

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей



Минск 2013

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

**УГЛЕРОДНЫЕ
НАНОЧАСТИЦЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Минск 2013

УДК 531.4:621.3

В сборнике представлены наиболее значимые результаты исследований по синтезу и изучению свойств материалов, полученных учеными стран СНГ за последние три года.

Адресуется специалистам в области наноматериалов: научным сотрудникам, технологам, инженерам, преподавателям материаловедческих дисциплин, а также аспирантам и студентам физических, химических и технических факультетов университетов.

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси П.А. Витязь
академик НАН Беларуси В.А. Лабунцов
доктор физ.-мат. наук В.И. Прокошин
канд. физ.-мат. наук В.С. Урбанович

Рецензенты:

доктор техн. наук В.И. Жорник
канд. физ.-мат. наук Э.М. Шпилевский

ISBN 978-985-6456-86-5

© Институт тепло- и массообмена
им. А. В. Лыкова НАН Беларуси,
2013

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, Н.В. Богуш
Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»
г. Минск, Беларусь; kushner@bsuir.by

Оптимизирован процесс формирования нанокomпозиционных серебряных покрытий. Методом математического моделирования с использованием разработанной физико-математической модели, а также классических законов электрохимической кинетики. Рассчитаны допустимая концентрация дисперсной фазы в электролите и параметры импульсного тока (плотность тока, скважность, частота, длительность импульса и паузы).

Одним из эффективных методов модификации поверхности и улучшения свойств гальванических покрытий является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП) путем внедрения ультрадисперсных частиц алмаза (УДА) в металлическую матрицу.

В продолжение работы [1] методом математического моделирования проведена оптимизация процесса осаждения композиционных серебряных покрытий из дицианоаргентатного электролита. Параметры оптимизации: концентрация дисперсной фазы в электролите и режимы нестационарного электролиза. Область определения факторов: концентрация УДА – 1–15 г/л, средняя плотность тока – 0,5–2 А/дм², частота импульсов – 1–1000 Гц, длительность импульса и паузы 0,1–1000 мс.

Используя методологический подход И.Н. Бородина, Г.В. Гурьянова и теорию Смолуховского – Эйнштейна [2–4],

рассчитали оптимальное количество дисперсной фазы в электролите. Результаты расчета, приведенные в табл. 1, показали, что для обеспечения агрегативной устойчивости допустимая концентрация наночастиц алмаза в электролите серебрения составляет 4–5 г/л. Результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными по исследованию влияния концентрации УДА на свойства КЭП: включение дисперсной фазы в осадки серебра значительно повышает их твердость (на 30–65%) и износостойкость (в 1,5–5), практически не влияя на величину контактного электросопротивления и паяемость покрытий.

Таблица 1

Оптимальное количество дисперсной фазы в электролите-суспензии, г/л

Средний диаметр частицы, нм	Массовая концентрация углерода в покрытиях, мас. %			
	0,05	0,19	0,28	0,35
4	0,29	2,50	4,05	5,75
6	0,41	3,49	5,65	8,02
8	0,48	4,10	6,63	9,41
10	0,50	4,28	6,92	9,82
20	0,30	2,54	4,11	5,84
30	0,15	1,31	2,12	3,01

Методом математического моделирования с использованием разработанной физико-математической модели, описывающей процесс массопереноса в объеме электролита и в прикатодном слое, а также классических законов электрохимической кинетики оптимизированы параметры импульсного тока [4]. При расчетах исходили из следующих теоретических предпосылок:

1. Для получения качественных мелкокристаллических покрытий предельно допустимая плотность периодического

тока $I_{имп}^{max}$ не должна превышать предельного тока i^{np} катодного стационарного процесса. При этом максимальная амплитуда поляризующего тока $I_{имп}^{max}$ должна быть меньше предельного значения амплитуды импульсов $I_{имп}^{max}$, чтобы избежать чрезмерного обеднения прикатодного слоя разряжающимися ионами. Однако если $I_{имп}^{max} \ll I_{имп}^{np}$, то влияние нестационарного электролиза не проявляется:

$$I_{имп}^{max} = i_{mk}^0 \times \exp\left(-\frac{\alpha z F}{RT} \phi_{max}\right), \quad (1)$$

$$I_{имп}^{np} = \frac{I_{имп}^{max}}{\gamma + \frac{\delta_{п}}{\delta_{c}}(1 - \gamma)}, \quad (2)$$

где $\delta_{п}$ – толщина пульсирующего диффузионного слоя;

$\gamma = \frac{\Gamma_{и}}{\Gamma_{п} + \Gamma_{и}} = \frac{I_{имп}^{np}}{I_{имп}^{max}}$ – коэффициент заполнения импульсов;

2. Для оптимизации длительности прямоугольных импульсов и паузы использовали комплексный подход:

– исходя из критериев заряжения поляризационной емкости электрода, величину $T_{и}$ определили по хронопотенциограммам процесса серебрения как отрезок времени от начала импульса до начальной точки горизонтального участка $\eta(t)$. Однако этот метод имеет большую погрешность вследствие неточного определения точки выхода $\eta(t)$ на η_{np} ;

– согласно теории массопереноса для получения качественных мелкокристаллических покрытий длительность импульса не должна превышать значения переходного времени, при превышении которого будет достигаться предельный ток, а величину длительности паузы предложено оценивать, исходя из предполагаемой частоты либо постоянной времени диффузии;

3. Методологический подход адаптирован к условиям формирования КЭП с наноразмерными частицами.

Согласно теоретическим расчетам, рекомендуемые длительность импульса и частота для получения КЭП серебро-УДА с заданными свойствами при различных концентрациях дисперсной фазы в электролите, в частности, 2,5, 5, 10 и 15 г/л, должны быть не больше T_u и f соответственно, а длительность паузы - не меньше T_n (табл. 2–4).

Таблица 2

Рекомендуемые расчетные значения длительности паузы τ_n при средней плотности катодного тока 1 А/дм²

Частота, Гц	Количество УДА в электролите, г/л				
	0	2,5	5,0	10,0	15,0
1	999,38	998,77	997,96	995,74	992,70
3	332,71	332,11	331,29	329,01	326,03
7	142,24	141,63	140,82	138,60	135,56
10	99,38	98,77	97,96	95,74	92,70
12,5	79,38	78,77	77,96	75,74	72,70
50	19,38	18,77	17,96	15,74	12,70
100	9,34	8,77	7,96	5,74	2,70
1000	0,38	0,23	1,04	3,26	0,30

С увеличением средней плотности тока возрастает значение рекомендуемой частоты осаждения. Повышение содержания УДА позволяет проводить осаждение при более низких частотах. Установлено, что оптимальное значение скважности импульсного тока практически не зависит от концентрации УДА ($q = 3,0-3,3$), а рекомендуемая частота снижается с ростом содержания дисперсной фазы в электролите.

Результаты теоретических расчетов хорошо согласуются с экспериментальными данными [5].

Таблица 3

**Рекомендуемые расчетные значения параметров
импульсного тока для частоты 10 Гц**

Плотность тока, А/дм ²	без УДА		2,5 г/л УДА		5,0 г/л УДА		10,0 г/л УДА		15,0 г/л УДА	
	$\tau_{имп.}$, мс	τ_n , мс	$\tau_{имп.}$, мс	τ_n , мс	$\tau_{имп.}$, мс	τ_n , мс	$\tau_{имп.}$, мс	τ_n , мс	$\tau_{имп.}$, мс	τ_n , мс
0,5	2,49	5,65	4,91	10,84	8,15	17,39	17,03	32,81	29,21	48,02
1,0	0,62	1,44	1,23	2,82	2,04	4,64	4,26	9,46	7,30	15,72
1,5	0,28	0,64	0,55	1,26	0,91	2,08	1,89	4,31	3,25	7,29
2,0	0,16	0,36	0,31	0,71	0,51	1,18	1,06	2,45	1,83	4,16
2,5	0,10	0,23	0,20	0,46	0,33	0,76	0,68	1,57	1,17	2,68

Таблица 4

**Рекомендуемые значения скважности и частоты
импульсного тока**

Плотность тока, А/дм ²	без УДА		2,5 г/л УДА		5,0 г/л УДА		10,0 г/л УДА		15,0 г/л УДА	
	q	f, Гц	q	f, Гц	q	f, Гц	q	f, Гц	q	f, Гц
0,5	3,32	120,84	3,31	61,51	3,30	37,14	3,38	17,89	3,25	10,52
1,0	3,32	482,73	3,32	245,41	3,32	147,92	3,31	70,93	3,31	41,43
1,5	3,32	1086,0	3,32	551,90	3,32	332,56	3,31	159,32	3,32	92,96
2,0	3,32	1930,0	3,32	981,00	3,32	591,05	3,32	283,08	3,32	165,10
2,5	3,32	3016,0	3,32	1533,0	3,32	923,40	3,32	442,19	3,32	257,85

Литература

1. Влияние ультрадисперсного алмаза на начальные стадии электрокристаллизации серебряных покрытий /

И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, В.А. Вакульчик // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / редкол.: П.А. Витязь (отв.ред.) [и др.]. – Минск: Изд. центр БГУ, 2011. – С. 129–134.

2. Бородин И.Н. Порошковая гальванотехника. М.: Машиностроение, 1990. – 240 с.

3. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. - 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.

4. Костин Н.А., Кублановский В.С., Заблудовский А.В. Импульсный электролиз. Киев: Наук. думка, 1989. - 169 с.

5. Композиционные электрохимические покрытия, модифицированные наночастицами ультрадисперсного алмаза. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. // Материалы докладов IX МНТК «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, СВАРКА», 28–29 сентября 2010 г. Минск, Беларусь. С. 254–255.

OPTIMIZATION OF ELECTROPLATING DEPOSITION PROCESS FOR NANOCOMPOSITE COATINGS FORMATION

Khmyl A.A., Kuzmar I.I., Kushner LK, Bogush N.V.

Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

The paper presents results of optimization of the electroplating deposition process for nanocomposite coatings based on silver formation. Acceptable concentration of dispersed phase in electrolyte as well as pulse current parameters (current density, duty cycle, frequency, pulse and pause length) were calculated by mathematical modeling method using developed physico-chemical model and classical electro kinetics laws.

УДК 621.357.7

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА И УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ

А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар, Н.В. Богущ
Учреждение образования «Белорусский государственный
университет информатики и радиоэлектроники»
г. Минск, Беларусь;
kushner@bsuir.by

Исследовано влияние нестационарных режимов электролиза и ультразвука на защитные свойства покрытий на основе никеля и ультрадисперсных агрегатов углерода. Установлено, что введение в состав электролита никелирования ультрадисперсного алмаза приводит к формированию более плотных мелкокристаллических осадков и повышению коррозионной стойкости. Электроосаждение в ультразвуковом поле и на импульсном токе позволяет повысить защитные свойства осадков.

Влияние частиц ультрадисперсного алмаза (УДА) на состав никелевого покрытия приводит к значительному повышению микротвердости и износостойкости [1]. Исследовано влияние состава электролита, нестационарных режимов электролиза и ультразвука на коррозионную стойкость композиционных электрохимических покрытий (КЭП) на основе никеля и ультрадисперсного алмаза.

Количественную оценку коррозионной стойкости покрытий проводили согласно ГОСТ 9.308 по изменению массы и контактного электросопротивления образцов после нахождения их в 1 %-м растворе NaCl в течение 24 ч [2]. Контактное электросопротивление измеряли на устройстве,

которое реализует трехзондовый метод вольтамперометрии, основанный на определении контактного электросопротивления точечного контакта металлического образца контролируемого покрытия и эталонного электрода.

КЭП могут быть достаточно химически и коррозионно-стойкими покрытиями, так как частицы второй фазы, являясь анодом или катодом относительно матрицы, изменяют электрохимические свойства последней. Кроме того, эти частицы сами достаточно химически стойкие и могут защищать металл от коррозии благодаря экранирующему действию. Как показали проведенные исследования, введение в состав электролита никелирования 5 г/л ультрадисперсного алмаза приводит к формированию более плотных мелкокристаллических осадков и снижению скорости коррозии (рис. 1–4, табл. 1–2). Плотность тока (i) при осаждении слабо влияет на коррозионную стойкость композиционных и никелевых покрытий, полученных при перемешивании электролита (рис. 1). Увеличение плотности тока приводит к снижению токов коррозии никелевых осадков, полученных без перемешивания электролита, что обусловлено резким уменьшением размера зерна.

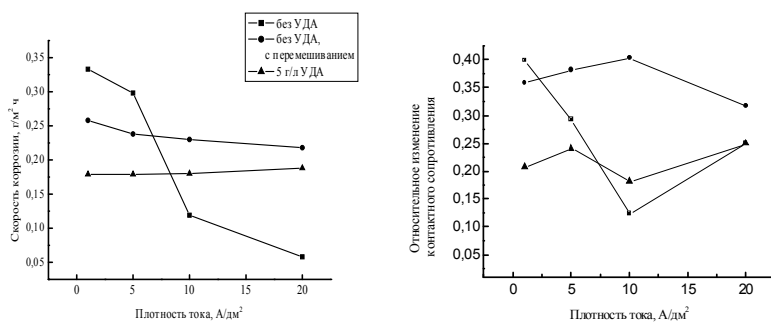


Рис. 1. Влияние плотности тока на коррозионную стойкость покрытий на основе никеля

Электроосаждение в ультразвуковом поле способствует повышению защитных свойств никелевых осадков, полученных

при $i = 1-5 \text{ А/дм}^2$, и некоторому снижению коррозионной стойкости при $i = 10-20 \text{ А/дм}^2$ (рис. 2, а). Для КЭП характерно закономерное снижение скорости коррозии с ростом интенсивности УЗ (рис. 2, б). Наблюдается снижение коррозионной стойкости при кавитации ультразвука. Наибольшей коррозионной стойкостью обладают поликомпозиционные покрытия никель-УДА-фуллерен (рис. 3).

Таблица 1

Влияние условий формирования на коррозионную стойкость никелевых покрытий и КЭП никель-УДА (1 – по изменению контактного электросопротивления, 2 – по изменению массы)

Условия осаждения	Плотность тока, А/дм ²							
	1,0		5,0		10,0		20,0	
	1	2	1	2	1	2	1	2
<i>Никель</i>								
Никель	0,399	0,333	0,293	0,298	0,124	0,119	0,251	0,058
Перемешивание	0,359	0,258	0,382	0,238	0,403	0,179	0,317	0,218
УЗК I=0,058	0,172	0,133	0,381	0,114	0,235	0,156	0,429	0,114
УЗК I=0,190	0,295	0,278	0,274	0,160	0,228	0,292	0,424	0,278
УЗК I=0,330	0,368	0,199	0,313	0,133	0,318	0,167	0,483	0,223
УЗК I=1,700	0,362	0,114	0,408	0,241	0,352	0,125	0,382	0,259
<i>Никель-УДА</i>								
Перемешивание	0,208	0,178	0,165	0,179	0,182	0,250	0,250	0,188
УЗК I=0,058	0,042	0,188	0,102	0,250	0,332	0,167	0,093	0,188
УЗК I=0,190	0,015	0,146	0,119	0,125	0,166	0,167	0,034	0,188
УЗК I=0,330	0,062	0,146	0,328	0,104	0,318	0,154	0,015	0,229
УЗК I=1,700	0,314	0,313	0,278	0,087	0,239	0,208	0,226	0,167

Осаждение на импульсном токе позволяет значительно повысить защитные свойства композиционных покрытий никель-УДА. Как следует из табл. 2, с увеличением скважности импульсного тока от 1,25 до 5 наблюдается снижение скорости коррозии вследствие уменьшения размера зерна и содержания

примесей, которая возрастает с дальнейшим увеличением скважности, что обусловлено, по-видимому, снижением выхода по току, разрыхлением осадка и повышением его пористости.

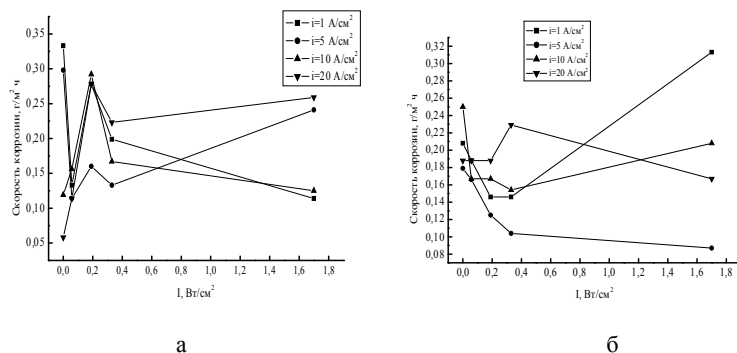


Рис. 2. Влияние интенсивности ультразвука на скорость коррозии никелевых (а) и композиционных (б) покрытий

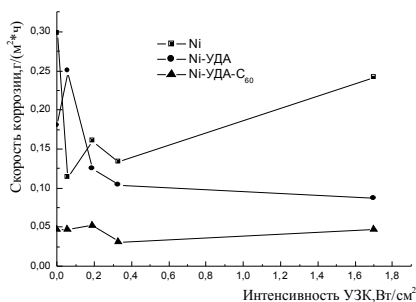


Рис. 3. Скорость коррозии покрытий на основе никеля при различной интенсивности ультразвука, $i = 5 \text{ A/dm}^2$

Таблица 2

Влияние импульсного тока на коррозионные свойства композиционных покрытий, частота 100 Гц, $i_{cp} = 5 \text{ A/dm}^2$

Скважность импульсного тока	1,5	2	2,5	5	10
Скорость коррозии, г/(м ² ·ч)	0,14	0,11	0,08	0,05	0,18

Анализ полученных результатов показал, что для КЭП характерно существенно меньшее изменение величины контактного электросопротивления после нахождения покрытий в растворе NaCl, причем оно мало зависит от плотности тока при осаждении (рис. 1). Изменение электросопротивления никелевых покрытий, полученных без перемешивания электролита, существенно снижается с ростом плотности тока до 10 А/дм^2 с последующим ростом. Перемешивание электролита вызывает ухудшение защитных свойств металлических осадков. Осаждение при воздействии ультразвука приводит к росту относительного изменения контактного электросопротивления никелевых покрытий с увеличением интенсивности УЗК (рис. 4).

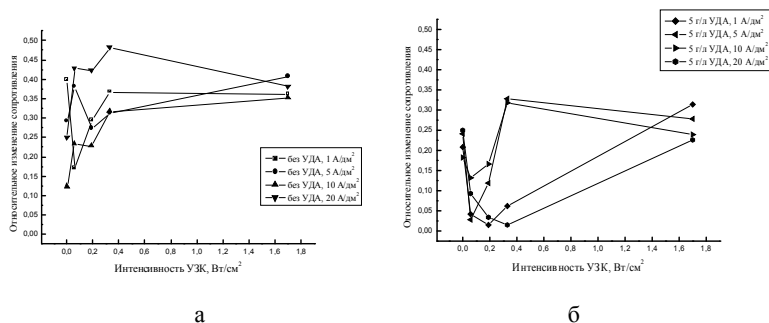


Рис. 4. Влияние интенсивности ультразвука на коррозионную стойкость никелевых (а) и никель-алмазных (б) покрытий

Наибольшее изменение ρ_k характерно для $i = 20 \text{ А/дм}^2$. Рост интенсивности УЗК в докавитационном режиме способствует снижению относительного изменения контактного электросопротивления композиционных покрытий никель-УДА.

Таким образом, введение в состав никелевой матрицы дисперсной фазы, а также осаждение на импульсном токе и в ультразвуковом поле позволяет повысить коррозионную стойкость никелевых покрытий.

По-видимому, одним из главных факторов, определяющих сопротивляемость коррозии, является изменение тонкой структуры матрицы и размера зерна осадков, что обуславливает снижение пористости и получение осадка с требуемой ориентацией кристаллов. Включение в гальваноосадок наночастиц УДА оказывает структурирующие воздействия на окружающие микрообъёмы, причем, даже небольшие количества (доли процента) УДА приводят к резкому снижению пористости. При этом воздействие УДА усиливается с ростом его концентрации в электролите.

Литература

1. Композиционные электрохимические покрытия, модифицированные наночастицами ультрадисперсного алмаза. Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Кузьмар И.И. // Материалы докладов IX МНТК «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, Сварка», 2010 г., Минск, Беларусь. С. 254–255.

2. ГОСТ 9.308-85. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Методы ускоренных коррозионных испытаний.

INFLUENCING ULTRADISPERSED DIAMOND AND DIFFERENT ELECTRODEPOSITION MODES ON PROTECTION PROPERTIES OF NICKEL PLATING

Khmyl A.A., Kushner L.K., Kuzmar I.I., Bogush N.V.
Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

We study influencing ultradispersed diamond add different electrodeposition modes on protection properties of nickel plating.

УДК 678.067:661.66

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА Cu-, Co-, Co-Ni-, Cr- СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

А.М. Сафонова

ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси»
Минск, Беларусь; safonova@igic.bas-net.by

Приведены результаты исследований структурных, физико-химических характеристик Cu-, Co-, Co-Ni-, Cr-содержащих углеродных волокнистых наполнителей и их взаимодействия с полимерными связующими.

Введение

В работе [1] было показано, что металлоуглеродные волокна (Me-УВ), содержащие ультрадисперсные частицы никеля, являются эффективными противоизносными модификаторами смазочных масел и пластмасс. На их основе разработаны термостойкие углепластики (УП) с высокими триботехническими и прочностными характеристиками, которые могут быть успешно использованы для изготовления изделий, работающих в условиях высоких скоростей и температур [2].

Исследование структурных, физико-химических характеристик Me-УВ и закономерностей их взаимодействия с полимерными связующими, которые влияют на эксплуатационные характеристики формируемых углепластиков, является актуальной задачей. Поэтому цель данной работы – проведение указанных выше исследований для ряда Me-УВ (Cu-УВ, Co-УВ, Co-Ni-УВ и Cr-УВ), которые проявили достаточно высокую эффективность в качестве противоизносных модификаторов.

Материалы и методы исследования

Введение Cu, Co, Ni-Co, Cr, в структуру УВ осуществляли путем пропитки целлюлозных волокон хлоридами

соответствующих металлов с последующей карбонизацией в токе инертного газа.

Исследование поверхности Me-УВ выполняли на сканирующем электронном микроскопе «CamScan» (Англия), рентгенофазовый анализ – на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы “BRUKER” (Германия) с применением медного катода (излучение – $\text{CuK}\alpha$, фильтр – Ni). Методики рентгенофазового анализа, определения содержания металлов, плотности и прочности Me-УВ, удельной теплоемкости УП, полученных на их основе, приведены в работах [3, 4].

Экспериментальные результаты

В процессе карбонизации системы целлюлоза – соль происходит терморазложение полимерного прекурсора и введенных неорганических добавок. Разложение каждого из компонентов данной системы протекает при их взаимном влиянии. Особенности термического разложения целлюлозы определяются продуктами термолитиза солевой добавки [3].

По мере повышения температуры термической обработки (ТТО) до 900 °С продукты разложения солей таких металлов, как Cu, Co, Ni-Co, восстанавливаются до свободных металлов под воздействием продуктов карбонизации, а соли Cr не восстанавливаются и образуют оксидную фазу Cr_2O_3 . В табл. 1 приведены характеристики полученных Me-УВ.

Таблица 1

Характеристики металлоуглеродных волокон

Образец	ρ , г/см ³	C_{me} , мас. %
Cu-УВ	1,8	20
Ni-УВ	2,2	20
Co-УВ	2,2	26
Co-Ni-УВ	2,2	22
Cr-УВ	1,7	14
УВ	1,6	–

На рис. 1 приведены электронно-микроскопические снимки образцов Cu-УВ, Co-УВ, Co-Ni-УВ и Cr-УВ, полученных в процессе карбонизации при ТТО 900 °С целлюлозных волокон, импрегнированных хлоридами соответствующих металлов.

