроудар, кавитация, микроэлектроника

N.V. Dushenko, S.A. Voropaev, E.A. Ponomareva, A.Yu. Dnestrovskiy, V.M. Shkinev, A.S. Aronin, E.M. Galimov

Nikita V. Dushenko (✉), Sergey A. Voropaev, Ekaterina A. Ponomareva, Alexey Yu. Dnestrovskiy, Erik M. Galimov

Laboratory of Geochemistry of Carbon, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Kosygin str., 19, Moscow, 119991, Russia

E-mail: dushenko@geokhi.ru (✉), Voropaev@geokhi.ru, katerinaii@inbox.ru, dnestrovskiy@geokhi.ru, galimov@geokhi.ru

Valery M. Shkinev

Laboratory of Concentration, V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry of RAS, Kosygin str., 19, Moscow, 119991, Russia

E-mail: shkinev@geokhi.ru

Alexandr S. Aronin

Laboratory of Structural Researches, Institute of Solid State Physics of RAS, Academician Ossipyan str., 2, Chernogolovka, Moscow Region, 142432, Russia

E-mail: aronin@issp.ru

CAVITATIONAL SYNTHESIS OF CARBON NANOFORMS BY WATER HAMMER

We consider features of the carbon composite nano-particles formation at cavitation by means of the hydro impact. The comparison of given method with existing methods of synthesis in nanotechnology was carried out. The crystal structure of the various carbon nanofoms synthesized by hydrodynamic cavitation in a mixture of water and isopropyl alcohol was investigated using the methods of electron diffraction. Such polymorphs of carbon as the nano-diamond, nanographite and composites were revealed. The lattices characteristics of the synthesized carbon nano forms were analyzed. Applications of results for microelectronics were considered.

Key words: diamond, graphite, hydro impact, cavitation, microelectronics

ВВЕДЕНИЕ

Наногетероструктуры, состоящие из чередующихся слоев диэлектрика и (полу)проводника нанометровой толщины становятся в настоящее время перспективными объектами научных исследований благодаря их уникальным оптическим, магнитным и электрическим свойствам [1]. Интерес вызывает, в первую очередь, гигантский магниторезистивный эффект (ГМРЭ). Физическая природа этого эффекта в проводящих слоистых наноструктурах обусловлена сильным различием вероятности рассеяния электронов проводимости с разным направлением спина относительно вектора намагниченности магнитных слоев. Такого типа наногетероструктуры являются уникальным материалом для изучения возможности управле-

ния характеристиками обменного взаимодействия и определения вклада спина электронов в транспортные свойства.

Среди экспериментальных методов, используемых при создании мультислойных наноструктур, весьма эффективными оказались методы молекулярно-лучевой эпитаксии и химического осаждения из газовой фазы (CVD). Они позволяют, например, относительно просто создавать атомарные слои различного состава фиксированной толщины, изменяя условия осаждения на подложке [2]. Вместе с тем, данные методы требуют сверхвысокого вакуума, точного контроля характеристик рабочей среды и формируют в основном тонкие пленки, что резко ограничивает области их применения. В связи с этим, в последнее время

нанотехнологии активно разрабатывают альтернативные методы синтеза наногетероструктур, позволяющие получать гранулированные порошки и другие (непленочные) формы.

Для синтеза нанокристаллов и наноструктур кремния, углерода и их перспективных соединений разработаны различные методы, включая детонационный и высокотемпературный синтез, золь-гель метод и другие. Получаемые образцы, как правило, представляют собой твердую пористую массу черного цвета, требующую трудоемкой и энергозатратной обработки травления и отжига [3]. Представляет большой интерес использовать наноалмазы (НА) в качестве прекурсора для синтеза гетероструктур. Это позволило бы сформировать атомарные слои графита совместно с алмазными и эффективно провести их легирование для получения необходимых структур р-п переходов в управляющих элементах микроэлектроники. К сожалению, широко распространенные на рынке промышленные детонационные наноалмазы (ДНА) [4] в силу характерных особенностей взрывного синтеза обладают рядом существенных недостатков: большое количество примесей азота и железа (доходящие до 5 масс. %), дефекты кристаллической структуры и др. В настоящей работе мы рассмотрим возможности их замены на технологически более удобный материал.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Одним из альтернативных методов синтеза наночастиц является развиваемый в ГЕОХИ РАН подход с использованием гидродинамической кавитации в углеводородных жидкостях. Физико-химические процессы, происходящие в кавитационном пузырьке на последней стадии его сжатия, весьма схожи с процессами, происходящими во взрывной камере. Достигаемые при этом давление и температура обеспечивают термодинамическую стабильность и синтез наноалмаза из возникающей газообразной смеси кластеров углерода и водорода,

что подтверждено пионерскими работами акад. Э.М. Галимова [5]. Контролируемое добавление бор/фосфорсодержащих газов или жидкостей, изменение условий сжатия кавитационных пузырьков позволили бы управлять процессом синтеза легированных нано гетероструктур углерода.

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур при большом скачке внешнего давления [6, 7]. Принципиальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена на рис. 1. Исходную жидкость помещали в камеру (2). В камеры (1) и (3) закладывали пороховой заряд (ПАД), зажигание которого позволяло резко смещать поршни (q), выталкивая рабочую жидкость из одной камеры (2) в другую (3). Давление во всех камерах установки фиксировали датчики давления (ДД). При быстром движении углеводородной жидкости по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются в рабочей камере (3), где создается резкий скачок давления. Давление в ударной волне, достигающее значений 80-90 МПа, обеспечивает близкий к адиабатическому сжатию коллапс кавитационных пузырьков. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров, в полости синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке.

Эксперименты проводились на химически чистых жидкостях разной молекулярной структуры: бензол (C_6H_6), толуол ($C_6H_5CH_3$) и этиловый спирт (C_2H_5OH). Во всех случаях были получены наноалмазы различных размеров: 20-30 нм (бензол), 10-15 нм (толуол), 5-10 нм (этанол). Преимуществом бензола является наилучшее соотношение углерода и водорода, но бензол – это вещество повышенного класса опасности и работать с ним в промышленных условиях было бы пробле-

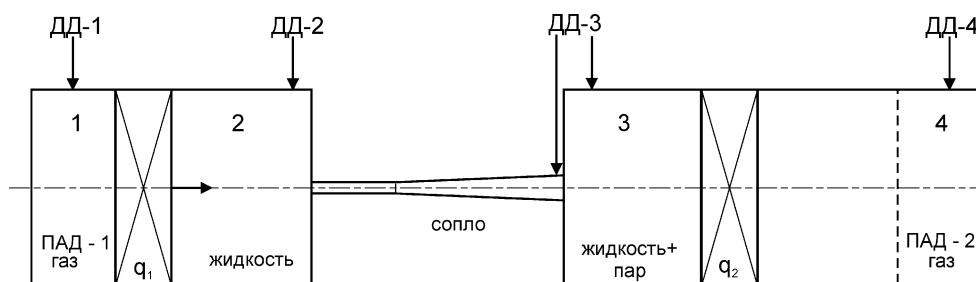


Рис. 1. Принципиальная схема установки гидродинамической кавитации

Fig. 1. The scheme of the hydrodynamic cavitation setup

матично. Преимуществом толуола является наличие цикла и дополнительных метильных групп, что может обеспечить больше структурных элементов (затравок) для алмазной кристаллической решетки и, тем самым, больший выход синтезируемых наночастиц. Наименьшие по размеру наноалмазы были получены из этанола, что подчеркивает особенности формирования зародыша НА из молекулярных фрагментов, а не из пара углерода.

Весь полученный материал исследовали на просвечивающем электронном микроскопе JEM100CX11 в ИФТТ РАН. На рис. 2 приведены фотографии образцов кавитационных наноалмазов из химически чистого бензола, толуола и этанола.

Модификация экспериментальной установки была проведена с целью приближения метода к промышленной технологии синтеза наночастиц. Для этого, в первую очередь, потребовалось добиться непрерывного цикла и обеспечить скачок внешнего давления, достаточный для адиабатического коллапса кавитационных пузырьков. Принципиальная схема модифицированной экспериментальной установки представлена на рис. 3. В ней главным управляющим элементом (помимо сопла) является высокоскоростной запирающий клапан с пневмоприводом, позволяющий за доли секунды полностью перекрыть поток жидкости. Это обеспечивает значительный скачок внешнего давления до 15 атм, известный из работ акад. Н.Е. Жуковского как гидроудар [9].

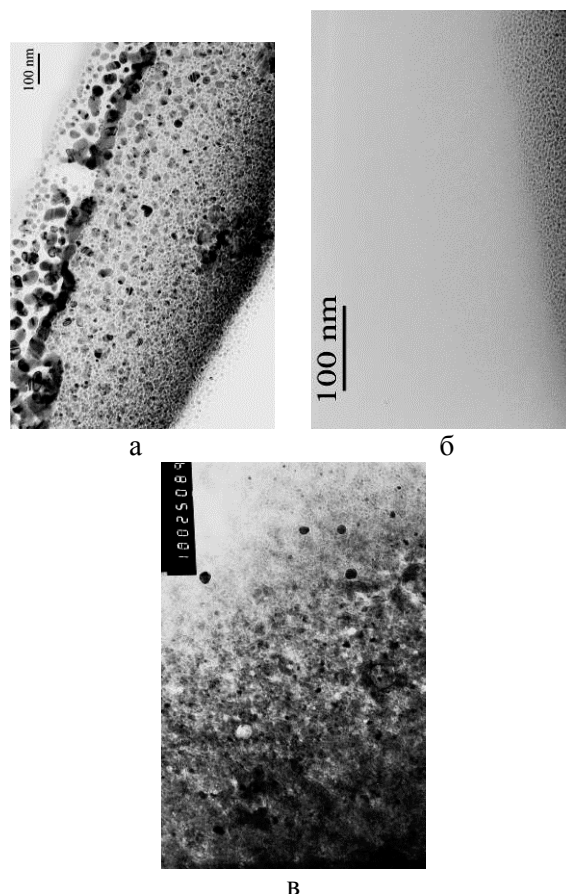


Рис. 2. РЭМ-изображения образцов кавитационных алмазов:

а) бензол; б) толуол; в) этанол

Fig. 2. SEM images of the nanodiamond samples obtained from а) benzene; б) toluene; в) ethanol

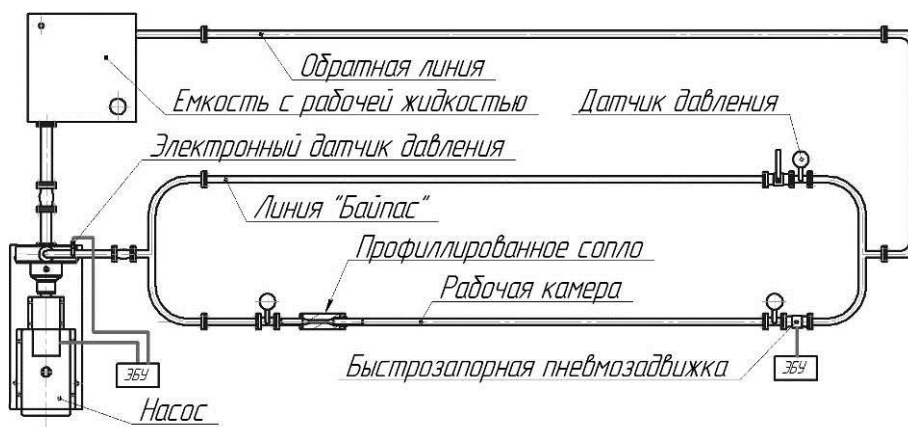


Рис. 3. Принципиальная схема модифицированной установки гидродинамической кавитации

Fig. 3. The scheme of the modified hydrodynamic setup

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При сравнении кристаллографических данных было показано, что все виды алмазов, полученные на установке ГД высокого давления, представляют собой агломераты частиц размером около 10-20 нм. Расчеты параметров кристаллической решетки по электронограммам, подтверждающие сходство строения алмазных наночастиц из

различных углеводородных жидкостей, приведены в таблице.

При сопоставлении электронограмм с табличными значениями межплоскостных расстояний для частиц наноалмаза всех типов наблюдается очень хорошее соответствие для всех алмазных линий. Но, наблюдаются также линии (помеченные в таблице звездочкой) соответствующие меж-

плоскостным расстояниям 1,79-1,78 Å и 0,796 Å, которые запрещены для решетки алмаза (пространственная группа $Fd\bar{3}m$), но разрешены для ГЦК решетки (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Запрещенные линии соответствуют отражениям от плоскостей (200) и (240) кубической решетки с той же постоянной, что и в решетке алмаза $a = 3,563$ Å. Эти линии присутствуют на многих электронограммах и очень хорошо видны также на электронограммах наноалмазов из бензола. Такая алмазоподобная структура наблюдалась ранее в образцах графита, подвергнутых ударному сжатию между двумя медными пластинами, обеспечивающими быстрый теплоотвод [8].

Таблица

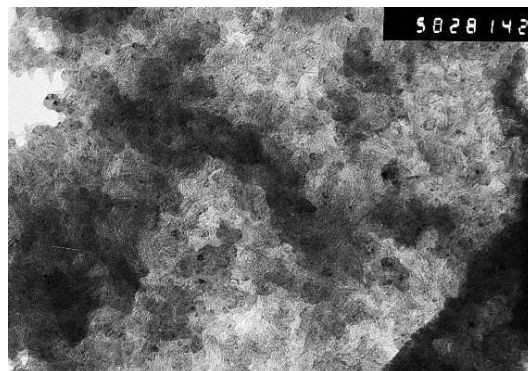
Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм. Нормировка к плоскости 111
Table. The interplanar spaces corresponding to the electron diffraction pattern. Normalization to the 111 plane

Плоскость (hkl)	НА из бензола, Å	НА из толуола, Å	НА из этанола, Å	ГЦК решетка алмаза, Å
111	2,06	2,06	2,06	2,06
200*	1,79	1,85	1,74-1,78	1,783
220	1,26	1,26	1,25-1,28	1,261
311	1,08	1,076	1,08-1,11	1,0754
331	0,821	0,814	-	0,8182

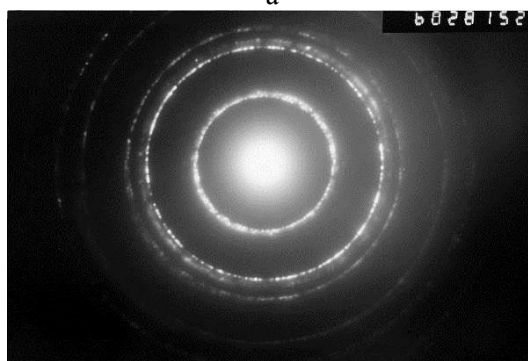
Для экспериментов на модифицированной установке ГД кавитации был применен метод гидроудара по кавитационным пузырькам в изопропиловом спирте (ИПС), химическая формула (рациональная) – $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$. Изопропанол не токсичен и содержит метильные группы, которые должны облегчать формирование зародыша наноалмаза. Скачок внешнего давления при гидроударе составлял 10-15 атм, что по численным расчетам должно быть достаточным для формирования необходимых термодинамических условий (давление, температура) внутри коллапсирующего кавитационного пузырька.

На рис. 4 представлены изображения образцов полученных углеродных наночастиц. Как правило, присутствует смесь фаз с малым содержанием чистого алмаза. Приведен типичный пример композита – графит с алмазом, причем на электронограмме внутреннее кольцо относится к графиту, а внешние кольца – к алмазу и алмазоподобной ГЦК-решетке. На некоторых изображениях видно пластинчатое расположение алмаза. На некоторых электронных дифрактограммах алмазные линии расщепляются, что говорит об измене-

нии параметра кристаллической решетки, скорее всего, из-за разного состава.



а



б

Рис. 4. Внешний вид продуктов синтеза из ИПС и электронная дифрактограмма

Fig. 4. The image of the products of cavitation synthesis from isopropanol and electron diffraction pattern

ВЫВОДЫ

Эксперименты по кавитационному синтезу в самых разнообразных углеводородных жидкостях (бензол, толуол, этанол, изопропанол) показали возможность формирования таких наночастиц углерода как графит, алмаз и их композиты. Обнаружена зависимость размеров наночастиц от молекулярной структуры жидкости, что свидетельствует о механизме синтеза из фрагментов молекул. Это открывает новые возможности легирования наноалмазов путем встраивания примесных атомов (N, Si, Bi др.) непосредственно из сегментов допирующей жидкости или газов. Также показано, что метильные группы, имеющие sp^3 гибридизацию, значительно понижают порог внешнего давления для кавитационного синтеза. Особый интерес для микроэлектроники представляют пластинчатые композиты алмаза и графита, поскольку это позволят получить новый вид наногетероструктур.

Работа поддержана грантом РФФИ 14-03-00625Аи Российского научного фонда по соглашению №14-17-00792.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев А.И.** Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Наука-Физматлит. 2007. 416 с.
2. **Алферов Ж.И.** Гетеропереходы в полупроводниках и приборы на их основе. В кн.: Наука и человечество. М.: 1975.
3. **Жохов А.А., Масалов В.М., Матвеев Д.В., Максимук М.Ю., Зверькова И.И., Хасанов С.С., Шмурак С.З., Киселев А.П., Баженов А.В., Емельченко Г.А.** *Физика твердого тела*. 2009. Т. 51. Вып. 8. С. 1626.
4. **Даниленко В.В.** Взрыв: Физика, техника и технология. М.: Энергоатомиздат. 2010. 784 с.
5. **Galimov E.M.** *Nature*. 1973. V. 243. P. 389-391.
6. **Галимов Э.М., Кудин А.М., Скоробогатский В.Н., Плотниченко В.Г., Бондарев О.Л., Зарубин Б.Г., Страzdовский В.В., Аронин А.С., Фисенко А.В., Быков И.В., Баринov А.Ю.** *ДАН*. 2004. Т. 395. Вып. 2. С. 187-191.
7. **Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Скоробогатский В.Н., Аронин А.С., Шкинев В.М., Бондарев О.Л., Страzdовский В.В., Елисеев А.А., Зевакин Е.А., Пономарева Е.А., Галимов Э.М.** *ДАН*. 2011. Т. 440. Вып. 3. С. 326-330.
8. **Hirai H., Kondo K.** *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*. 1991. V. 67. P. 22-26.
9. **Жуковский Н.Е.** О гидравлическом ударе в водопроводных трубах. М.: Изд. Московского Университета. 1898. 215 с.