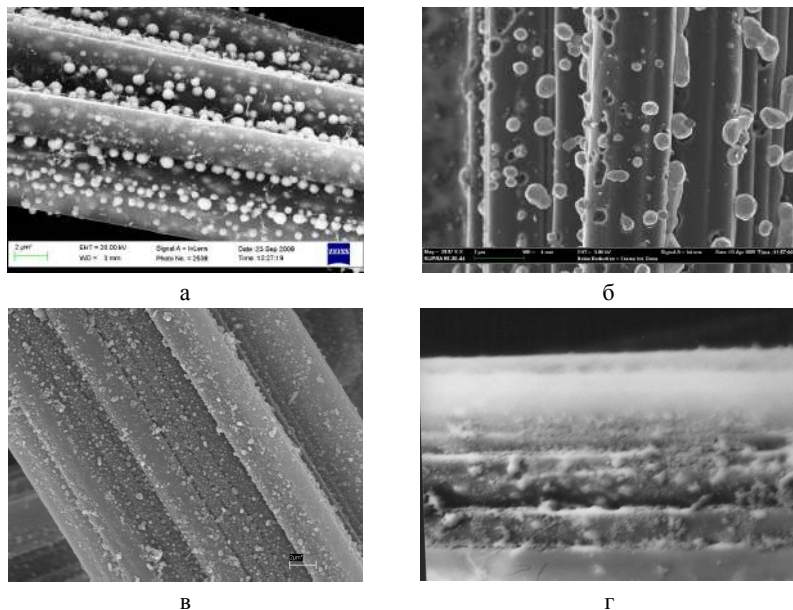


Рис. 1. СЭМ–снимки Me-УВ с ТТО 900 °С: Cu-УВ (а), Co-УВ (б), Co-Ni-УВ (в), Cr-УВ (г)

При ТТО 600 °С продукты терморазложения солей представляют собой высокодисперсные фазы оксидов или восстановленных металлов с размерами частиц порядка десятков нанометров. В процессе термической обработки Me-УВ до 900 °С высокодисперсные частицы, обладая высокой поверхностной энергией и скоростью диффузии, мигрируют по поверхности волокон и агрегируют в более крупные частицы с размером порядка сотен нанометров. При этом медь образует сферические частицы, состоящие из множества мелких кристаллитов (рис. 2, а), а Co и сплав Ni-Co рекристаллизуются

с образованием достаточно больших, хорошо ограненных кристаллов (рис. 2, б, в).

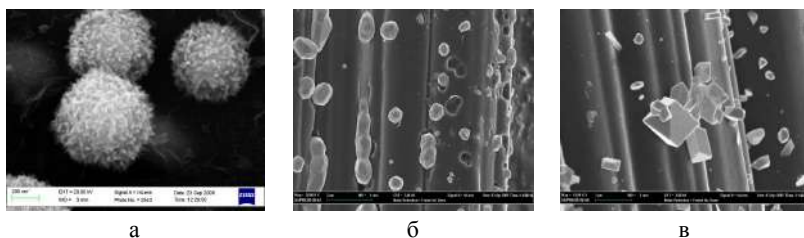


Рис. 2. СЭМ-снимки Cu-УВ (а), Co-УВ (б), Co-Ni-УВ (в).

Me-УВ, полученные при 900 °С, имеют следующие характеристики: плотность – 1,7–2,2 г/см³, прочность при разрыве – 400–1000 МПа, удельное объемное электросопротивление – 10⁻³–10⁻⁴ Ом·м⁻¹.

Следует отметить, что модификация УВ металлами улучшает их смачивание полимерными связующими [5]. Так, в частности, краевой угол смачивания Me-УВ эпоксидной смолой ЭД-20 уменьшается в 1,2–1,3 раза по сравнению с УВ, не содержащими металлы. Это способствует равномерному распределению Me-УВ - в полимере и позволяет при одинаковом наполнении композиций УВ без металлов и Me-УВ более эффективно использовать Me-УВ наполнитель для снижения электросопротивления, усадки и коэффициента линейного термического расширения композиций. Характер распределения УВ и Cu-УВ в полимерном связующем иллюстрирует рис. 3

Известно, что при переходе полимера из стеклообразного (метастабильного) состояния в высокоэластическое (равновесное) при температуре стеклования наблюдается скачок удельной теплоемкости (ΔC_p) вследствие «размораживания» трансляционной подвижности молекул или их частей [6]. При этом величина ΔC_p может служить полуколичественной мерой содержания граничных слоев в наполненной системе.



Рис. 3. Распределение УВ (а) и Cu-УВ (б) в полимерном связующем

Исследование температурной зависимости композитов на основе ароматического полиамида ФС-2 и полученных нами Me-УВ показало, что скачок удельной теплоемкости для композитов значительно ниже, чем для исходного ФС-2. Это происходит в том случае, когда наполнитель имеет активную поверхность и вступает во взаимодействие с полимерным связующим на границе раздела их фаз.

В нашем случае скачок удельной теплоемкости (табл. 2) для УП значительно ниже, чем для исходного фенилона, что происходит, как известно, в том случае, когда наполнитель имеет активную поверхность [7].

Таблица 2
Величина скачков удельной теплоемкости УП (ΔC_p), толщина граничного слоя (Δr) и доля макромолекул полимера, перешедших в граничные слои (ν) (Δr и ν рассчитаны согласно [6])

Наполнитель	ΔC_p , кДж/кг·К	Δr , мкм	ν
-	992	—	—
Cr-УВ	632	1,85	0,36
Co-УВ	528	2,41	0,47
Co-Ni-УВ	710	1,51	0,28
Cu-УВ	517	2,69	0,48

Наивысшую активность при взаимодействии на границе раздела фаз связующее-наполнитель проявляет углеродное волокно, модифицированное высокодисперсной медью (Cu-УВ). УП, полученное на его основе, имеет наименьшую величину скачка теплоемкости при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластичное и наибольшие величины $\Delta\gamma$ и ν .

Заключение

Введение ультрадисперсных металлов (Cu, Co, Ni-Co) и оксида хрома (Cr_2O_3) в структуру УВ улучшает их смачивание полимерными связующими и взаимодействие на границе раздела фаз полимер-наполнитель, что, как известно, способствует формированию композиционных материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Таким образом, наличие в структуре Me-УВ микронного размера (диаметр волокна – около 6–8 мкм) наноразмерных фаз металлов придает им комплекс новых свойств, характерных для наноразмерных объектов, и открывает широкие возможности их практического использования.

Литература

1. Буря А.И., Рула И.В., Сафонова А.М. Разработка и исследование свойств композиционных материалов на основе фенилона С-2 / А.И Буря., И.В Рула., А.М. Сафонова // Междунар. науч.-техн. журн. «Композиционные материалы». 2010. Т. 4, № 1. С. 77–87.
2. Пат. на полезную модель № 49975, Украина. Полимерная композиция МПК⁷, C08L 77/00, заявл. 10.08.09; опубл. 12.01.10.
3. Сафонова А.М. Металлоуглеродные волокна и композиции на их основе / А.М Сафонова, Л.Е. Шпилевская, О.В Сметанина // Вопросы материаловедения. 2009. № 1 (57). С. 170–181.
4. Буря А.И. Исследование влияния металлосодержащих углеродных волокон на свойства углепластиков на основе

ароматического полиамида / А.И. Буря, А.М. Сафонова, И.В. Рула // Инж. физ. Журн. 2012. Т. 85, № 4. С. 867–873.

5. Сафонова А.М. Металлоуглеродные волокнистые наполнители и полимерные композиции на их основе / А.М. Сафонова, Л.Е. Шпилевская // Перспективные материалы. 2003. № 3. С. 16–20.

6. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров / Ю.К. Годовский. М.: Химия, 1976. – 216 с.

7. Липатов Ю.С., Привалко В.П. Стеклование в наполненных полимерных системах / Ю.С. Липатов, В.П. Привалко // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. 1972. Т. 14, № 7. С. 1643–1648.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF Cu-, Co-, Co-Ni-, Cr-CONTAINING CARBON FIBROUS FILLERS

Safonova A.M.

Institute of General and Inorganic Chemistry NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

The results of the structural, physical-chemical characteristics of Cu-, Co-, Ni-, Co-Cr-containing carbon fibrous fillers and their interaction with polymer resins are presented.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ CVD В УЗКОМ КАНАЛЕ
МЕЖДУ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ПОВЕРХНОСТЯМИ**

М.В. Кияшко, П.С. Гринчук

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАНБ,
г. Минск, Беларусь; manilmsteen@tut.by

Приведены результаты исследования получения углеродных наноматериалов методом CVD в узком канале проточного реактора с каталитическими стенками. Показано, что при одинаковых условиях синтез наноструктурированного углерода в таком реакторе более эффективен, чем в традиционном цилиндрическом. На основе теоретической оценки определено соотношение между геометрическими размерами канала реактора и параметрами процесса CVD.

Исследование углеродных наноматериалов (УНМ), усовершенствование методов их получения и расширение области применения являются интенсивно развивающимися направлениями. Метод CVD (chemical vapor deposition) – один из основных способов синтеза этих материалов. Классический CVD-реактор для получения УНМ представляет собой подогреваемую кварцевую трубку, по которой протекает смесь углеводородного газа и газа-носителя. Рост УНМ происходит на катализаторе (Ni, Fe, Co, их соединения) внутри трубки. Для ряда целей желательно получение наноструктурированного углеродного слоя на плоской подложке [1–3]. При этом цилиндрический реактор обладает рядом недостатков [4]. Это связано с малой величиной соотношения площади поверхности катализатора S и реакционного объема V , из-за чего в процессе роста УНМ участвует лишь малая доля протекающего через реактор углеводородного газа. Это приводит к неэффективному использованию сырья и образованию

нежелательных продуктов пиролиза в объеме реактора [4, 5]. Увеличить соотношение S/V и повысить эффективность CVD можно в реакторе с узким зазором между каталитическими стенками.

Для исследования влияния геометрических параметров реактора на эффективность метода CVD проводились эксперименты по получению УНМ в плоском реакторе с узким зазором и в цилиндрическом реакторе при одних и тех же условиях. Схема первого реактора показана на рис. 1. Две никелированные медные пластины 1 размерами $0,078 \times 0,504$ м зафиксированы параллельно друг другу на расстоянии 6 мм с помощью уложенной между ними по периметру проставки 3, оснащенной трубками подачи 4 и отвода 5 газа. Для равномерного распределения потока газ вводится в зазор между пластинами через треугольный диффузор. Герметичность обеспечивается уплотнительными прокладками 6 между каждой из пластин и проставкой. Реактор с нагревателями 7 заключен в теплоизоляцию 8 и закреплен в корпусе 9 с помощью винтов 10. В случае с цилиндрическим реактором внутри кварцевой трубы длиной 0,8 м и диаметром 0,112 м располагалась одна из пластин, использовавшихся в плоском реакторе.

Оба эксперимента проводились при атмосферном давлении. Температура пластин поддерживалась при 710°C . В реактор совместно подавались смесь из пропан-бутанового баллона с расходом 0,5 л/мин для н. у. и азот с расходом 1,5 л/мин. В случае с плоским реактором подача сырья длилась 42 мин, с цилиндрическим – 55 мин. Во время экспериментов измерялись перепад давления на входе и на выходе реактора, концентрация водорода в отработанной газовой смеси, брались пробы газа на входе и на выходе для хроматографического анализа. Концентрация H_2 служит индикатором интенсивности пиролиза и, следовательно, осаждения углерода на подложке. В обоих экспериментах концентрация H_2 выходила на постоянный уровень: 30 об. % в случае с плоским реактором и 25 об. % – с цилиндрическим. В плоском реакторе после ~30 мин осаждения

перепад давления стал быстро расти в результате зарастания углеродом узкого зазора между пластинами. В цилиндрическом реакторе такого роста давления не наблюдалось. В обоих случаях на никелевых поверхностях образовался углеродный слой. На рис. 2 для плоского реактора показана средняя по ширине пластин толщина слоя δ в зависимости от координаты x , направленной от входа в реактор к его выходу.

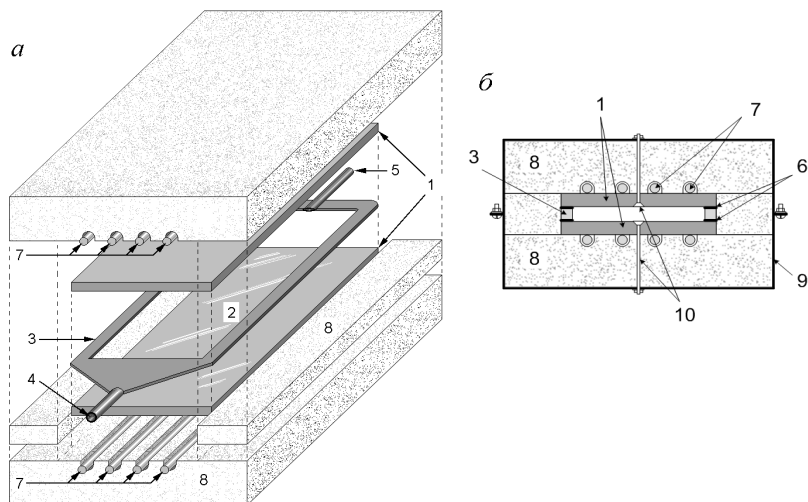


Рис. 1. Схема плоского CVD-реактора: *а* – трехмерный эскиз; *б* – поперечное сечение. 1 – медные пластины; 2 – никелевое покрытие; 3 – дистанционная проставка; 4 – трубка подачи газа; 5 – выход отработанного газа; 6 – прокладки; 7 – нагреватели; 8 – теплоизоляция; 9 – корпус; 10 – крепежные винты

Такое распределение углерода указывает на то, что сырье быстро вырабатывалось, проходя по каналу реактора. В случае с цилиндрическим реактором углерод был распределен на пластине одинаково неравномерно как вдоль, так и поперек.

Хроматографический анализ отработанного газа показал, что в продуктах пиролиза на выходе плоского реактора меньше метана и этана, чем на выходе цилиндрического, а водорода – больше (рис. 3). Это указывает на более полную конверсию

сырья в первом случае. Выход углерода в плоском реакторе составил 70 ат. %, удельная производительность – 6,9 г/(м²·мин), что на 22–23 % больше, чем в цилиндрическом реакторе при тех же параметрах осаждения. Анализ с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) не выявил значимой разницы в структуре материала, полученного в обоих экспериментах. Материал состоит из углеродных нитей диаметром 100–400 нм (рис. 4, а) и нановолокон диаметром от 20 нм (рис. 4, б).

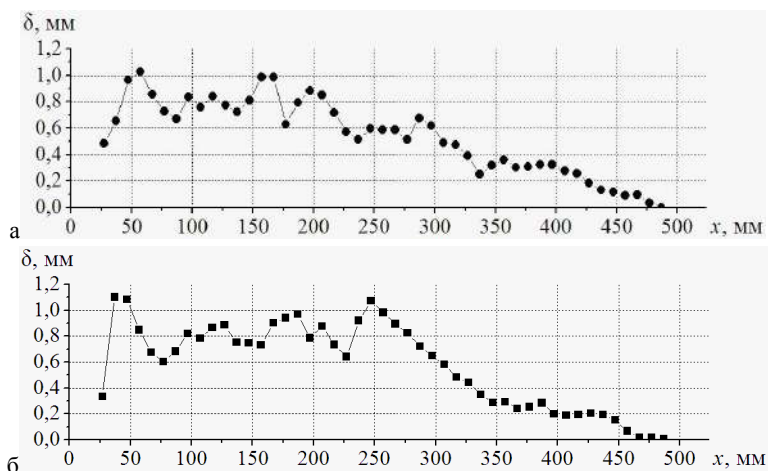


Рис. 2. Средняя толщина углеродного слоя на верхней (а) и нижней (б) пластинах плоского реактора

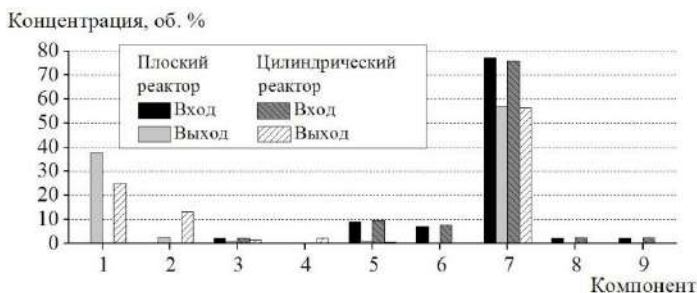


Рис. 3. Состав газа: 1 – водород; 2 – метан; 3 – этан; 4 – этилен; 5 – пропан; 6 – пропилен; 7 – азот; 8 – i-бутан; 9 – n-бутан

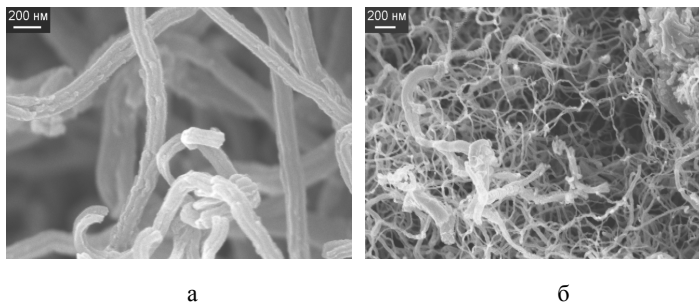


Рис. 4. Характерная структура углеродного материала (СЭМ)

Эффективность роста УНМ на подложке зависит от диффузионного транспорта к ней сырья. Выполним оценку для плоского реактора с каналом длиной L , шириной B и высотой H . Характерные времена t_g пребывания газовой смеси в реакторе и t_d диффузии углеродсодержащих молекул из центральной плоскости канала к каталитическим стенкам реактора

$$t_g = \frac{L}{U}, t_d = \frac{(H/2)^2}{D_c}, (1)$$

где U – средняя скорость потока, D_c – коэффициент диффузии углеродсодержащих молекул в газовой смеси. Чтобы молекулы сырья успевали достичь подложки за время прохождения по реактору, необходимо выполнение условия $t_d \ll t_r$ или с учетом уравнения состояния идеального газа

$$H \ll 4LB \frac{pM_{mix}D_c}{GRT}, (2)$$

где G – массовый расход газовой смеси, M_{mix} – средняя молярная масса смеси, p – давление, T – температура, R – универсальная газовая постоянная. Для проведенного в плоском реакторе эксперимента условие (2) равносильно неравенству $H \ll 0,1$ м, т. е. зазор между пластинами может быть увеличен в несколько раз без значимой потери эффективности использования сырья.

Путем выполнения аналогичной оценки для пластины в цилиндрическом реакторе и сравнения с условием (2) легко

показать, что диффузионный транспорт сырья к плоской каталитической поверхности в реакторе с узким зазором всегда эффективнее, чем в цилиндрическом. Помимо этого важно обеспечить достаточно большое значение S/V , которое определяет вклад каталитических реакций в общий процесс пиролиза. Для плоского реактора $S/V \sim 1/H$, что следует учитывать при выборе величины зазора наряду с условием (2). Для цилиндрического реактора S/V обратно пропорционально радиусу трубы. Это препятствует повышению производительности за счет увеличения размеров и делает щелевидный реактор более пригодным для крупномасштабного производства УНМ.

Литература

1. Controlled growth, patterning and placement of carbon nanotube thin films / V.K. Sangwan [et al.] // *Solid-State Electronics*. 2010. Vol. 54, № 10. P. 1204–1210.

2. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display / W. B. Choi [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* 1999. Vol. 75, № 20. P. 3129–3131.

3. Xue Wei. Thin-film transistors with controllable mobilities based on layer-by-layer self-assembled carbon nanotube composites / Wei Xue, Tianhong Cui // *Solid-State Electronics*. 2009. Vol. 53, № 9. P. 1050–1055.

4. CNT-infused carbon fiber materials and process therefor : pat. 12/714,381 US, Int. Cl. B05C 13/02, B82Y 30/00, U.S. Cl. 118/620, 118/500, 977/843 / Tushar K. Shah, Slade H. Gardner, Mark R. Alberding, Harry C. Malecky ; assignee Lockheed Martin Corporation, Bethesda, MD. – № 20110168089A1; filed 26.02.10; pub. 14.07.11 // Patent Application Publication. 2011. 11 p.

5. Кияшко, М. В. Получение наноструктурированных углеродных материалов на каталитических поверхностях CVD-методом. Экспериментальные результаты для реактора цилиндрической геометрии / М. В. Кияшко, П. С. Гринчук. –

Минск, 2012. 53 с. (Препринт / НАН Беларуси, Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова, № 3).

CARBON NANOMATERIALS SYNTHESIS BY CVD IN NARROW CHANNEL BETWEEN CATALYTIC SURFACES

Kiyashko M.V., Grinchuk P.S.

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

There are the results of investigation of carbon nanomaterials synthesis by CVD in narrow channel of the flowing reactor with catalytic walls in the report. It is shown that nanostructured carbon synthesis is more effective in such reactor than in the traditional cylindrical one under the same conditions. The relation between the geometrical dimensions of the reactor channel and CVD-parameters is defined on the basis of theoretical estimation.

СИНТЕЗ И БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НОВЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНО ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

**И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, Ш.К. Латыпов,
А.Т. Губайдуллин, Н.Б. Мельникова, Г.М. Фазлеева,
О.Г. Сияшин**

¹Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, РФ; in@iopc.ru

Впервые осуществлен направленный синтез ранее неизвестных наноразмерных моно-, бис-, тетра-, гекса- и октаниитроксидных метанофуллеренов и изучено их строение, кристаллическая структура и биологическая активность. Высокие значения антиоксидантной активности, определенные нами для этих соединений в цельной крови больных, позволяют прогнозировать перспективность их применения в медицине.

Известно, что фуллерен и его производные являются «ловушками» свободных радикалов. Ранее было показано, что синтезированные нами метанофуллерены и фуллеропирролидины являются в 10 и 100 раз соответственно более эффективными ловушками свободных радикалов, чем свободный фуллерен C₆₀. Это дает основание полагать, что синтезированные нами соединения могут выполнять полифункциональную биологическую роль. Нитроксидные метанофуллерены могут использоваться в медицине для фармакокинетических исследований *in vivo* с использованием ЭПР спектроскопии, для повышения эффективности химиотерапии опухолей, а также как компонент для создания новых лекарственных средств [1].

С этой целью в сотрудничестве с профессором Н.Б. Мельниковой (Нижегородская медицинская академия) нами исследовалась антиоксидантная активность нитроксидных метанофуллеренов, содержащих различное количество нитроксидных фрагментов, а также другие фармакофорные группы в плазме крови больных (схема 1).

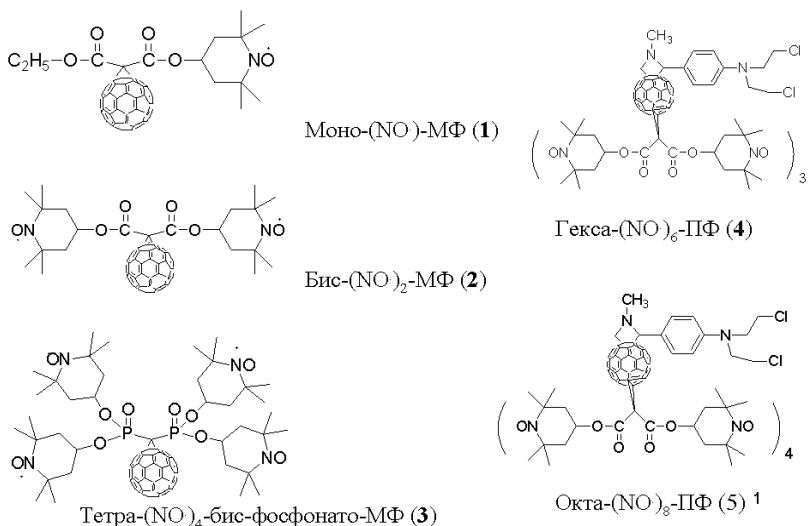


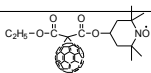
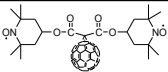
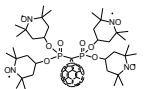
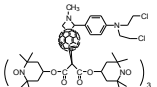
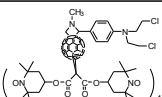
Схема 1

Антиоксидантная активность, являющаяся показателем присутствия веществ, нейтрализующих деятельность свободных радикалов в организме, определялась нами по известным в литературе методам: по интенсивности свободно-радикального окисления методом хемилюминисценции, индуцированной железом и пероксидом водорода [2, 3]. Исследования проводили *in vitro* в тест-системе (цельная кровь) в присутствии и отсутствии исследуемых композиций с последующим измерением антиоксидантной активности по степени затухания биохемилюминисценции (гашения процессов ПОЛ).

В табл. 1 приведены данные определения антиоксидантной активности синтезированных нами нитроксидных метанофуллеренов.

Таблица 1

Антиоксидантная активность нитроксидных метанофуллеренов

Фуллерен	Антиоксидантная емкость I/S · 10 ²	Скорость -tg2α	
Контроль	5,4±1,2	0.171±0.010	
Моно-(NO)-МФ (1)		5,8±1,0	0.167±0.012
Бис-(NO) ₂ -МФ (2)		7,1±1,1	0.149±0.011
Тетра-(NO) ₄ -бис-фосфонато-МФ (3)		6,8±0,9	0.267±0.013
Гекса-(NO) ₆ -ПФ (4)		7,0±1,3	0.275±0.011
Окта-(NO) ₈ -ПФ (5)		7,5±1,0	0.230±0.010 ₁

Как можно видеть из табл. 1, самое высокое значение фактора антиоксидантной активности, не учитывающего уровень общих лигандов, наблюдается для соединения **5**, содержащего восемь нитроксидных радикалов и одну бис-хлорэтиламинную группу, входящую в состав многих противоопухолевых препаратов. Однако величина фактора tg 2α, показывающего скорость нормализации процессов свободно-радикального окисления значительно выше, для бис-нитроксидного метанофуллерена **2**. Наилучшие значения антиоксидантной активности по двум параметрам характерны для бис-нитроксидного метанофуллерена **2**, который проявляет высокую антилейкемическую активность. Эти данные также коррелируют

с данными по определению антиоксидантной активности бис-нитроксидного метанофуллерена *по уровню первичных продуктов* пероксидного окисления липидов (ПОЛ) – диеновых конъюгатов (ДК) и триеновых конъюгатов (ТК) в метанол-гексановой фазе экстракта липидов при длинах волн 232 и 275нм, а также по содержанию конечных продуктов – оснований Шиффа (ОШ) методом флуоресценции при длине волны возбуждения 365 нм и длине волны эмиссии 420 нм (табл. 2).

По сравнению с контролем как по уровню первичных продуктов пероксидного окисления липидов (ДК, ТК), так и по содержанию конечных продуктов (ОШ), эффективность бис-нитроксидного метанофуллерена, как антиоксиданта увеличивается в 2 раза.

Таблица 2

Эффективность бис-нитроксидного метанофуллерена

Группы	Показатели перекисного окисления липидов		
	ДК	ОШ	ТК
Контроль			
До лечения	0.201±0.016	0.031±0.003	3.18±0.65
После лечения	0.188±0.013	0.037±0.001	4.11±1.10
Бис-нитроксидный малонатный			
До лечения	0.210±0.011	0.041±0.002	4.24±0.69
После лечения	0.160±0.011*	0.023±0.010*	2.17±0.51*

Таким образом, нами впервые осуществлен направленный синтез ранее неизвестных наноразмерных моно-, бис-, тетра-, гекса- и окта- нитроксидных метанофуллеренов и изучено их строение, кристаллическая структура и биологическая активность. Высокие значения антиоксидантной активности, определенные нами для этих соединений в цельной крови больных, позволяют прогнозировать перспективность их применения в медицине.

Нами также изучены фармакологические свойства смеси нитроксидного метанофуллера с ксимедоном. На основе этих двух препаратов была приготовлена мазь, которая использовалась для лечения ожогов в опытах на собаках. В табл. 3 приведены результаты эксперимента.

Таблица 3

Эффективность лечения ожогов мазью с ксимедоном и нитроксидным метанофуллереном в опытах на собаках

Наблюдаемые явления	Ксимедон® (10 %)	(NO)2-МС60 (0,001 %)	(NO)2-МС60 (0,001 %) + Ксимедон® (10 %)	Контроль
Грануляция, дни	3	4	3	4
Очистка раны, дни	5	6	4	7
Колонизация, CFU·ml-1	2,8·10 ⁸	4,5·10 ⁸	2,0·10 ⁸	7,4·10 ⁸
Изменение площади раны, %	3 дня	81	80	89
	7 дней	62	80	68
	11 дней	25	40	45
Полное заживление, дни	14	17	12	19
Антиоксидантная активность каталазы (15 дней), mmol·min-1·µg-1 of protein	2,7	3,3	3,8	1,4
Антиоксидантная активность супероксид дисмутазы (15 дней)	1700	1800	2200	400

Как видно из табл. 3, даже минимальное количество бис-нитроксидного метанофуллерена в мази в пределах 0.001% (содержание ксимедона – 10%) увеличивает антиоксидантную активность в 1.4 раза по сравнению с ксимедоном, а полное заживление раны происходит на неделю раньше по отношению к контролю и на два дня раньше, чем при лечении одним ксимедоном.

Таким образом показано, что полученные соединения, содержащие нитроксидные радикалы, являются более эффективными антиоксидантами, чем ксимедон. При совместном применении с ксимедоном при лечении ожогов они дают лучший терапевтический результат.

Данная работа поддержана РФФИ (грант 12-03-97084) и Программой поддержки фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов».

Литература

1. V.P. Gubskaya, L.Sh. Berezhnaya, A.T. Gubaydullin, I.I. Faingold, R.A. Kotelnikova, N.P. Konovalova, V.I. Morozov, I.A. Litvinov, I.A. Nuretdinov //Organic and Biomolecular Chemistry. 2007. 5 (6). P. 976–981.
2. Sugihara N., Arakawa T., Ohnishi M., Furuno K. // Free Radic. Biol. Med. 1999. Vol. 27. 11/12. – P. 1323.
3. Исакова А.Е., Перетягин С.П., Костина О.В., Мельникова Н.Б. //Медицинский альманах. 2009. № 3 (8). С. 155–158.

**SYNTHESIS AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF NEW
FUNCTIONALLY SUBSTITUTED FULLERENE
DERIVATIVES**

**Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Latypov Sh.K.,
Gubaidullin A.T., Melnikova N.B., Fazleeva G.M.,
O.G. Sinyashin**

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan
Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian
Federation

We have developed the directed synthesis of previously unknown nanoscale mono-, bis-, tetra-, hexa- and octa-nitroxide metanofullerenes and have studied their structure and biological activity. High antioxidant activity of these compounds in whole blood of patients anticipate the prospect of their use in medicine.

СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ АЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ И C₇₀

**Л. Н. Исламова, Г.М. Фазлеева, А.Т. Губайдуллин,
В.П. Губская, Ш.К.Латыпов, И.А. Нуретдинов,
О.Г. Сияшин**

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Российская Федерация;

lilislamova@iopc.ru

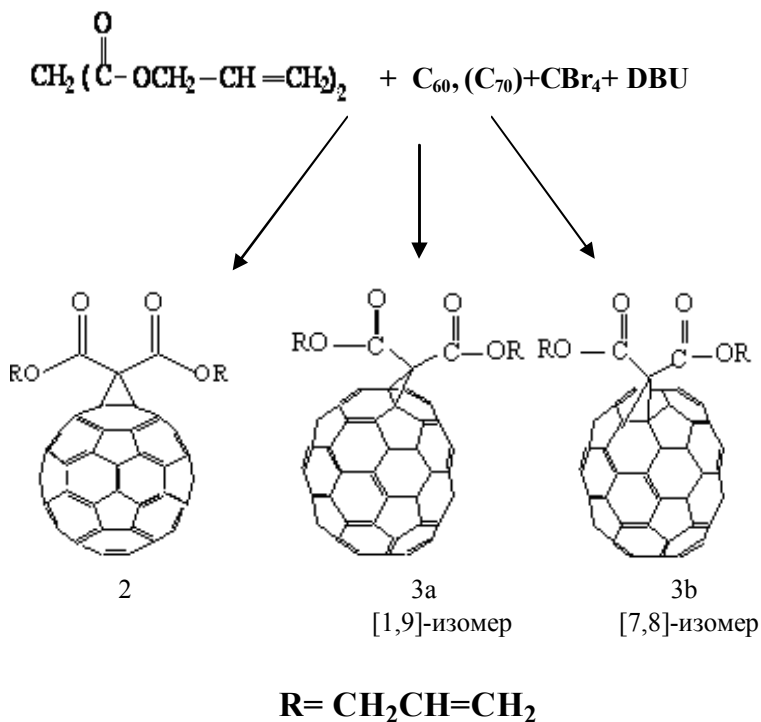
Методом Бингеля – Хирша получены новые моно- и гексаметанопроизводные фуллеренов C₆₀ и C₇₀, содержащие концевые аллильные группы. Чистота и состав соединений подтверждены данными методов ВЭЖХ и масс-спектрометрии, а их строение – комплексом спектральных методов (ИК-, УФ-, ЯМР ¹H, ¹³C).

Благодаря высокому интересу и интенсивному развитию химии фуллеренов, а также поиску применения соединений на их основе в различных областях – медицине, науке о материалах, солнечных батареях и др. – в мировой практике широко проводятся исследования по функционализации фуллерена C₆₀ различными аддендами, в том числе и способными к полимеризации и сополимеризации [1]. Известно, что эфиры малоновой кислоты легко образуют продукты присоединения к фуллеренам по реакции Бингеля. Производные фуллерена, содержащие аллильную группу, являются перспективными для получения полимерных производных фуллерена, обладающих улучшенными оптическими, механическими, фото- и электропроводящими свойствами [2, 3].

Нашей целью являлось осуществление синтеза монометанофуллеренов и гексааддукта на основе диаллилмалоната. Известно, что аллильный фрагмент является

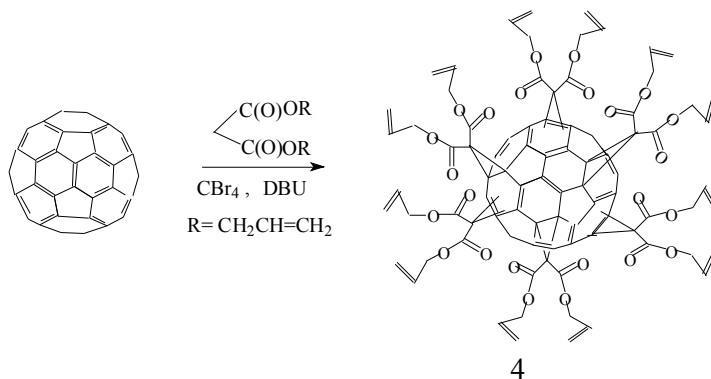
группой, способной к полимеризации и сополимеризации. Исходя из этого, нами был синтезирован диаллилмалонат, который затем был введен в реакцию Бингеля – Хирша с фуллереном C₆₀ и C₇₀, и получены соответствующие метанофуллерены.

Взаимодействием хлорангидрида малоновой кислоты и аллильного спирта нами был получен диаллиловый эфир малоновой кислоты **1**, который в дальнейшем был введен в реакцию с C₆₀ и C₇₀. Соответствующие метанофуллерены (61-бис(аллил)-61(карбонил)метано[60]фуллерен **2** и 71-бис(аллил)-71(карбонил)метано [70] фуллерены **3a**, **3b**) были выделены на силикагеле элюированием смесью гексан: толуол в соотношении 4:1 (выходы полученных соединений составили 41,9, 40,2, 1,2 % соответственно).



Следует отметить, что из трех возможных изомерных моноаддуктов C_{70} были выделены два, присоединившиеся по связи [1,9] и [7,8]. Строение соединений **3a** и **3b** доказано комплексом спектральных методов, в том числе методом ЯМР ^{13}C , ИК- спектроскопии и масс-спектрометрии.

Нами также разработан метод синтеза гексааддукта с 12 винильными группами, который может привести к фуллеренсодержащим звездчатым полимерам нового поколения.



Химическая структура гексааддукта **4** была подтверждена спектральными данными и методом рентгеноструктурного анализа, а состав – масс-спектроскопией MALDI TOF MS. Спектры ЯМР 1H и ^{13}C (рис. 1) были сняты в $CDCl_3$ и полностью доказывают структуру гексааддукта C_{60} . Спектр ЯМР ^{13}C (рис. 2) для гексааддукта **4** очень прост в расшифровке, так как вследствие высокой симметрии этого соединения sp^2 - и sp^3 -углероды фуллереновой оболочки проявляются тремя пиками (141, 145 м.д. и 69 м.д.), что доказывает октаэдрическое присоединение аддендов к фуллерену C_{60} . В ИК-спектре соединения **4** наблюдаются полосы поглощения, характерные для фуллереновой оболочки в области 528 и 1744 cm^{-1} для $C=O$ группы. Методом MALDI TOF была зафиксирована масса 1812.38 $C_{114}H_{60}O_{24}$ (вычислена $M = 1812,35$).

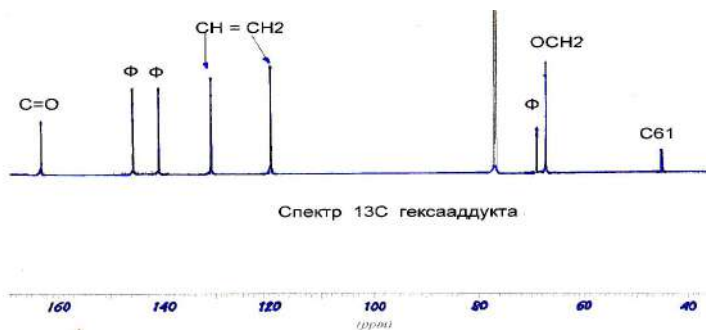


Рис.1. Спектры ЯМР ^{13}C соединения **4**

Для соединения **4** были получены кристаллы и методом РСА показано, что метанофуллерен **4** кристаллизуется с молекулами хлороформа в соотношении 1:6, образуя тригональные кристаллы (пространственная группа R-3). Несмотря на то, что аллилмалонатный заместитель является довольно конформационно гибким, гексааддукт **4** не теряет молекулярной симметрии в кристалле и независимой является только одна шестая его часть (рис. 2).

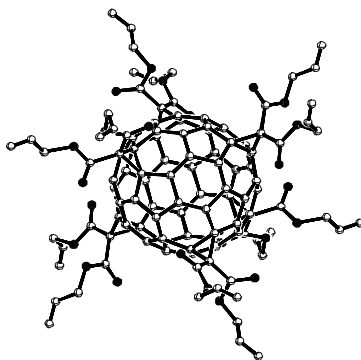


Рис. 2. Геометрия молекулы гексааддукта **4** в кристалле

Расположение аддендов на фуллереновой сфере таково, что образование взаимодействий фуллерен-фуллерен также

невозможно, расстояния между центрами тяжести фуллереновых фрагментов 14.12\AA (в случае наличия взаимодействия расстояние между центрами тяжести лежит в пределе $9.99-10.3\text{\AA}$). Формирование супрамолекулярной структуры в кристалле гексааддукта **4** происходит за счет неклассических водородных связей С-Н...О типа.

Водородные связи С-Н...О типа наблюдаются как между присоединенными фрагментами, так и между атомом водорода сольватной молекулы хлороформа и карбонильным кислородом адденда. Совокупное влияние С-Н...О контактов приводит к образованию трехмерных сеток в кристалле (рис. 3).

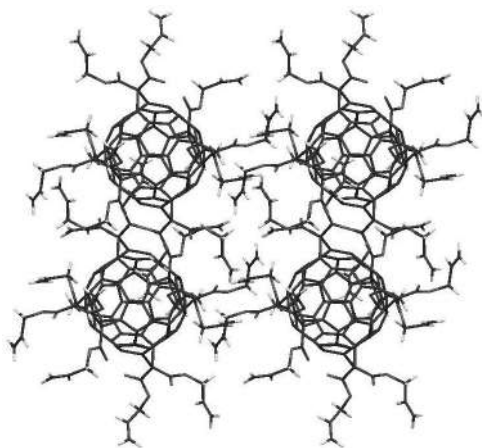


Рис. 3. Упаковка молекул соединения **4** в кристалле

Таким образом, впервые получены новые производные фуллерена C_{70} , содержащие в своем составе аллильные группы, перспективные для изучения их свойств и сравнения их свойств с аналогичными производными фуллеренов C_{60} , что практически отсутствует в мировой литературе, а также осуществлен направленный синтез нового гексааддукта фуллерена C_{60} на основе диаллилмалоната, перспективный для получения разветвленных фуллеренсодержащих полимеров.

Данная работа поддержана РФФИ (грант 12-03-97084) и Программой поддержки фундаментальных исследований Президиума РАН №24 «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов».

Литература

1. Трошин П. А., Трошина О. А., Любовская Р. Н., Разумов В. Ф. Функциональные производные фуллеренов: методы синтеза и перспективы использования в органической электронике и биомедицине. Иваново: Иван. гос. ун-т. 2008. 309 с.
2. Володина В. И., Тарасов А. И., Спасский С. С. Полимеризация аллиловых соединений // Усп. химии. 1970. Т. 39. № 2. С. 276–303.
3. Hirsch A., Djojo F., Herzog A., Lamparth I., Hampel F. Regiochemistry of twofold additions to [6,6] bonds in C₆₀: influence of the addend-independent cage distortion in 1,2-monoadducts // J. Eur. Chem. 1996. Т. 2, No 12.

SYNTHESIS AND STRUCTURE OF ALLYL FULLERENE DERIVATIVES C₆₀ AND C₇₀.

Islamova L.N., Fazleeva G.M., Gubaidullin A.T., Gubskaya V.P., Latypov Sh.K., Nuretdinov I.A., Sinyashin O.G.
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian Federation

The new mono- and hexa-fullerene derivatives C₆₀ and C₇₀, containing end allyl groups were obtained by Bingel – Hirsch reaction. The purity and composition of compounds were confirmed by HPLC methods and mass spectrometry data, and their structure – by complex spectral methods (IR, UV, NMR ¹H, ¹³C).

**СТРУКТУРНЫЕ, ОПТИЧЕСКИЕ
И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ ДЛЯ
СИСТЕМ ЗАЩИТЫ ОТ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ
ИЗЛУЧЕНИЙ СВЧ-ДИАПАЗОНА**

**Ф.Ф. Комаров¹, М.А. Ксенофонтов¹, Р.М. Кривошеев¹,
А.Г. Ткачев.², Л.Е. Островская.¹, В.Н. Родионова³,
Х.А. Абдуллин⁴, А.К. Тогамбаева⁴**

¹Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь;

kryvasheyeu@gmail.com

²Тамбовский государственный технический университет,
г. Тамбов, Россия

³Институт прикладных ядерных проблем Белорусского государственного университета, г. Минск, Беларусь

⁴Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

Изготовлены образцы на основе полиуретана с добавлением углеродных наноматериалов в различных концентрациях, исследованы их структурные и электрофизические свойства. Получены характеристики взаимодействия электромагнитного излучения с образцами в диапазоне частот от 8,15 до 78,33 ГГц. Обнаружено сильное ослабление излучения в исследуемой области частот образцом с наибольшей концентрацией наполнителя.

Для изготовления полиуретановых композиционных материалов с добавлением углеродных материалов был использован метод механического перемешивания компонентов полимера при одновременном постепенном введении

наполнителя. После высушивания и полного испарения растворителя образцы представляли собой диски диаметром 7,5-8 см и толщиной ~ 1 см.

Углеродные наноматериалы были представлены в виде таунита [1] очищенного, а также неочищенного от металла-катализатора. В качестве полимерной матрицы был использован полиуретановый компаунд АДВ-22. Количество углеродного наполнителя в случае очищенного таунита равно 0,058 и 0,4 вес. %, а в случае неочищенного – 1,5 и 3 вес. %.

На рис. 1 представлена оптическая микрофотография торцевого среза полиуретанового образца, полученная с помощью системы исследования микрообъектов на основе оптического микроскопа “Nikon Eclipse LV150” (Япония). Это изображение свидетельствует о достаточно однородном диспергировании углеродного наноматериала в полимерной матрице.

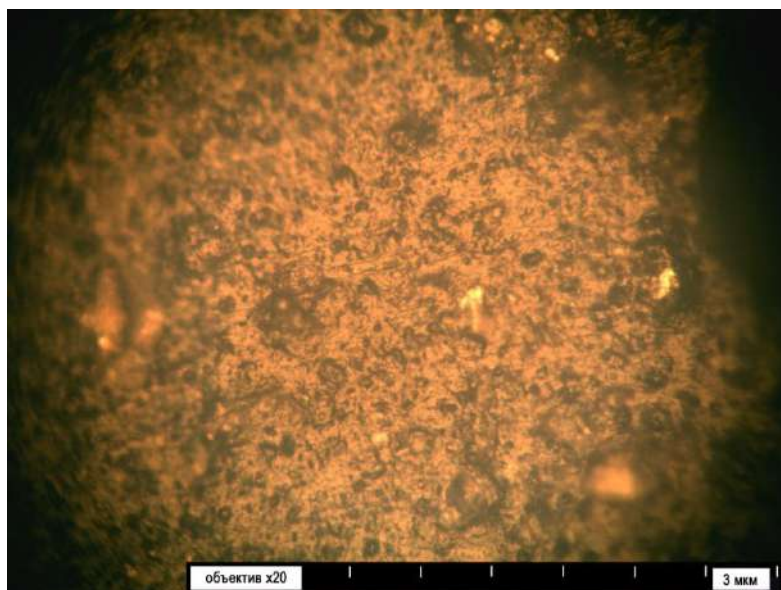


Рис. 1. Оптическая микрофотография полиуретанового образца с таунитом

Полученные для чистого полиуретана спектры фотолюминесценции (ФЛ) хорошо согласуются с известными литературными данными. Например, в работе [2] наблюдался основной пик ФЛ от полиуретана при длине волны 379-380 нм и небольшое плечо в спектре ФЛ при ~ 435 нм. Спектр ФЛ полиуретана связан с рекомбинацией экситонов в основной цепи с бинафтил группой, которая присутствует как π -сопряженный компонент в полимере.

Как видно из рис. 2, при введении в полиуретан таунита наблюдается существенный сдвиг основной полосы ФЛ в коротковолновую область. При этом длинноволновое плечо ФЛ уменьшается в образце с концентрацией таунита 0,058 вес. % и отсутствует в образцах с 0,4, 1,5 и 3 вес. % таунита.

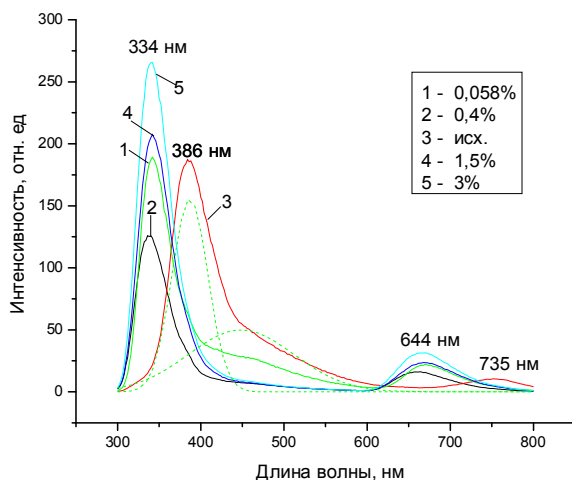


Рис. 2. Спектры фотолюминесценции композитного материала полиуретан – таунит

Полосы ФЛ всех образцов с таунитом расположены при 334 нм. Интересно отметить, что интенсивность полос ФЛ несколько возрастает при росте концентрации таунита. Происходящее изменение формы ФЛ трудно связать с

фотолюминесценцией самих углеродных нанотрубок, поскольку известно, что УНТ имеют слабую ФЛ. Интенсивная ФЛ с длиной волны максимума, отличной от ФЛ полиуретана, может быть связана с функционализацией люминесцирующих групп полиуретана, то есть взаимодействием с УНТ.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были исследованы при комнатной температуре на установке Cary Eclipse (Agilent) с ФЭУ R3896 в качестве фотоприемника и импульсной ксеноновой лампой для возбуждения ФЛ. На рис. 2 показаны полученные при возбуждении при длине волны 280 нм спектры ФЛ для образцов полиуретана с таунитом. Как видно из рисунка, в чистом полиуретане наблюдается линия ФЛ с максимумом при 386 нм, от которого в длинноволновую область тянется медленный спад. Разложение спектра на полосы с гауссовой формой линии, показанное на рисунке, приводит к двум пикам ФЛ при 386 и 450 нм.

Измерение характеристик ослабления ЭМИ радиопоглощающими материалами выполнялось с помощью панорамных измерителей КСВН и ослабления [3–5]. В основу построения структурной схемы измерения положен принцип отдельного выделения и непосредственного детектирования сигналов падающей и прошедшей мощности в волноведущем тракте. Сигнал, пропорциональный мощности, падающей на исследуемый радиопоглощающий материал, выделяется направленным ответвителем и индикатором падающей мощности. Сигнал, пропорциональный мощности, прошедшей через исследуемый радиопоглощающий материал, выделяется направленным ответвителем и индикатором прошедшей мощности. Отношение прошедшей и падающей мощности определяет ослабление, вносимое исследуемым радиопоглощающим материалом. В процессе определения характеристик ослабления ЭМИ использовались волноводный и антенный метод измерения.

Волноводный метод измерения основывается на использовании схемы замещения. На рис. 3 представлена блок-схема измерений. Волноводный метод позволяет измерить ослабление, характеризующее исследуемые материалы с точки зрения практического использования их в СВЧ-диапазоне. Результаты измерений представлены в таблице.

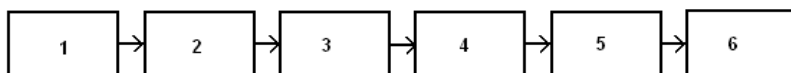


Рис. 3. Структурная диаграмма измерительной системы: 1 – система измерения КСВ, 2 – ферритовый изолятор, 3 – волновод, 4 – специальный волноводный измеритель, 5 – волновод, 6 – соответствующая нагрузка

Величина ослабления ЭМИ (дБ) полиуретановыми образцами в различных частотных диапазонах

Диапазон частот, вес. %	Концентрация				
	0,058	0,4	исх.	1,5	3
8,15-12,05	3,2	5,7	3,6	3,6	3,6
25,95-37,5	4,4	13,3	2,4	5	5
37,5-53,57	-	30	-	-	-
53,57-78,33	-	35	-	-	-

Выводы

Сформирован материал на основе полиуретана с добавлением таунита. Образцы получены с различными концентрациями наполнителя: 1,5 и 3 вес. % - для неочищенного таунита, 0,058 и 0,4 вес. % - для очищенного. Наблюдается зависимость эффекта ослабления электромагнитного излучения от концентрации наполнителя. При увеличении концентрации углеродного наноматериала ослабление ЭМИ повышается.