REFERENCES

1. **Gusev A.N.** Nonomaterialis, nano structures, nano technologies. M.: Nauka-Fizmatlit. 2007. 416 p. (in Russian).
2. **Alfyorov Zh.I.** Hetero transitions in semiconductors and devices on their base.in book.: Science and humanity. M.: 1975 (in Russian).
3. **Zhokhov A.A., Masalov V.M., Matveev D.V., Maksimchuk M.Yu., Zver'kov I.I., Khasanov S.S., Shmurak S.Z., Kiselev A.P., Bazhenov A.V., Emel'chenko G.A.** *Physics of the Solid State*. 2009. V. 51. N 8. P. 1723-1729.
4. **Danilenko V.V.** Explousion: Physics, techniks and technology. M.: Energoizdat. 2010. 784 p. (in Russian).
5. **Galimov E.M.** *Nature*. 1973. V. 243. P. 389-391.
6. **Galimov E.M., Kudin A.M., Skorobogatskiy V.N., Plotnichenko V.G., Bondarev O.L., Zarubin B.G., Strazdovskiy V.V., Aronin A.S., Fisenko A.V., Bykov I.V., Barinov A.Yu.** *Doklady Physics*. 2004. V. 49. N 3. P. 150-153.
7. **Voropaev S.A., Dnestrovskiy A.Yu., Skorobogatskiy V.N., Aronin A.S., Shkinev V.M., Bondarev O.L., Strazdovskiy V.V., Eliseev A.A., Zevakin E.A., Ponomareva E.A., Galimov E.M.** *Doklady Physics*. 2011. V. 56. N 9. P.463-466.
8. **Hirai H., Kondo K.** *Proc. Jpn. Acad. Ser. B*. 1991. V. 67. P. 22-26.
9. **Zhukovskiy N.E.** On hydraulic impact in water pipes. M.: MSU. 1898. 215 p. (in Russian).

Поступила в редакцию 21.06.2016

Принята к опубликованию 03.08.2016

Received 21.06.2016

Accepted 03.08.2016

Для цитирования:

Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. Создание развитой поверхности синтетических монокристаллов алмаза для повышения удельной мощности бета-вольтаических источников питания на их основе. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 86–91.

For citation:

Golovanov A.V., Bormashov V.S., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. Fabrication of well-developed surface of synthetic diamond single crystals for increasing in specific power of betavoltaic power supplies on their base. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 86–91.

УДК 533.924, 544.558, 621.384.2

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

Антон Владимирович Голованов (✉), Сергей Геннадьевич Буга

Кафедра физика и химия наноструктур, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: anton.golovanov@phystech.edu (✉), buga@tisnum.ru

Виталий Сергеевич Бормашов, Александр Павлович Волков

Центр коллективного пользования, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

E-mail: bormashov@gmail.com, volkov@tisnum.ru

Сергей Александрович Тарелкин

Лаборатория физических свойств наноструктур, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

Центр коллективного пользования, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Ленинский проспект, 4, Москва, Российская Федерация, 119991

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

Владимир Давыдович Бланк

Отдел структурных исследований, Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, ул. Центральная, 7а, Троицк, Москва, Российская Федерация, 142190

Кафедра физика и химия наноструктур, Московский физико-технический институт, Институтский пер., 9, Долгопрудный, Российская Федерация, 141701

**СОЗДАНИЕ РАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТИ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА
ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ МОЩНОСТИ БЕТА-ВОЛЬТАИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ
ПИТАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ**

Исследован процесс реактивного ионного травления синтетического монокристалла алмаза с использованием толстых контактных защитных масок из оксида и нитрида алюминия с целью увеличения площади поверхности алмаза. Определены селективности оксида и нитрида алюминия к травлению. Разработана методика формирования на поверхности алмаза рельефных структур – гребенок высотой более 2 мкм, периодом 5 мкм, крутизной стенок 45°, увеличивающих площадь поверхности алмазных пластин в 1,3 раза.

Ключевые слова: синтетический алмаз, анизотропное травление, реактивное ионное травление

A.V. Golovanov, V.S. Bormashov, A.P. Volkov, S.A. Tarelkin, S.G. Buga, V.D. Blank

Anton V. Golovanov (✉), Sergei G. Buga

Department of Physics and Chemistry of Nano-Structures, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudnyy, 141701, Russia

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentrlnaya str., 7a, Troitsk, 142190, Russia

E-mail: anton.golovanov@phystech.edu (✉), buga@tisnum.ru

Vitaliy S. Bormashov, Alexander P. Volkov

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7a Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia Shared-use Equipment Center, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow region, 141701, Russia

E-mail: bormashov@gmail.com, volkov@tisnum.ru

Sergey A. Tarelkin

Laboratory of Physical Properties of Nanostructures, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, 7a Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia

Shared-use Equipment Center, Moscow Institute of Physics and Technology, 9 Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, Moscow region, 141701, Russia

National University of Science and Technology (MISiS), Leninskiy prosp., 4, Moscow, 119991, Russia

E-mail: sergey.tarelkin@gmail.com

Vladimir D. Blank

Department of Structural Research, Technological Institute for Superhard and Novel Carbon Materials, Tsentrlnaya st., 7a, Troitsk, Moscow region, 142190, Russia

Physics and Chemistry of Nanostructures Chair, Moscow Institute of Physics and Technology, Institutskiy per., 9, Dolgoprudny, 141701, Russia

FABRICATION OF WELL-DEVELOPED SURFACE OF SYNTHETIC DIAMOND SINGLE CRYSTALS FOR INCREASING IN SPECIFIC POWER OF BETAVOLTAIC POWER SUPPLIES ON THEIR BASE

The process of the reactive ion etching of synthetic monocrystalline diamond with thick aluminum oxide and aluminum nitride protective masks for increasing the surface of diamond was studied. The etching selectivity of aluminum oxide and aluminum nitride were determined. The relief structures in a shape of ribs with more than 2 μm height, 5 μm period and 45° profile slope were fabricated on diamond surface. These structures increase the effective surface area 1.3 times.

Key words: synthetic diamond, anisotropic etching, reactive ion etching

ВВЕДЕНИЕ

В электронике, космической, медицинской и других отраслях требуются компактные, легкие полностью автономные источники электрического питания, действующие в течение 5-10 и более лет. К таким источникам относятся полупроводниковые преобразователи ионизирующего излучения

радиоактивных изотопов в электрическую энергию. По механизму работы прямой преобразователь энергии ионизирующего излучения в электрическую похож на фотоэлемент: высокоэнергетические частицы, проходя через полупроводниковый материал, порождают электронно-дырочные пары, которые растягиваются полем обедненного слоя, возникающего при наличии барьера

Шоттки на границе металл-полупроводник. В работе [1] на основе алмазных диодов Шоттки нами был изготовлен прототип ядерной микробатареи, работающий на радиоактивном источнике бета-излучения. Алмаз характеризуется высокой радиационной устойчивостью, благодаря чему алмазные преобразователи бета-излучения в электрическую энергию отличаются высокой стабильностью и долговечностью. Для повышения удельной электрической мощности такого первичного источника электрического тока в расчете на единицу массы алмаза необходимо оптимизировать толщину алмазного слоя и увеличить площадь контакта с радиоактивным материалом.

Благодаря высокой степени кристаллического совершенства синтетических алмазов, производимых в ФГБНУ ТИСНУМ для изготовления диодов Шоттки, носители заряда в них имеют высокую подвижность [2]. Так как алмаз – непрямозонный полупроводник, свободные носители заряда в нем обладают большим временем жизни [3]. В совокупности эти явления дают высокую диффузионную длину, которая для синтетического алмаза составляет 10-100 мкм [4]. Преобразователи ионизирующего излучения на основе алмаза способны к разделению электронно-дырочных пар, рожденных в глубине материала, и демонстрируют эффективность сбора заряда, близкую к 100% [5]. Также в [5] нами показано, что максимальная эффективность преобразования энергии и напряжение открытия достигаются при использовании платинового контакта Шоттки. Таким образом, дальнейшее увеличение удельной электрической мощности преобразователя на основе алмазного диода Шоттки оптимальной толщины с платиновым барьером Шоттки возможно только путем создания развитой поверхности активного слоя, на который наносится радиоактивный изотоп – источник бета-излучения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Алмаз плохо поддается механическому и химическому профилированию, поэтому развитая поверхность формируется созданием структур с большим аспектным соотношением при помощи глубокого анизотропного плазмохимического травления [6, 7]. В настоящей работе ставилась задача разработки методики формирования развитой поверхности алмазных подложек, состоящей из тонких протяженных рельефных структур с максимальной глубиной и аспектным соотношением для увеличения площади свободной поверхности алмаза. Для этого нами был усовершенствован

процесс реактивного ионного травления алмаза с использованием контактных защитных масок.

В работе использовались подложки монокристаллического алмаза типа Ib и Ia, полученные как методом температурного градиента на затравке при высоком давлении и температуре (HPHT), так и методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) на HPHT алмазных подложках. Известно [8], что тип и метод изготовления синтетического монокристалла алмаза не влияют на процесс плазмохимического травления, в отличие от присущих ему структурных дефектов. Методом лазерной резки из монокристаллов были вырезаны пластины размером 4×4 мм² толщиной 200-400 мкм. Пластины были механически отполированы так, что отклонение ориентации рабочей поверхности от кристаллографической плоскости (001), по данным рентгеновской дифрактометрии, не превышало 5°. Методами составления карт фотолюминесценции, двулучепреломления и рентгеновской топографии были отобраны подложки с минимальным содержанием дефектов. Алмазные пластины отмывались последовательно в растворе поверхностно-активного вещества, ацетоне и изопропиловом спирте при воздействии ультразвуком. Затем пластины промывались деионизированной водой и отжигались на воздухе при температуре 680 °С в течение 20 мин. Во избежание загрязнения работа с подложками велась в условиях чистого помещения класса 5 ISO.

Процессы плазмохимического травления проводились в атмосфере SF₆ на экспериментальном реакторе с ВЧ генератором и емкостной связью плазмы, созданном на базе шлюза напылительной системы AJA ORION8 (схема и принцип работы реактора подробно описаны в [9]). Параметры реактивного ионного травления представлены в табл. 1. Контактные защитные маски наносились методом реактивного магнетронного напыления на установке AJA ORION8. В качестве материалов для масок были выбраны Al₂O₃ и AlN, обладающие высокой стойкостью к нагреву и физическому распылению. При нанесении эти материалы формируют толстую (до 1 мкм и больше) высококачественную пленку [10]. Структура масок формировалась по методу взрывной фотолитографии на установке Heidelberg μPG 101 с использованием ImageReversal фоторезиста AZ5214E, удобного для работы с толстыми пленками. После обработки плазмой остатки масок химически удалялись.

Рельеф поверхности алмазных образцов и защитных масок исследовался на растровом элек-

тронном микроскопе Vega 3 Tescan и атомно-силовом микроскопе Ntegra Prima до и после обработки плазмой. Скорость травления рассчитывалась по высоте сформированной структуры, взятой из анализа АСМ-сканов. Селективность травления оценивалась по формуле

$$S \geq \frac{h_{\text{структуры}}}{l_{\text{маски}}},$$

где $h_{\text{структуры}}$ – высота структуры, $l_{\text{маски}}$ – толщина защитной маски.

Таблица 1

Параметры реактивного ионного травления синтетического алмаза

Table 1. Parameters of reactive ion etching of synthetic diamond

Газ	SF ₆	SF ₆
Материал маски	Al ₂ O ₃	AlN
N, Вт	30	30
P, мторр	45	45
U, В	190	190
V _{etch} , нм/ч	3000	3000
S	>3	>3,2
Крутизна профиля, °	30-50	45

Примечание: N – мощность ВЧ источника плазмы, P – давление, U – напряжение, ускоряющее ионы, vetch – скорость травления, S – селективность

Note: N – RF plasma source power, P – pressure, U – ions accelerating voltage, vetch – etching rate, S – selectivity

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведено сравнение защитной маски с рельефной структурой алмазной поверхности, полученной травлением. В табл. 1 приведены данные по скоростям и селективностям травления. Маски имеют пологие границы, обусловленные методикой формирования. Алмаз, с учетом селективности травления к оксиду и нитриду алюминия 3:1, повторяет эти границы (рис. 2). Толщина защитных масок позволяет создавать в плазме структуры глубиной до 3 мкм, при этом крутизна стенок структур определяется геометрией фотолитографии. Разработанная методика позволяет создавать рельефные структуры крутизной 45°, что определяет связь между поперечным размером структуры и ее высотой.

Нами установлено, что зависимость скорости травления в плазме SF₆ от напряжения, ускоряющего положительные ионы, носит пороговый характер. Реактивное ионное травление представляет из себя комбинацию химических реакций на поверхности подложки и физическое распыление ее тяжелыми ионами. При превышении порогового напряжения, составляющего примерно 100 В,

физическое распыление вносит определяющий вклад в механизм травления, таким образом, скорость травления быстро растет с напряжением. Оптимальная скорость травления составила 3 мкм/ч, что определяется необходимостью быстро и при этом контролируемо формировать рельефные структуры высотой до 3 мкм на поверхности алмаза.

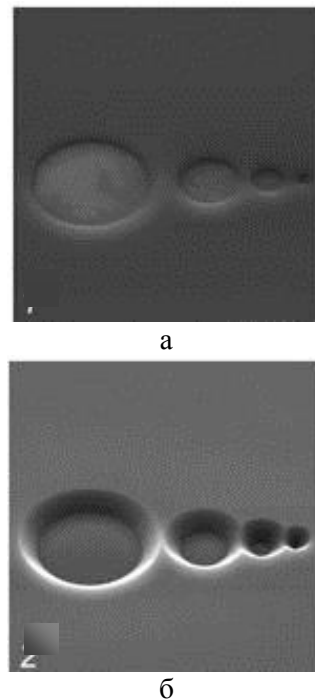


Рис. 1. РЭМ-фотография алмазного образца а - защитная маска из оксида алюминия, б - алмазная поверхность после реактивного ионного травления

Fig. 1. SEM-image of diamond sample а - aluminum oxide protective mask, б - diamond surface after reactive ion etching

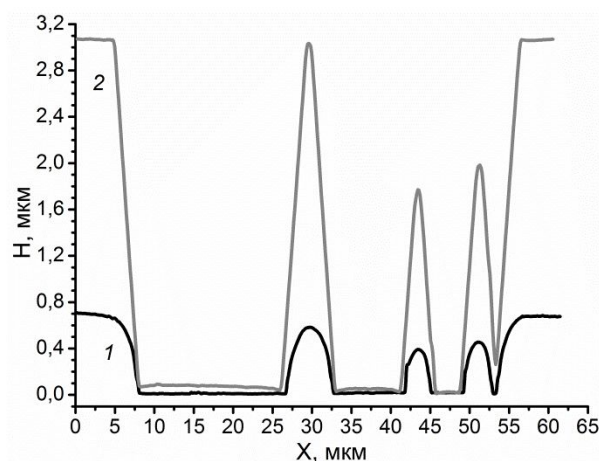


Рис. 2. АСМ-профиль структуры, изображенной на рис. 1: 1- защитная маска из оксида алюминия, 2 - алмазная поверхность после реактивного ионного травления

Fig. 2. AFM-profile of the surface shown in Fig.1: 1- aluminum oxide protective mask, 2 - diamond surface after reactive ion etching

На рис. 3 приведена РЭМ-фотография подложки из синтетического монокристалла алмаза с развитой поверхностью в виде гребенки и конусов высотой 2,1 мкм и периодом 5 мкм. Такая поверхность подходит как для формирования электрических контактов, так и для осаждения радиоактивных изотопов.

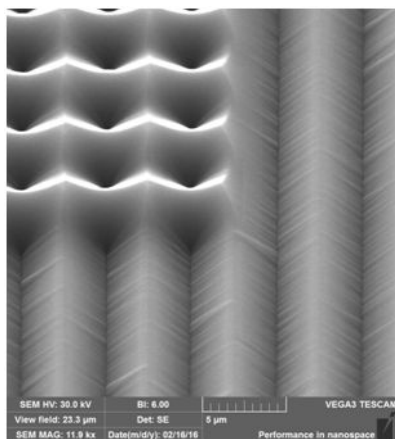


Рис. 3. РЭМ-фотография подложки из синтетического монокристалла алмаза с развитой поверхностью в виде гребенки и конусов

Fig. 3. SEM-image of synthetic diamond wafer with well-developed surface in the shape of ribs and cones

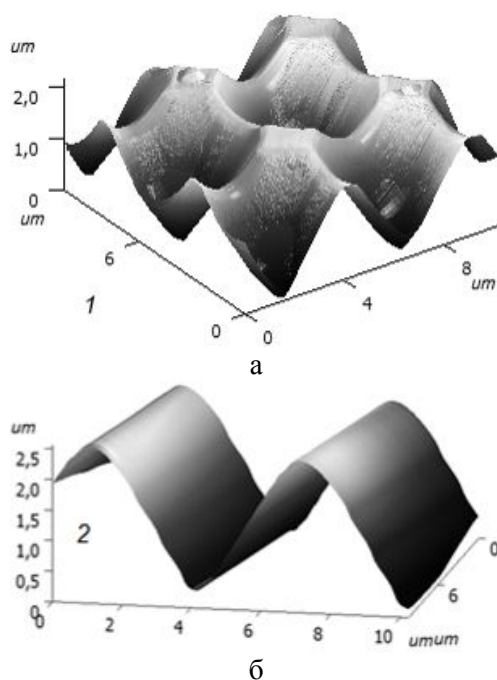


Рис. 4. АСМ-сканы подложки из синтетического монокристалла алмаза с развитой поверхностью в виде: а - конусов, б - гребенки

Fig. 4. AFM- images of synthetic diamond wafer with well-developed surface in the shape of a - cones, б - ribs

АСМ-сканы поверхности алмазных подложек размером $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ (рис. 4) использовались для точного измерения профиля сформиро-

ванных травлением структур, а сканы большой площади ($100 \times 100 \text{ мкм}$) использовались для расчета площади поверхности $S_{\text{пов}}$ по формуле

$$S_{\text{пов}} = \sum_{i,j} \sqrt{1 + \left(\frac{z_{ij} - z_{i-1,j}}{\Delta x} \right)^2 + \left(\frac{z_{ij} - z_{i,j-1}}{\Delta y} \right)^2} \Delta x \Delta y,$$

$$K = \frac{S_{\text{пов}}}{L_x L_y},$$

где $z_{ij}(x,y)$ – функция высоты рельефа АСМ-скана; Δx , Δy – шаги сканирования вдоль направлений x , y ; L_x , L_y – поперечные размеры скана. K – коэффициент, показывающий, во сколько раз увеличилась эффективная площадь поверхности алмазной подложки. В табл. 2 приведены значения коэффициента K , рассчитанные для различных структур, созданных в ходе работы. Высота структур составляет 2,1 мкм.

Таблица 2

Коэффициент увеличения эффективной площади поверхности, рассчитанный для различных рельефных структур

Table 2. Coefficient of effective surface area increasing calculated for different relief structure types

Тип структуры	Период структуры, мкм	K
Гребенка	5	1,30
Гребенка	6	1,26
Конусы	5	1,11

Из таблицы видно, что выигрыш площади, который дает структура гребенки, близок к теоретическому значению $2^{1/2}$. Оно не было достигнуто потому, что острые вершинки структур травятся в плазме быстрее, чем грани, из-за эффекта усиления электрического поля. Время травления было завышено, и структура начала "сглаживаться" в плазме [9]. Формирование конических структур сложнее в исполнении и не дает большого выигрыша в площади и потому не представляет интереса для использования в преобразователях энергии. Кроме того, гребенка позволяет осуществить сборку из двух подложек-преобразователей, вложенных друг в друга, удваивая таким образом эффективность их работы.

ВЫВОДЫ

Для формирования на подложках синтетического алмаза глубоких рельефных структур, образующих развитую поверхность, разработана методика, основанная на реактивном ионном травлении с использованием толстых контактных защитных масок из оксида и нитрида алюминия, сформированных взрывной фотолитографией. Ме-

тодика обеспечивает формирование структур глубиной до 3 мкм и крутизной стенок 45° при скорости травления 3 мкм/ч и селективности масок, превышающей 3.