При комнатной температуре наблюдается эффект сильного взаимодействия полимеров с электромагнитным излучением в диапазоне частот от 8,15 до 78,33 ГГц. Ослабление интенсивности излучения достигает 35 дБ, что позволяет

рассматривать полученный материал как перспективное покрытие для защиты чувствительных приборов и систем от помех и разрушающего воздействия электромагнитного излучения СВЧ-диапазона.

Литература

1. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур, М: Машиностроение-1, 2007. – 316 с.
2. Carbon Nanotubes: From Basic Research to Nanotechnology / ed. by V.N. Popov and P. Lambin. Springer, 2005. –254 p.
3. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физ. наук. 1997. Т. 167, №. 9. С. 945–972.
4. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 1. С. 41–59.
5. Pokhrel B., Konwer S., Dutta A., Huda M. K., Ghosh B., Dolui S.K. Study of photovoltaic performance of host-guest system comprising photoluminescent polyurethane and rhodamine B dye // J. Appl. Polymer Sc. 2011. Vol. 122. P. 3316–3321.

STRUCTURAL, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF POLYMER WITH CARBON NANOMATERIALS FILLERS FOR PROTECTION FROM ELECTROMAGNETIC RADIATION

**¹Komarov F.F., ¹Ksenofontou M.A., ¹Krivosheev R.M.,
²Tkachev A.G., ¹Ostrovskaya L.E., ³Rodionova V.N.,
⁴Abdullin H.A. , ⁴Togambaeva A.K.**

¹A.N. Sevchenko Research Institute of Applied Physical Problems,
Belarus State University, Minsk, Belarus

²Tambov State Technical University, Tambov, Russia

³Institute for Nuclear Problems, Belarusian State University,
Minsk, Belarus

⁴Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Composites with carbon nanomaterial fillers were produced. Structural and electrophysical properties of the obtained samples were studied. PU/taunite samples strongly interact with electromagnetic radiation in the frequency range of 8.15-78.33 GHz. The attenuation reaches 35 dB, which renders this material promising for protection sensitive devices and systems against EM radiation.

**НАНОКОМПОЗИТЫ ГИДРОКСИАПАТИТ
КАЛЬЦИЯ /ХИТОЗАН/ МНОГОСТЕННЫЕ
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СИНТЕЗ И ФИЗИКО-
ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ**

Н.А. Захаров, Ж.А. Ежова, Е.М. Коваль, В.Т. Калинин

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнанова РАН, Москва, РФ

zakharov@igic.ras.ru

Совместным осаждением гидроксиапатита кальция ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (ГА), хитозана ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$)_n (ХИТ) и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ) в системе CaCl_2 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ - NH_3 -УНТ- H_2O (300 К) получены нанокomпозиты ГА/ХИТ/УНТ составов $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot (\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_y \cdot \text{УНТ} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $x=0,1; 0,2; 0,5$; $y=0,5; 2,0; 4,0; 5,0$; $z=5,9-7,9$ и проведена идентификация продуктов синтеза методами физико-химического анализа.

Реакции синтеза нанокomпозитов (НК) ГА/ХИТ/УНТ в системе CaCl_2 - $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ - $(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n$ - NH_3 -УНТ- H_2O (300 К) проводили при постоянной концентрации $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ – 0,02 моль/л и гидроксида аммония, соотношениях компонентов в исходных смесях: $n_1 = \text{CaCl}_2/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 1,67$; $n_2 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0,0167-0,0833$; $n_3 = \text{УНТ}/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 0,0833-0,833$. рН реакционной смеси поддерживали в области значений 10–10,4. К водной суспензии УНТ добавляли раствор ХИТ, затем раствор CaCl_2 и проводили осаждение смешанным раствором $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ и аммиака.

В равновесных жидких фазах определяли содержания ионов кальция, фосфата, измеряли рН. По результатам анализа рассчитывали мольные отношения $n_4 = \text{Ca}^{2+}/\text{PO}_4^{3-}$; $n_5 = \text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4/\text{PO}_4^{3-}$; $n_6 = \text{УНТ}/\text{PO}_4^{3-}$ в твердых фазах.

Физико-химическая идентификация продуктов синтеза включала химический анализ, РФА, ИКС, термические измерения в интервале температур 20–1000 °С.

Результаты физико-химического анализа (см. таблицу) свидетельствуют о том, что в ходе синтеза образуются однородные наноразмерные КМ на основе ГА, ХИТ и УНТ, состав которых может быть описан брутто-формулой $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot x(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot y\text{УНТ} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где $x = 0,1; 0,2; 0,5$; $y = 0,5; 2,0; 4,0; 5,0$; $z = 5,9-7,9$.

Кристаллографические и морфологические характеристики нанокристаллического стехиометрического ГА и нанокристаллов стехиометрического ГА в составе композитов ГА/ХИТ/УНТ

Состав соединения	Размер блока Коши, нм	
	C	⊥C
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,1(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 0,5\text{УНТ} \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$	19,7	13,3
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,1(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 2\text{УНТ} \cdot 5,9\text{H}_2\text{O}$	21,6	14,2
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,1(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 4\text{УНТ} \cdot 7,5\text{H}_2\text{O}$	21,4	14,3
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,1(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 5\text{УНТ} \cdot 7,8\text{H}_2\text{O}$	20,7	15,9
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 2\text{УНТ} \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$	21,9	16,0
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,2(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 5\text{УНТ} \cdot 6,4\text{H}_2\text{O}$	23,0	17,3
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 2\text{УНТ} \cdot 7,9\text{H}_2\text{O}$	24,9	15,6
$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,5(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4) \cdot 5\text{УНТ} \cdot 7,2\text{H}_2\text{O}$	23,0	17,3

По данным ИКС НК ГА КМ ГА/ХИТ/УНТ при синтезе на воздухе частично карбонизированы (включают в свой состав ионы карбоната CO_3^{2-} , присутствующие в окружающей атмосфере). В карбонизированном апатите группами CO_3^{2-}

замещаются как OH^- -группы (тип А-замещений), так и фосфатные PO_4^{3-} -группы (тип В-замещений).

Параметры элементарной ячейки НК ГА ГА/ХИТ/УНТ не претерпевают значительных изменений. Рост содержания ХИТ в КМ ГА/ХИТ/УНТ приводит к увеличению размеров НК ГА в направлении оси «с» (см. рисунок).

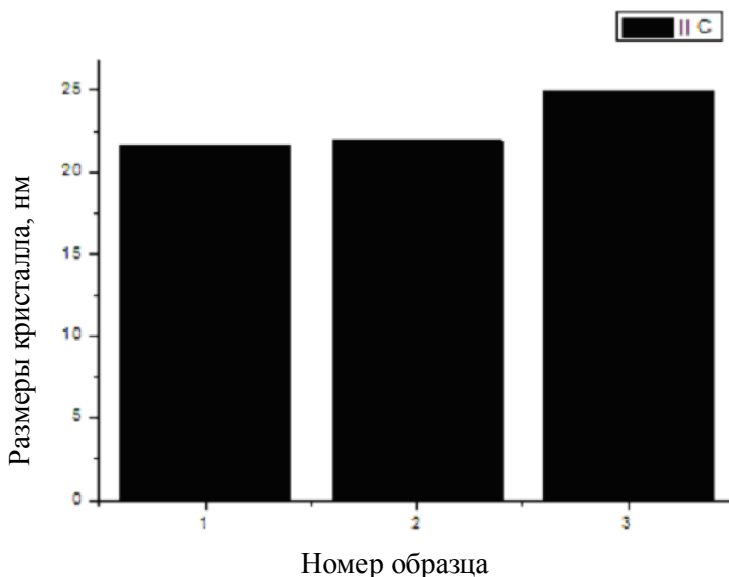


Рисунок. Влияние содержания биополимера в КМ ГА/ХИТ/УНТ, включающего 2,0 вес. % УНТ, на размеры НК ГА вдоль оси «с» (||C) при 0,1 вес. % ХИТ (1), 0,2 вес. % ХИТ (2) и 0,5 вес. % ХИТ (3)

Отметим, что для КМ ГА/УНТ, не содержащих биополимера ХИТ, функционализирующего поверхность УНТ, характерно уменьшение размеров НК ГА с ростом содержания УНТ в КМ как вдоль оси «с», так и перпендикулярно ей [1].

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования функционализированных ХИТ УНТ в качестве армирующего ГА материала, улучшающего механические характеристики нанокомпозитов ГА/ХИТ/УНТ. Однако при

оценке возможных перспектив медицинского использования композиционных материалов ГА/ХИТ/УНТ необходимо принимать во внимание описанное влияние УНТ на кристаллографические характеристики апатитов, которое, как представляется, может оказаться и неблагоприятным в связи с их воздействием на гранулометрический состав неорганической компоненты костной либо зубной ткани.

Авторы признательны за частичную финансовую поддержку исследований Фонду Президиума РАН «Фундаментальные науки – медицине» и Фондам ОХМ РАН.

Литература

1. Zakharov N.A., Sentsov M.Yu., Chalykh A.E. et al. The Effect of Carbon Nanotubes on Biomineralization and Solubility of Calcium Hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2013. Vol. 49, No. 1. P. 88–94.

NANOCOMPOSITES COLCIUM HYDROXYAPATITE/ CHITOSANE/MULTIWALLED CARBON NANOTUBES: SYNTHESIS AND PHYUSICAL AND CHEMICAL PROPERTIESES

Zakharov N.A., Ejova J.A., Koval E.M., Kalinnikov V.T.
Kurnakov institute of general and inorganic chemistry RAS,
Moscow, Russia

By method of coprecipitation of calcium hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (HA), chitosan ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4$)_n (CHIT) and multiwalled carbon nanotubes (CNT) in system $\text{CaCl}_2\text{-(NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_n\text{-NH}_3\text{-CNT-H}_2\text{O}$ (300 K) nanocomposites HA/CHIT/CNT of compositions $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2\text{-(C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_4)_x\text{УНТ}\cdot z\text{H}_2\text{O}$, where $x=0,1; 0,2; 0,5$; $y=0,5; 2,0; 4,0; 5,0$; $z=5,9-7,9$, were synthezsesed and identifications of synthesis' products with physical and chemical methods were done.

КОМПОЗИТЫ ОКСИДЫ МЕТАЛЛОВ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

А.А. Володин, А.А. Бельмесов, В.Б. Мурзин,

П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов

Институт проблем химической физики РАН,

Черноголовка, Россия

alexvol@icp.ac.ru

Получены композиты ультрадисперсных порошков оксидов алюминия, титана, лантана и церия с углеродными нанотрубками (УНТ). Установлено, что при содержании УНТ 3 мас. % в композитах наблюдается скачкообразное повышение удельной электропроводности. Исследована каталитическая активность композитов Pt/TiO₂+УНТ в процессе восстановления кислорода в жидкостной электрохимической ячейке, а также в составе рабочих электродов потенциометрических сенсоров, чувствительных к водороду и угарному газу.

Введение

Электропроводящие композиты на основе керамических и углеродных наноматериалов перспективны для создания различных электрохимических устройств [1]. При создании композитов с диэлектрической матрицей большое значение имеют электропроводность, количество, а также форма частиц наполнителя. В настоящее время исследуется огромное количество композитов на основе Al₂O₃ [2], Si₃N₄ [2, 3], SiC [4], TiO₂, ZnO [5], SiO₂ [6], TiN [7], ZrO₂ [8]. При этом в качестве наполнителя используют углеродную сажу, нановолокна, нанотрубки, а также графеноподобные структуры [1–8].

Для создания высокоэффективных композиционных материалов необходимо вводить добавки, которые будут либо улучшать функциональные свойства основного материала, либо

придавать ему новые. Для сохранения уже имеющихся свойств необходимо вводить минимальное количество добавок. В изученных нами литературных данных содержание углеродных материалов в композитах варьируется от долей процента до нескольких десятков процентов. В связи с этим одной из проблем является определение минимального содержания углеродного материала в составе композита, обеспечивающего желаемые свойства.

Целью данной работы является получение углерод-керамических композитов на основе оксидов алюминия, титана и редкоземельных элементов с добавками углеродных нанотрубок и исследование их функциональных характеристик для выявления перспектив использования таких материалов в различных электрохимических устройствах.

Методика эксперимента

Для формирования композитов были синтезированы углеродные нанотрубки каталитическим пиролизом метана при 900°C на биметаллическом катализаторе Fe-Mo, нанесенном на MgO. Полученные УНТ были очищены от металлов и оксида ультразвуковой обработкой в концентрированной соляной кислоте при 70°C в течение 3 ч.

Порошки оксида титана приготовлены гидролизом, $TiCl_4$ с последующим прокаливанием на воздухе при 450°C в течение 1 часа. Порошки оксида алюминия были получены разложением нитрата алюминия с использованием метода шаблонов, а также в матрице хлорида натрия. Синтез высокодисперсных порошков оксида лантана проведен двумя методами: из нитрата лантана методом шаблонов и из лантана высокой чистоты путем гидрирования металла с последующим окислением гидрида на воздухе в условиях механической обработки. Диоксид церия получен гидрированием церия с последующим окислением гидрида на воздухе, в том числе при высокоэнергетической обработке для приготовления высокодисперсных оксидов.

Углерод-керамические композиты были приготовлены двумя методами. В первом случае смешивали углеродные наноструктуры с оксидами механической обработкой в планетарной шаровой мельнице (ПШМ). Варьировались такие параметры, как число оборотов, время помола, тип и массовое содержание УНТ. Во втором случае использовали ультразвуковую (УЗ) обработку смеси с частотой генератора 35 кГц и мощностью 100 Вт. Варьировалось время обработки, тип и массовое содержание углеродных наноструктур.

Полученные углеродные материалы и композиты были исследованы и аттестованы комплексом методов физико-химического анализа. Микрофотографии получали с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопов ЭМВ-100Б и JEOL JEM-100 CX. Окислительную термогравиметрию проводили на синхронном ТГ-ДТА/ДСК анализаторе STA 409 LUXX «Netzsch». Химический анализ композитов выполняли на элементном анализаторе «Vario Micro Cube». Удельную поверхность материалов определяли методом БЭТ на приборе NOVA Quantachrome 3200. Рентгенофазовый анализ порошков проводили с помощью дифрактометров ДРОН-1 и ARL X'TRA «Thermo Fisher Scientific». Удельную проводимость материалов определяли двухзондовым методом на потенциостате P-30S «Элинс».

Результаты и обсуждение

Исходные порошки полученных оксидов представляют собой гранулы различных форм. Размеры гранул не превышают 200 нм. Чистота полученных оксидов подтверждена данными элементного, рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализов. Углеродные нанотрубки имеют диаметры 3–5 нм. После окисления очищенных от металла и носителя УНТ содержание золы не превышает 0,5 мас. %.

У всех углерод-оксидных композитов, полученных как механической обработкой в планетарной шаровой мельнице, так

и ультразвуковой обработкой в различных растворителях, наблюдался скачок удельной электропроводности при 3 мас. % в интервале от 1 до 5 мас. %. Данные электропроводности, полученные для композитов, приготовленных двумя методами, сопоставимы между собой.

Для оценки эффективности использования композитов в качестве носителей катализаторов в электрохимических устройствах были приготовлены образцы Pt(10 %)/TiO₂+УНТ с различным содержанием углеродных нанотрубок. Исследована их каталитическая активность в процессе восстановления кислорода в жидкостной электрохимической ячейке, а также в составе рабочих электродов потенциометрических сенсоров, чувствительных к водороду и угарному газу.

Наибольшую эффективность в процессе восстановления кислорода показал композит с 5 мас. % УНТ (184 мА/см² при 100 мВ). В композите с 3%-м содержанием УНТ хуже обеспечивается электронный транспорт, а в образцах с 15 и 50 % УНТ низкая эффективность Pt-катализатора может быть связана с трудностями контакта из-за наличия большого количества углеродного материала.

Для изучения композитов в составе газовых сенсоров был также использован оксид титана, допированный оксидом рутения (0–9 мол. %), который синтезировали «золь-гель» методом. Исследования показали, что все электрокатализаторы имеют воспроизводимые результаты в диапазоне концентраций чистых газов от 400 до 4000 ppm. В смеси CO и H₂ при сопоставимых концентрациях газов и содержании Ru в носителе меньше 5 мол. % сенсоры оказались неселективными ни к угарному газу, ни к водороду, а при концентрации Ru больше 5 мол. % проявляют высокую селективность к водороду.

Выводы

1. Установлено, что добавление 3 мас. % УНТ к оксидам металлов приводит к скачку удельной электропроводности

материала. Значения электропроводности для композитов, полученных при использовании как УЗ обработки, так и обработки в ПШМ, сопоставимы между собой, что свидетельствует о взаимозаменяемости данных методов.

2. Для композитов состава Pt(10%)/TiO₂+УНТ наибольшую эффективность в процессе восстановления кислорода показал композит с 5 мас. % УНТ (184 мА/см² при 100 мВ).

3. Использование газовых сенсоров с композитными электродами состава Pt(10%)/Ti_{1-x}Ru_xO₂+УНТ(5%) при содержании Ru выше 5 мол. % позволяет получить сенсоры, обладающие селективностью по отношению к водороду в смесях СО – Н₂ при концентрациях СО ниже 900 ppm.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Проект № 13-03-01208), МНТЦ (Проект № Т-1882) и Программой ОХНМ-02.

Литература

1. Карабасов Ю.С. Новые материалы. М.: МИСИС, 2002. – 736 с.
2. Su F.-H., Zhang Zh.-Zh., Wang K. Friction and wear properties of carbon fabric composites filled with nano-Al₂O₃ and nano-Si₃N₄ // Composites: Part A. 2006. Vol. 37. P. 1351–1357.
3. Fényi B., Hegman N. DC conductivity of silicon nitride based carbon-ceramic composites // Processing and Application of Ceramics. 2007. No. 1–2. P. 57–61.
4. Zheng G.-B., Sano H., Uchiyama Y. A carbon nanotube-enhanced SiC coating for the oxidation protection of C/C composite materials // Composites: Part B. 2011. Vol. 42. P. 2158–2162.
5. Martínez C., Canle M. Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and MWCNT – anatase composites // Appl. Cat. B: Envir. 2011. Vol. 102. P. 563–571.

6. Guo S.Q., Sivakumar R., Kitazawa H. Electrical Properties of Silica-Based Nanocomposites with Multiwall Carbon Nanotubes // J. Am. Ceram. Soc. 2007. Vol. 90. P. 1667–70.

7. Jiang L.Q., Gao L. Carbon nanotubes–metal nitride composites: a new class of nanocomposites with enhanced electrical properties // J. Mater. Chem. 2005. Vol. 15. P. 260–266.

8. Shi S.L., Liang J. Electronic transport properties of multiwall carbon nanotubes/yttria-stabilized zirconia composites // J. Appl. Phys. 2007. Vol. 101. P. 023708.

COMPOSITES METAL OXIDES – CARBON NANOTUBES

**Volodin A.A., Belmesov A.A., Murzin V.B.,
Fursikov P.V., Tarasov B.P.**

Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, Russia

Composites ultrafine powders of oxides of aluminum, titanium, lanthanum and cerium with carbon nanotubes (CNTs) was obtain. Found that when the content of CNTs 3 wt. % in the composites observed an abrupt increase of conductivity. The catalytic activity of Pt/TiO₂+CNT composites in the oxygen reduction in the electrochemical half-cell liquid, as well as in the working electrode potentiometric sensor sensitive to hydrogen and carbon monoxide was investigated.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

А.А. Арбузов, В.Е. Мурадян, Б.П. Тарасов
Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Россия; arbuzov@icp.ac.ru

Восстановлением оксида графита рядом химических реагентов (гидразин-гидрат, гидрохлорид гидроксилamina, борогидрид натрия и сульфит натрия) и высокотемпературной обработкой были получены малослойные графеновые материалы. Полученные материалы охарактеризованы элементным и термогравиметрическим анализами, сканирующей электронной микроскопией, порошковой дифрактографией, ИК- и КР- спектроскопией. В зависимости от использованного восстановителя графеновые материалы содержали различное количество остаточного кислорода.

Благодаря большой удельной поверхности, уникальным электрическим [1], термическим [2] и механическим [3] свойствам материалы на основе графена могут быть использованы в электронике, газовых сенсорах, как модифицирующие добавки в нанокompозитах, носители катализаторов и др. Широкое использование графеновых материалов затруднено из-за отсутствия методик синтеза в больших количествах. Одно из перспективных направлений получения графеновых материалов связано с использованием в качестве прекурсора оксида графита (ОГ).

В работе ОГ был получен модифицированным методом Хаммерса и Оффемана, приведенным в [4]. В качестве восстановителей использовали гидразин-гидрат (Г), гидрохлорид гидроксилamina (А), борогидрид натрия (Б) и сульфит натрия (С). Продукт таких реакций принято называть

восстановленным оксидом графена (ВОГ), использованный восстановитель указывается соответствующими обозначениями: ГВОГ, АВОГ, БВОГ и СВОГ, а полученный термической обработкой ОГ – ТВОГ.

Оксид графита представляет собой ковалентное соединение графита с большим количеством присоединенных к плоскостям кислородсодержащих групп. В процессе окисления графита плоские sp^2 -гибридизованные графеновые слои превращаются в объемную гофрированную структуру с sp^3 -гибридизованными атомами углерода. По результатам элементного анализа ОГ содержит ~45 мас. % кислорода, что соответствует атомному соотношению C/O = 1,46. На ИК- спектре ОГ (рис. 1, кривая 1) максимум поглощения при $\sim 3420 \text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям O–H связи в адсорбированной воде и ОГ. Максимумы поглощения при 1733, 1624, 1407, 1228 и 1068 см^{-1} соответствуют валентным колебаниям C=O карбоксильной группы, валентным колебаниям C=C ароматического кольца, деформационным колебаниям -OH группы, колебаниям C–OH и валентным колебаниям C–O эпоксидной группы.

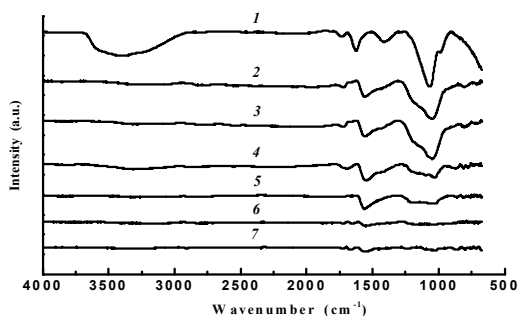


Рис. 1. ИК- спектры ОГ (1), БВОГ (2), СВОГ (3), АВОГ (4), ГОВГ (5), ТГВОГ (6) и ТВОГ (7)

В КР- спектрах графита [5] имеются G и 2D полосы при 1580 и $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$, связанные с sp^2 -гибридизованной структурой, тогда

как D полоса при 1336 см^{-1} , характеризующая наличие дефектов с sp^3 -гибридованными атомами углерода, практически отсутствует. В КР- спектре ОГ (рис. 2, кривая 1) в отличие от графита наблюдается как G, так и D полоса (соотношение $I_D/I_G = 0,96$). Полученные результаты хорошо сопоставимы с имеющимися в литературе данными [5, 6].

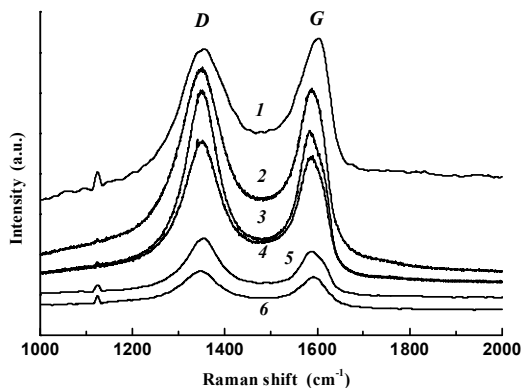


Рис. 2. КР- спектры ОГ (1), БВОГ (2), АВОГ (3), СВОГ (4), ТГВОГ (5) и ТВОГ (6)

В процессе восстановления ОГ происходит частичное удаление кислородсодержащих групп. Степень восстановления, определенная рядом физико-химических методов, зависит от использованного восстановителя и метода восстановления.

Элементный анализ показывает увеличение атомного соотношения C/O после восстановления по сравнению с исходным ОГ (1,46). В ряду БВОГ, СВОГ, АВОГ, ГВОГ, ТВОГ соотношение C/O увеличивается до 4,29, 7,30, 9,62, 16,13, 43,49 соответственно. После прогрева ГВОГ при 900 °C в токе аргона в течение 3 ч для полученного образца (ТГВОГ) это соотношение возрастает до 45,45. Все образцы, при синтезе которых использовали азотсодержащие восстановители (гидразин-гидрат и гидросиламин), имели в своем составе азот ($\sim 2\%$).