Выбрана оптимальная форма развитой поверхности - гребенка высотой более 2 мкм периодом 5 мкм, увеличивающая эффективную площадь поверхности алмазной положки в 1,3 раза.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ, проект №3556 "создание научных основ получения материалов для элементов экстремальной электроники на основе монокристаллов синтетического алмаза с активной площадью от 100 мм²" в рамках выполнения Государственного Задания ФГБНУ ТИСЧУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bormashov V., Troschiev S., Volkov A., Tarelkin S., Korostylev E., Golovanov A., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Buga S., Blank V. *PSS(a)*. 2015. V. 212. N 11. P. 2539–2547. DOI 10.1002/pssa.201532214.
2. Bormashov V., Tarelkin S., Buga S., Kuznetsov M., Terentiev S., Senenov A., Blank V. *Diam. Relat. Mater.* 2013. V. 35. P. 19–23. DOI 10.1016/j.diamond.2013.02.011.
3. Sachenko A., Shkrebtii A., Korkishko R., Kostilyov V., Kulish M., Sokolovskiy I. *Solid-State Electron.* 2015. V. 111. P. 147–152. DOI 10.1016/j.sse.2015.05.042.
4. Pernegger H., Roe S., Weilhammer P., Eremin V., Fraiss-Kölbl H., Griesmayer E., Kagan H., Schnetzer S., Stone R., Trischuk W., Twitchen D., Whitehead A. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 7. P. 73704. DOI 10.1063/1.1863417.
5. Tarelkin S., Bormashov V., Korostylev E., Troschiev S., Teteruk D., Golovanov A., Volkov A., Kornilov N., Kuznetsov M., Prikhodko D., Buga S. *PSS(a)*. 2016. P. 1–6. DOI 10.1002/pssa.201533060.
6. Tran D.T., Fansler C., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Amussen J. *Diam. Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 778–782. DOI 10.1016/j.diamond.2010.02.001.
7. Noehammer B., David C., Rothuizen H., Hoszowska J., Siminovi A. *Microelectron. Eng.* 2003. V. 67-68. P. 453-460 DOI 10.1016/S0167-9317(03)00101-1.
8. Голованов А., Бормашов В., Волков А., Тарелкин С., Буга С., Бланк В. *Труды МФТИ*. 2013. Вып. 5. № 1. С. 31–35.
9. Бормашов В.С., Голованов А.В., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 4–7.
10. Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Бормашов В.С., Волков А.П., Теличко А.В., Гордеев Г.И., Голованов А.В. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2014. Т. 57. Вып. 5. С. 17–21.

REFERENCES

1. Bormashov V., Troschiev S., Volkov A., Tarelkin S., Korostylev E., Golovanov A., Kuznetsov M., Teteruk D., Kornilov N., Terentiev S., Buga S., Blank V. *PSS(a)*. 2015. V. 212. N 11. P. 2539–2547. DOI 10.1002/pssa.201532214.
2. Bormashov V., Tarelkin S., Buga S., Kuznetsov M., Terentiev S., Senenov A., Blank V. *Diam. Relat. Mater.* 2013. V. 35. P. 19–23. DOI 10.1016/j.diamond.2013.02.011.
3. Sachenko A., Shkrebtii A., Korkishko R., Kostilyov V., Kulish M., Sokolovskiy I. *Solid-State Electron.* 2015. V. 111. P. 147–152. DOI 10.1016/j.sse.2015.05.042.
4. Pernegger H., Roe S., Weilhammer P., Eremin V., Fraiss-Kölbl H., Griesmayer E., Kagan H., Schnetzer S., Stone R., Trischuk W., Twitchen D., Whitehead A. *J. Appl. Phys.* 2005. V. 97. N 7. P. 73704. DOI 10.1063/1.1863417.
5. Tarelkin S., Bormashov V., Korostylev E., Troschiev S., Teteruk D., Golovanov A., Volkov A., Kornilov N., Kuznetsov M., Prikhodko D., Buga S. *PSS(a)*. 2016. P. 1–6. DOI 10.1002/pssa.201533060.
6. Tran D.T., Fansler C., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Amussen J. *Diam. Relat. Mater.* 2010. V. 19. P. 778–782. DOI 10.1016/j.diamond.2010.02.001.
7. Noehammer B., David C., Rothuizen H., Hoszowska J., Siminovi A. *Microelectron. Eng.* 2003. V. 67-68. P. 453-460 DOI 10.1016/S0167-9317(03)00101-1.
8. Golovanov A., Bormashov V., Volkov A., Tarelkin S., Buga S., Blank V. *Trudy MFTI*. 2013. V. 5. N 1. P. 31-35 (in Russian).
9. Bormashov V.S., Golovanov A.V., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 4-7 (in Russian).
10. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Bormashov V.S., Volkov A.P., Telichko A.V., Gordeev G.I., Golovanov A.V. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2014. V. 57. N 5. P. 17–21. (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 01.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 01.08.2016*

Для цитирования:

Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В. Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 92–98.

For citation:

Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V. Lignin, its graphitized and fluorinated derivatives. prospects of application as active component of lithium batteries. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 92–98.

УДК 544.643

Ю.М. Николенко, Д.П. Опра, А.К. Цветников, А.А. Соколов, А.М. Зиятдинов, С.В. Гнеденков

Юрий Михайлович Николенко (✉), Альберт Муктасимович Зиятдинов (✉)

Лаборатория электронных физических методов исследований, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru (✉)

Денис Павлович Опра, Александр Александрович Соколов, Сергей Васильевич Гнеденков

Отдел электрохимических систем и процессов модификации поверхности, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: ayacks@mail.ru, alexsokol90@mail.ru, svg21@hotmail.com

Александр Константинович Цветников

Лаборатория фторидных материалов, Институт химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, Владивосток, Российская Федерация, 690022

E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

**ЛИГНИН, ЕГО ГРАФИТИЗИРОВАННЫЕ И ФТОРИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ:
ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ЛИТИЕВЫХ
ИСТОЧНИКОВ ТОКА**

В работе приведены результаты фторирования гидролизного лигнина и его графитизированных производных. Методами сканирующей электронной спектроскопии, рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены морфология, структура и химические связи в исходных, графитизированных и фторированных материалах. Для оценки перспектив практического применения полученных продуктов исследованы характеристики первичных литиевых источников тока на их основе.

Ключевые слова: литиевые источники тока, органический электродный материал, фторированный лигнин, РФЭС

Yu.M. Nikolenko, D.P. Opra, A.K. Tsvetnikov, A.A. Sokolov, A.M. Ziatdinov, S.V. Gnedenkov

Yuriy M. Nikolenko (✉), Albert M. Ziatdinov(✉)

Laboratory of Electronic-Physical Methods of Investigations, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, av. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia,
E-mail: nikolenko@ich.dvo.ru (✉), ziatdinov@ich.dvo.ru (✉)

Denis P. Opra, Alexander A. Sokolov, Sergey V. Gnedenkov

Department of Electrochemical Systems and Surface Modification Processes, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, av. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia
E-mail: ayacks@mail.ru, alexsokol90@mail.ru, svg21@hotmail.com

Alexander K. Tsvetnikov

Laboratory of Fluoride Materials, Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of RAS, av. of the 100th anniversary of Vladivostok, 159, Vladivostok, 690022, Russia
E-mail: tsvetnikov@ich.dvo.ru

LIGNIN, ITS GRAPHITIZED AND FLUORINATED DERIVATIVES. PROSPECTS OF APPLICATION AS ACTIVE COMPONENT OF LITHIUM BATTERIES

In this paper the data on fluorination of hydrolytic lignin as well as its graphitized derivatives are presented and discussed. The morphology, chemical bonds and structure of materials was investigated by means of the methods of SEM, XPS, Raman spectroscopy, and XRD. In order to evaluate of practical application of synthesized samples the parameters of primary lithium batteries were investigated.

Key words: lithium batteries, organic electrode material, fluorinated lignin, XPS

Современное общество немыслимо без использования в промышленности и повседневной жизни широкого круга электронных устройств различного назначения. Среди них важное место занимают и радиоэлектронная аппаратура разного применения, и бытовые портативные гаджеты, требующие независимых источников энергии, в качестве которых выступают литиевые источники тока (ЛИТ) различного типа, как первичные, так и вторичные. Типичными катодными материалами ЛИТ являются оксиды переходных металлов (MnO_2 , Ag_2O , CuO) [1, 2]. Широко эксплуатируются литиевые источники тока на основе неорганических фторуглеродных материалов [3].

Настоящее время характеризуется расширением зоны поиска новых активных компонентов электродов химических источников тока, получаемых из возобновляемых природных материалов, в том числе растительного происхождения [4, 5]. Одним из таких материалов является лигнин – побочный продукт глубокой переработки раститель-

ного сырья. Достоинством лигнина в сравнении с прочими электродными материалами является огромный и не востребуемый мировой запас, постоянное его пополнение (более 70 млн. т в год [6]) и низкая себестоимость. Гидролизный лигнин (ГЛ), используемый в Российской Федерации в количестве не более 5% от ежегодно образующегося объема [7], является стойким, практически не разрушаемым при нормальных условиях сложным природным полимером с разветвленными макромолекулами нерегулярной конфигурации. Это желто-коричневое вещество с молекулярной массой в пределах от 10^2 до 10^6 . В молекулах ГЛ присутствуют ароматические и алифатические углеродные фрагменты и связанные с ними различные кислородные группы (гидроксильные, карбонильные, эфирные) [7, 8]. Ранее был получен и исследован гидролизный лигнин, фторированный при температурах от -20 до $+19^\circ\text{C}$ в жидкой фазе BrF_3 [9]. Исследование методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС)

показало наличие в образце различных фторуглеродных связей, в том числе связей полуионного типа [10]. Недавно в [11, 12] было показано, что лигнин, образующийся при сульфитном способе делигнификации древесины, может быть использован в качестве активной составляющей органического катодного материала электрохимического источника тока. Применение в ЛИТ гидролизного лигнина предложено в работах [5, 13]. В то же время достигнутые результаты выявили проблемы, возникающие при создании ЛИТ на основе ГЛ. В частности, низкая удельная энергия вследствие невысокого действующего напряжения ЛИТ.

Цель представленного исследования – изучение возможности использования в ЛИТ графитизированных производных ГЛ, полученных в результате отжига в условиях высокого вакуума при различных температурах ($T_{отж}$). Также рассматриваются пути оптимизации способов функционализации гидролизного лигнина фтором, активным к ионам Li^+ и перспективы применения полученных материалов при изготовлении ЛИТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве катодных материалов при изготовлении ЛИТ использовали тщательно отмытый и механически измельченный ГЛ, продукты его отжига (ОГЛ) в условиях высокого вакуума при различных $T_{отж}$. (далее ОГЛ- $T_{отж}$) и продукты их фторирования.

Фторирование ГЛ и ОГЛ проводили в герметичном никелевом контейнере методом озонного газотранспортного синтеза в газовой фазе трифторида брома при различных температурах ($T_{синт.}$). Полученные материалы обозначены далее ГЛ-Ф- $T_{синт.}$ и ОГЛ- $T_{отж}$ -Ф- $T_{синт.}$, соответственно.

Рентгенофазовый анализ (РФА) полученных веществ и образцов сравнения проводили с использованием дифрактометра Bruker D8 Advance (Германия) с фокусировкой излучения CuK_{α} ($\lambda = 0,15417$ нм) в установке Брегга-Брентано. Микроизображения исследуемых веществ получали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Hitachi S5500 (Япония). Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на спектрометре Bruker RFS 100/S ($\lambda = 1064$ нм), (Германия). Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры записывали с использованием спектрометра SPECS (Германия) с возбуждением электронов MgK_{α} излучением (1253,6 эВ).

Изготовление источника тока производили в сухом боксе Plas-Labs 890-NB (США) в атмосфере аргона. В качестве ячейки использовали

двухэлектродное устройство MTI STC-19 (США), соответствующее стандартному типоразмеру CR2025. Анодом элемента служил диск металлического лития толщиной 0,1 мм. Катодный материал представлял собой смесь активного компонента (55 мас.%), связующего вещества (15 мас.%) и электропроводной добавки (30 мас.%), в качестве которых использовались поливинилиденфторид в *N*-метилпирролидоне и ацетиленовая сажа Super P, соответственно. Компоненты катодной смеси дозировали на аналитических весах Shimadzu AUW120D (Япония), после чего перемешивали. Готовую катодную пасту наносили на медный токосъемник. Изготовленный таким образом электрод подвергали сушке в печи MTI DZF-6020-110P (США) при 60 °С в течение 10 ч. В качестве электролита использовали 1 М раствор $LiBF_4$ в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана в соотношении 3:1. Сепаратор, изготовленный из полипропиленового нетканого материала, прокладывали между литиевым анодом и катодом для предотвращения короткого замыкания. Релаксация ЛИТ после сборки для стабилизации напряжения разомкнутой цепи элемента составляла не менее 12 ч.

Испытание ЛИТ проводили при стандартных климатических условиях с использованием потенциостата/гальваностата Solartron 1470E (Великобритания). Работоспособность электрохимических систем оценивали посредством гальваностатического разряда до 0,5 В при плотности тока 100 мкА/см². За основные критерии качества катодного материала были приняты удельная емкость и рабочее напряжение. Для получения достоверных результатов измерения проводили на 6 однотипных ячейках.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроизображения, рентгенограммы и РФЭ спектры исходного ГЛ приведены на рис 1а, 2(1), 4(1), соответственно. Структурная организация и химический состав исходного ГЛ меняются при воздействии на него высокой температуры и вакуума. На рис. 2(2-4) представлены рентгенограммы ОГЛ, демонстрирующие эти изменения. При $T_{отж.} \approx 1000^{\circ}C$ происходит практически полная графитизация материала. Микроизображения показывают формирование в образце слоистой структуры (рис. 1б). Линия $C1s$ РФЭ спектра ОГЛ-1000 принимает асимметричную форму, характерную для проводящих материалов (рис. 4(2)). При этом количество кислорода в образце уменьшается практически на порядок.

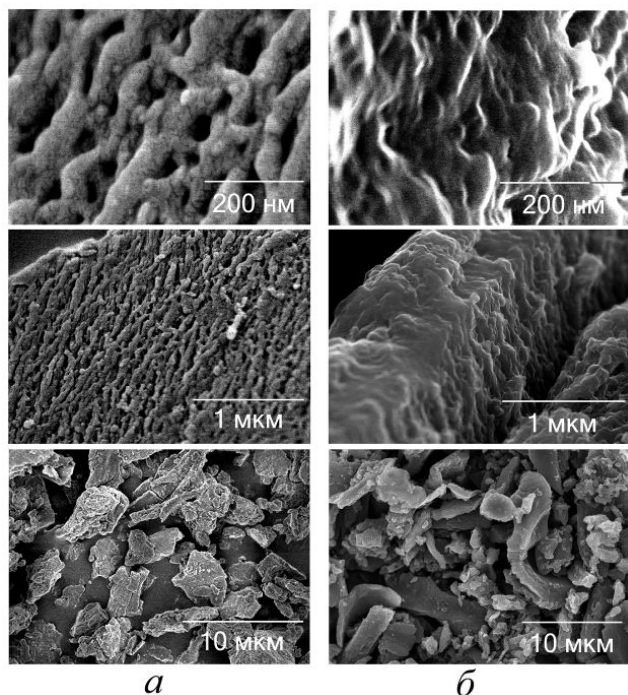


Рис. 1. СЭМ изображения (в различных масштабах): а – ГЛ, б – ОГЛ-1000

Fig.1. SEM images (at different magnification) of hydrolytic lignin (a) and GL treated at 1000 °C (б)

Рентгенограммы ОГЛ, получаемых при $T_{\text{отж.}} \geq 900$ °C схожи с рентгенограммами, наблюдавшимися ранее от активированных углеродных волокон (рис. 2(5)), состоящих из нанографитов [14], что позволяет предположить возможное присутствие в ОГЛ подобных структурных единиц. Так, спектры КР активированного углеродного волокна (АУВ) и ОГЛ-1000 в диапазоне частот 900-2000 см^{-1} представлены набором ряда характерных линий (рис. 3). Пик, наблюдаемый в образцах при 1598 ± 2 см^{-1} , по-видимому, представляет собой неразрешенную суперпозицию графитовой компоненты G и инициированной внутрислойными дефектами компоненты D' . Пик D (≈ 1300 см^{-1}) обусловлен разупорядоченностью и дефектностью графитовой структуры. Пик D'' (≈ 1520 см^{-1}) иницирован присутствующим в исследованных объектах аморфным углеродом [15]. Предполагается [16], что пик в области ≈ 1200 см^{-1} иницируется нарушением планарности графеновых слоев, в том числе из-за изменения типа гибридизации валентных электронов краевых атомов углеродных плоскостей.

Установлено [17], что латеральный размер кристаллитов графита L_a обратно пропорционален соотношению интенсивностей D и G полос (I_D/I_G) спектров КР. Сравнение спектров комбинацион-

ного рассеяния АУВ и ОГЛ-1000 (рис. 3) показывает, что для каждого из них $I_D/I_G > 1$. Принимая во внимание результаты анализа данных РФА для исходного АУВ [14], можно заключить, что в структуре ОГЛ-1000, так же как и в АУВ, могут присутствовать схожие структурные блоки нанометрических размеров.