Частичное удаление кислородсодержащих групп с поверхности ОГ при восстановлении также подтверждается ИК-спектроскопией восстановленных образцов (рис. 1, кривые 2–7). В ИК- спектрах БВОГ, СВОГ, АВОГ и ГВОГ (кривые 2, 3, 4 и 5, соответственно) интенсивности полос поглощения при 1733, 1407, 1228 и 1068 см^{-1} , соответствующие валентным колебаниям С=О карбоксильной группы, деформационным колебаниям -ОН группы, колебаниям С–ОН и валентным колебаниям С–О эпоксидной группы, значительно уменьшаются, но не пропадают полностью, как в случае ТГВОГ и ТВОГ. Полосы поглощения, соответствующие скелетным колебаниям ароматического кольца, наблюдались на ИК- спектрах всех восстановленных образцов, но их положение сдвигается по сравнению с ОГ (1624 см^{-1}) до 1560 см^{-1} .

Удельная поверхность полученных графеновых материалов, измеренная по методу БЭТ, изменяется от 460 до 620 $\text{м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ в зависимости от метода и степени восстановления. Однако эти значения далеки от теоретически предсказанной удельной поверхности идеального графена ($\sim 2620 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) [6]. Это может быть связано с агломерацией графеновых листов, происходящей в процессе восстановления ОГ.

Спектры КР- восстановленных образцов (рис. 2, кривые 2–б), так же как и спектры ОГ, содержат *G* и *D* полосы (1592 и 1346 см^{-1} , соответственно), но при этом увеличивается соотношение интенсивностей этих пиков (I_D/I_G), что свидетельствует о формировании sp^2 -структуры в процессе восстановления ОГ. При этом максимальные значения соотношения I_D/I_G наблюдаются в случае ГВОГ, ТГВОГ и ТВОГ.

Как известно, на дифрактограмме природного графита имеется один пик при угле $2\Theta = 26,6^\circ$, соответствующем области когерентного рассеяния с параметром hkl (002), межслоевое расстояние (d) равно 0,335 нм. При окислении графита (рис. 3, кривая 1) пик 002 смещается в область меньших углов ($2\Theta = 10,8^\circ$, $d_{002} = 0,822$ нм). Увеличение межслоевого

расстояния происходит за счет интеркаляции молекул воды и образования кислородсодержащих функциональных групп между графеновыми слоями. После восстановления на дифрактограммах наблюдается широкий пик при $19,3^\circ$ ($d_{002} = 0,470$) и $19,0^\circ$ ($d_{002} = 0,462$) для ТГВОГ и ТВОГ соответственно. Таким образом, исчезновение пика оксида графита и появление широких пиков в области больших углов говорят о получении малослойных графеновых материалов.

На дифрактограмме ТГВОГ наряду с широким пиком при $19,3^\circ$ имеется еще один графитовый пик при $2\Theta = 26,3^\circ$ ($d_{002} = 0,339$ нм), что свидетельствует о наличии в материале частей с полностью восстановленной графитовой структурой.

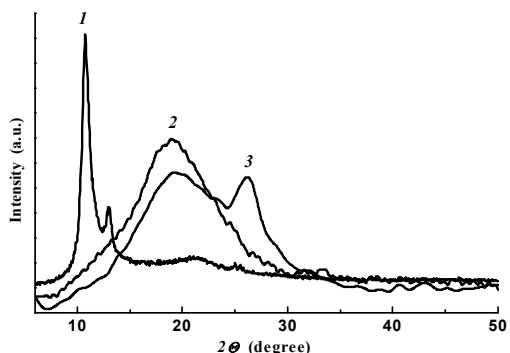


Рис. 3. Дифрактограммы ОГ (1), ТВОГ (2) и ТГВОГ(3)

Таким образом, при сравнении эффективности различных восстановителей в синтезе малослойных графеновых материалов показано, что лучшая степень восстановления достигается при использовании гидразин-гидрата и гидроксиламина. Отмечено, что образцы имеют в своем составе азот, который не удаляется даже при прогревании при 900°C . При термическом восстановлении ОГ образуются графеновые материалы с малым количеством кислорода, но потеря массы при синтезе составляет $\sim 60\%$.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 11-03-01190-а) и Программы ОХНМ РАН № 02.

Литература

1. Orlita M., Faugeras C., Plochocka P., Neugebauer P., Martinez G., Maude D.K., Barra A.-L., Sprinkle M., Berger C., de Heer W.A., Potemski M. // *Phys. Rev. Lett.* 2008. Vol. 101. P. 267601–267604.
2. Balandin A.A., Ghosh S., Bao W., Calizo I., Teweldebrhan D., Miao F., Lau Ch.N. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 902–907.
3. Lee C.G., Wei X.D., Kysar J.W., Hone J. // *Science.* 2008. Vol. 321. P. 385–388.
4. Мурадян В.Е., Романова В.С., Моравский А.П., Парнес З.Н., Новиков Ю.Н. // *Изв. РАН. Сер. хим.* 2000. Т. 49. С. 1023–1025.
5. Si Y., Samulski E.T. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 1679–1682.
6. Fernandez-Merino M.J., Guardia L., Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P., Martinez-Alonso A., Tasco'n J.M.D. // *J. Phys. Chem. C.* 2010. Vol. 114. P. 6426–6432.

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF GRAPHENE LIKE STRUCTURES

Arbuzov A.A., Muradyan V.E., Tarasov B.P.

The Institute of Problems of Chemical Physics of RAS,
Chernogolovka, Russia

Few-layer graphene materials were produced from graphite oxide (GO) by chemical reduction and thermal treatment. For the chemical reduction of GO as reducing agents were used hydrazine hydrate, hydrochloride hydroxylamine, sodium borohydride and sodium sulfite. The reduced materials were characterized by elemental analysis, thermo gravimetric analysis, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, IR and Raman spectroscopy. Depending on the used reducing agents few-layer graphene materials contained various quantity of the residual oxygen.

ФОРМИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОПОРОШКОВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ

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

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН

Украины, г. Киев, Украина;

oleynik_nonna@ukr.net

Представлены результаты исследования влияния химического модифицирования углеродных композиционных наноматериалов (ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза и многостенных углеродных нанотрубок) на формирование физико-химических характеристик нанопорошков.

Одним из перспективных направлений современных нанотехнологий является создание порошковых углеродных наноматериалов функционального назначения, т. е. целенаправленное создание материалов с заданным набором характеристик (составом, структурой, размерами и др.). Такие углеродные наноматериалы, как углеродные нанотрубки и алмазные ультрадисперсные нанопорошки детонационного синтеза, нашли широкое применение при изготовлении поликристаллов, адсорбентов, катализаторов, наполнителей, модификаторов, покрытий, радиационно-стойких и других материалов в электронике, промышленности, медицине и др. [1–3]. Особый интерес представляют многофазные углеродные материалы с заданным содержанием углеродных фаз sp^3 - и sp^2 -гибридизации и методы получения таких материалов, поскольку их физико-химические свойства определяются структурой и свойствами углерода в продукте синтеза, технологией их получения, изготовления и модифицирования [4].

Известно, что многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) синтезируют методом газофазного химического осаждения (CVD) в процессе каталитического пиролиза углеводородов, состав продукта синтеза углеродных нанотрубок мас. %: кристаллический углерод 60–70, рентгеноаморфный углерод 2–10, металлические примеси 20–10 [3]. Алмазный синтетический ультрадисперсный материал (АСУД), получают из продуктов детонации взрывчатых веществ. Он может содержать углерод в алмазной кубической модификации (sp^3 -гибридизация) и углерод в рентгеноаморфной фазе (sp^2 -гибридизация) при их соотношении (40–80):(60–20) мас. % соответственно и иметь следующий состав, мас. %: углерод 89,1–95,2; водород 1,2–5,0; азот 2,1–4,8; кислород 0,1–4,7; негораемый остаток 1,4–4,8 [1, 4]. Варьируя режимы синтеза можно изменить содержание алмазной модификации в продукте синтеза. После его очистки содержание алмазной модификации составляет 10–75 % [4].

Известно, что скорость и температура окисления углерода разных модификаций значительно различаются и поэтому окисление многофазного углеродного материала протекает постадийно: сначала окисляется углерод sp^2 -гибридизации, затем sp^3 -гибридизации. При определенных параметрах проведения процесса, вероятно, становится возможным избирательное окисление одной из фаз углеродной составляющей материала.

Применяя химическое модифицирование, например, газофазное окисление углерода в алмазном нанопорошке можно изменить содержание алмазной модификации. Газофазное окисление материала (воздухом, озоном, водородом, хлором и др.) осуществляют при температурах 400–1000 °С. В процессе обработки происходит частичная или полная термодеструкция (графитизация) алмазных наночастиц [1, 4, 5].

Перспективным способом химического модифицирования углеродных материалов является жидкофазное окисление, протекающее при более низких температурах.

Цель настоящей работы – исследование влияния жидкофазного модифицирования на формирование физико-химических характеристик нанопорошков углеродных композиционных наноматериалов.

Исследования проведены на образцах нанопорошков углеродных материалов производства АЛИТ-ИСМ (Житомир, Киев): нанопорошках многостенных углеродных нанотрубок марки МУНТ-А и алмазных ультрадисперсных нанопорошках марки АСУД-75. Модифицирование углеродных наноматериалов с целью изменения содержания в них углеродных фаз проводили методом жидкофазного окисления углерода. Материал обрабатывали смесью хромовой и серной кислот. Расход окислителя предварительно рассчитывали, чтобы в результате обработки получить заданное значение содержания углеродных фаз sp^3 - и sp^2 -гибридизации.

Таким образом, из исходного алмазного нанопорошка марки АСУД-75 были изготовлены четыре образца углеродного материала с разным содержанием углеродной фазы sp^2 -гибридизации у образцов, %: 20, 10, 5 и 0,0, образцы № 1, 2, 3, 4 соответственно. Из исходного нанопорошка углеродных нанотрубок МУНТ-А были изготовлены три образца углеродного материала с различным содержанием рентгеноаморфного углерода, %: 5, 2 и 0,0, образцы № 1, 2, 3 соответственно.

Исследования физико-химических и адсорбционно-структурных характеристик (удельной площади поверхности, адсорбционного потенциала, свободной энергии адсорбции паров воды) исходных и модифицированных нанопорошков проводили по методикам, описанным в [6–9].

Полученные результаты приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1. В табл. 1 представлены физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики образцов алмазных нанопорошков с различным содержанием углеродной фазы sp^2 -гибридизации.

Таблица 1

Физико-химические характеристики образцов алмазных нанопорошков с различным содержанием углеродной фазы sp^2 -гибридизации

Показатель	Исходный материал АСУД-75	Модифицированный материал			
		Номер образца			
		1	2	3	4
Содержание углеродной фазы sp^2 -гибридизации, мас.%	25,0	20,0	10,0	5,0	0,0
Содержание примесей в виде несгораемого остатка, мас.%	0,77	0,70	0,62	0,55	0,5
Содержание растворимых примесей, мас.%	0,4	0,4	0,3	0,3	0,2
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^8$, м ³ /кг	-0,38	-0,46	-0,78	-0,90	-1,0
Удельное электросопротивление, Ом·м	$1,3 \cdot 10^2$	$7,5 \cdot 10^3$	$4,2 \cdot 10^6$	$2,8 \cdot 10^7$	$3,7 \cdot 10^8$
Удельная площадь поверхности, м ² /г	271	260	243	240	237
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/(моль·г)	135,4	129,1	117,8	115,0	107,1
Адсорбционный потенциал, Дж/г	355,2	245,7	237,8	226,5	220,3

Как видно из представленных в табл.1 результатов, с уменьшением содержания углеродной фазы sp^2 -гибридизации у образцов снижаются содержание примесей в виде несгораемого остатка и содержание растворимых примесей в 1,1–2,0 раза; возрастают величина удельной магнитной восприимчивости в 1,2–2,6 раза и величина удельного электросопротивления от

$1,3 \cdot 10^2$ до $3,7 \cdot 10^8$ Ом·м; снижаются удельная площадь поверхности на 4–12 %, свободная энергия насыщения поверхности парами воды, адсорбционный потенциал.

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики образцов углеродных нанотрубок с различным содержанием рентгеноаморфного углерода.

Таблица 2

Физико-химические характеристики образцов углеродных нанотрубок с различным содержанием рентгеноаморфного углерода

Показатель	Исходный материал МУНТ-А	Модифицированный материал		
		Номер образца		
		1	2	3
Содержание рентгеноаморфного углерода, мас. %	7,2	5,0	2,0	0,0
Содержание примесей в виде несгораемого остатка, мас. %	1,10	0,87	0,80	0,65
Содержание растворимых примесей, мас. %	1,2	0,7	0,6	0,4
Удельная магнитная восприимчивость, $\times 10^8$, м ³ /кг	19,6	9,7	8,2	3,9
Удельное электросопротивление, $\times 10^{-6}$, Ом·м	1677	1858	2015	2360
Удельная площадь поверхности, м ² /г	136,0	138,4	142,5	151,7
Свободная энергия насыщения поверхности парами воды, Дж/(моль·г)	37,0	40,5	48,9	52,4
Адсорбционный потенциал, Дж/г	470,0	326,2	319,8	311,2

Из результатов, представленных в табл. 2, следует, что с уменьшением содержания рентгеноаморфного углерода в модифицированных образцах снижаются содержание примесей в виде несгораемого остатка на 20,9; 27,3 и 40,9 %; содержание растворимых примесей – в 1,7; 2,0 и 3,0 раза; увеличивается

удельное электросопротивление на 10,6; 20,2 и 40,7 % и снижается удельная магнитная восприимчивость в 2,0; 2,4 и 5,0 раза. Существенно изменяются адсорбционно-структурные характеристики: увеличивается удельная площадь поверхности порошков на 1,8; 4,8 и 11,5 %; возрастает свободная энергия насыщения поверхности парами воды, снижается адсорбционный потенциал в 1,44–1,51 раза. Такое изменение адсорбционно-структурных характеристик, вероятно, связано с уменьшением количества активных адсорбционных центров рентгеноаморфного углерода в материале.

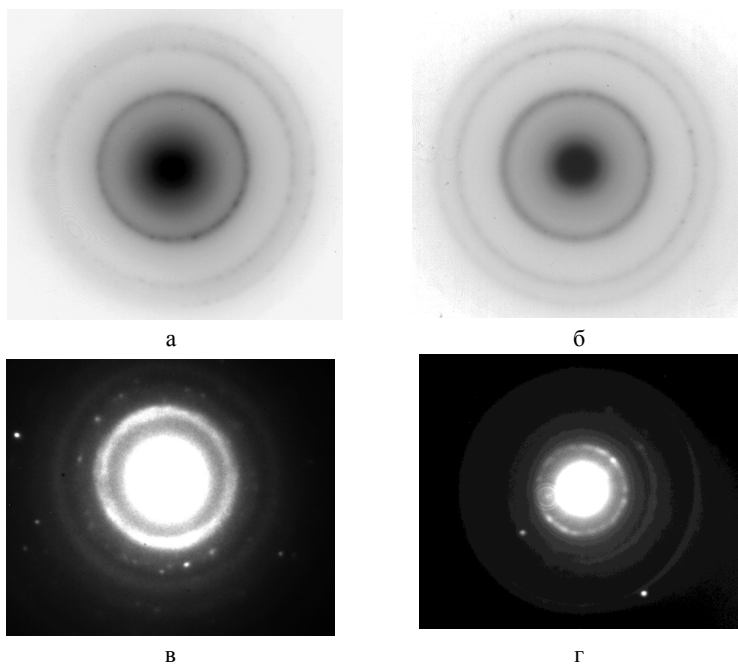


Рис.1. Микроэлектроннограммы от частиц: а – исходного алмазного нанопорошка (АСУД-75); б – модифицированного порошка (образец № 3); в – исходного нанопорошка углеродных нанотрубок (МУНТ-А); г – модифицированного порошка (образец № 1)

Методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией проведены исследования образцов исходных и модифицированных материалов. Полученные результаты представлены на рис. 1.

Результаты анализа микроэлектроннограмм от частиц исходного образца АСУД-75 (рис. 1, а, б) свидетельствуют о наличии в нем углерода sp^2 -гибридизации (при этом его отражение 002 на МЭГ представлено в виде фона с четкой границей), который в образце № 3 уже не прослеживается, что согласуется с данными по содержанию углерода sp^2 -гибридизации (табл. 1). Результаты анализа микроэлектроннограмм от частиц исходного образца МУНТ-А указывают на наличие в нем рентгеноаморфного углерода, на дифракционной картине от образца № 1 наблюдается уменьшение интенсивности гало аморфного углерода и повышение интенсивности рефлексов от углеродных нанотрубок (рис. 1, в, г), что согласуется с данными (табл. 2).

Полученные результаты исследований явились основой для разработки способа модифицирования многофазных углеродных материалов и получения материала с заданным соотношением углеродных фаз, новизна которого подтверждена патентом [10].

Таким образом, экспериментально показана возможность в процессе модифицирования углеродных наноматериалов посредством жидкофазного окисления изменять содержание углеродных фаз sp^3 - и sp^2 -гибридизации, формировать энергетическое состояние поверхности и физико-химические характеристики материала, содержание примесей, электропроводные и магнитные свойства.

Авторы благодарят М.А. Маринич, старшего научного сотрудника ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, за помощь при проведении исследований и обсуждении результатов.

Литература

1. Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.

2. Новиков Н.В., Богатырева Г.П. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения // Сверхтвердые материалы. 2008. № 2. С. 3–12.
3. Ткачев А.Г., Золотухин И.В. Аппаратура и методы синтеза твердотельных наноструктур. М.: Машиностроение, 2007. – 316 с.
4. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применения. Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 345 с.
5. Osswald S., Yuhsin G., Mochalin V.eta. Control of sp^2/sp^3 Carbon Ratio and Surface Chemistry of Nanodiamond Powders by Selective Oxidation in Air // J. AM. CHEM. SOC. 2006. Vol. 128. P. 11635–11642.
6. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. и др. Физико-химические свойства нанопорошков алмазов // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 т. / Под ред. Н.В. Новикова / Т. 2.- Структура свойства СТМ. Методы исследования Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – 320 с.
7. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – Киев: Госстандарт Украины, 1995. – 72 с.
8. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристика свойств углеродных нанотрубок. // Физическая инженерия поверхности. 2009. Т. 7, № 4. С. 351–373.
9. Богатырева Г.П., Тимофеева И.И., Базалий Г.А., и др. Определение неалмазного углерода в наноалмазах детонационного синтеза // Сверхтвердые материалы. 2011. № 2. С.86–92.
10. Пат. на винахід UA 98146, Україна. Спосіб очистки ультрадисперсного вуглецевого матеріалу / Г.П. Богатирьова, М.А. Мариніч, Г.А. Базалій, Н.О. Олійник, Г.Д. Ільницька Оpubл. 25.04.2012, Бюл. № 8.

**FORMATION OF PHYSICO-CHEMICAL
CHARACTERISTICS NANOPOWDERS CARBON
MATERIALS UNDER THE INFLUENCE OF CHEMICAL
MODIFICATION**

Bazaliy G.A., Ilitskaya G.D., Oliinyk N.A.

V.N. Bakul Institute of Superhard Materials of NAS of Ukraine,
Kyiv, Ukraine

The results of studies of the effect of chemical modification of carbon composite nanomaterials (ultrafine diamonds of detonation synthesis of multiwalled carbon nanotubes) on the formation of physical and chemical characteristics of the nanopowders are presented in the article

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

**А.А. Гильмутдинова, В.П. Губская, Ш.К. Латыпов,
Д.Р. Шарафутдинова, Г.М. Фазлеева, И.А. Нуретдинов,
О.Г. Сияшин**

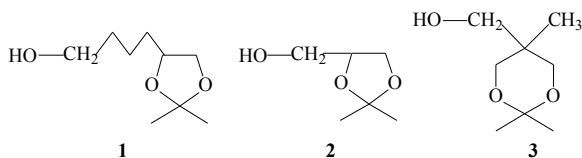
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Российская Федерация;
alina@iopc.ru

Приведены данные о получении новых функционально замещенных метанофуллеренов. Изучены их строение и свойства. Впервые получены новые полиольные метанофуллерены, растворимые в полярных растворителях и в воде. Особенности строения, хорошая растворимость, а также доступность полученных в работе соединений, делают их перспективными для изучения биологической активности.

Важная роль отводится разработке новых эффективных подходов к функционализации фуллеренов, обеспечивающих высокие выходы целевых продуктов и легкое присоединение к фуллерену требуемых функциональных групп. Основные усилия химиков направлены на получение различных водорастворимых производных фуллеренов. Для получения водорастворимых производных фуллерена C_{60} необходимо введение в молекулу большого числа гидроксильных групп. Основной проблемой химии фуллеренов также является получение индивидуальных соединений. Это связано с тем, что в молекуле имеется несколько реакционных центров, по которым может протекать присоединение, что приводит к образованию, как правило, смеси продуктов. В настоящее время синтезирован целый ряд производных фуллерена C_{60} , обладающих удовлетворительной растворимостью в полярных

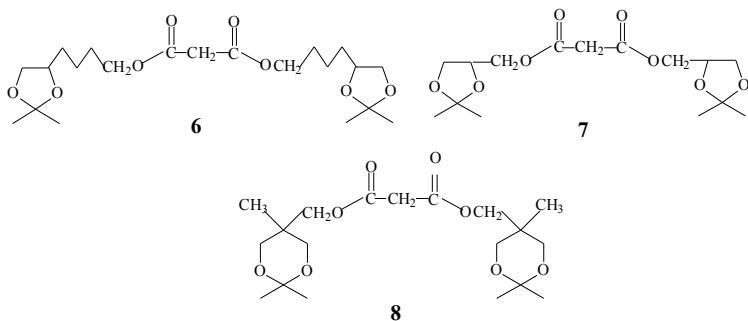
растворителях и подтверждающих наличие у фуллеренов широкого спектра выраженной биологической активности, в том числе антивирусной (на различных штаммах вируса гриппа) и фотодинамической активности (при лечении раковых заболеваний человека) [1, 2]. Таким образом, для получения водорастворимых производных фуллерена C₆₀ необходимо введение в молекулу большого числа гидроксильных групп. Известно, что для защиты гидроксильных групп используют ацетонидную защиту, которая затем в мягких условиях может быть снята. Функционализация молекулы фуллерена двумя и более ацетонидными группами с последующим снятием защиты и образованием полиолов может привести к соединениям, растворимым в полярных и водных средах.

Нашей целью являлось осуществление комплексных исследований, включающих синтез новых водорастворимых производных фуллерена, содержащих в молекуле 2, 4, 24 гидроксильные группы, способные увеличить сродство этих молекул к жизненно важным органам теплокровных, и более подробное изучение их биологической активности. Исходя из этого, взаимодействием триолов (1,2,6-гексантриола, 1,2,3-пропантриола и 1,2,3-трис (оксиметил)-этана) с ацетоном при температуре кипения последнего с каталитическими количествами паратолуолсульфокислоты получены защищенные ацетонидные производные 1, 2, 3 (выход 90, 86 и 61 % соответственно), строение которых было доказано спектральными методами.

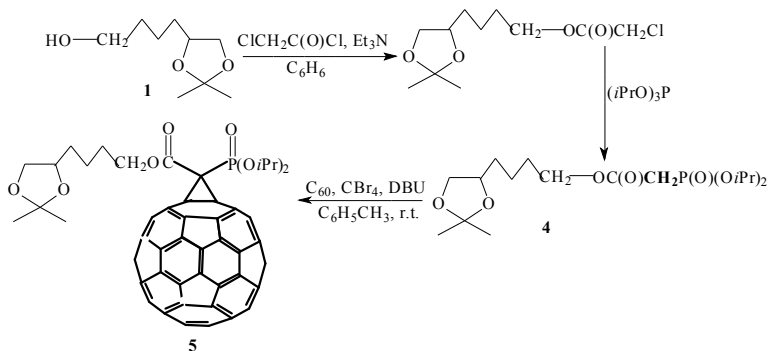


Полученные соединения являются прекурсорами для получения фосфорилированных и малонатных производных, содержащих ацетонидные фрагменты. Взаимодействием

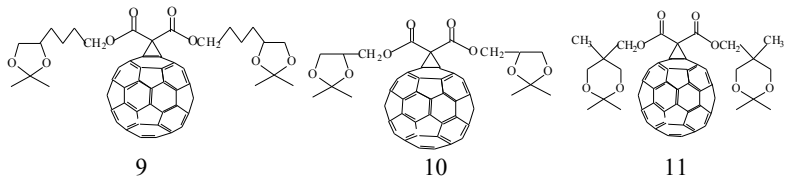
ацетонидных производных 1–3 с малонилдихлоридом по вышеописанной методике были получены малонатные производные 6, 7, 8.



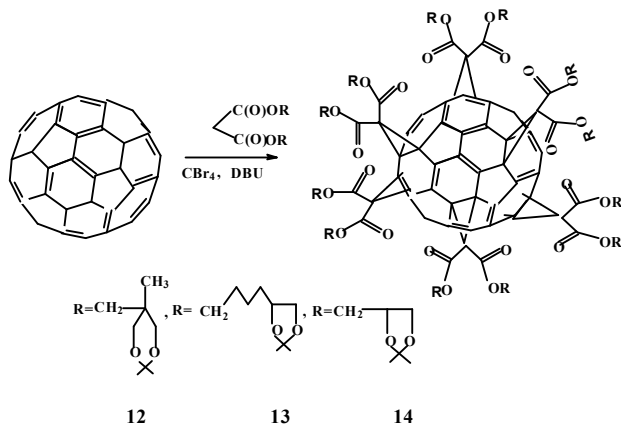
Взаимодействие 1, 2, 3 с хлорацетиохлоридом в присутствии триэтиламина в бензоле дает соответствующий хлорацетат, реакция которого с триизопропилфосфитом приводит к получению фосфоната 4. Реакция 4 с фуллереном C_{60} (реакция Бингеля – Хирша) приводит к образованию нового метанофуллерена 5.



Новые малонатные фуллереновые производные 9–11, содержащие защищенные ацетонидные группы, были синтезированы взаимодействием фуллерена C_{60} с исходными прекурсорами 6–8 в условиях реакции Бингеля – Хирша.



С целью повышения растворимости фуллереновых производных в полярных биологически совместимых растворителях (ДМСО, этанол, вода) нами были синтезированы гексааддукты 12–14.



Строение соединений 12, 13 и 14 было доказано спектральными методами ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ^1H и ^{13}C , состав – методом масс-спектрометрии (рис. 1).

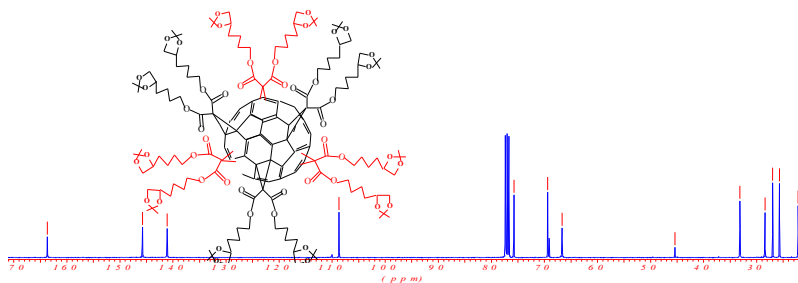
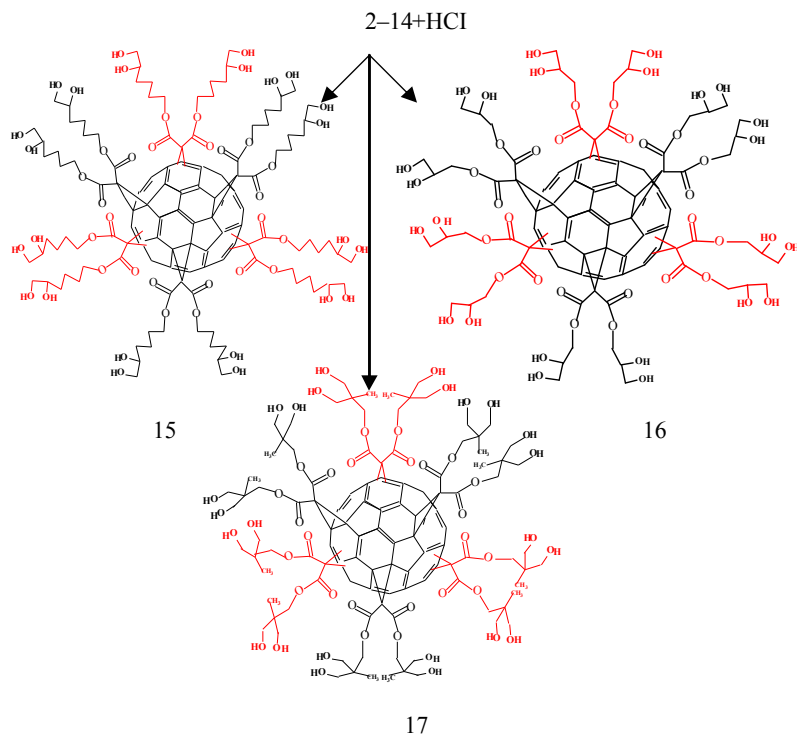


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C соединения 13

Вышеописанные соединения (12–14) были синтезированы с целью получения в дальнейшем фуллереновых производных, содержащих 2, 4 и 24 гидроксильные группы



Исследована растворимость соединений 15–17 в полярных растворителях (таблица). Показано, что метанофуллерены, содержащие 24 гидроксильные группы, хорошо растворимы не только в системе ДМСО – вода (1:9), этаноле, но и в воде с рН = 5, рН = 9 и рН = 7. Наилучшую растворимость проявил гексааддукт 16 (на основе глицерина), который растворяется при рН = 9 (75 мг/мл), при разбавлении водой раствор остается прозрачным и однородным.

Растворимость полиольных соединений, мг/мл

Соединение	ДМСО- вода (1:9)	pH = 5 аск.к-та/ вода (2мг/1мл)	pH = 9 трис(оксиметил) -аминометан (1 мг/1мл)	pH = 7 (физ.р- р) 0,9%-й раствор NaCl
15	100	5	15	-
16	250	5	30	75
17	500	10	35	75

Таким образом, с использованием реакции Бингеля – Хирша впервые осуществлен направленный синтез ряда новых метанофуллеренов, содержащих двенадцать ацетонидных групп, и комплексом спектральных методов доказана их химическая структура.

Впервые получены новые полиольные метанофуллерены, содержащие 24 гидроксильные группы и изучены их строение и свойства.

Показано, что все гексааддукты хорошо растворимы в различных полярных растворителях, что позволяет рекомендовать эти соединения для исследования биологической активности.

Данная работа поддержана РФФИ (грант 12-03-97084) и Программой поддержки фундаментальных исследований Президиума РАН № 24 «Фундаментальные основы технологии наноструктур и наноматериалов».

Литература

1. Cataldo F., Ros T. Da. Medicinal Chemistry and Pharmacological Potential of Fullerenes and Carbon Nanotubes. Springer, 2008. – 408 p.
2. Пиотровский Л. Б. Фуллерены в дизайне лекарственных средств // Рос. нанотехнологии. 2007. Т. 2, № 78. С. 6–18.

A NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF WATER-SOLUBLE FULLERENE DERIVATIVES

**Gilmutdinova A.A., Gubskaya V.P., Latypov Sh.K.,
Sharafutdinova D.R., Fazleeva G.M.,
Nuretdinov I.A., Sinyashin O.G.**

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan
Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian
Federation

In this report provided information about obtaining of new functionally substituted metanofullerenes. Their structure and properties are studied. The new poliole soluble in polar solvents and water metanofullerenes were obtained for the first time. Features of structure, good solubility, as well as the availability of the initial compounds make them by perspective as biological active preparates.

**ОЦЕНКА БИОСОВМЕСТИМОСТИ *IN VIVO*
НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ
КАЛЬЦИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**А.А. Гусев¹, Н.А. Захаров²,
И.А. Васюкова¹, Т.С. Пирожкова¹**

¹Тамбовский государственный университет
им. Г.Р. Державина, Тамбов, РФ

²Институт общей и неорганической химии РАН, Москва, РФ;
zakharov@igic.ras.ru

Проведена оценка токсичности *in vivo* препаратов на основе нанокomпозитов гидроксиапатит кальция/многостенные углеродные нанотрубки при пероральном и внутрибрюшинном введении лабораторным мышам и сделан вывод о безопасности протестированных препаратов.

Композиционные материалы (КМ) на основе нанокристаллического (НК) гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) (основного неорганического компонента костной и зубной тканей) и углеродных нанотрубок (УНТ) представляются перспективными для использования в качестве костных имплантатов с улучшенными механическими характеристиками. УНТ близки по размерам волокнам коллагена нативной кости; их плотность значительно ниже плотности титана и стали, применяемых для замены кости, и близка к плотности графита; прочностные характеристики УНТ могут способствовать улучшению механических характеристик поврежденной кости.

В то же время актуальны задачи определения токсикологических характеристик материалов на основе УНТ, в частности КМ ГА/УНТ.

Объектом исследования характеристик токсичности *in vivo* явились КМ на основе НК ГА и многостенных УНТ. Образцы синтезировали осаждением в биомиметических условиях из системы $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УНТ-H}_2\text{O}$ КМ, содержащих НК ГА и 5,0 вес. % УНТ.

В экспериментах использовали многостенные УНТ «Таунит» производства ООО «НаноТехЦентр» с наружным диаметром 20–70 нм, внутренним диаметром 5–10 нм и длиной 5–10 мкм. Состав образцов, кристаллографические и морфологические характеристики НК ГА КМ приведены в табл. 1.

Таблица 1

Кристаллографические и морфологические характеристики нанокристаллического стехиометрического ГА нанокompозита ГА/ УНТ (5 вес. % УНТ)

УНТ, вес. %	Параметры элементарной ячейки, Å		Размер блоков Коши кристаллов ГА, nm *		Брутто- формула продуктов синтеза
	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>C</i>	⊥ <i>C</i>	
5	9,419	6,885	27	15	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ $4\text{C}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$

* Размер кристаллов ГА в стехиометрическом НК ГА (1) и композитах ГА/УНТ (2–4) параллельно (||*C*) и перпендикулярно (⊥ *C*) кристаллографической оси «*c*» ГА.

По данным физико-химического анализа в ходе синтеза КМ ГА/УНТ на неоднородностях поверхности УНТ (рис. 1, а) происходит образование НК ГА (рис. 2, б) в виде частично ориентированных агломератов НК ГА.

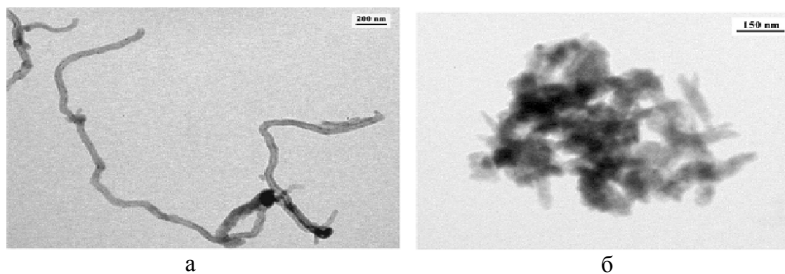


Рис. 1. Картины просвечивающей электронной микроскопии для УНТ (а) и образцов КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 5 вес. %

Препараты на основе синтезированных ГА (контрольный объект) и КМ стерилизовали сухим жаром (180 °С, 20 мин), упаковывали в запаянные бумажные пакеты. Перед введением тест-объектам из сухого вещества готовили суспензию, подвергавшуюся дополнительной ультразвуковой стерилизации (42 кГц, 3 мин).

Экспериментам по выявлению острой токсичности предшествовали опыты по определению LD_{50} (средняя смертельная (летальная) доза токсического вещества) [1]. Эксперимент по определению острой токсичности проводился в двух параллельных экспериментах: при внутрибрюшинном и пероральном введении самцам нелинейных лабораторных мышей исследуемого материала.

Для экспериментов формировались по девять одновозрастных групп животных (экспериментальные и одна контрольная группы), состоящих из 6 половозрелых нелинейных самцов лабораторной мыши каждая. На протяжении всего эксперимента все животные содержались в стандартных условиях (ГОСТ Р50258-92) при соблюдении десятидневного карантина. Для выявления токсического эффекта анализировалось общее состояние животных, особенности их поведения, интенсивность и характер двигательной активности, наличие и характер судорог,

координации движений, тонус скелетных мышц, размер зрачка, положение хвоста, потребление корма и воды [1]. Наблюдение проводилось ежедневно в течение 14 дней с момента введения тестируемого вещества. Каждый материал исследовался в двух концентрациях (0,25 мг/кг и 0,025 мг/кг), в качестве контроля использовали физиологический раствор. Препарат на основе ГА вводился однократно с помощью внутрижелудочного зонда, количество вводимого раствора – 1 мг/мышь. Для препаратов на основе КМ ГА/УНТ выполнялась однократно инъекция исследуемого материала, количество вводимого раствора – 1 мг/мышь.

Работу с животными проводили с соблюдением принципов гуманности, изложенных в директивах Европейского сообщества (86/609/ЕЕС). Через 14 дней все тест-объекты были вскрыты для выявления возможных патологий внутренних органов и выявления очагов воспаления [1]. Мышей выводили из эксперимента под эфирным наркозом и забивали путем декапитации в соответствии с «Правилами проведения работ с использованием экспериментальных животных».

В ходе проведенных экспериментов вычислить LD_{50} (средняя смертельная (летальная) доза токсического вещества) не удалось, что свидетельствует о низкой токсичности испытуемых наноматериалов.

В течение 14 дней после введения исследуемых веществ фиксировали характерные показатели острой токсичности (табл. 2).

Согласно результатам проведенных исследований, ни одна из модификаций препаратов в исследуемых дозах острого токсического эффекта не оказала, что свидетельствует о хорошей биосовместимости тестируемых материалов. При патоморфологическом исследовании не было выявлено никаких статистически значимых изменений относительной массы внутренних органов (сердца, печени, почек, селезенки, легких), а также не было выявлено никаких видимых патологий.

Таблица 2

Показатели острой токсичности, контролируемые на протяжении эксперимента

Показатель	Контроль	Эксперимент
Летальный исход	-	-
Общее состояние животного	Норма	Норма
Особенности поведения	Не выявлены	Не выявлены
Подвижность	Норма	Норма
Судороги	Не наблюдались	Не наблюдались
Потребление корма и воды	Норма	Норма
Тонус скелетных мышц, размер зрачка, положение хвоста	Норма	Норма

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что тестируемые объекты (ГА и КМ ГА/УНТ) не оказывают острого токсического действия на тест-объекты при пероральном и внутрибрюшинном введении ни в одной из исследуемых дозировок и могут быть признаны безопасными. Для эндопротезирования перспективным представляется КМ ГА/УНТ. Однако полученные результаты, естественно, не могут дать полной информации о биосовместности КА ГА/УНТ и необходимы дополнительные исследования хронической токсичности в экспериментах *in vivo*.

За частичную финансовую поддержку исследований авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН, РФФИ (ФОИН), Минобрнауки РФ и Фонду содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере.

Литература

3. Жаров А.В., Иванов И.В., Стрельников А.П. Вскрытие и патоморфологическая диагностика болезней животных. М: Колос, 2000.– 400 с.

***IN VIVO* EVALUATION OF NANOCOMPOSITES CALCIUM HYDROXYAPATITE/MULTIWALLED CARBON NANOTUBES BIOCOMPATIBILITY**

¹Gusev A.A., ²Zakharov N.A.,

¹Vasjukova I.A., ¹Pirojkova T.S.

¹Derjavin state university of Tambov, Tambov, RF

²Kurnakov institute of general and inorganic chemistry of RAS,
Moscow, RF

Made of *in vivo* toxicity evaluation of specimens on the base of calcium hydroxyapatite/multiwalled carbon nanotubes nanocomposites during peroral and intraperitonitis introduction to laboratory mouses and was made conclusion about safety of tasted specimens.

ФОТОВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФИТА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В.А. Смирнов, Ю.М. Шульга, Н.Н. Денисов, Е.И. Кресова

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия; vas@icp.ac.ru

Изучено фотовосстановление оксида графита в пленке УФ-излучением при 77 К и комнатной температуре. При 77 К происходит фотодиссоциация кислородсодержащих групп и восстановление ОГ, наблюдаемое по поглощению в видимой области и спектрам комбинационного рассеяния. Предложен механизм фотовосстановления и приведено сравнение фотовосстановления с термическим процессом.

Восстановление оксида графита (ОГ) является чрезвычайно актуальной задачей, поскольку на этом пути возможно получение графена – наноматериала с необычными и интересными свойствами. В литературе изучались термическое, химическое, фотокаталитическое и фототермическое восстановление ОГ, с помощью которых можно восстановить ОГ до графита.

В наших предыдущих работах [1, 2] исследовалось восстановление ОГ при УФ-облучении при комнатной температуре (рис.1, а, кривые 1–7), и сделан вывод о его фотодиссоциативном характере.

Термонагрев ОГ (рис.1, б, кривые 1–7) отличается от УФ-фотолиза. На вставке рис. 1, а представлена квантовая эффективность восстановления – прирост оптической плотности при $\lambda = 400$ нм (25000 см^{-1}) на падающий квант света. Как видно из рис. 1, а, граничная энергия находится в диапазоне 3.06 эВ (ртутная линия 405 нм) – 3.4 эВ (365 нм), что соответствует энергии связи большинства кислородсодержащих групп.

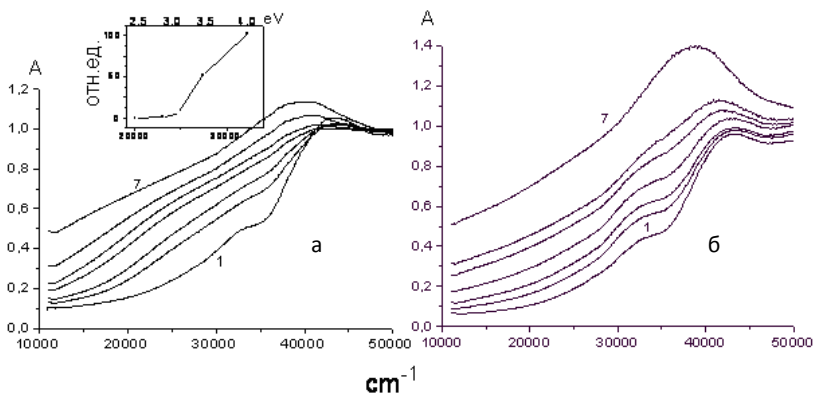


Рис. 1. Спектр поглощения пленки ОГ на кварцевой подложке: (а) 1 – исходный образец; 2–7 - УФ-облучение: 10 мин., 25, 50, 110, 200, 320, 570; (б) 1 – исходный образец; 2–7 – термонагрев 140 °С: 12 мин., 32, 52, 77, 107, 250. Вставка: квантовая эффективность фотовосстановления (возрастание оптической плотности при $\lambda = 400$ нм (25000 cm^{-1}) на падающий квант света [1, 2])

УФ-облучение при 77 К светом 260–390 нм (рис. 2, кривые 2–5) вызывает увеличение поглощения образца в видимой области, а размораживание образца не приводит к изменению спектра поглощения облученного образца (кривая 6). Это означает, что при 77 К происходит фотодиссоциация кислородсодержащих групп и частичное восстановление ОГ.

Методом ЭПР было установлено, что облучение при 77 К приводит к появлению сигнала с $g = 2.0022$ (рис. 3), который при этой температуре сохраняется длительное время. Максимальная концентрация спинов в образце не превышала 10^{16} , что характерно для фоновых значений во многих углеродных материалах. Кратковременное размораживание приводит к уменьшению интенсивности сигнала при сохранении основных параметров спектра. Радикальный процесс, как следует из спектральных данных, не вносит существенного вклада в фотовосстановление ОГ.

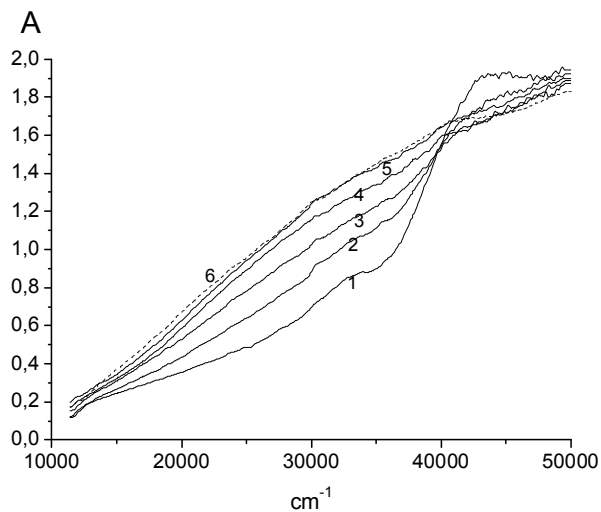


Рис. 2. Спектр поглощения ОГ при 77 К в процессе облучения УФ-светом 260-390 нм: 1 – исходный образец; 2-5 – облучение: 5, 15, 30, 50 мин., соответственно; 6 (пунктир) – после перемораживания при 20°C
 $g=2.0022 \Delta H=1.1 \text{ mT}$

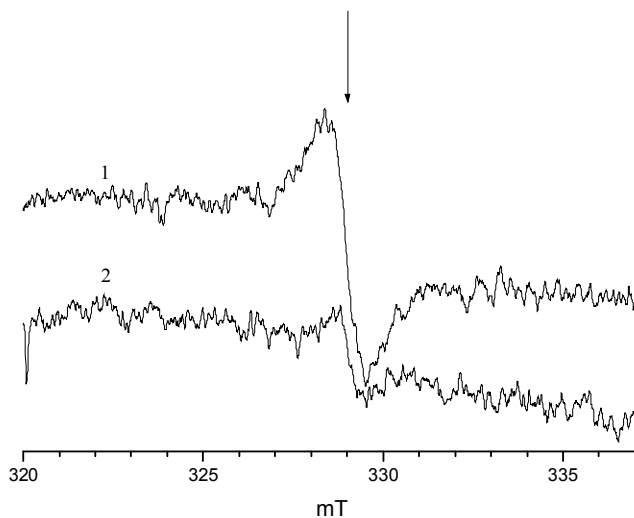


Рис. 3. Спектры ЭПР пленки ОГ при 77 К, облученной УФ-светом (1), и того же образца после кратковременного размораживания до комнатной температуры (2)

На основании экспериментальных данных можно утверждать, что при УФ-облучении ОГ происходит диссоциация кислородсодержащих групп и восстановление ОГ при комнатной температуре и при 77 К. Механизм фотовосстановления ОГ отличается от процесса термовосстановления и заключается в образовании π -доменов малого размера и их росте в процессе УФ-облучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 13-03-00696). Авторы также благодарят А.В. Куликова за помощь при исследовании спектров ЭПР.

Литература

1. Shulga Y.M., Martynenko V.M., Muradyan V.E., Baskakov S.A., Smirnov V.A., Gutsev G.L. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 498. № 4–6. P. 287.
2. Смирнов В.А., Арбузов А.А., Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мартыненко В.М., Мурадян В.Е., Кресова Е.И. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45, № 1. С. 79.

PHOTOREDUCTION OF GRAPHITE OXIDE AT LOW TEMPERATURES

Smirnov V.A., Shulga Yu.M., Denisov N.N., Kresova E.I.

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Photochemical reduction of exfoliated graphite oxide (GO) in films was observed via the exposition to UV light at 77 K and at room temperature. The photodissociation of oxygen-containing groups occurs at 77 K and according to UV-vis and Raman spectra the reduction of GO proceeds. The mechanisms of the photoreduction of graphite oxide by UV light have been proposed and compared with the thermal process.

ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ПОРИСТЫХ МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Э.М. Шпилевский¹, Г.Г. Горох², В.П. Казаченко³,
С.А. Филатов¹, Д.В. Соловей¹

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАНБ,
г. Минск, Беларусь; eshpilevsky@rambler.ru

²Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь; gorokh@bsuir.by

³Беларуский государственный университет транспорта,
г. Гомель, Беларусь; kvp_@mail.ru

Экспериментально доказана возможность получения нанокompозитов с широким набором структурных параметров путем введения углеродных материалов в пористые матрицы анодного оксида алюминия.

Введение

Ранее было показано, что наличие в покрытиях молекул фуллеренов приводит к существенному повышению их антифрикционных характеристик [1, 2]. Ожидается, что введение фуллеренов, углеродных нанотрубок (УНТ) и их комплексов с металлами в матрицы анодного оксида алюминия (АОА) позволит получить новый класс материалов и функциональных покрытий с полезными для практического применения свойствами – высокой электрической проводимостью, низким коэффициентом трения, высокими прочностными характеристиками, высокой твёрдостью и низкой хрупкостью и высокой коррозионной стойкостью. Ранее нами были разработаны методы формирования и модифицирования матриц АОА для синтеза в них разных наноструктур [3] и создания на их основе композитных пленок с заданным и управляемым структурированием.

В настоящей работе ставилась задача введения углеродных материалов в пористые матрицы анодного оксида алюминия с целью получения нанокompозитов с широким набором структурных и функциональных параметров.