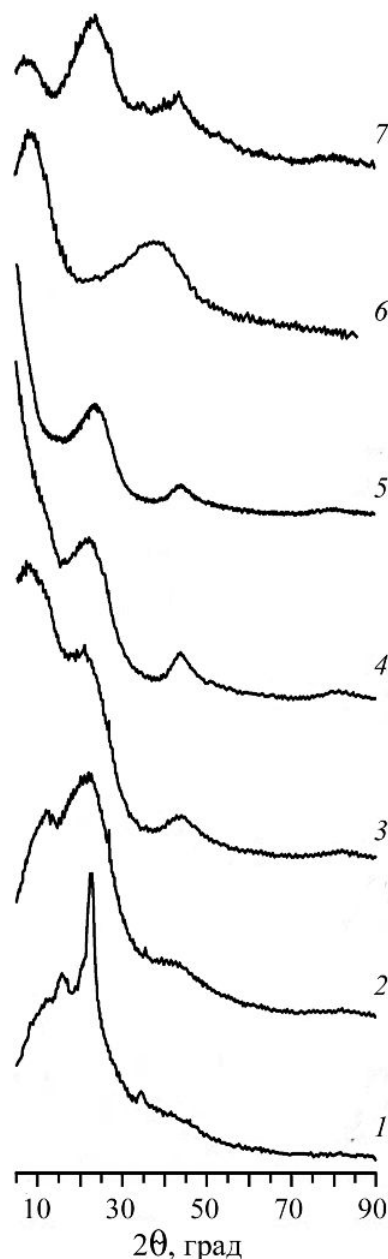


Рис. 2. Спектры рентгеновской дифракции: 1 – ГЛ, 2 – ОГЛ-350, 3 – ОГЛ-600, 4 – ОГЛ-1000, 5 – активированное углеродное волокно, 6 – ОГЛ-350-Ф-300, 7 – ОГЛ-1000-Ф-300

Fig. 2. XRD patterns of GL (1) and GL treated at 350 °C (2), 600 °C (3), 1000 °C (4), activated carbon fibers (5), GL treated at 350 °C and fluorinated at 300 °C (6), GL treated at 1000 °C and fluorinated at 300 °C (7)

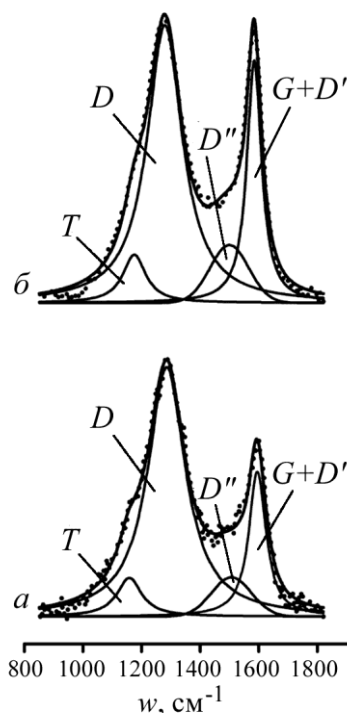


Рис. 3. КР спектры: а – ОГЛ-1000, б – активированное углеродное волокно

Fig. 3. Raman spectra of GL treated at 1000 °C (a), activated carbon fibers (б)

На рис. 4 приведены примеры аппроксимации РФЭ спектров углерода ГЛ и ОГЛ-1000 и некоторых фторированных образцов, синтезированных при различных $T_{\text{синт.}}$. В полосе C1s наблюдаются линии углерода, ковалентно связанного с разным количеством атомов фтора. Установлено, что степень фторирования образцов зависит от температуры и времени синтеза. Примечательно, что Оже-параметр α' спектра фтора ОГЛ-1000-Ф-300 ($1342,3 \pm 0,1$ эВ) отличается от α' других приведенных образцов ($1341,4 \pm 0,3$ эВ). Основная линия спектра C1s этого образца сохраняет асимметричную форму, что указывает на сохранение sp^2 -гибридизации углерода (рис. 4(б)). Можно предположить, что при выбранных условиях синтеза в этом образце фтором декорированы протяженные открытые края углеродных плоскостей, а связь между углеродом и фтором можно отнести к полуионному типу ($C \cdots F$). В других фторированных продуктах связь C–F является ковалентной. Согласно данным РФА, в отличие от сильно фторированного ОГЛ-350-Ф-300 (рис. 2(б)), в ОГЛ-1000-Ф-300 присутствует лишь незначительное количество фазы фторированного углерода (рис. 2(7)).

Результаты гальваностатического разряда электрохимических литиевых систем на основе ГЛ и ОГЛ (рис. 5) показывают перспективность

термообработки лигнина. В частности, в диапазоне напряжений 3–0,5 В удельная емкость возрастает со 190 мА·ч/г (ГЛ) до 265 мА·ч/г (ОГЛ-350), 465 мА·ч/г (ОГЛ-600) и 845 мА·ч/г (ОГЛ-1000). Кроме того, рабочее напряжение ячейки на основе ОГЛ, а, следовательно, энергоемкость системы существенно выше. Повышение разрядных характеристик ОГЛ с ростом $T_{\text{отж.}}$ по сравнению с исходным ГЛ обусловлено, вероятно, повышением графитизации материала, и, как следствие, увеличением его электропроводности.

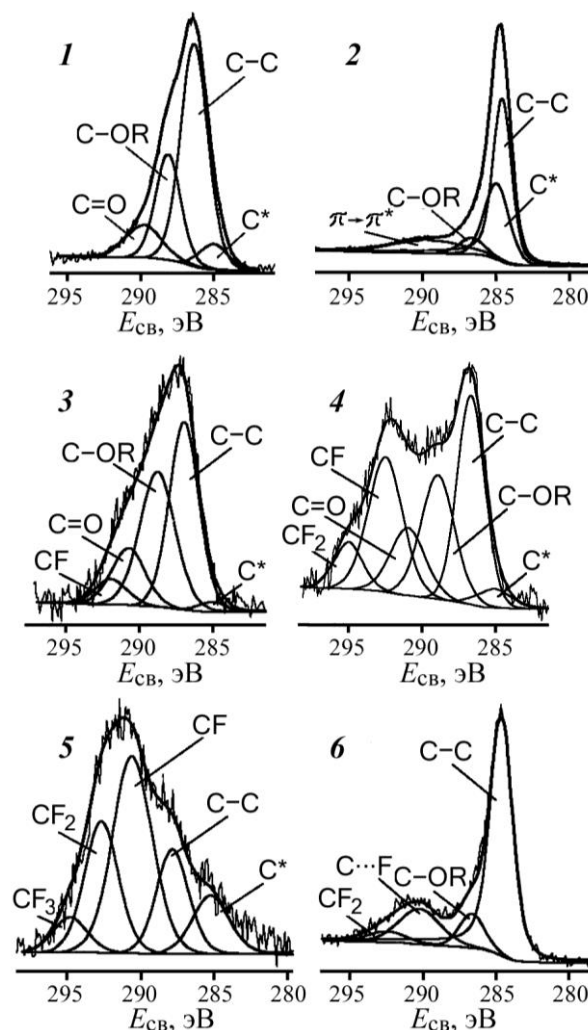


Рис. 4. Спектры C1s: 1 – исходный ГЛ, 2 – ОГЛ-1000, 3 – ГЛ-Ф-50, 4 – ГЛ-Ф-150, 5 – ОГЛ-350-Ф-300, 6 – ОГЛ-1000-Ф-300; C* – аморфный углерод, R – углеводородный радикал или H

На разрядных кривых систем Li/ГЛ и Li/ОГЛ можно выделить три отличающихся по наклону участка. Подобный характер разрядных кривых,

свидетельствующий о стадийности токообразующего процесса, определяется значениями потенциала реакций взаимодействия ионов лития с кислородом различных функциональных групп, входящих в состав лигнина. В частности, диапазон напряжений 2,1-1,7 В соответствует протеканию электрохимической реакции между катионами Li^+ и $\text{C}=\text{O}$ группами (1) [18], в то время как при напряжениях, близких к 1 В, наблюдается взаимодействие Li^+ с кислородом гидроксильных групп (2) [18]. В диапазоне ниже 0,7 В возможно протекание реакции между катионами Li^+ и кислородом $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групп (3) [19].

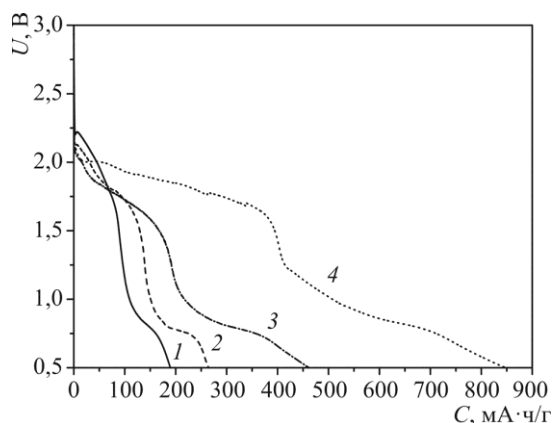
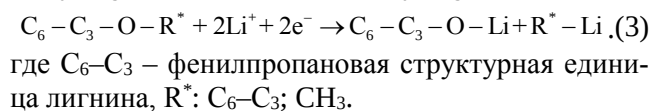
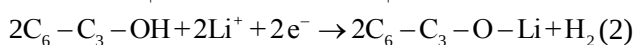
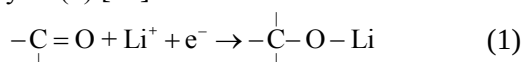


Рис. 5. Электрохимическое поведение ГЛ (1), ОГЛ-350 (2), ОГЛ-600 (3), ОГЛ-1000 (4) относительно Li^+/Li

Fig. 5. Electrochemical behavior (vs. Li^+/Li) of hydrolytic lignin (1), GL treated at 350 °C (2), 600 °C (3), 1000 °C (4)

Таким образом, максимальное значение удельной разрядной емкости системы $\text{Li}/\text{ОГЛ}$ в результате непрерывного гальваностатического разряда до 0,9 В (типичное значение конечного напряжения первичных 1,5-вольтовых элементов [1, 2]) при плотности тока 100 мкА/см² составило 560 мА·ч/г. Рабочее напряжение ЛИТ – около 1,7 В. Энергоемкость – 950 Вт·ч/кг. Полученные данные позволяют судить об эффективности термообработки лигнина при 1000 °С с целью получения энергоемких электродных материалов для ЛИТ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коровин Н.В., Скундин А.М. Химические источники тока. М.: МЭИ. 2003. 740 с.
2. Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries. NY: McGraw-hill. 2002. 1450 p.

В ряду исследованных фторированных образцов только ОГЛ-1000-Ф-300 показал перспективность использования при изготовлении ЛИТ. При сохранении общей практической емкости, фторированный ОГЛ-1000 показывает более высокое напряжение ($\approx 2,4$ В) на начальном этапе разряда, что указывает на возможное протекание в электрохимических процессах реакции между катионами Li^+ и $\text{C}-\text{F}$ группами, количество которых в синтезированном образце оказалось невелико.

ВЫВОДЫ

В работе синтезированы производные гидролизного лигнина посредством его термообработки в условиях высокого вакуума при 350 °С, 600 °С и 1000 °С. Данные РФА свидетельствуют о практически полной графитизации материала при 1000 °С. Анализ спектров КР позволяет предположить, что в нем присутствуют структурные блоки нанометрических размеров. В РФЭ спектрах $\text{C}1\text{s}$ фторированных образцов регистрируются линии углерода, связанного с разным количеством атомов фтора. Значение Оже-параметра α' ($1342,3 \pm 0,1$ эВ) спектра фтора лигнина, графитизированного при 1000 °С, указывает на полуионный тип связи $\text{C}-\text{F}$.

Получены данные, показывающие перспективность использования элемента $\text{Li}/\text{ОГЛ}$ для питания различных устройств малой мощности. В частности установлено, что емкость графитизированного гидролизного лигнина после его обработки при 1000 °С достигает 560 мА·ч/г (относительно Li^+/Li), в то время как емкость исходного образца лишь 190 мА·ч/г. При этом напряжение электрохимической системы возрастает до 1,7 В, энергия до 950 Вт·ч/кг. Исследование ЛИТ с использованием фторированных продуктов показало чувствительность электрохимических характеристик к типу фтор-углеродной связи.

Электрохимические исследования выполнены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 14-29-04072). Авторы выражают признательность сотрудникам Института химии ДВО РАН за участие в проведении исследований, а именно д.ф.-м.н. А.Ю. Устинову, к.х.н. В.Г. Курявому, Ю.В. Сушкову, Л.А. Матвеевко.

REFERENCES

1. Korovin N.V., Skundin A.M. Chemical current sources. M.: MEI. 2003. 740 p. (in Russian).
2. Linden D., Reddy T.B. Handbook of batteries NY: McGraw-hill. 2002. 1450 p.

3. Митькин В.Н. Новейшие электродные материалы для литиевой химической энергетики. Новосибирск: Новосибир. завод химконцентратов. 2001. 162 с.
4. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. *J. Energ. Chem.* 2015. V. 24. N 3. P. 346–352. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
5. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17. P. 2611–2621. DOI 10.1007/s10008-013-2136-x.
6. Nevarez L.A.M., Casarrubias L.B., Celzard A., Fierro V., Munoz V.T., Davila A.C., Lubian J.R.T., Sanchez G.G. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. V. 12. P. 1–16. DOI:10.1088/1468-6996/12/4/045006.
7. Грибков И.В. Химический состав и строение технического гидролизного лигнина. Дис. ... к.х.н. СПб.: С.-Петерб. гос. лесотехн. акад. им. С.М. Кирова. 2008. 142 с.
8. Agarval U.P., Reiner R.S. *J. Raman Spectrosc.* 2009. V. 40. P. 1527–1534. DOI: 10.1002/jrs.2294.
9. Цветников А.К., Назаренко Т.Ю. Патент РФ № 2036135. 1995.
10. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 340. P. 399–404. DOI: 10.1080/105872500080255200.
11. Milczarek G., Ingnas O. *Science.* 2012. V. 335. P. 1468–1471. DOI: 10.1126/science.1215159.
12. Nagaraju D.H., Rebis T., Gabrielsson R., Elfving A., Milczarek G., Ingnas O. *Adv. Energ. Mater.* 2013. V. 4. P. 1300443. DOI: 10.1002/aenm.201300443.
13. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Ind. and Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 903–910. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
14. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Solid State Phenom.* 2016. V. 247. P. 17–23. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.17.
15. Jawhari T., Roid A., Casado J. *Carbon.* 1995. V. 33. N 11. P. 1561–1565. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00117-v.
16. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. *Рос. хим. ж. (Ж. рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. 2006. Т. 1. № 1. С. 83–91.
17. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Phys. Chem.* 1970. V. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
18. Zhao L., Wang W., Wang A., Yuan K., Chen S., Yang Y. *J. Power Sources.* 2013. V. 233. P. 23–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.103.
19. Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries*. Berlin: Springer science+business media. 2002. 513 p.
3. Mitkin V.N. The newest electrode materials for lithium chemical power industry. Novosibirsk: Novosib. Factory of Chemical Concentrates. 2001. 162 p. (in Russian).
4. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Zemnukhova L.A., Sinebryukhov S.L., Kedrinskii I.A., Patrusheva O.V., Sergienko V.I. *J. Energ. Chem.* 2015. V. 24. N 3. P. 346–352. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
5. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Solid State Electrochem.* 2013. V. 17. P. 2611–2621. DOI 10.1007/s10008-013-2136-x.
6. Nevarez L.A.M., Casarrubias L.B., Celzard A., Fierro V., Munoz V.T., Davila A.C., Lubian J.R.T., Sanchez G.G. *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2011. V. 12. P. 1–16. DOI:10.1088/1468-6996/12/4/045006.
7. Gribkov I.V. The chemical composition and structure of technical hydrolytic lignin. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. SPb: SPSFTA. 2008. 142 p. (in Russian).
8. Agarval U.P., Reiner R.S. *J. Raman Spectrosc.* 2009. V. 40. P. 1527–1534. DOI: 10.1002/jrs.2294.
9. Tsvetnikov A.K., Nazarenko T.Yu. RF Patent N 2036135. 1995 (in Russian).
10. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2000. V. 340. P. 399–404. DOI: 10.1080/105872500080255200.
11. Milczarek G., Ingnas O. *Science.* 2012. V. 335. P. 1468–1471. DOI: 10.1126/science.1215159.
12. Nagaraju D.H., Rebis T., Gabrielsson R., Elfving A., Milczarek G., Ingnas O. *Adv. Energ. Mater.* 2013. V. 4. P. 1300443. DOI: 10.1002/aenm.201300443.
13. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. *J. Ind. and Eng. Chem.* 2014. V. 20. P. 903–910. DOI: 10.1016/j.jiec.2013.06.021.
14. Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. *Solid State Phenom.* 2016. V. 247. P. 17–23. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.247.17..
15. Jawhari T., Roid A., Casado J. *Carbon.* 1995. V. 33. N 11. P. 1561–1565. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00117-v.
16. Bukalov S.S., Mikhailitsyn L.A., Zubavitchus Ya.V., Leites. L.A., Novikov Yu. N. *Ros. Khim. Zhurn.* 2006. V. 1. N 1. P. 83–91 (in Russian).
17. Tuinstra F., Koenig J.L. *J. Phys. Chem.* 1970. V. 53. P. 1126–1130. DOI: 10.1063/1.1674108.
18. Zhao L., Wang W., Wang A., Yuan K., Chen S., Yang Y. *J. Power Sources.* 2013. V. 233. P. 23–27. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.103.
19. Schalkwijk W.A., Scrosati B. *Advances in lithium-ion batteries*. Berlin: Springer science+business media. 2002. 513 p.

Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 22.07.2016

Received 21.06.2016
Accepted 22.07.2016

Для цитирования:

Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Иванова Л.Р., Шилько С.В., Буслович Д.Г. Сравнение эффективности углеродных нано и микроволокон в формировании физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе высокомолекулярной матрицы. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 99–105.

For citation:

Panin S.V., Kornienko L.A., Aleksenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V., Buslovich D.G. Comparison of effectiveness of carbon nano- and microfibers for formation of physical-mechanical and tribolotechnical parameters of polymer composites based on high molecular weight matrix. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 99–105.

УДК 678.073:661.481

С.В. Панин, Л.А. Корниенко, В.О. Алексенко, Л.Р. Иванова, С.В. Шилько, Д.Г. Буслович

Сергей Викторович Панин (✉)

Лаборатория механики полимерных композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, Российская Федерация, 634055

Кафедра материаловедение в машиностроении, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: svp@ispms.tsc.ru (✉)

Людмила Александровна Корниенко, Лариса Рюриковна Иванова

Лаборатория механики полимерных композиционных материалов, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, пр. Академический, 2/4, Томск, Российская Федерация, 634055

E-mail: rosmc@ispms.tsc.ru, lir1952@mail.ru

Владислав Олегович Алексенко, Дмитрий Геннадьевич Буслович

Кафедра материаловедение в машиностроении, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, Российская Федерация, 634050

E-mail: vl.aleksenko@mail.ru

Сергей Викторович Шилько

Лаборатория механики композитов и биополимеров, Институт механики металлополимерных систем НАН Беларуси, пр. Кирова, 32а, Гомель, Беларусь, 246050

E-mail: shilko_mpri@mail.ru

**СРАВНЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНО И МИКРОВОЛОКОН
В ФОРМИРОВАНИИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ МАТРИЦЫ**

Для сравнительной оценки эффективности твердосмазочных свойств нано- и микроволокон углерода в композитах на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена исследованы механические и триботехнические характеристики смесей на основе СВМПЭ в условиях сухого трения и абразивного износа. Показано, что износостойкость полимерных композиций СВМПЭ+0,5 масс. % С (нано) возрастает в 6,6 раз, а композиций СВМПЭ+5масс. % С (микро) в 2,5 раза в условиях сухого трения скольжения. В условиях абразивного изнашивания износостойкость указанных композитов увеличивается примерно в 2 раза для обоих типов наполнителей. Обсуждается роль нано- и микроволокон углерода как твердой смазки в трибосопряжениях полимерных композиций на основе СВМПЭ, для применения в различных условиях эксплуатации.

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

S.V. Panin, L.A. Kornienko, V.O. Aleksenko, L.R. Ivanova, S.V. Shilko, D.G. Buslovich

Sergey V. Panin (✉)

Laboratory of Mechanics of Composite Polymer Coatings, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia

Dept. Materials Science in Mechanical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

e-mail: svp@ispms.tsc.ru (✉)

Lyudmila A. Kornienko, Larisa R. Ivanova

Laboratory of Mechanics of Composite Polymer Coatings, Institute of Strength Physics and Materials Science of SB RAS, Akademicheskii pr., 2/4, Tomsk, 634055, Russia

e-mail: rosmc@ispms.tsc.ru, lir1952@mail.ru

Vladislav O. Aleksenko, Dmitriy G. Buslovich

Department of Materials Science in Mechanical Engineering, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina pr., 30, Tomsk, 634050, Russia

e-mail: vl.aleksenko@mail.ru

Sergey V. Shilko

Department of Mechanics of Composites and Biopolymers, Institute of Mechanics of Metal-Polymer Systems of NAN B, Kirova pr., 32 a, Gomel, 246050, Belarus

E-mail: shilko_mpri@mail.ru

**COMPARISON OF EFFECTIVENESS OF CARBON NANO- AND MICROFIBERS
FOR FORMATION OF PHYSICAL-MECHANICAL AND TRIBOLOTECHNICAL PARAMETERS
OF POLYMER COMPOSITES BASED ON HIGH MOLECULAR WEIGHT MATRIX**

The mechanical and tribo-technical parameters of composite materials of mixtures on the bases of super- molecular polyethylene (SMPE) at conditions of dry friction and abrasive wear were studied for comparative estimation of solid- grease properties of nano and micro fibers of carbon. It was shown that wear resistance of polymer compositions of SMPE+0.5 weight% the percent of C(nano) increases by a factor 6.6 and for SMPE+5 weight% the percent of C(micro) increases by a factor 2.5 at conditions of dry friction of slip. At conditions of abrasive wear the resistance of composites mentioned above increases by a factor about 2 for both types of fillers. The role of nano and micro fibers of carbon is discussed as solid grease in tribo- conjugated polymer compositions based on SMPE for application at various conditions of operation.

Key words: ultrahigh molecular polyethylene, filler, graphite, wear resistance, supramolecular structure

ВВЕДЕНИЕ

Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) в ряду полимерных материалов обладает приемлемыми характеристиками прочности, а также низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и химической стойкостью в агрессивных средах, высокой ударной вязкостью, низкой температурой охрупчивания. Это обеспе-

чивает возможность его широкого применения в различных областях техники, включая экстремальные условия эксплуатации: направляющие рудоспусков, футеровки угольных и цементных вагонов и кузовов крупнотоннажного автотранспорта, узлы трения машин механизмов и др. Применение композиционных материалов на основе СВМПЭ позволяеткратно повысить износостой-

кость тяжело нагруженных изделий [1-4]. В последнее время активно разрабатываются микро- и нанокомпозиты на основе СВМПЭ [5-10]. Тип и размер наполнителей определяются областью применения и средой использования композиций (вакуум, химически активная и инертная среда, низкие либо повышенные температуры).

Дисперсный графит активно используется в качестве смазки (добавки в масла), а также антифрикционных покрытий в широком температурном режиме (-45 до +400 °С). Благодаря слоистому строению решетки, графит имеет высокую адгезию к металлической поверхности, быстро формируя микрослой (защитную пленку), залечивающий микротрещины и зазоры, выравнивая поверхность трения [5]. Данный слой имеет высокую прочность, и в процессе эксплуатации трибосопряжения происходит взаимное перемещение пластинок (чешуек) графита, тем самым снижается трение и изнашивание деталей машин и изделий.

Для трибосопряжений «металл – СВМПЭ» графит может быть использован как твердая смазка при недостатке либо в отсутствии смазочной среды [6]. 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 одновременного применения наполнителя и в роли твердой смазки исследованы трибомеханические характеристики композитов на основе СВМПЭ с углеродными микро- и нановолокнами в условиях сухого трения и абразивного изнашивания. Проведен сравнительный анализ эффективности углеродных микро- и микроволокон в формировании триботехнических характеристик полимерных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали СВМПЭ фирмы Ticona (GUR-2122) молекулярной массой 4,0 млн и размером частиц порошка 5-15 мкм, углеродные микроволокна средней длиной ~65 мкм ($\varnothing$ 7,5 мкм), углеродные нановолокна «Таунит» ($\varnothing$ 10 нм) производства ООО "НаноТехЦентр" (г. Тамбов). Образцы полимерных композитов получали компрессионным спеканием при давлении 10 МПа и температуре 200 °С со скоростью последующего охлаждения 5 °С/мин.

Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при рас-

тяжении образцов в форме двойной лопатки при количестве образцов одного типа не менее 5 (ГОСТ 11262-80).

Износостойкость материалов в режиме сухого трения определяли по схеме «вал-колодка» при нагрузке на пару образцов 160 Н и скорости вращения вала 100 об/мин в соответствии с ASTM G99 на машине трения СМТ-1 (скорость скольжения при этом составляет 0,32 м/сек). Размер образцов равнялся В×Ш×Д = 7×7×10 мм. Диаметр контртела из стали ШХ15 составлял 62 мм. Поверхности трения образцов исследовали на оптическом профилометре Zygo New View 6200.

Испытания на абразивный износ проводили на машине для тестирования резины на истираемость МИ-2 (ГОСТ 426). Триботехнические испытания проводили при нагрузке 0,15 МПа и скорости скольжения вала относительно пары образцов 17,0 м/мин. Использовали частицы закрепленного абразива Р 240 (на бумажной основе) с размером зерна 58,5 мкм.

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.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены механические свойства композиций на основе СВМПЭ с углеродными микро- и микроволокнами. Прочностные свойства композиций с микроволокнами (твердость, предел прочности) возрастают при наполнении матрицы, тогда как нановолокна несущественно изменяют механические характеристики СВМПЭ ($\sigma_B = 32,7$ против 32,3 МПа при оптимальном содержании 0,5 масс.% нанонаполнителя).

Триботехнические характеристики (интенсивность износа, коэффициент трения) значительно изменяются при наполнении СВМПЭ микро- и микроволокнами углерода. Коэффициент трения композиций уменьшается до двух раз (табл. 1). На рис. 1 представлена диаграмма интенсивностей изнашивания при сухом трении скольжения композитов на основе СВМПЭ с углеродными микро- и микроволокнами. Из рисунка видно, что интенсивность износа СВМПЭ уменьшается в 6,6 раз при содержании нановолокон 0,5 масс. %, а при наполнении микроволокнами – в 2,5 раза при их содержании 5 масс. %. На этом основании указанное содержание наполнителей является оптимальным для данных композитов на основе СВМПЭ с позиций достижения их максимальной износостойкости.

Таблица 1
Механические свойства композиций СВМПЭ с нано и микро углеродными волокнами
Table 1. Mechanical properties of UHMWPE composites filled with carbon micro- and nano- fibers

Содержание наполнителя, масс. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение до разруш. ϵ , %	Коэффициент трения f
0	0,934	57,7	32,3	485	0,120
0,1	0,929	57,6	34,1	426	0,086
0,3	0,931	57,7	33,2	386	0,075
0,5	0,933	58	32,7	384	0,071
1	0,936	57,9	29,9	353	0,086
3	0,938	58,3	35,7	417	0,079
5	0,947	58,5	35,3	412	0,061
10	0,969	58,7	34,8	369	0,061
20	1,017	60,4	30,9	293	0,088

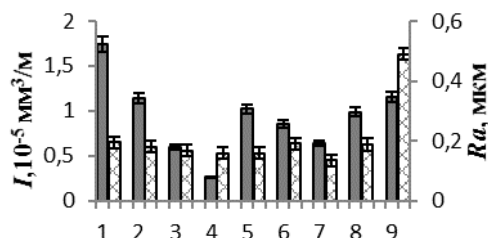


Рис. 1. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (Ra) СВМПЭ (1), СВМПЭ+0,1 масс. % С (нано, 2), СВМПЭ+0,3 масс. % С (нано, 3), СВМПЭ+0,5 масс. % С (нано, 4), СВМПЭ+1 масс. % С (нано, 5), СВМПЭ+3 масс. % С (микро, 6), СВМПЭ+5 масс. % С (микро, 7), СВМПЭ+10 масс. % С (микро, 8), СВМПЭ+20 масс. % С (микро, 9) на стадии установившегося износа в условиях сухого трения скольжения

Fig. 1. Wear intensity (I) and surface roughness of a friction track (Ra) UHMWPE (1), UHMWPE+0.1 wt. % C (nano-, 2), UHMWPE + 0.3 wt. % C (nano-, 3), UHMWPE + 0.5 wt. % C (nano-, 4), UHMWPE + 1 wt. % C (nano-, 5), UHMWPE + 3 wt. % C (micro-, 6), UHMWPE + 5 wt. % C (micro-, 7), UHMWPE + 10 wt. % C (micro-, 8), UHMWPE + 20 wt. % C (micro-, 9) at the state steady step of wear under dry sliding friction

Зависимость шероховатости поверхности изнашивания от содержания наполнителя идентична таковой для интенсивности износа (рис. 1). Рис. 2 а-и иллюстрируют поверхность изнашивания и надмолекулярную структуру композитов с оптимальным содержанием микро- и нановолокон углерода. Видно, что в микро- и нанокомпозитах СВМПЭ с оптимальным содержанием наполнителя сформирована сферолитная надмолекулярная структура [10].

В работе исследовано абразивное изнашивание композитов на основе СВМПЭ с нано- и микро волокнами. На рис. 3 показана диаграмма

абразивной износостойкости композитов на основе СВМПЭ с различным содержанием углеродных микро- и нановолокон. Из рис. 3 следует, что интенсивность абразивного изнашивания нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ с углеродными волокнами близки: износостойкость нанокомпозитов повышается примерно в 1,7 раз для всех составов, а в микрокомпозитах примерно в 2 раза. Дополнительным подтверждением этому служат приведенные на рис. 4 микрофотографии поверхностей износа нано- и микрокомпозитов на основе СВМПЭ.

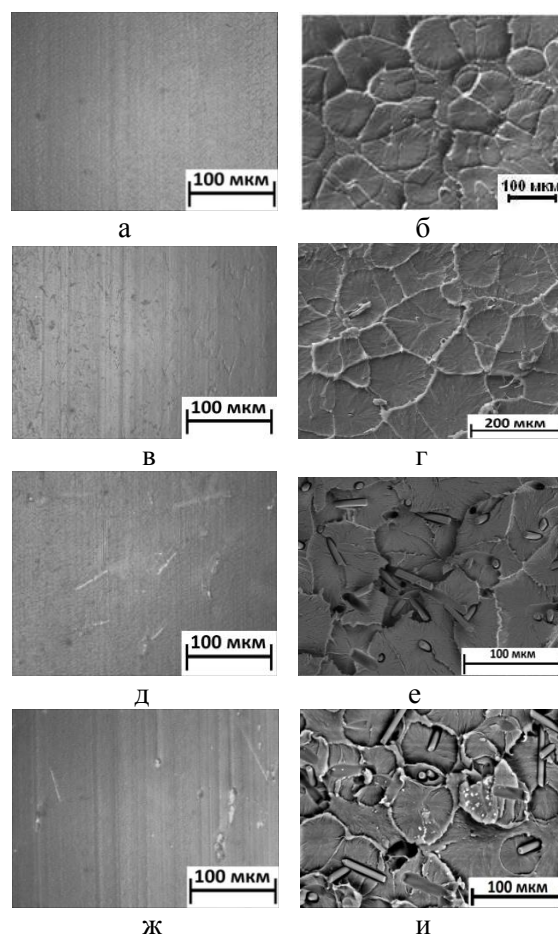


Рис. 2. Микрофотографии поверхностей износа и надмолекулярной структуры СВМПЭ (а, б), СВМПЭ + 0,5 масс. % С (нано, в и г), СВМПЭ + 5 масс. % С (микро, д и е), СВМПЭ + 5 масс. % С, нано + 5 масс. % С, микро (ж, и) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения

Fig. 2. The microimages of wear surfaces and supramolecular structure of UHMWPE (а, б), UHMWPE + 0.5 wt. % C nanofibers (в, г), UHMWPE + 5 wt. % C microfibers (д, е), UHMWPE + 5 wt. % C, nano + 5 wt. % C, micro (ж, и) at the steady state stage of wear in a mode of dry friction

Сравнительный анализ роли углеродных микро- и нановолокон в обеспечении износостойкости композитов на основе СВМПЭ в условиях сухого трения скольжения и при абразивном

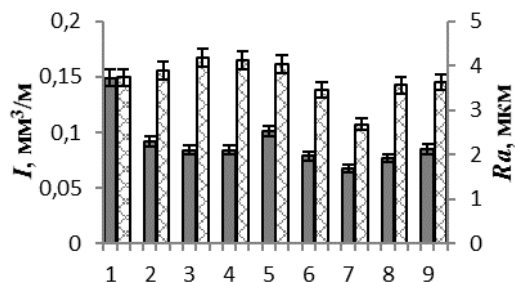


Рис. 3. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (Ra) СВМПЭ (1), СВМПЭ+0,1 масс. % С (нано, 2), СВМПЭ + 0,3 масс. % С (нано, 3), СВМПЭ + 0,5 масс. % С (нано, 4), СВМПЭ + 1 масс. % С (нано, 5), СВМПЭ + 3 масс. % С (микро, 6), СВМПЭ + 5 масс. % С (микро, 7), СВМПЭ + 10 масс. % С (микро, 8), СВМПЭ + 20 масс. % С (микро, 9) при абразивном изнашивании. Р 240

Fig. 3. Wear intensity (I) and surface roughness of a friction track (Ra) UHMWPE (1), UHMWPE + 0.1 wt. % C (nano-, 2), UHMWPE + 0.3 wt. % C (nano-, 3), UHMWPE + 0.5 wt. % C (nano-, 4), UHMWPE + 1 wt. % C (nano-, 5), UHMWPE + 3 wt. % C (micro-, 6), UHMWPE + 5 wt. % C (micro-, 7), UHMWPE + 10 wt. % C (micro-, 8), UHMWPE + 20 wt. % C (micro-, 9) under abrasive wear. P 240

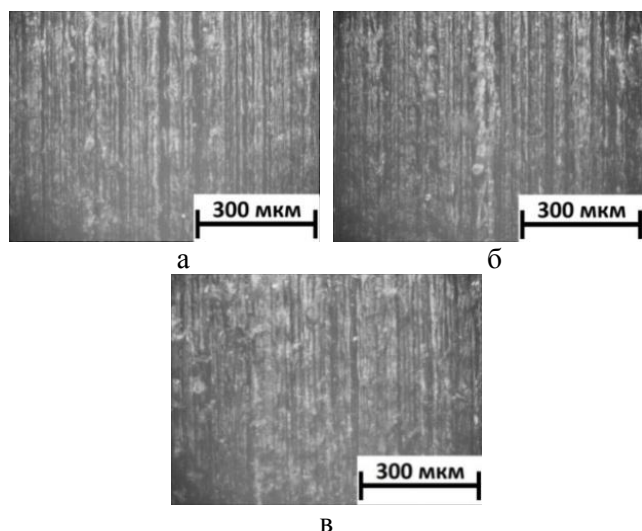


Рис. 4. Микрофотографии поверхностей износа при абразивном износе СВМПЭ (а), СВМПЭ + 0,5 масс. % С (нано) (б), СВМПЭ + 5 масс. % С (микро) (в)

Fig. 4. Micro-images of wear surfaces under abrasive wear: UHMWPE (a), UHMWPE + 0.5 wt. % C (nano-, б), UHMWPE + 5 wt. % C (micro-, в)

изнашивании показывает, что углеродные нановолокна при содержании 0,5 масс. % оказываются в 2,6 раз эффективнее микроволокон (при их оптимальном содержании 5 масс. %) в условиях сухого трения скольжения. Нановолокна, будучи диспергированы в полимерной матрице, при трибонагружении оказываются более равномерно нагруженными. Передача на них механической нагрузки от стального вращающегося контртела в условиях их «запрессовки» в полимерной матрице должна

сопровождаться их «осцилляцией» в слое трибоконтакта. В результате помимо скольжения по полимерной матрице, нановолокна могут выступать в качестве постоянной твердосмазочной среды в металл-полимерном сопряжении и, тем самым, эффективно снижая интенсивность изнашивания полимерной компоненты узла трения в условиях сухого скольжения.

При введении микроволокон в количестве 5 масс. % на поверхности трения в явном виде наблюдаются лишь отдельные неупорядоченно ориентированные волокна (рис. 2, д). С одной стороны, они обеспечивают армирование поверхностного слоя (что подтверждается данными механических испытаний), что также должно благоприятно сказываться на повышении сопротивления изнашиванию. С другой стороны, они не могут обеспечивать эффективного смазывающего эффекта. По этой причине они в существенно меньшей степени способствуют повышению сопротивления изнашиванию по сравнению с нановолокнами. Возможно, микроволокон оказываются эффективными с точки зрения обеспечения теплоотвода от поверхности трения. Однако данный эффект требует дополнительного изучения.

В условиях же абразивного износа имеет место резание матрицы частицами закрепленного абразива, когда наполнитель (нано- и микро) не способен оказывать сопротивления его деструктивному воздействию вследствие несоизмеримости размеров наполнителя и зерна абразива (Р 240 – 58,5 мкм) [7, 9]. По этой причине абразивная износостойкость рассмотренных выше композитов определяется, в основном, размером зерна абразива и прочностью сформировавшейся надмолекулярной структуры.

Таблица 2

Механические свойства композиций СВМПЭ с нано и микро углеродными волокнами оптимального состава

Table 2. Mechanical properties of UHMWPE composites filled with optimal content of carbon micro- and nano- fibers

Содержание наполнителя, масс. %	Плотность ρ , г/см ³	Твердость по Шору D	Предел прочности σ_b , МПа	Удлинение до разруш. ϵ , %	Коэффициент трения f
0	0,934	57,7	32,3	485	0,120
0,5	0,933	58	32,7	384	0,071
5	0,947	58,5	35,3	412	0,061
0,5+5	0,954	58,6	35,1	402	0,058

Для оценки конкурирующего вклада нано- и микроволокон углерода в механические и триботехнические свойства композитов на основе СВМПЭ исследованы свойства тройного композита с оптимальным содержанием нано- и микро-волокон (СВМПЭ+0,5 масс. % С, нано- и СВМПЭ+5 масс. % С, микро-). В табл. 2 для целей сравнения представлены механические характеристики образцов чистого СВМПЭ, а также композитов на основе двух- и трехкомпонентной смеси с оптимальным содержанием наполнителей. Видно, что твердость, предел прочности и удлинение при растяжении остаются на уровне двухкомпонентных смесей. Коэффициент трения f снизился незначительно.

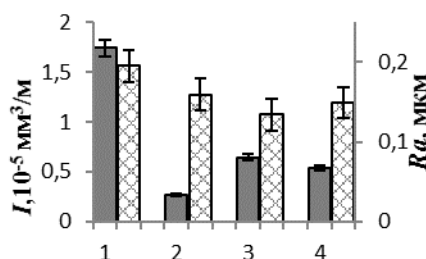


Рис. 5. Интенсивность изнашивания (I) и шероховатость поверхности дорожки трения (Ra) СВМПЭ (1), СВМПЭ+0,5 масс. % С (нано, 2), СВМПЭ+5 масс. % С (микро, 3), СВМПЭ+0,5 масс. % С+5 масс. % С (микро, 4) на стадии установившегося износа в режиме сухого трения

Fig. 5. Wear intensity (I) and surface roughness of a friction tracks (Ra) UHMWPE (1), UHMWPE+0,5 wt. % C (nano-, 2), UHMWPE +5 wt. % C (micro-, 3), UHMWPE+0,5 wt. % C+5 wt. % C (micro-, 4) at the steady state stage of wear in a mode of dry friction

Данные об интенсивности изнашивания тройного композита на основе СВМПЭ представлены на рис. 5 (столбец 4). Видно, что износостойкость композита на основе трехкомпонентной

смеси незначительно превышает таковую для двойного микрокомпозита (столбец 3), но ниже чем для нанокомпозита (столбец 2), т.е. аддитивного эффекта от смешений разномасштабных компонентов не происходит. Это может быть объяснено тем, что положительный вклад углеродных нановолокон как постоянной твердой смазки в «металл-полимерных» трибосопряжениях в определенной степени нивелируется наличием в полимерной матрице микроволокон, препятствующих равномерному распределению первых и их роли в перераспределении нагрузки от полимерной матрицы к наполнителю (рис. 2, ж, и).