Результаты исследований и их обсуждение

В экспериментах использовали матрицы АОА с различной ячеисто-пористой структурой, диаметры пор в которых варьировались от 20 до 120 нм, а их толщина – от 500 нм до 30 мкм. Углеродные и металл-углеродные наночастицы осаждались в процессе каталитического пиролиза о-ксилола (или бензола с аммиаком) в присутствии «летучего» катализатора – ферроцена. В ходе отработки процессов установлены режимы эффективного выхода графитоподобной фракции в качестве исходной на гладких подложках. Эти режимы были впоследствии использованы как базовые при синтезе наноструктур в подготовленные матрицы АОА. Управление структурой и свойствами осаждаемых углеродных структур осуществлялось вариацией макропараметров процесса (тип и соотношение реагентов, скорость газопотока, давление, тип и характер структурирования подложки, плотность ВЧ-мощности). Ориентация и локализация УНТ управлялась приложенным ВЧ-полем в процессе синтеза.

На рис. 1 показаны изображения структуры исходных матриц АОА, на которых осаждали углеродные наночастицы, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). На рис. 2 приведены СЭМ изображения структуры АОА: с частично заполненными порами углеродным материалом (а) и полностью заполненными порами с дальнейшим ростом УНТ (б). По-видимому, для заданного диаметра пор при их заполнении углеродом существует предельная толщина слоев углеродных трубок. Структура нанотрубок на поверхности многослойная, средний внешний диаметр нанотрубок 50–55 нм, длина нанотрубок соответствует толщине оксида и равна примерно – 2 мкм. В центре каждой трубки имеется отверстие, диаметр которого примерно равен половине внешнего диаметра. Таким образом, толщина

стенки нанотрубок равна 15 нм. Образующиеся трубчатые структуры не выходят на поверхность АОА. На поверхности оксида синтезируются УНТ (рис. 2 б), которые при дальнейшем синтезе уплотняются, образуя плотный слой.

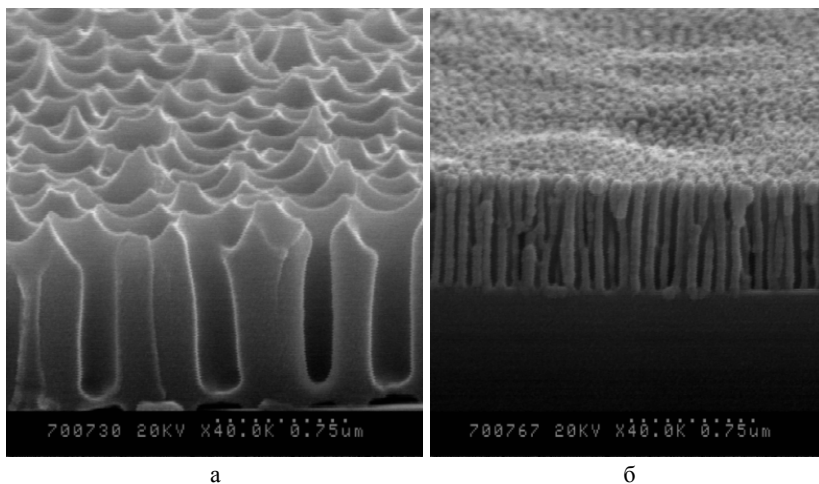


Рис. 1. Изображения сечений исходных матриц АОА, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ)

При получении углеродных паров пиролизом бензола углеродные структуры сильно отличаются формой и размером от полученных при пиролизе о-ксилола, хотя осаждение проходило на таких же матрицах и при тех же режимах. На рис. 3 приведены микрофотографии поперечного сечения АОА, поры которого заполнены углеродом, синтезированным в процессе каталитического пиролиза бензола с аммиаком в присутствии ферроцена. В этом случае на УНТ видны небольшие наросты, которые слегка изогнуты, несмотря на то что формирование трубок происходило в ограниченном пространстве поры. Такое поведение трубок, вероятно, связано с внутренними напряжениями, возникшими во время синтеза в трубках в используемой газовой смеси.

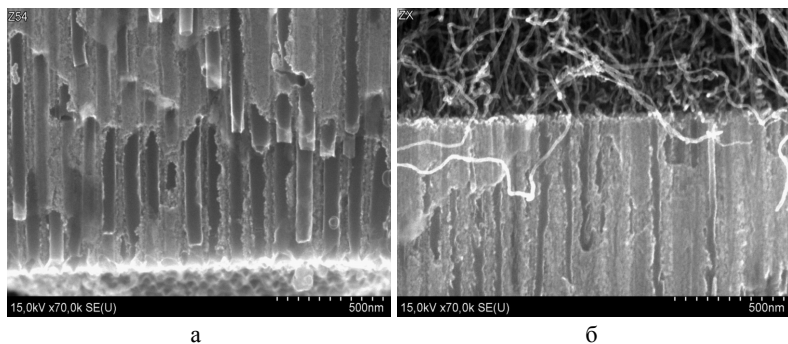


Рис. 2. СЭМ-изображения поперечных сечений матриц АОА с углеродными наноструктурами, синтезированными из продуктов пиролиза о-ксилола: а – с частично заполненными углеродным материалом порами; б – полностью заполненными порами и УНТ на поверхности

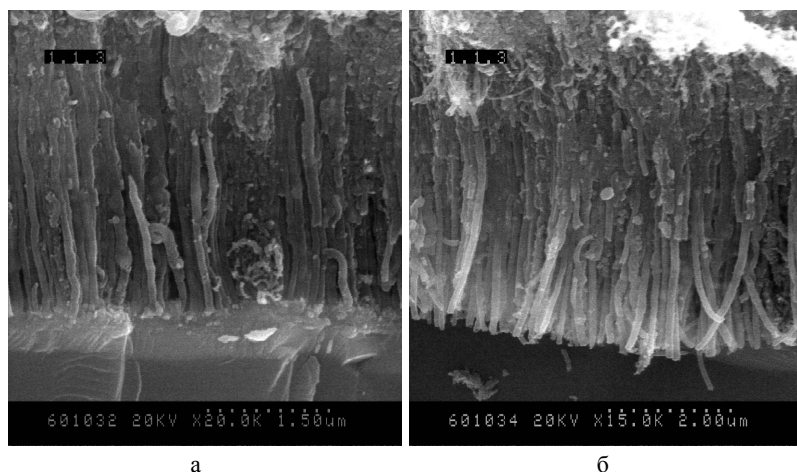


Рис. 3. СЭМ-изображения поперечного сечения АОА с УНТ, синтезированными из продуктов пиролиза бензола с аммиаком

Для матриц АОА, в которых размеры пор в анодном оксиде были соизмеримы с толщиной оксида, форма углеродных структур определяется размером пор. На поверхности АОА размер и форма углеродных структур зависят от частоты и мощности электрического поля, состава газов и не зависят от

температуры. При этом полученный массив УНТ характеризуется очень узким распределением размеров. Ориентация нанотрубок определяется размером затравок и скоростью расхода газа.

На рис. 4 приведены типичные виды поверхности и поперечных сечений низкопрофильных матриц АОА, поры которых заполнены конденсированным в процессе каталитического пиролиза о-ксилола углеродом.

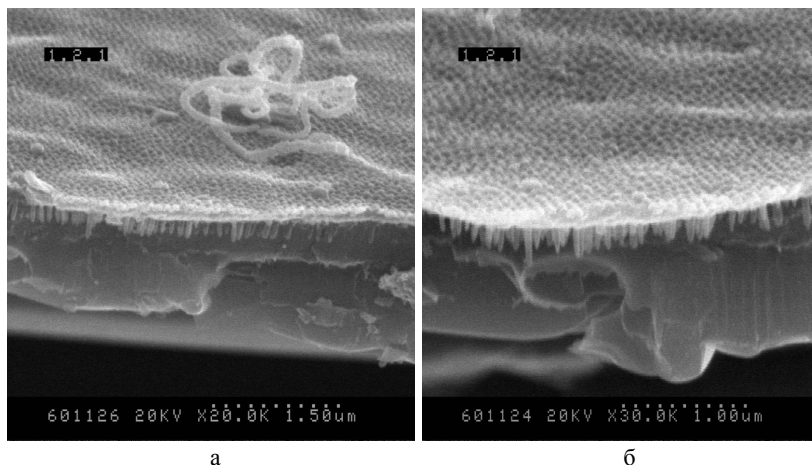


Рис. 4. Вид поверхности и поперечных сечений матриц АОА, поры которых заполнены конденсированным углеродом из продуктов пиролиза о-ксилола углерода

Исследования полученных материалов методами комбинационного рассеяния показали, что во всех случаях на КР-спектрах присутствуют полосы с максимумами примерно 1580 и 1360 см^{-1} , отличающиеся для разных образцов лишь интенсивностью и шириной. В спектре комбинационного рассеяния, представленном на рис. 5 присутствует полоса в области 1580 см^{-1} , соответствующая дважды вырожденным деформационным колебаниям шестичленного кольца в E_{2g} электронной конфигурации D_{6h}^4 кристаллической симметрии [3].

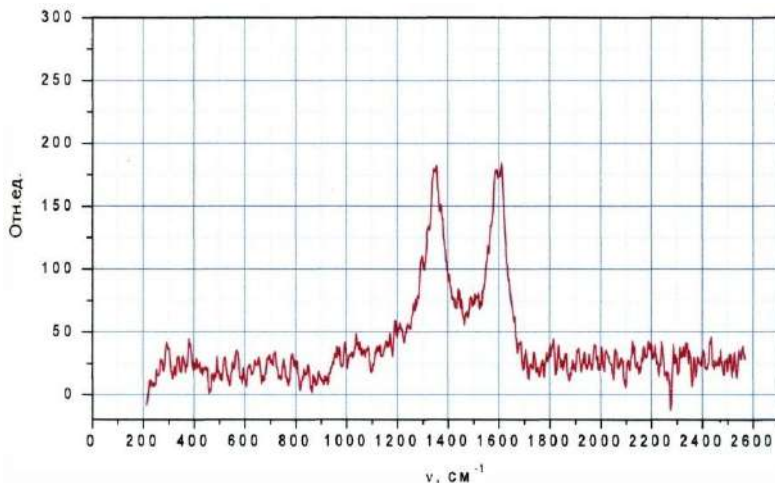


Рис. 5. КР-спектр многостенных УНТ, полученных пиролизом бензола с аммиаком на пористой матрице АОА

Вторая полоса в области 1360 см^{-1} соответствует вибрационным состояниям нарушенной гексагональной решетки вблизи границы кристалла и свидетельствует о наличии не полностью упорядоченных переходных форм углерода (измельченный графит, сажа) [4].

Таким образом, электронная микроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния подтвердили образование методом каталитического пиролиза углеводородов в порах АОА углеродных наноструктур определенного типа, размеров и формы. Описанным способом можно формировать композиционные материалы двух видов: 1) матрица АОА, поры которой заполнены углеродными наноструктурами, 2) двухслойный материал (матрица АОА, поры которой заполнены углеродными наноструктурами плюс слой УНТ с аморфным и гидрированным углеродом).

Литература

1. Хмыль А.А., Ланин В.Л., Шпилевский Э.М. // Вестн. Полоцкого гос. ун-та. Сер. “Фундаментальные науки”. Физика.

2006. № 4. С.74–79.

2. Shpilevsky E.M., Zhdanok S.A., Schur D.V. Hydrogen Carbon Nanomaterials in clean Energy Hydrogen Systems-II. Dordrecht: Springer Science, 2011. P. 23–39.

3. Соловей Д.В., Мозалев А.М., Горох Г.Г. Формирование высокоупорядоченных матриц анодного оксида алюминия заданной толщины и морфологии // Доклады БГУИР. 2008. № 6 (36). С. 65–72.

4. Valentini L., Lozzi L., Cantalini C., Armentano I., Kenny J.M., Santucci S. // Thin Solid Films. 2003. Vol. 436. P. 95.

5. Kim M.J., Lee T.Y., Choi J.H., Park J.B., Lee J.S., Kim S.K., Yoo J.B., Park C.Y. // Diamond and Related Materials. 2003. Vol. 12. P. 870.

FORMATION OF CARBON NANOPARTICLES IN PORE MATRICES OF ANODIC ALUMINA

¹Shpilevsky E.M., ²Gorokh G.G., ³Kazachenko V.P.

¹Filatov S.A., ¹Solovei D.V.

¹Heat and Mass Transfer Institute of the NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

³Belarus State University of Transport, Gomel, Belarus

Experimentally demonstrated the possibility of obtaining nanocomposites with a wide range of structural parameters by introducing carbon materials into porous anodic alumina matrix.

УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ, ОБРАЗУЮЩИЙСЯ ПРИ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭКСФОЛИАЦИИ ОКСИДА ГРАФИТА. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА И СВОЙСТВА

**Ю.М. Шульга¹, С.А. Баскаков¹, Е.И. Кнерельман¹,
Г.И. Давыдова¹, Н.Н. Дремова¹, Н.Ю. Шульга²,
Е.А. Скрылева², А.Л. Агапов³, Д.Н. Войлов^{3,1}, А.П. Соколов³**

¹Институт проблем химической физики Российской академии наук, Черноголовка, Россия; shulga@icp.ac.ru

²Московский институт стали и сплавов, Москва, Россия

³Department of Polymer Science, University of Akron, Akron, Ohio 44325-3909, USA

Установлено, что при обусловленном микроволновой обработкой тепловом взрыве оксида графита происходит его восстановление (уменьшение содержания кислорода) и увеличение удельной поверхности. В газовую фазу при взрыве выделяются CO_2 , CO и H_2O .

В работе [1] сообщалось, что проводящий углеродный материала с удельной поверхностью $463 \text{ м}^2/\text{г}$ можно получить путем кратковременного (менее 1 мин) нагрева в микроволновой печи порошка оксида графита (ОГ), полученного модифицированным методом Хаммерса. При этом нагреве ОГ выделяет заметное количество газов, состав которых авторы не определили, но предупредили о возможной их опасности при попадании в дыхательные пути экспериментатора. Этот материал, который авторы назвали MEGO (microwave exfoliated graphite oxide), представляет несомненный интерес, поскольку его использование в качестве электрода позволило получить суперконденсатор с удельной емкостью 191 Ф/г (электролит КОН).

В настоящем сообщении описываются выполненные по аналогии с [1] наши опыты по микроволновой обработке пленок ОГ, которая сопровождается тепловым взрывом и приводит к образованию проводящего углеродного материала с удельной поверхностью около $600 \text{ м}^2/\text{г}$. Описываются ИК и РФС спектры полученного материала, а также элементный состав, микрофотографии и результаты измерения удельной поверхности. Интересно было изучить состав газов, которые выделяются при микроволновой обработке ОГ, а также поведение МЕГО при его хранении на воздухе.

Оксид графита готовили модифицированным методом Хаммерса. Детали синтеза описаны в работе [2]. Типичная процедура подготовки суспензий заключалась в смешивании ОГ (100 мг) с водой (100 мл) в стеклянной колбе. Пленки ОГ толщиной 200–300 мкм готовили путем осаждения из водных суспензий. Отделение пленок от стеклянных подложек проводили механически.

Пленку ОГ площадью около 1 см^2 помещали в глубокий кварцевый сосуд, на открытую часть которого устанавливали фильтр из хлопчатобумажной ткани, предназначенный для улавливания продуктов взрыва. Затем кварцевый сосуд помещали в микроволновую печь (2450 МГц, 900 Вт) и проводили нагрев до момента взрыва, после чего нагрев прекращали.

Для определения состава газов, выделяющихся при взрыве, пленку ОГ помещали в кварцевый сосуд с вакуумным краном, через который проводили откачку до давления $3 \cdot 10^{-7}$ торр. После откачки сосуд с пленкой ОГ помещали в микроволновую печь и нагревали до взрыва. После охлаждения до комнатной температуры сосуд через вакуумный кран соединяли с системой напуска масс-спектрометра для проведения анализа.

Для определения содержания С, Н и О использовали анализатор “Elementar Vario Cube”. Определение удельной

поверхности образцов проводили по низкотемпературной адсорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Corp.).

ИК-спектры измеряли с помощью Фурье-спектрометра Perkin Elmer Spectrum 100 с приставкой UATR в диапазоне 4000–670 см⁻¹. Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра PHI-5500. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K α излучение мощностью 300 Вт. Область анализа – 1,2 мм². Остаточное давление в рабочей камере спектрометра не превышало 1·10⁻⁹ торр.

Анализ состава газов, выделяемых пленкой ОГ при взрыве в вакууме, осуществляли с помощью масс-спектрометра МИ 1201В. Ионизацию газа проводили пучком электронов с энергией 70 эВ. Масс-спектры регистрировали в интервале 1 < m/z < 250, где m – атомная масса, z – заряд иона. Микрофотографии исследуемых образцов получали с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss LEO SUPRA 25. Спектры комбинационного рассеяния (КР) возбуждали лазерным излучением с $\lambda = 976$ нм и регистрировали с помощью прибора NXT FT-Raman 9650.

Полученные результаты

Результаты элементного анализа и измерения удельной поверхности представлены в таблице.

Удельная поверхность и содержание некоторых элементов в исследованных образцах

Образец	Содержание элемента, мас. %			Удельная поверхность, м ² /г
	С	О	Н	
ОГ	50.10	44.81	2.69	20
ОГМВ	89.95	4.19	0.73	600

Видно, что микроволновая обработка существенно уменьшает содержание в образце кислорода и водорода. Удельная поверхность при этом резко увеличивается (от 20 до 600 м²/г).

На рис. 1 (кривая 1) представлен ИК-спектр исходного ОГ. Полученный нами спектр совпадает с таковым, полученным в работе [3], но отличается заметно меньшей интенсивностью

полосы поглощения (ПП) при $980\text{--}930\text{ см}^{-1}$ от спектров, полученных авторами [4]. Эту ПП обычно связывают с колебаниями эпоксидных групп. В диапазоне $3000\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ присутствует ряд перекрывающихся полос поглощения, которые в соответствии с литературными данными, можно приписать валентным колебаниям связей О-Н. ПП при 1730 см^{-1} можно приписать к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в карбонильных группах и/или кетонах. ПП при 1620 см^{-1} естественно приписать к деформационным колебаниям молекул воды, а близкую ПП при 1590 см^{-1} – к разрешенным колебаниям колец базисной плоскости. Согласно литературным данным, ПП при $1360\text{--}1380\text{ см}^{-1}$ связывают с колебанием связи C-OH , ПП при $1220\text{--}1230\text{ см}^{-1}$ – с колебаниями группы C-O-C , ПП при $1060\text{--}1080\text{ см}^{-1}$ – с фенилгидроксильными группами. После обработки ОГ в микроволновой печи (ОГМВ) все пики, характерные для ОГ, из спектра исчезли (кривая 2). Полагаем, что это связано с увеличением проводимости образца, поскольку по своей форме спектр ОГМВ приближается к спектру графита (кривая 3).

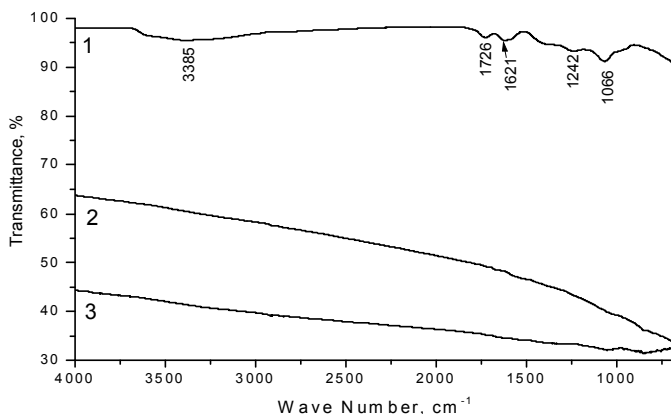


Рис. 1. ИК-спектры ОГ (1), ОГМВ (2) и графита (3)

РФ-спектры C1s ОГ и ОГМВ представлены на рис. 2. Спектр C1s ОГ хорошо аппроксимируется тремя Гауссианами. Согласно

литературным данным [5-7], пик с $E_{\text{св}} = 285$ эВ обусловлен атомами углерода, в ближайшем окружении которого находятся только другие атомы углерода. Второй пик (287 эВ) большинство авторов связывают с атомами углерода, имеющими одну связь с атомом кислорода, т. е. с эпоксидными ($>\text{C}-\text{O}-\text{C}<$) и/или гидроксильными ($>\text{C}-\text{OH}$) группами. Наконец, появление пика 3 приписывают атомам углерода с двумя связями с атомами кислорода. Сравнивая интенсивности отдельных пиков, можно говорить, что 57 % атомов углерода исходного ОГ связаны с одним атомом кислорода, а 8 % – с двумя атомами кислорода.

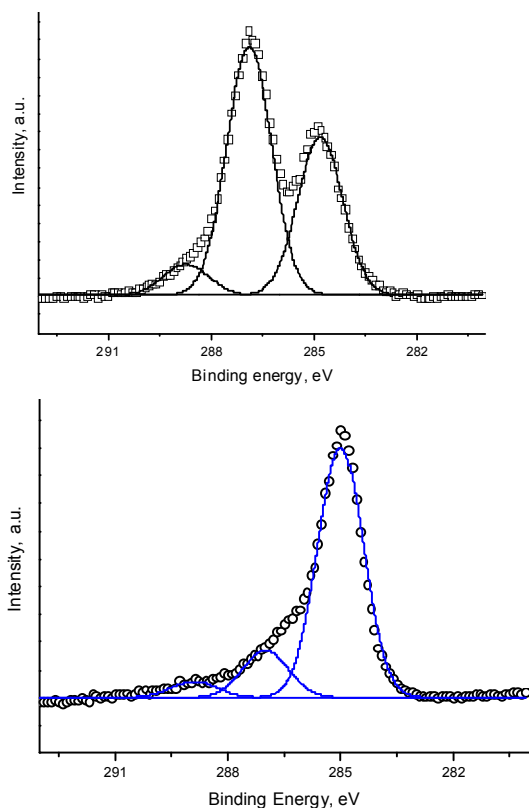


Рис.2. РФ-спектры C1s ОГ (вверху) и ОГМВ (внизу)

Спектр C1s ОГМВ отличается от такового для исходного ОГ. Разложение на отдельные компоненты показало, что в ОГМВ только 15 % атомов углерода связаны с одним атомом кислорода, а 5 % – с двумя атомами углерода. Таким образом, обработка пленки ОГ, связанная с описанным нагревом в микроволновой печи, сопровождается существенным увеличением доли атомов углерода, которые не связаны с атомами кислорода. Отношение интегральных интенсивностей I(O1s)/I(C1s) при переходе от ОГ к ОГМВ вообще уменьшилось в 4,5 раза.

Масс-спектрометрическое исследование состава газов, образующихся при взрыве пленки оксида графита, показало, что основными компонентами газовой смеси являются оксиды углерода CO ($m/z = 28$) и CO₂ ($m/z = 44$). Помимо оксидов углерода, образец ГО выделяет в газовую фазу также воду (пик с $m/z = 18$). Что касается молекулярного кислорода, то он практически отсутствует в газовой фазе.

Литература

1. Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. // *Carbon*. 2010. Vol. 48. P. 2118–2122.
2. Мурадян В.Е., Езерская М.Г., Смирнова В.И. // *ЖОХ*. 1991. Т. 61. С. 2626–2629.
3. Si Y., Samulski E.T. // *Nano Lett.* 2008. Vol. 8. P. 1679–1682.
4. Cote L.J., Cruz-Silva R., Huang J. // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 11027–11032.
5. Szabo T., Berkesi O., Forgo P. // *Chem. Mater.* 2006. Vol. 18. P. 2740–2749.
6. Paredes J.I., Villar-Rodil S., Solis-Fernandez P. // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. P. 5957–5968.
7. Shan C., Yang H., Song J. // *Anal. Chem.* 2009. V. 81. P. 2378–2382.

**THE CARBON NANOMATERIAL PRODUCED BY
MICROWAVE EXFOLIATION OF GRAPHITE OXIDE.
FEATURES OF SYNTHESIS AND PROPERTIES**

**¹Shulga Y.M., ¹Baskakov S.A., ¹Knerelman E.I., ¹Davydova G.I.,
¹Dremova N.N., ²Shulga N.Y., ²Skryleva E.A., ³Agapov A.L.,
^{3,1}Voylov D.N., ³Sokolov A.P.**

¹Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of
Sciences, Chernogolovka, Russia

²Moscow Institute of Steel and Alloys, Moscow, Russia

³Department of Polymer Science, University of Akron, Akron, Ohio
44325-3909, USA

It is established that graphite oxide is an increase in its specific surface area after thermal explosion caused by microwave treatment. As a result of explosion molecules CO₂, CO, and H₂O are realized in the gas phase and, hence, oxygen content of graphite oxide is decreased.

**DEFECT STRUCTURE CHANGING AND MECHANICAL
CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITE BASED
ON MULTIWALLED CARBON NANOTUBES
AND POLYPROPYLENE**

A.P. Onanko, N.P. Kulish, O.V. Lyashenko, Y.A. Onanko

Taras Shevchenko Kiev national university, Kyiv, Ukraine

onanko@univ.kiev.ua

The influencing of variable deformation ε was researched on elastic and inelastic characteristics: elastic module E , elasticity limit σ_E , inelasticity limit $\sigma_{0.2}$, ultimate stress limit σ_s of nanocomposite based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) and polypropylene.