ВЫВОДЫ

Композиты на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена с углеродными нановолокнами эффективны в условиях сухого трения скольжения металл-полимерных трибосопряжений, повышая износостойкость СВМПЭ до 6,6 раза. Углеродные микро волокна повышают прочностные свойства СВМПЭ при одновременном повышении его износостойкости не более, чем в 2,5 раза.

Углеродные нано- и микро волокна выполняют роль твердой смазки при трибосопряжении композитов на основе СВМПЭ и обеспечивают высокую износостойкость таких композитов в экстремальных условиях эксплуатации (например, низкие температуры, агрессивные среды и пр.).

При отсутствии адгезии между наполнителем и СВМПЭ-матрицей удастся получить микро (СВМПЭ+5,0 масс.% УМВ) и нанокомпозиты (СВМПЭ+0,5 масс.% УНВ) с повышенной износостойкостью для работы узлов трения в отсутствии смазочной среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stein H.L. Engineered Materials Handbook. Engineering Plastics. 1999. V. 2.
2. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 4173-4181.
3. Zhou J., Yan F. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. P. 2336-2343.
4. Wei Z., Zhao Y.P., Ruan S.L., Gao P. A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites. *Surface and interface analysis*. 2006. V. 38. P. 883-886.
5. 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. О систематизации нанонаполнителей полимерных композитов. *Трение и износ*. 2010. Т. 31. № 1. С. 93-108.

REFERENCES

1. Stein H.L. Engineered Materials Handbook. Engineering Plastics. 1999. V. 2.
2. Galetz M.C., Blar T., Ruckdaschel H., Sandler K.W., Alstadt V. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. P. 4173-4181.
3. Zhou J., Yan F. *J. Appl. Polym. Sci.* 2005. V. 96. P. 2336-2343.
4. Wei Z., Zhao Y.P., Ruan S.L., Gao P. A study of the tribological behavior of carbon-nanotube-reinforced ultra-high molecular weight polyethylene composites. *Surface and interface analysis*. 2006. V. 38. P. 883-886.
5. Krasnov A.P., Aderikha V.N., Afonicheva O.V., Mit' V.A., Tikhonov N.N., Vasilkov A.Yu., Said-Galiev A.E., Naumkin A.V., Nikolaev A.Yu. About systematization of polymer composite nanofillers. *Trenie i iznos*. 2010. V. 31. N 1. P. 93-108 (in Russian)

6. **Панин С.В., Корниенко Л.А., Нгуен Суан Т., Иванова Л.Р.** Антифрикционный материал на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, наполненного твердосмазочными частицами. *Известия высших учебных заведений. Серия: физика*. 2015. Т. 58. № 6-2. С. 211-215.
7. **Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V.** *J. Nanotechnology*. 2012. Article ID 729756. 7 p.
8. **Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X.** *Polymer*. 2003. V. 44. N 19. P. 5643-5654.
9. **Виноградов А.В., Охлопкова А.А.** *Трение и износ*. 1995. Т. 16. № 5. С. 931-937.
10. **Панин С.В., Панин В.Е., Корниенко Л.А., Пувадин Т.** *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 102-106.
6. **Panin S.V., Kornienko L.A., Nguyen Xuan T., Ivanova L.R.** The anti-friction material on the basis of UHMWPE filled with solid lubricating particles. *Izv.vuzov. Fizika*. 2015. V. 58. N 6-2. P. 211-215 (in Russian)
7. **Panin S.V., Kornienko L.A., Sergeev V.P., Sonjaitham N., Tchaikina M.V.** *J. Nanotechnology*. 2012. Article ID 729756. 7 p.
8. **Ruan S.L., Gao P., Yang X.G., Yu T.X.** *Polymer*. 2003. V. 44. N 19. P. 5643-5654.
9. **Vinogradov A.V., Okhlopko A.A.** *Trenie I iznos*. 1995. V. 16. N 5. P. 931-937 (in Russian)
10. **Panin S.V., Panin V.E., Kornienko L.A., Puvadin T.** *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2011. V. 54. N 7. P. 102-106 (in Russian).

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 09.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 09.08.2016*

Для цитирования:

Колесников С.А. Оптимизация структуры углерод-углеродных композиционных материалов с целью повышения окислительной стойкости для эксплуатации в высокотемпературных конструкциях. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2016. Т. 59. Вып. 9. С. 106–115.

For citation:

Kolesnikov S.A. Optimization of structure of carbon-carbon composite materials for improving oxidative resistance for use in high-temperature designs. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 9. P. 99–115.

УДК 666.764.4:621.762.01

С.А. Колесников

Сергей Анатольевич Колесников (✉)

Начальник управления разработки и внедрения углерод – углеродных композиционных материалов.
Государственный научно – исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита, АО «НИИГрафит». ул. Электродная, 2, Москва, Российская Федерация, 111524
Госкорпорации «Росатом», 24, ул. Большая Ордынка, Москва, Российская Федерация, 119017
Email: Skolesnikov02@mail.ru (✉)

ОПТИМИЗАЦИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЦЕЛЮ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КОНСТРУКЦИЯХ

Конструкционные графиты, и в том числе углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), имеют развитую объемную пористую структуру, которая оказывает существенное влияние на все физико-механические, теплофизические и химические свойства деталей из них. При окислении углеродных материалов выделяют влияние факторов активности окисляющих агентов (кислород, водяной пар или двуокись углерода), температурные условия процесса и степень развития реальной поверхности горения. Так в процессе окисления образцов УУКМ при сохранении практически неизменной внешней геометрии скорость окисления до потери массы ~30% обычно отмечается возрастание текущей скорости потери массы более, чем на 1,5 порядка величины. Это является следствием внутрипористого реагирования и развития при этом гетерогенной поверхности окисления. Столь значимое изменение скорости окисления соизмеримо с влиянием изменения температуры процесса на 70...150 °С. В настоящей работе для ряда промышленных УУКМ рассмотрено ограничение абсолютной скорости окисления углеродного материала с учетом структуры порового пространства.

Ключевые слова: конструкционный графит, углерод-углеродные композиционные материалы, скорость окисления, распределение пор по размерам их радиусов, коэффициент диффузии, реальная поверхность горения, номинальная поверхность горения

S.A. Kolesnikov

Sergey A. Kolesnikov (✉)

Head of Department of Management Development and Implementation of Carbon-Carbon Composite Materials. State Scientific-Research Institute of Structural Materials based on graphite, JSC "NIIgrafit". Elektrodnyaya str., 2, Moscow, 111524, Russia

Rosatom, 24, Bolshaya Ordynka, Moscow, 119017, Russia

Email: Skolesnikov02@mail.ru (✉)

OPTIMIZATION OF STRUCTURE OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS FOR IMPROVING OXIDATIVE RESISTANCE FOR USE IN HIGH-TEMPERATURE DESIGNS

Constructional graphite including carbon-carbon composite materials has developed bulk porous structure, which renders a significant impact on all physical-mechanical, thermal and chemical properties of parts of them. At the oxidation of carbon materials it defines the influence of activity of oxidizing agent (oxygen, carbon dioxide or water vapor), temperature process conditions and the development of a real surface of burning. So in the process of oxidation of CCCM samples at keeping fairly constant of external geometry up to the oxidation rate (up to ~ 30% of weight loss) the increase in current rate of mass loss by a factor of 1.5 order of magnitude is usually pointed out. This is a result of the internal porous reacting and development of heterogeneous surface of oxidation. Such a significant change in the oxidation rate is commensurate with the influence of oxidation temperature change of process on 70... 150 °C. In this work for a number of industrial CCCM the limiting the absolute rate of oxidation of carbon material was considered taking into account the structure of the pore space.

Key words: structural graphite, carbon-carbon composite materials (cccm), oxidation rate, pore size distribution, their radii, diffusion coefficient, real burning surface, nominal burning surface

ВВЕДЕНИЕ

Структура образца УУКМ трехмерной схемы армирования после частичного окисления в скоростном воздушном потоке представлена на рис. 1. Общая потеря массы образцом составляла не более 5% и поэтому его структура представительна и для исходного материала.

«Томографический срез» иллюстрирует состояние внутреннего объема без разрушения образца. Внешняя подветренная часть образца имела сферическую форму. В поле рисунка можно видеть обвод сферической поверхности (1). Внешний цилиндрический обвод (2) представляет контур номинальной поверхности окисления. Композиционный материал армирован стержнями (3) каждый диаметром ~1,2 мм. Стержень из 15000 филаментов углеродного волокна (каждый диаметром ~8 мкм) и углеродной матрицы (кокс каменноугольного пека) представляет собой од-

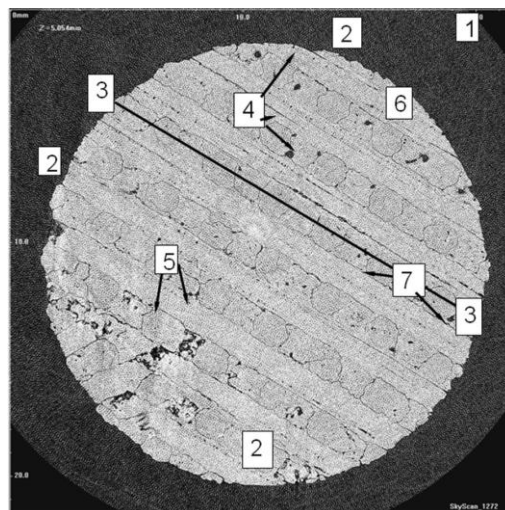


Рис. 1. Рентгеновская микрофотография структуры трёхмерно армированного УУКМ. Толщина стержня ~ 1,2 мм
Fig. 1. X-ray three dimensional structure of UUKM reinforced fibres. Rod thickness is 1.2 mm

номерно армированный углерод-углеродный композит. В поле наблюдения можно видеть различные поры (4). Наиболее крупные (5) размещены в междустержневых объемах и являются технологическими дефектами в результате относительно недостаточной инфильтрации исходного пека при формировании углеродной матрицы. Поры средних размеров (6), имеющие некое систематическое чередование размещения находятся в междустержневом объеме, занимаемом углеродной матрицей. На внешних поверхностях стержней по всей длине среза протянулись капиллярные поры (7), образовавшиеся при высокотемпературной технологической обработке. Поры в междофиламентных объемах при настоящем увеличении не видны. В итоге можно считать, что транспортными порами, по которым окислитель может доставляться в объем материала, являются поровая капиллярная структура (7), состоящая из взаимно перпендикулярных каналов размером от 10 до 20 мкм. Их поверхность ($F_{\text{доступных пор}}$) может быть существенно больше величины номинальной внешней поверхности (F_0).

На рис. 2 приведены результаты исследования пористой структуры ряда технических кон-

струкционных материалов методом ртутной порометрии [1]. Можно отметить более узкое распределение пор по размерам их радиусов для конструкционных графитов на основе порошкообразных наполнителей. Размеры пор в первую очередь определяются гранулометрическим составом частиц наполнителя. Например, для гексагональной упаковки частиц максимальный размер пор определяется примерно десятой долей размера частицы. Для мелкозернистого графита типа МПГ со средним размером частиц наполнителя $\approx 40 \cdot 10^{-6}$ м это $\sim 12 \cdot 10^{-6}$ м.

Углерод-углеродные композиты армируются нитями и прядями углеродных волокон, объединенными в стержни, внутри которых, как показано на рис. 1, размещены поры. При гексагональной упаковке армирующих элементов поры могут иметь широкий интервал значений от десятой доли филамента ($\sim 0,8$ мкм) до десятой доли пряди или жгута (~ 120 мкм). Формирование углеродной матрицы в углеродных технологиях осуществляется с применением жидких или газообразных молекулярных продуктов, и поэтому минимальные размеры пор не имеют физического ограничения.

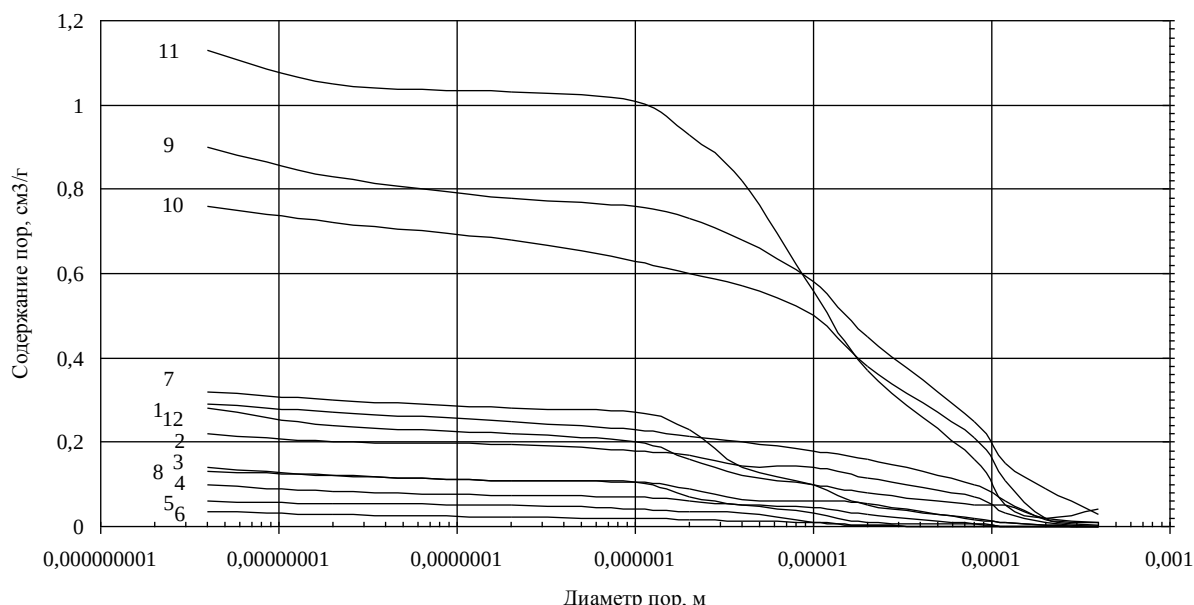


Рис. 2. Интегральные зависимости распределения объема пор по размерам их диаметров для образцов углеродных материалов: трёхмерно армированный УУКМ «Десна Т-1» с уровнем кажущейся плотности, г/см³ 1 – 1,15; 2 – 1,39; 3 – 1,60; 4 – 1,74; 5 – 1,84; 6 – 1,93; 7 – конструкционный графит (плотность 1,76 г/см³); 8 – то же после дополнительного процесса пропитки пеком и карбонизации; 9 – пряди углеродного волокна ВМН-4 (истинная плотность 1,8 г/см³, температура обработки 2900 °С); 10 – то же (истинная плотность 1,76 г/см³, температура обработки 800 °С); 11 – легковесный УУКМ (плотность 0,25 г/см³); 12 – двумерно армированный УУКМ «КУП-ВМ-ПУ» (плотность 1,35 г/см³)

Fig. 2. Integral dependences of the distribution of pores volume on size of their diameters for samples of carbon materials: three dimensional fiber reinforced with CCCM «Desna t-1» with the level of apparent density, g/cm³ 1-1.15; 2-1.39; 3-1.60; 4-1.74; 5-1.84; 6-1.93; 7-structural graphite (density is 1.76 g/cm³); 8-the same after an additional impregnation process with Peck and carbonation; 9-carbon fiber strands VMN-4 (apparent density is 1.8 g/cm³, processing temperature is 2900 °C); 10-the same (true density is 1.76 g/cm³, processing temperature is 800° c); 11-CCCM lightweight (density is 0.25 g/cm³); 12-two dimensional reinforced "KUP-VM-PU" (density is 1.35 g/cm³)

Для гетерогенной реакции с газовыми средами критическое значение в процессе транспорта окислителя к поверхности реагирования имеет значение величина критерия Кнудсена. Приведенные интервалы значений размеров пор соизмеримы с длинами свободного пробега молекул традиционных окисляющих агентов (O_2 , CO_2 и H_2O). В диапазоне средних по размеру пор число Кнудсена соизмеримо с длиной свободного пробега молекул газа, например, для воздуха при 773 К и давлении 0,1 МПа $\sim 7 \cdot 10^{-8}$ м. При уменьшении давления среды длина свободного пробега существенно возрастает. Поэтому можно ожидать диффузионные ограничения процесса взаимодействия и качественные переходы закономерностей.

Для описания гетерогенной кинетики окисления углеродных материалов в общем виде обычно используют выражение Аррениуса. В этом выражении поверхность горения твердого включает номинальную поверхность детали и поверхность пор, доступную потоку окислителя.

$$\sum F = F_O + F_{\text{доступных пор}}; \quad (1)$$

F_O – номинальная поверхность детали со стороны потока окислителя, m^2 ; $F_{\text{доступных пор}}$ – доступная поверхность в m^2 в объеме порового пространства углеродного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С применением методики АО «НИИГрафит» (МИ 00200851-330-2010) определяли скорость окисления образцов углеродных материалов в токе кислорода воздуха и диоксида углерода в проточной установке при нормальном давлении. Скорость потока окислителя в рабочей зоне кварцевого реактора ~ 10 м/с. Коэффициент теплообмена для аналогичных условий рекомендуется принимать $\sim 0,12$ кг/м²·с [2]. Скорость окисления оценивали по потере массы в размерности (г/г·с). Изменение массы определяли взвешиванием навески в форме крупки частиц базовых размеров $3 \times 3 \times 3$ мм с погрешностью 0,001 г. Общая масса навески составляла ~ 1 г. Проведено также исследование влияния размеров испытуемого образца на массовую скорость окисления.

Контроль температуры в реакторе проводили с применением термопреобразователей с погрешностью ± 7 °С. Масса исследуемой навески составляла малую часть всего реактора, длительность одного опыта составляла до 2 ч, поэтому можно считать, что температура поверхности образца соответствует регистрируемой термопреобразователем с погрешностью, не большей погрешности комплекса измерительного оборудования, $\sim 7\%$.

Исследуемые материалы

Углеродные пряжи из высокомодульных волокон из полиакрилонитрила УКН-5000, ВМН-4 имеют предельную технологическую температуру обработки, соответственно, ~ 1600 и ~ 2400 °С. Эти волокна являются армирующими наполнителями для материалов ТКМ [3], КМ-ВМ-4Д и «Десна Т-1» [4, 5]. Промышленно выпускаемые объемно армированные углерод-углеродные композиционные материалы КМ-ВМ-4Д (четырёхмерного армирования), «Десна Т-1» (трехмерного армирования) при формировании углеродной матрицы имеют предельную технологическую температуру обработки 2170 °С. Уровень кажущейся плотности для этих материалов установлен – не менее 1,9 г/см³. Конструкционный мелкозернистый графит МПГ-7 [6] имеет предельную температуру обработки ~ 2600 °С. Из группы пиролитических графитов испытаны углерод пиролитический высокотемпературный – УПВ-1 [6] с предельной технологической температурой обработки ~ 2200 °С и изотропный пирографит с температурой получения ~ 1300 °С. Оба вида пиролитического графита из совокупности углеродных материалов имеют максимальный уровень кажущейся плотности – не менее 2,18 г/см³.

Для сравнения испытаны два типа легко-весных композитов теплоизоляционного назначения ТКМ-0,25 (на основе полиакрилонитрильного углеродного волокна) и углеродный войлок из углеродного вискозного волокна. Кажущаяся плотность этих материалов не более 0,25 г/см³.

Исследовали зависимость скорости окисления от геометрических размеров образцов. Часть результатов приведена в табл. 1.

Удельная поверхность исследованных материалов мало изменчива в пределах одного порядка величин. Как видно из табл. 1, при изменении крупности частиц в 3,3 раза пропорционально меняется внешняя поверхность 1 г вещества. В то же время скорость окисления изменяется в ~ 8 раз. Увеличение внутренней пористости в $\sim 1,5$ раза (образцы МПГ-7) привело к росту скорости окисления в $\sim 2,6$ раза. Связь скорости окисления с размером частиц и их пористости, как известно, является проявлением вклада диффузионных явлений и, очевидно, участия внутренней поверхности пор в общем процессе.

По результатам измерения скорости окисления при 500, 600 и 700 °С в соответствии с уравнением Аррениуса рассчитывали уровни энергии активации. Для плотных УУКМ энергия активации (Е) найдена на уровне ~ 41000 кал/моль (170 кДж/кмоль).

Таблица 1

Результаты определения скорости окисления и удельной поверхности образцов углеродных материалов (температура 500 °С; воздух; скорость потока ~ 10 м/с)

Table 1. Results of determination of oxidation rate and specific surfaces of samples of carbon materials (temperature is 500 °C; air; flow rate is 10m/s)

№ п.п.	Тип образца	Объем образца, 10 ⁻³ м ³	Скорость окисления, 10 ⁻⁷ г/г·с	Удельная поверхность, м ² /г	Номинальная поверхность частицы, 10 ⁻² м ²	Номинальная поверхность 1-го г вещества, 10 ⁻² м ²
1	2	3	4	5	6	8
1	КМ-ВМ-4Д ($\gamma_{\text{каж}} = 1940$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2090$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,082$)	1,0 ¹ 0,512 ² 0,125 ³ 0,027 ⁴	0,4 0,76 1,39 3,22	0,57 ⁵	6,00 3,84 1,50 0,54	3,09 3,866 6,186 10,305
2	Десна-1 ($\gamma_{\text{каж}} = 1930$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2100$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,081$)	0,512 0,125 0,027	0,76 2,35 3,60	0,62 ⁶	3,84 1,50 0,54	3,886 6,219 10,36
3	УПВ-1 ($\gamma_{\text{каж}} = 2200$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2220$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,01$)	0,512 0,125 0,027	0,34 1,15 2,82	0,22 0,25	3,84 1,50 0,54	3,409 6,219 9,091
4	МППГ-7 ($\gamma_{\text{каж}} = 1910$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2200$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,13$) ($\gamma_{\text{каж}} = 1860$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2200$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,15$) ($\gamma_{\text{каж}} = 1790$; $\gamma_{\text{ист.}} = 2200$ кг/м ³ ; $\Pi = 0,19$)	0,512 0,125 0,027 то же - « -	0,61 1,26 3,31 5,59 8,49	 0,47 0,42 0,54	 3,84 1,50 0,54 0,54	 3,927 6,284 10,465 10,757 11,180

Примечания: Размер образца, мм: 1 - 10×10×10; 2 - 8×8×8; 3 - 5×5×5; 4 - 3×3×3; индивидуальные результаты измерений:

5 - 0,37; 0,68; 0,54; 0,82; 0,63; 0,70; 6 - 0,54; 0,82; 0,70; 0,21; 0,51

Note: Sample sizes are, mm: 1 - 10×10×10; 2 - 8×8×8; 3 - 5×5×5; 4 - 3×3×3; results of individual measurements: 5 - 0,37; 0,68; 0,54; 0,82; 0,63; 0,70; 6 - 0,54; 0,82; 0,70; 0,21; 0,51

При тех же условиях скорость окисления пряжей углеродного волокна ВМН-4 (удельная поверхность 1,69 м²/г; истинная плотность 1,82 г/см³) – 81,5·10⁻⁷ г/г·с; E = ~30000 кал/моль. Скорость окисления пряжей углеродного волокна УКН-5000 (удельная поверхность 0,96 м²/г; истинная плотность 1,74 г/см³) – 2800·10⁻⁷ г/г·с; E = ~14000 кал/моль. Скорость окисления более плотных волокнистых структур – тканей из углеродного волокна (поверхностная плотность ~330 кг/м², марки ТГН-2М, трикотаж) 210·10⁻⁷...260·10⁻⁷ г/г·с. Уровень энергии активации ~25000 кал/моль.

Скорость окисления легковесного УУКМ ТКМ-0,25 из углеродного волокна (кажущаяся плотность ~250 кг/м²) 760·10⁻⁷ г/г·с. Уровень энергии активации ~23000 кал/моль. Низкие уровни энергии активации для высокопористых углеволоконистых структур также являются показателем вклада диффузионных явлений и, очевидно, участия внутренней поверхности пор в общем процессе.

Устойчивость углеродного материала в газовых окислительных средах при повышенных давлениях исследовали при окислении углекислым газом, который (в смеси с воздухом) может моде-

лировать основной состав дымовых газов. Испытательная установка представляла собой барокамеру с регулируемым составом, температурой и давлением газовой среды. Схема барокамеры (барокамера разработана под руководством И.А. Яворского, Институт физико-химических основ переработки минерального сырья Сиб. отделение РАН) с системами обеспечения процесса представлена на рис.3.

Установка включала систему газообеспечения от баллонов. Механизм подъема и опускания образца позволял извлекать и загружать испытываемые образцы без прерывания температурного режима и изменения состава газовой смеси. Нагревательный элемент из силицированного графита присоединялся к вторичной обмотке понижающего трансформатора с помощью контактов охлаждаемых водой. Нагревательная камера снабжена алундовым экраном и теплоизоляцией. Температуру образца контролировали платиновый-платиновым термопреобразователем. Рабочий газ перед подачей в печь проходил из баллона через осушитель. Подача газа производилась в таких количествах, когда скорость реагирования не зависела от скорости потока. Отсчет времени экспо-

зиции производили по секундомеру, начиная с момента полного опускания образца в изотермическую зону печи. Рабочая температура поддерживалась с точностью $\pm 3-5^\circ\text{C}$, рабочее давление газа поддерживалось с помощью кранов тонкой регулировки с точностью $\pm 0,02$ МПа. Окислительную стойкость углеродных материалов исследовали по потере массы с точностью $\pm 0,0002$ г. Размер испытуемых образцов $\approx 60 \times 10 \times 3$ мм.

Расход CO_2 по холодному газу поддерживали на уровне 3 л/мин. Диапазон давлений, при которых испытывали образцы, составлял от 0,1 до 2,0 МПа. Диапазон рабочих температур от 550 до 1300 $^\circ\text{C}$. При расчете допустимой долговечности на основе экспериментальных величин потерь массы в качестве критического значения принимали допустимую общую потерю массы в 5% при степени выгорания к этому моменту – не более 2%. Расчет скорости окисления проводили в размерности г/г·с.

Исследование окислительной стойкости в барокамере проводили на образцах углерод-углеродного композиционного материала марки КУП-ВМ-ПУ[5]. Настоящий материал двумерного армирования с композитной матрицей из кокса фенол-формальдегидной смолы и пиролитического углерода. Кажущаяся плотность материала 1350 кг/м³, истинная плотность 1640 кг/м³, открытая пористость 0,177. Часть образцов имела покрытие из карбида кремния. Кажущаяся плотность материала после нанесения покрытия составила 1550 кг/м³.

Полученная зависимость скорости окисления от уровня давления газа представлена на рис. 4. Как видно, повышение скорости окисления от давления газа для обоих типов образцов одинаково. Как известно, для гетерогенных поверхностей взаимодействие с кислородом описывается общим уравнением Аррениуса, где вклад концентрации (парциальное давление) окислителя имеет степенную зависимость с показателем степени (порядок реакции), как правило, равным 0,8. Обработка результатов, представленных на рис. 4, в форме степенной функции при коэффициенте парной корреляции $R^2 = 0,8324$ получена как средняя для всех кривых в виде.

$$w[\text{с}^{-1}] = 0,9236 \left(\frac{P_{\text{макс.}}}{P_{\text{мин.}}} \right)^{0,354}; \quad (2)$$

Показатель степени значительно меньше ожидаемого ($\sim 0,8$) и это также указывает на проявление диффузионных ограничений в общем процессе окисления. Наличие поверхностного покрытия не изменило общего результата. Наиболее

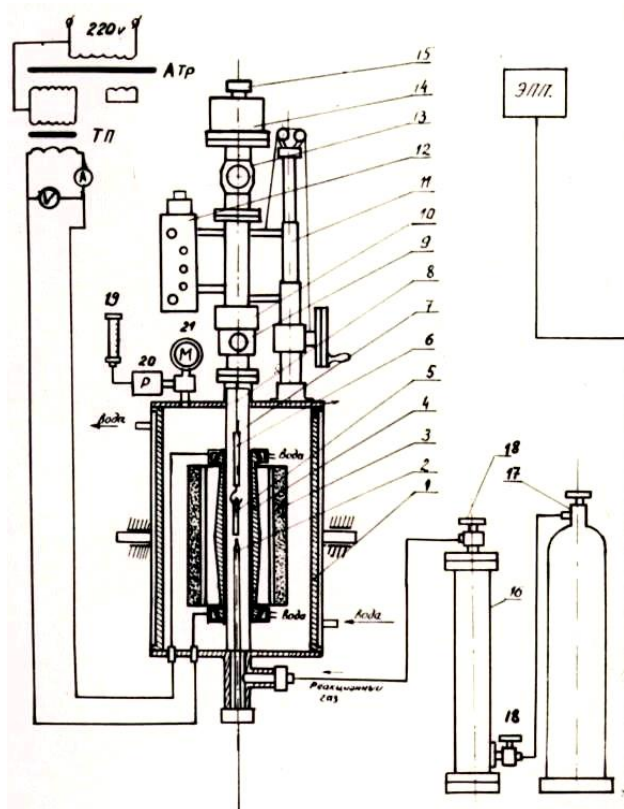


Рис. 3. Схема барокамеры для исследования окислительной стойкости углеродных материалов в газовых средах при повышенном давлении рабочей среды. Рабочие параметры: Температура до 1500 К, давление до 5 МПа, 1 – корпус барокамеры, 2 – контрольный термопреобразователь, 3 – теплоизоляция, 4 – нагреватель из силицированного графита, 5 – испытуемый образец, 6 – подвеска образца, 7 – реакционная трубка, 8 – верхняя крышка барокамеры, 9 – задвижка, 10 – соединительная трубка, 11 – механизм подъёма, 12 – блок управления и индикации, 13 и 15 – смотровые окна, 14 – двигатель системы опускания образца, 16 – осушитель, 17 – баллон с газом, 18 – кран тонкой регулировки давления газа, 19 – ротаметр, 20 – редуктор, 21 – контрольный манометр, 22 – верхний цилиндр

Fig. 3. Scheme of hyperbaric chamber for study of the oxidative resistance of carbon materials in the gas media at elevated pressure. Operating parameters: temperature - up to 1500 K, pressures - up to 5 Mpa, 1 - pressure chambers, 2 - control thermotransformer, 3 - heat insulation, 4 - heat heater from siliconized graphite 5 - test sample, 6 - sample suspension, 7 - reaction tube, 8 - upper cover of hyperbaric chamber, 9 - valve, 10 - connecting tube, 11 - lift mechanism, 12 - control unit, 13 and 15 - viewing windows, 14 - lowering engine of sample 16 - dehumidifier, 17 - gas vessel, 18 - valve of fine adjustment of gas pressure, 19 - rotameter, 20 - reductor, 21 - control manometer, 22 - upper cylinder

вероятной причиной этого является наличие поверхностных трещин, не препятствующих диффузии окислителя в объем УУКМ. Аналогичные результаты отмечены в работе [7], где так же исследовали образцы углеродных композитов RCC с покрытиями SiC.

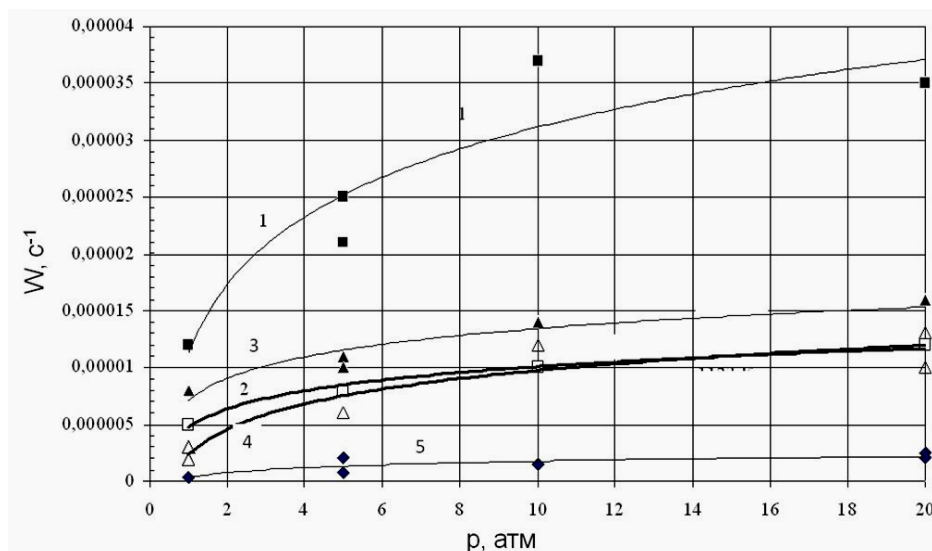


Рис. 4. Зависимость скорости окисления CO_2 образцов углеродных композиционных материалов в барокамере от температуры и давления среды. 1 – УУКМ, $T = 1173 \text{ K}$; 2 – УККМ с защитным покрытием SiC , $T = 1173 \text{ K}$; 3 – УУКМ, $T = 1123 \text{ K}$; 4 – УУКМ с защитным покрытием SiC , $T = 1123 \text{ K}$; 5 – УУКМ, $T = 773 \text{ K}$

Fig. 4. The dependence of oxidation rate of CO_2 of carbon samples of composite materials in the pressure chamber on temperature and medium pressure. 1 – UUKM; 2 – UKKM with protective coating of SiC , $T = 1173 \text{ K}$; 3 – UUKM, $T = 1123 \text{ K}$; 4 – UKKM with protective coating of SiC , $T = 1123 \text{ K}$; 5 – UUKM, $T = 773 \text{ K}$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выявление связи потери массы углеродного материала при окислении с эффективной поверхностью горения.

Поверхность горения определяется размерами пор, участвующих в окислении. Моделирование таких пор принято проводить цилиндрическими отрезками с характерными размерами (эффективная длина и диаметр) и числом пор.

Диаметр пор устанавливается методом ртутной порометрии (рис. 1). Заполнение ртутью (жидкость, не смачивающая углеродные поверхности) проводят при последовательном повышении давления до 100 МПа. При этом в соответствии с уравнением Жюрена достигается заполнение очередного ряда пор определённого диаметра. «Закрытая» пористость, которую можно рассчитать из различия кристаллической и истинной (измеряемой пикнометрически) плотности, при данном методе выпадает из анализа. Однако, ее доля $\sim 0,06$ обычно существенно меньше «открытой» (доступной проникновению жидкости) пористости $\sim 0,15$. В силу однородности протекающих термохимических процессов карбонизации и механики порообразования можно полагать, что весь объем пор имеет подобное распределение долевого объема по их размерам.

Под эффективной глубиной поры, доступной окислению (в настоящем рассмотрении длинной), понимают глубину распространения фронта

окисления. В результате конкурирующего процесса диффузии реагента и его истощения глубина проникновения фронта реакции устанавливается в динамическом режиме. Глубину проникновения реакции окисления в объеме углеродного материала (L , м), как предложено в работе [8], обычно описывают с использованием модуля Тиле в форме

$$L = \left(\frac{R_{\text{поры}} D_{\text{эффективнаф}} C_{\text{O}_2}}{4W} \right)^{0,5}; \quad (3)$$

где $W = -\frac{1}{M} \frac{\Delta M}{\Delta \tau} \frac{1}{\gamma \times S_{\text{уд}}}$; скорость реакции окис-

ления беспористой поверхности углеродного материала, м/с; M , ΔM – масса образца и ее изменение, кг; $\Delta \tau$ – время, с; $R_{\text{поры}}$ – радиус транспортной поры, м; $D_{\text{эфф.}}$ – эффективный коэффициент газовой диффузии в поре, $\text{м}^2/\text{с}$; CO_2 – долевое содержание окислителя (например, кислорода) в газовой среде, $S_{\text{уд.}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$; γ – истинная плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Для оценки скорости окисления (W) в выражении (3) приняли скорость окисления пучков углеродных волокон ВМН-4, являющихся армирующим наполнителем объемно армированных композитов и содержащихся в объемной доле $\sim 50\%$. Предельная технологическая температура обработки этой марки волокна практически соответствует композиту в целом. Степень графитации данного волокна соответствует углеродной матрице из каменноугольного пека после обработки при

Таблица 2

Расчетные результаты оценки величины поверхности горения для УУКМ в зависимости от достигнутого уровня кажущейся плотности

Table 2. Calculated results of estimation of value of burning surface for UUKM vs achieved level of apparent density

	Диаметры пор, м										
	$4 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
Число Кнудсена	19	3,8	0,38	0,076	0,038	0,019	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$9,5 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$3,8 \cdot 10^{-4}$
Распределение объема пор по размерам их диаметров, $\text{см}^3/\text{см}^3$											
КМ-ВМ-4Д.крб. $1,07 \text{ г/см}^3$	0,02	0,01	0,005	0,01	0,025	0,06	0,025	0,02	0,08	0,13	0,1
КМ-ВМ-4Д.крб. $1,4 \text{ г/см}^3$	0,028	0,021	0	0,028	0,042	0,034	0,038	0,052	0,096	0,045	0,031
КМ-ВМ-4Д.ПКД $1,68 \text{ г/см}^3$	0,034	0,027	0,016	0,03	0,011	0,024	0,15	0,034	0,008	0,0017	0,0017
КМ-ВМ-4Д.ПКД – $1,9 \text{ г/см}^3$	0,02	0,016	0,01	0,014	0,008	0,017	0,1	0,02	0,05	0,001	0,001
КМ-ВМ-4Д.ПКД – $1,93 \text{ г/см}^3$	0,02	0,01	0,0	0,004	0,002	0,009	0,035	0,002	0,002	0,0001	0,0
Поверхность пор в м^2 в объеме $1 \text{ см}^3 \cdot 10^{-4}$											
$\gamma^*, 1,0 \text{ г/см}^3$	27000	1400	670,0	530,0	270,0	85,7	53,3	100,0	16,0	6,25	2,6
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,39}, \text{см}^2$	0	0	0	3,2	5,4	4,3	11,7	60,0	16,0	6,25	2,6
Итого $109,5 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,39 \text{ г/см}^3$	27680	1670	560,0	460,0	330,0	63,6	92,7	83,6	11,1	5,6	2,66
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,39}, \text{см}^2$	0	0	0	2,8	6,6	3,5	18,5	50,1	11,1	5,6	2,66
Итого $100,9 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,60 \text{ г/см}^3$	23480	1740	580,0	46,4	350,0	49,7	110,0	83,2	3,84	0,8	0,3
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,6}, \text{см}^2$	0	0	0	0,28	7,0	2,6	22,0	49,9	3,84	0,8	0,3
Итого $86,7 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,74 \text{ г/см}^3$	23900	1600	530,0	42,7	320,0	45,7	92,8	48,7	3,48	0,435	0,3
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	10
$S_{1,74}, \text{см}^2$				0,25	6,4	2,3	18,6	29,2	3,48	0,435	0,3
Итого $60,7 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,84 \text{ г/см}^3$	23680	1840	610,0	49,1	250,0	42,1	98,1	11,8	2,21	0,46	0
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,84}, \text{см}^2$	0	0	0	0,28	5,0	2,1	29,43	7,08	2,21	0,46	0
Итого $46,6 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,9 \text{ г/см}^3$	23720	46,0	50,7	40,5	250,0	21,7	40,0	12,2	2,28	0,475	0
$L_{1,93}, \text{м}$	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,9}, \text{см}^2$	0	0	0	0,23	5,0	0,1	8,0	3,32	2,28	0,089	0
Итого $19,03 \text{ см}^2$											
$\gamma, 1,93 \text{ г/см}^3$	22880	38,4	0	5,12	54,8	38,4	15,4	1,54	0,48	0,067	0
$L_{1,93}, \text{м}$	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-5}$	0,0002	0,0005	0,002	0,006	0,048	0,089	0
в см	0	0	0	$6,8 \cdot 10^{-3}$	0,02	0,05	0,2	0,6	4,8	8,9 см	0
$S_{1,93}, \text{см}^2$	0	0	0	$3 \cdot 10^{-2}$	1,1	1,92	3,1	0,924	0,48	0,067	0
Итого $7,6 \text{ см}^2$											

Примечание: * γ – здесь и далее кажущаяся плотность образца углерод-углеродного композиционного материала

Note: * γ – here and further is apparent density of sample of carbon-carbon composite materials

предельной технологической температуре $\sim 2170^\circ\text{C}$. В итоге принята величина $W_{\text{горения}} = 2,709 \cdot 10^{-12}$ м/с.

Расчетные оценки выполнили для группы УУКМ объемно армированной структуры. Конструкционные материалы этой группы находят применение в ряде высокотемпературных узлов [9]. Результаты представлены в табл. 2.

Эффективный коэффициент диффузии в объеме транспортных пор оценивали по Франк-Каменецкому [10]. Поток окислителя в пористое тело пропорционален коэффициенту молекулярной диффузии D_p в устье поры и суммарной площади пор на единице поверхности. Коэффициент диффузии молекул в идеальном газе равен $1/3$ произведения длины свободного пробега на скорость молекулы. Над внешней поверхностью образца λ – длина свободного пробега воздуха, состоящего из двух двухатомных газов, при 0,1 МПа и 773 К равна $7,7 \cdot 10^{-8}$ м скорость теплового движения молекул ~ 778 м/с [11]. Как отмечено выше, существенным для анализа транспортирования окислителя в объем материала становится знание числа Кнудсена. Расчетные оценки числа Кнудсена приведены в табл. 2. При $\lambda \geq d_{\text{поры}}$; коэффициент диффузии в свободном пространстве в $\text{м}^2/\text{с}$ принимается по механизму Пуазейля. Для наших условий коэффициент газовой диффузии $D_0 \sim 6,1 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$.

Получив из выражения (3) глубину распространения зоны реакции, и зная размер поры, рассчитывали поверхность материала, охваченную окислением. Распределение объема пор по размерам их диаметров образцов УУКМ и расчетные уровни поверхности, участвующей в окислении при 500°C при атмосферном давлении, сведены в табл. 2.

Как видно из результатов оценочных расчетов, по мере повышения кажущейся плотности внутренняя поверхность материала, доступная окислению, уменьшается и при плотности более $\sim 1,93 \text{ г/см}^3$ становится соизмеримой с номинальной поверхностью 1 см^3 вещества, а именно $\sim 6 \text{ см}^2/2 \text{ г}$. При большей плотности углеродного вещества определяющим параметром убыли массы при окислении становится его собственная химическая структура и, как показано в работе [12], содержа-

ние примесей, катализирующих химическую реакцию, и «связность» кристаллической структуре.

Анализ влияния давления среды на скорость окисления

Из известного выражения:

$$\lambda = 6,08 \cdot 10^{-8} \frac{1}{P} \frac{(273+124)T}{(T+124)273}$$

следует более высокая зависимость длины свободного пробега молекул газа от давления среды, по сравнению с зависимостью от температуры процесса. В интервале величин давления среды, рассмотренном на рис. 4, длина свободного пробега молекул при росте давления снижается, и при постоянной температуре процесса молекулярная диффузия замедляется. Проведенная расчетная оценка величины коэффициента молекулярной диффузии показала перелом зависимости при уровне размера поры, соответствующем качественному переходу числа Кнудсена. При его снижении менее единицы за величину длины свободного пробега принимали диаметр поры.

В соответствии с выражением (3), это уменьшает глубину распространения фронта окисления в объем материала и величину гетерогенной поверхности окисления. Поэтому ожидаемое увеличение скорости окисления при росте парциального давления в виде степенной функции с показателем степени (порядок реакции), равным 0,8, не достигается.

ВЫВОДЫ

Показано, что учетом распределения пор по размерам их радиусов и скорости окисления фронт взаимодействия кислорода с углеродным веществом детали может быть остановлен в глубине детали, так что реальная поверхность горения окажется в одном порядке величины с ее номинальной поверхностью. Настоящий уровень кажущейся плотности должен быть минимальным уровнем кажущейся плотности промышленных углеродных материалов для условий эксплуатации в диффузионном режиме.

При увеличении давления газовой среды (с 0,1 МПа и выше) проницаемость углеродного материала оказывает влияние на эффективные аппроксимационные параметры процесса, снижая энергию активации и величину порядка реакции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бутырин Г.М.** Высокопористые углеродные материалы. М.: Химия. 1976. 192 с.
2. **Терентьева В.С., Астапов А.Н., Еремина А.И.** Анализ перспективных антиокислительных покрытий на жаропрочные углеродсодержащие композиционные матери-

REFERENCES

1. **Butyrin G.M.** Highly porous carbon materials. M.: Khimiya. 1976. 192 p. (in Russian)
2. **Terentieva V.S., Astapov A.N., Eremina A.I.** Analysis of prospective antioxidant coatings on refractory carbon-containing composites (review). *Corroziya: materialy,*

- алы (обзор). *Коррозия: материалы, защита*. 2014. № 1. С. 30-42.
3. **Соколов А.И., Протченко А.К., Колесников С.А.** Разработка легковесных углерод-углеродных композиционных конструкционных материалов (УУКМ). 2016. Вып. 35.
4. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1» <http://www.Niigrafit.ru>.
5. **Протченко А.К., Колесников С.А.** Разработка углерод-углеродных технологий и перспективы их развития. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии. 2015. С. 31 – 59. <http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/otdel-nauchno-tekhnicheskoy-informatsii.php>.
6. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. / Под ред В.П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. 336 с.
7. **Lutra K.L.** Oxidation of carbon-carbon composites – A theoretical analysis. *Carbon*. 1989. V. 26. N 2. P. 217 – 224.
8. **Smith L.W.** The Combustion Rates of Coals Chars: A Review. Nineteenth Symposium (Int.) on combustion. 1982. P. 1045 – 1065. <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/MMEES/Papers/ENERGY/3Coal/Smith1982-Combustion%20of%20COAL%20CHARS-%20A%20REVIEW.pdf>.
9. **Додин В.В., Клейман В.Л., Крымский И.М.** Применение композиционных материалов типа 4КМС-Л в разработках КБ им. акад. В.П. Макеева. 1994. <http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html>.
10. **Франк-Камеицкий Д.А.** Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука. 1987. 502 с.
11. **Сивухин Д.В.** Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика. М.: Наука. 1979. 250 с.
12. **Колесников С.А.** Сопротивление окислению углерод-углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. 9 Международная конференция. Московская область. г. Троицк. Сборник тезисов докладов. 2014. С. 222 – 228. http://www.tisnum.ru/news/doc/14_11_05/Carbon_2014-Thesis.pdf.
- zashchita*. 2014. N 1. P. 30-42 <http://www.twirpx.com/file/1359857> (in Russian).
3. **Sokolov A.I., Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Development of lightweight carbon-carbon composite structural materials. 2016. Issue 35. (in Russian) http://www.umpro.ru/index.php?page_id=17&art_id_1=205&group_id_4=64.
4. UUKM of Desna-4, KM-VM-4D, KM-VM-2D and Desna T-1 brends. <http://www.Niigrafit.ru> (in Russian).
5. **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Development of carbon-carbon technologies and prospects for their development. Research Institute of Structural Materials Based on Graphite-55 years. A collection of articles. M: Scientific Technologies". 2015. P. 31-59 (in Russian) <http://www.niigrafit.ru/nauka-i-obrazovanie/otdel-nauchno-tekhnicheskoy-informatsii.php>.
6. Properties of structural materials based on carbon. Handbook. / Ed. by V.P. Sosedov. M.: Metallurgiya. 1975. 336 p. (in Russian).
7. **Lutra K.L.** Oxidation of carbon-carbon composites – A theoretical analysis. *Carbon*. 1989. V. 26. N 2. P. 217 – 224.
8. **Smith L.W.** The Combustion Rates of Coals Chars: A Review. Nineteenth Symposium (Int.) on combustion. 1982. P. 1045 – 1065. <http://www.ewp.rpi.edu/hartford/~ernesto/S2013/MMEES/Papers/ENERGY/3Coal/Smith1982-Combustion%20of%20COAL%20CHARS-%20A%20REVIEW.pdf>.
9. **Dodin V.V., Kleiyman V.L., Krymskiy I.M.** Application of composite materials of 4KMS-l type in KB of academician V.P. Makeev. 1994. (in Russian) <http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html>.
10. **Frank-Kamenetski D.A.** Diffusion and heat transfer in chemical kinetics. M.: Nauka. 1987. 502 p. (in Russian)
11. **Sivukhin D.V.** Course of General Physics. Thermodynamics and molecular physics. M.: Nauka. 1979. 250 p. (in Russian).
12. **Kolesnikov S.A.** Oxidation resistance of carbon-carbon composite materials in the temperature range of diffusive inhibition. Carbon: the fundamental problems of science, materials science, technology. 9th International Conference. Moskovskaya oblast. Troitsk. Book of abstracts. 2014. P. 222–228 (in Russian) http://www.tisnum.ru/news/doc/14_11_05/Carbon_2014-Thesis.pdf.

*Поступила в редакцию 21.06.2016
Принята к опубликованию 24.08.2016*

*Received 21.06.2016
Accepted 24.08.2016*

Т 59 (9)	ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ. Серия «ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ»	2016
V 59 (9)	IZVESTIYA VYSSHIKH UCHEBNYKH ZAVEDENIY KHIMIYA KHIMICHESKAYA TEKHOLOGIYA	2016

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г.

Обратимые изменения краевых π -электронных состояний мультислойных графеновых нанокластеров под влиянием адсорбированных молекул хлора4

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Барбин Н.М., Кобелев А.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.

Поведение углерода и урана при нагревании радиоактивного графита в парах воды. Термодинамическое моделирование16

Благов М.А., Спицына Н.Г., Коновалихин С.В.

Сокристаллизация фуллеренов C_{60} и C_{70} в кристаллосольвате $[(C_{70})_x+(C_{60})_y] \cdot TMTSeF \cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$)21

Иванов А.В., Максимова Н.В., Малахо А.П., Авдеев В.В.

Получение и газотранспортные свойства железосодержащей графитовой фольги25

Земскова Л.А., Войт А.В., Шлык Д.Х., Баринов Н.Н.

Углеродные волокна, модифицированные оксидами переходных металлов, для удаления из растворов мышьяка (V)31

Каманина Н.В.

Роль структурирования объема и поверхности оптических материалов в модификации их основных макропараметров38

Ляпунова Е.А., Морозов И.А., Изюмова А.Ю., Вшивков А.Н., Наймарк О.Б.

Электрофизические свойства композита на основе аэрогеля оксид циркония/углеродные нанотрубки45

Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н.

Дискретные этапы фазового перехода алмаз-графит при отжиге наноалмазов в широкой температурной области50

Магомедов М.Н.

Барическая зависимость решеточных свойств алмаза57

Саенко Н.С., Зиятдинов А.М.

Рентгенодифракционный метод определения размеров и структурных характеристик нанографитов в активированных углеродных материалах62

Поплавский А.И., Колпаков А.Я., Галкина М.Е., Гончаров И.Ю., Любушкин Р.А., Герус Ж.В.

Свойства легированных азотом аморфных углеродных покрытий, получаемых импульсным вакуумно-дуговым методом68

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р., Мордкович В.З.

Изменение физических свойств сверхдлинных углеродных нанотрубок в результате их очистки различными методами74

Душенко Н.В., Воропаев С.А., Пономарева Е.А., Днестровский А.Ю., Шкинев В.М., Аронин А.С., Галимов Э.М.	
Кавитационный синтез наночастиц углерода гидроударом	80
Голованов А.В., Бормашов В.С., Волков А.П., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Бланк В.Д.	
Создание развитой поверхности синтетических монокристаллов алмаза для повышения удельной мощности бета-вольтаических источников питания на их основе	86
Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиятдинов А.М., Гнеденков С.В.	
Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока	92
Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О., Иванова Л.Р., Шилько С.В., Буслович Д.Г.	
Сравнение эффективности углеродных нано- и микроволокон в формировании физико-механических и триботехнических характеристик полимерных композитов на основе высокомолекулярной матрицы	99
Колесников С.А.	
Оптимизация структуры углерод-углеродных композиционных материалов с целью повышения окислительной стойкости для эксплуатации в высокотемпературных конструкциях	106

CONTENTS

REVIEWS

Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G.

Reversible changes of edge π -electronic states of multilayer graphene nanoclusters under influence of adsorbed chlorine molecules4

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Barbin N.M., Kobelev A.M., Terent'ev D.I., Alekseev S.G.

Behavior of carbon and uranium at radioactive graphite heating in water vapor. Thermodynamic modeling16

Blagov M.A., Spitsyna N.G., Konovalikhin S.V.

Co-crystallization of C_{60} and C_{70} fullerenes in crystal-solvate $[(C_{70})_x+(C_{60})_y]\cdot TMTSeF\cdot 2(C_6H_6)$ ($x+y=3$)21

Ivanov A.V., Maksimova N.V., Malakho A.P., Avdeev V.V.

Preparation and gas transport properties of iron-containing graphite foil25

Zemskova L.A., Voit A.V., Shlyk D.H., Barinov N.N.

Carbon fibers modified with transition metal oxides for As (V) removal from solutions.....31

Kamanina N.V.

Role of structuring volume and surface of optical materials at modification of their basic macroparameters....38

Lyapunova E.A., Morozov I.A., Izyumova A.Yu., Vshivkov A.N., Naimark O.B.

Electrophysical properties of composite produced based on zirconia/multiwalled carbon nanotubes aerogel ...45

Kornienko N.E., Kirichenko A.N.

Discrete steps of diamond-graphite phase transition at annealing of nanodiamonds in wide temperature range50

Magomedov M.N.

Baric dependence of lattice properties for diamond57

Saenko N.S., Ziatdinov A.M.

X-ray diffraction method for determination of sizes and structural characteristics of nanographites in activated carbon materials62

Poplavskiy A.I., Kolpakov A.Ya., Galkina M.E., Goncharov I.Yu., Lyubushkin R.A., Geras Zh.V.

Properties of nitrogen-doped amorphous carbon coatings obtained by impulse vacuum-arc method68

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Ageeva E.A., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z.

Changes in physical properties of super long carbon nanotubes after different methods of purification.....74

Dushenko N.V., Voropaev S.A., Ponomareva E.A., Dnestrovskiy A.Yu., Shkinev V.M., Aronin A.S., Galimov E.M.

Cavitation synthesis of carbon nanoforms by water hammer80

Golovanov A.V., Bormashov V.S., Volkov A.P., Tarelkin S.A., Buga S.G., Blank V.D.

Fabrication of well-developed surface of synthetic diamond single crystals for increasing in specific power of betavoltaic power supplies on their base86

Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Sokolov A.A., Ziatdinov A.M., Gnedenkov S.V.

Lignin, its graphitized and fluorinated derivatives. Prospects of application as active component of lithium batteries.....92

Panin S.V., Kornienko L.A., Aleksenko V.O., Ivanova L.R., Shilko S.V., Buslovich D.G.

Comparison of effectiveness of carbon nano- and microfibers for formation of physical-mechanical and tribolotechnical parameters of polymer composites based on high molecular weight matrix99

Kolesnikov S.A.

Optimization of structure of carbon-carbon composite materials for improving oxidative resistance for use in high-temperature designs.....106

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/или 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. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Поля:** верхнее–2 см, левое–3 см, нижнее–2 см, правое–1,5 см. Объем статьи не должен превышать 12 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. **Рисунки, таблицы**, а также подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам **на русском и английском языках** должны размещаться **в тексте статьи**. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 4-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30-и 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.

4. **Структура статьи.** 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 название статьи, расширенная аннотация полужирным курсивом (**аннотация не должна полностью дублировать выводы статьи**), отражающая основное содержание статьи, ключевые слова статьи. Далее указывается вся предыдущая информация (ФИО автора, название, расширенная аннотация, ключевые слова) на английском языке. **Аннотация не должна быть меньше 300 слов!** Затем следует текст статьи, в котором должны быть выделены следующие разделы: введение, методика эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы в 2 вариантах: 1 вариант включает русские и английские источники в оригинальном написании, 2 вариант – все источники должны быть указаны на английском языке. Под списком литературы справа указываются слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

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 неидентичности между бумажным и электронным носителями верным считается электронная версия статьи. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

1. Разрешение (направление) высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
2. Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
3. Договор о передаче авторских прав.
4. Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, название организации и подразделений, полный адрес организации с указанием индекса, телефон, e-mail) на русском и английском языках. Необходимо указать автора для переписки.

СТАТЬИ НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ ВНЕ ОЧЕРЕДИ

Оформление литературных ссылок

Все русскоязычные литературные источники должны быть указаны на русском и (ОТДЕЛЬНЫМ СПИСКОМ) 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, название статьи, *сокращенное название журнала*, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартьянов М.М.** Метод определения химического состава. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология*. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125. **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *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: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с. **Martynov M.M.** Radiography of polymers (*не переводится*). L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада. Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада. Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ. Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
- На диссертации и авторефераты ссылаться запрещается.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русско-язычных источников. Вместо символа «№» в английском языке ставится буква «N»

Например: **Martynov M.M.** Method for determining of chemical composition. *Heterocycles*. 2003. V. 7. N 11. P. 1603-1609. DOI: 10.6060/2012.01.01.

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 **jpg, 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 **11 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, в круглых скобках необходимо указать размерность на английском языке. Например: ось следует обозначать **t, мин (min)** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы (не буквами) *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 и этики научных публикаций, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**