Introduction

The interaction between dislocations and impurities influences on the process of plastic deformation and thermoactive overcoming of stoppers at the dislocation motion. The measuring of the amplitude dependence of IF allows to fix the moment of a separation of dislocation segments from stoppers. The non-destructive method of the technological control the structure defects by measuring IF and elastic module E is developed. Even rather small strain σ can collect up in non-ideal crystals, essentially changing their elastic and inelastic characteristics.

Experiment and results

For measuring diagram $\sigma - \varepsilon$ the device "ALA-TOO" (IMASH-20-75) was used. For measuring internal friction (IF) and elastic module E the method of complete piezoelectric oscillator on frequency $f \approx 117$ kHz was used at deformation $\varepsilon \approx 10^{-6}$ in vacuum $P \approx 10^{-3}$ Pa. A measuring error relative change of the elastic module

$\frac{\Delta E}{E_0} \approx 0,1\%$ [1, 2]. For the IF maximum the condition of its existence is written down in a kind [3, 4]:

$$f_M \tau_0 e^{\frac{H}{k_B T_M}} = 1. \quad (1)$$

From the correlation (1) swims out, that $H = k_B T_M \ln\left(\frac{1}{f_M \tau_0}\right)$.

Putting $\tau_0 = \frac{1}{f_0} = \frac{h}{k_B T_M}$, get formula for determination of activation energy H of IF maximum:

$$H = k_B T_M \ln\left(\frac{k_B T_M}{h f_M}\right) + \Delta S, \quad (2)$$

where T_M and f_M is a temperature and frequency of maximum concordantly. With the purpose of determination of temperature position of relaxation of the elastic module $\frac{\Delta E}{E_0}$ simultaneously with

the IF measuring temperature dependence of E was measured. Annealing of structure defects bends out of shape the type of IF temperature spectrum. At annealing admixtures, vacancies go out. At writing down of curves the 2 cycles of strain – unloading of diagram σ - ϵ were. For mean value of $\text{tg}\alpha$ - the angle of slope of linear areas of the disburdened and repeatedly loaded curves the absolute value of the elastic module E, elasticity limit σ_E , inelasticity limit $\sigma_{0,2}$, ultimate stress limit σ_S were determined. The diagram of strain – deformation $\sigma - \epsilon$ of nanocomposite based on MWCNT 5% and polypropylene is represented on fig. 1.

For nanocomposite based on MWCNT 5% and polypropylene the elastic module $E \approx 1,623$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 20,83$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 30,72$ MPa, ultimate stress limit $\sigma_S \approx 40,09$ MPa were determined.

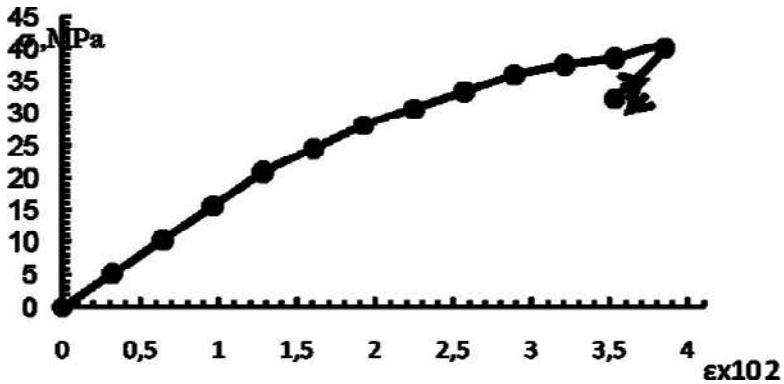


Fig. 1. Diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of nanocomposite based on multiwalled carbon nanotubes 5% and polypropylene

Discussion

At the mechanical loading of the real crystal total deformation consists of elastic and inelastic constituents $\varepsilon_{\Sigma} = \varepsilon_E + \varepsilon_{IE}$ [5, 6]. Inelastic deformation ε_{IE} is conditioned motion of dislocations. Elastic deformation ε_E takes a place “instantly”, and the inelastic deformation has temperature dependence $\varepsilon_{IE}(t)$. It contingently the presence of relaxation times τ , which characterize motion of crystalline structure defects. There are two maximum values of the elastic modules: inrelaxation elastic module E_{IR} and relaxation elastic module E_R . At the appendix of external periodic tension $\sigma(\omega)$ with frequency ω the experimental elastic module takes the intermediate value $E_R < E < E_{IR}$. The diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of nanocomposite based on MWCNT 0,5% and polypropylene is represented on fig. 2.

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{E - E_R}{E_R} = \Delta \times \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2}, \text{ where the maximal defect of}$$

the module $\Delta = \frac{E_{IR} - E_R}{E_{IR}}$, E_{IR} – inrelaxation, E_R – relaxation elastic module. E_{IR} was measured in time of appendix of tension σ ,

when a inelastic contribution is to deformation $\varepsilon_{IE} = 0$; E_R measured after a time $\Delta t \gg \tau$, when inelastic deformation maximal $\varepsilon_{IE} = \max$.

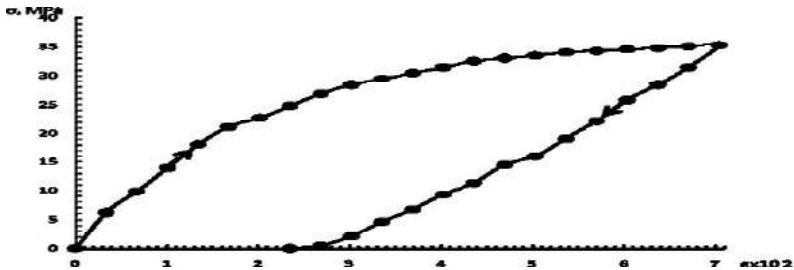


Fig. 2. Diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of nanocomposite based on MWCNT 0,5% and polypropylene

For MWCNT 0,5% + polypropylene the elastic module $E \approx 1,262$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 21,15$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0.2} \approx 28,37$ MPa were. The diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of nanocomposite based on MWCNT 0,1% and polypropylene is represented on fig. 3.

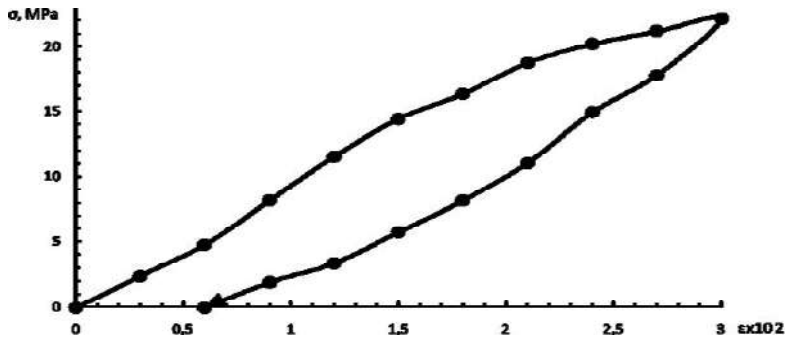


Fig. 3. Diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of nanocomposite based on MWCNT 0,1% and polypropylene

For nanocomposite based on MWCNT 0,1% and polypropylene the elastic module $E \approx 0,8942$ GPa, elasticity limit

$\sigma_E \approx 18,78$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 21,19$ MPa were determined. The value of Δ is determined the amount of microrelaxations of different type and them individual contribution to inelastic deformation at temperature T. The holdings of different microrelaxations are summered. At temperatures, when growth the defect of elastic module $\frac{\Delta E}{E_0}$ grows sharply, there are relaxation maximums IF Q_M^{-1} on temperature dependences. A considerable width on the temperature of the elastic module relaxation $\frac{\Delta E}{E_0}$ specifies distributing of activating parameters H of the proper relaxation processes on wide. The diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of polypropylene is represented on fig. 4.

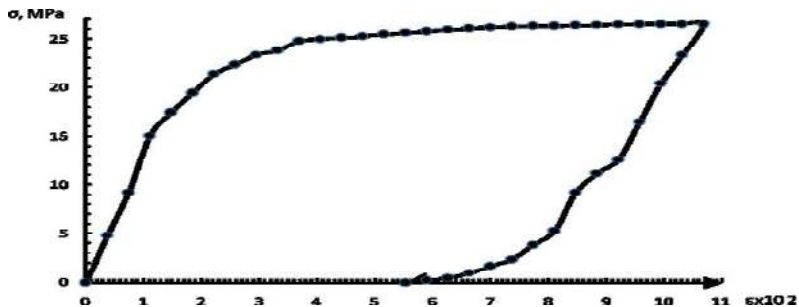


Fig. 4. Diagram of strain – deformation $\sigma - \varepsilon$ of polypropylene

For polypropylene the elastic module $E \approx 1,367$ GPa, elasticity limit $\sigma_E \approx 15,10$ MPa, inelasticity limit $\sigma_{0,2} \approx 22,41$ MPa were.

Conclusion

The absolute value of the elastic module E, elasticity limit σ_E , inelasticity limit $\sigma_{0,2}$, ultimate stress limit σ_s of the composites carbon nanotubes 5% + polypropylene, carbon nanotubes 0,5% + polypropylene, carbon nanotubes 0,1% + polypropylene were determined.

References

1. Lyashenko O.V., Onanko A.P., Veleschuk V.P. Structural defects relaxation during complex thermal and dynamical mechanic processing of CdTe // Photoelectronics. 2008. № 17. P.10–13.
2. Onanko A.P., Lyashenko O.V., Lyashenko I.O. Acoustic attenuation in silicon and silicon oxide // J. Acoust. Soc. Am. 2008. Vol. 123, № 5, Pt. 2. P. 3701.
3. Novik A., Berri B. Relaxation phenomena in crystals. M.: Atomizdat, 1975. – 472 p.
4. Aleksandrov L.N., Zotov M.I. Internal friction in semiconductors. Novosibirsk: Science, 1979. – 158 p.
5. Shpak A.P., Kunickiy Y.A., Karbovskiy V.L. Cluster and nanostructure materials, Kyiv: Academy periodic, 2001. – 588 p.
6. Molodkin V.B., Nizkova A.I., Shpak A.P. Diffractometria nanosize defects and geterolayers of crystals. Kiev: Academy periodic, 2005. – 364 p.

ИЗМЕНЕНИЯ ДЕФЕКТНОЙ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИПРОПИЛЕНА

Онанко А.П., Кулиша Н.П., Ляшенко О.В., Онанко Ю.А.
Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

Исследовано влияние деформации на упругие и неупругие характеристики нанокomпозитов на основе многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и полипропилена: модуль упругости (Юнга) E , σ_E предела упругости, предела неупругости $\sigma_{0.2}$, предел прочности предел σ_S .

**ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ**

П.А. Витязь¹, М.Л. Хейфец¹, В.Т. Сеньют², А.Г. Колмаков³

¹Президиум НАН Беларуси, Минск, Беларусь;

vitiaz@presidium.bas-net.by

²Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; vsenyut@tut.by

³Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова
РАН, Москва, Россия; kolmakov@imet.ac.ru

Проведен анализ диаграммы состояния графит – алмаз, учитывающий размер частиц и изучены режимы синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков. Выявлены особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности. Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода, синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную.

Введение. Отличительной особенностью синтетических алмазов и подобных материалов является наивысшая твердость, а также возможность изготовления из них острых лезвийных и самозатачивающихся абразивных инструментов [1]. Поэтому сверхтвердые материалы, обеспечивающие высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы инструментов, заняли важное место в современном производстве [2].

Основой получения и рационального применения сверхтвердых материалов являются необратимые фазовые

превращения углерода или нитрида бора при высоких давлениях и температурах [1, 2].

Для управляемого синтеза алмаза особо важен анализ фазовой диаграммы состояния, согласно которому можно определять р-Т-параметры кристаллизации и их временные изменения [3]. При внушительном объеме информации по синтезу алмазных материалов научнообоснованных данных по синтезу наноструктурных материалов для практического использования недостаточно.

Фазовая диаграмма состояния углерода, учитывающая размер частиц. Рассмотренные с позиций термодинамики открытых неравновесных систем и принципов самоорганизации процессы в физико-химических системах показали, что синтез алмаза проходит двумя путями [2]: прямым и каталитическим; при этом возможно их сочетание за счет перехода с одного на другой. Синтез алмаза из графита в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза может осуществляться по различным механизмам [1, 2, 4]:

1) при экстремальных условиях (условия прямого перехода графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация решетки графита в алмазную (переход мартенситного типа);

2) при синтезе монокристаллического алмаза (при малых пересыщениях) рост кристаллов происходит за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл;

3) при синтезе поликристаллического алмаза (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл.

Граница области стабильности алмаза и графита впервые с достаточной точностью определена в работе [5] и затем неоднократно уточнялась [2, 4] в других исследованиях. Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический

потенциал значителен, условия фазового равновесия графит – алмаз существенно отличаются от предсказанных принятой фазовой диаграммой состояния углерода. Есть подтвержденные расчетами предположения [6], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве «давление–температура–размер кристаллитов» [7]. При уменьшении размеров кристаллитов ($r \leq 10$ нм) поверхность фазового равновесия заметно отклоняется от плоскости в сторону малых давлений, а при $r \cong 1$ нм алмаз стабилен и при отсутствии внешнего давления до $T \leq 2\ 000$ К. Область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при $P = 0$, составляет $r \cong 0,3\text{--}1,5$ нм.

У нанопорошков алмаза детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего зерно, составляет величину порядка межатомного расстояния [8]. В случае ударно-индуцированной коалесценции детонационных нанопорошков алмаза при слабом динамическом нагружении с амплитудой 10 ГПа происходит взаимодействие алмазных нанокластеров, обладающих возбужденными кристаллическими решетками. В результате могут образовываться ковалентные связи между внешними атомами кристаллических зерен соприкасающихся частиц. В силу малой длительности импульса давления, составляющей 10–5 с, можно полагать, что рост частиц происходит в основном в метастабильных условиях для алмаза на фазовой диаграмме углерода (при «нулевом» давлении и при повышенных остаточных температурах).

Выполненные оценки показывают, что за время остывания образца порядка 100 с в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами $1,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ м. В условиях скоростного охлаждения размеры алмазных частиц уменьшаются на 2–3 порядка [8]. Установленное соответствие совокупности

расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу модели роста алмазоподобных структур при уровне нагрузок, исключающих образование жидкой фазы.

Данные выводы подтверждаются результатами ряда экспериментальных работ, в которых также наблюдались превращения наночастиц графита, луковичного углерода в алмаз путем нагрева без приложения внешнего давления [9]. В условиях относительно невысоких статических давлений, соответствующих области стабильности графита, например из фуллеренсодержащей шихты при $P = 2$ ГПа и температуре $T > 1300$ К в присутствии металлов-растворителей углерода были получены алмазные кристаллы размером 100–800 мкм [4].

Получение алмазных наноматериалов путем компактирования. В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек измельчают механически, а затем продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрометра до нескольких микрометров, областью практического применения которых является суперфинишная абразивная обработка различных материалов.

По первому варианту в условиях высоких давлений и температур спекают наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной около 1 нм. Порошок алмаза и графит (неалмазный углерод), находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией.

Синтез алмазного наноструктурного материала в этом случае происходит путем, подобным каталитическому, с использованием сочетания механизмов роста кристаллов и поликристаллов, в результате которых образуются две подсистемы

частиц – за счет диффузии атомов углерода (2-й механизм) и диффузии микрогруппировок графита (3-й механизм).

По второму варианту, после химической очистки, также спекают очищенные нанопорошки алмаза в условиях высоких давлений и температур, но как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности (рис. 1). Создание материала в этом случае идет преимущественно диффузионным путем.

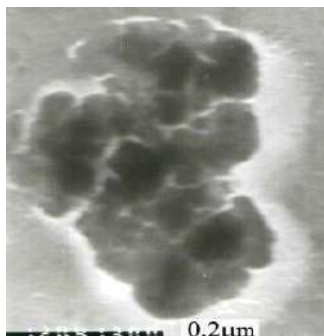


Рис.1. Поликристаллическая алмазная частица, полученная из очищенных нанопорошков алмаза

Таким образом, по первому варианту, при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямым путем, посредством трансформации решетки графита в алмазную. В результате наночастицы углерода можно рассматривать в качестве катализаторов при синтезе алмаза.

В этом случае при термобарической обработке шихты в тонких поверхностных слоях на основе неалмазных форм углерода происходит их превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из частиц наноалмаза объединяются в более крупные частицы с сохранением первичной структуры. В этом случае возможно образование частиц алмаза субмикронного и микронного диапазонов [4]. Из анализа данных

рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков (рис. 2).

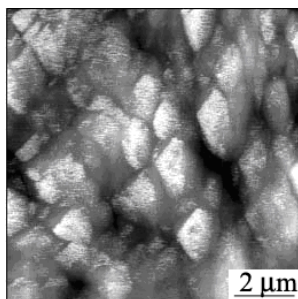


Рис. 2. Алмазные микрочастицы размером 1–4 мкм, полученные из нанопорошков алмаза, покрытых тонким слоем неалмазного углерода

На основе нанопорошков алмаза детонационного синтеза путем индуцированной самосборки могут быть получены достаточно крупные (несколько десятков микрон) псевдокристаллы, обладающие характерной для частиц алмаза огранкой [4].

В результате проведенных экспериментов по термообработке алмазосодержащей шихты на основе нанопорошков алмаза в условиях пониженных давлений ($P - 10-3$ мм рт. ст.) в диапазоне температур $773-1373$ К [4] получены отдельные частицы с характерным алмазным габитусом в диапазоне размеров $100-800$ мкм, прозрачные для видимого света. В частицах не было обнаружено включений графита. Наиболее крупные из них обладают огранкой и по внешнему виду не отличаются от кристаллов алмаза статического синтеза (рис. 3).

Использование методов ударно-волновой консолидации возможно во втором случае для очищенных поверхностей с целью получения порошков поликристаллического алмаза из нанопорошков алмаза детонационного синтеза.

Нанопорошки алмаза после очистки и предварительной подпрессовки в ампуле из нержавеющей стали до плотности $\rho \sim 1,23$

г/см³ и вакуумного рафинирования при 700 К в течение 30 мин подвергались ударно-волновой обработке зарядом бризантных взрывчатых веществ, что позволило получить поликристаллические частицы материала размером до 500 мкм (рис. 4).

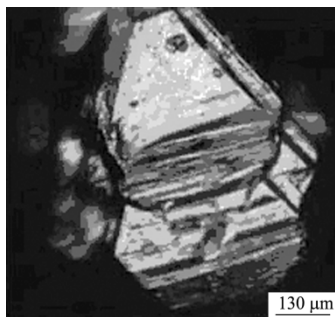


Рис. 3. Нанокристаллическая частица размером свыше 700 мкм, полученная из наноалмазов [4]

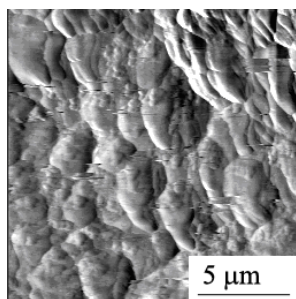


Рис. 4. Микроструктура поликристалла, полученного ударно-волновой консолидацией алмазных нанопорошков

Данные рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы имеют поликристаллическое строение, при этом анализ дифрактограмм подтвердил наличие в образцах монокристалльных областей.

Закключение. Анализ диаграммы состояния графит–алмаз, учитывающий размер частиц, изучение режимов синтеза алмазных

материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков позволили выявить особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности. Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную. В рассмотренном процессе наночастицы углерода являются катализаторами при синтезе алмаза.

Литература

1. Витязь П.А. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь и др.; под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. Минск: Белорусская наука, 2011. – 283 с.

2. Витязь П.А. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь и др.; под общ. ред. П.А. Витязя. Минск: Белорусская наука, 2011. – 522 с.

3. Аносов В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. М.: Наука, 1976. – 504 с.

4. Витязь П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. Минск.: Белорусская наука, 2005. – 359 с.

5. Лейпунский О.И. // Успехи химии. 1939. Вып. 8. С. 1519–1534.

6. Gamarnik M.Y. // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54, No. 3. P. 2150–2156.

7. Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 279, № 6. С.1372–1375.

8. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2003. – 344 с.

9. Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // *Diamond Relat. Mater.* 2000. Vol. 9. No. 3–6. P. 856–860.

FORMATION OF THE POLYCRYSTALLINE MATERIALS ON THE BASIS OF NANODIAMONDS

¹Vityaz P.A., ¹Kheifetz M.L., ²Senyut V.T., ³Kolmakov A.G.

¹Presidium of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

²Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

³Institute of Metallurgy and Materials Science of RAS,
Moscow, Russia

Analysis of the phase graphite - diamond diagram considering the size of the particles is carried out and modes of synthesis of diamond materials from nanostructured and ultradisperse powders are studied. Features of sintering both the purified particles and particles with non- diamond forms of carbon on a surface are revealed. It is established, that at sintering of diamond nanopowders, covered by a thin layer of non-diamond carbon, material synthesis occurs at the direction, similar to catalytic synthesis, instead of direct transformation of graphite lattice into diamond lattice.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНОГО СОСТОЯНИЯ ЛИГАТУР Al-C

Д.В. Куис¹, А.Т. Волочко², Н.А. Свидунович¹,
Г.П. Окатова¹, С.Н. Лежнев³

¹ Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь; dmitrykuis@mail.ru

² Физико-технический институт НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

³ Карагандинский государственный индустриальный
университет, г. Темиртау, Казахстан

В работе приведены результаты исследования структурообразования лигатур Al-C, полученных с использованием фуллеренов C₆₀, фуллеренсодержащей сажи, фуллереновой черни и микрокристаллического углерода.

Благодаря комплексу свойств (низкой стоимости, низкому весу, высокой удельной прочности в сочетании с пластичностью, коррозионной стойкостью и др.) алюминиевые сплавы выгодно отличаются от других металлических конструкционных материалов, что определяет перспективность их использования во многих отраслях промышленности при создании новых устройств и механизмов, а также расширении областей использования при замене сталей и дорогостоящих титановых сплавов с целью уменьшения веса и стоимости конструкций. Однако при повышенных нагрузочно-температурных условиях эти материалы не отвечают требованиям эксплуатации. Таким образом, необходимы композиционные материалы с более высоким уровнем свойств, повышение которых можно достичь путем оптимизации существующих технологий и составов материалов, а также применив новейшие технологии и материалы. В свою очередь

наноструктурирование рассматривается в качестве одного из наиболее перспективных путей повышения комплекса физико-механических свойств конструкционных и функциональных материалов. Одним из наиболее быстро развивающихся в настоящее время направлений является разработка новых наноструктурных металломатричных композиционных материалов с использованием нанокремниевых добавок [1].

В результате проведения работ в направлении создания новых металлических материалов на основе алюминия и нанокремниевых материалов были получены опытные образцы лигатур Al-C и Al-Si-C.

Для получения таких лигатур использовалась литейно-деформационная технология, разработанная в Физико-техническом институте НАН Беларуси, включающая смешивание порошковых компонентов шихты, проведение механоактивации полученной смеси, экструдирования шихты с получением лигатуры.

Образцы лигатур готовились из порошков алюминия с размером частиц основной фракции 5–100 мкм или измельченной стружки сплава АК9 и ряда нанокремниевых материалов в соотношении Al – 10 мас. % C в исходной смеси.

В качестве кремниевых материалов использовались: фуллереносодержащая сажа, фуллерены C₆₀, фуллереновая чернь производства института им. Иоффе, Санкт-Петербург; кремниевые микрочастицы размером 3, 4, 9 мкм производства ASBURY GRAPHITE MILLS, INC., США.

В соответствии с задачей исследований по изысканию возможности замены при создании новых материалов дорогостоящего фуллерена на более дешевый фуллереносодержащий материал изготовление образцов с введением фуллеренов как эталонных производилось для сравнения.

Методами рентгеноструктурного анализа, световой микроскопии, сканирующей электронной микроскопии с

системой качественного и количественного микрорентгеноспектрального анализа, метода измерения микротвердости исследованы элементный, фазовый состав, структурное состояние и показатели механических свойств исходных компонентов, шихты после ее механоактивации, лигатур Al-C и Al-Si-C после экструдирования шихты.

Исследования шихты после ее механоактивации показали, что в шихте системы Al-C при ее механоактивации протекают процессы пластического деформирования исходных порошковых компонентов и не наблюдается изменений элементного и фазового составов. При этом полученные топограммы порошков шихты с различными углеродными добавками схожи.

Результаты исследований композиций после экструдирования шихты показали, что в образцах выявлены необычные для Al-C и Al-Si-C сплавов сверхтвердые частицы серого цвета (рис. 1). При замерах микротвердости этой фазы обнаружен эффект восстановления отпечатка индентора, что указывает на ее весьма высокие упругие свойства. Микрорентгеноспектральным анализом EDX (рис. 1, г) установлено, что эта сверхтвердая фаза – углеродная. В микроструктуре ряда образцов (особенно в серии с фуллереновой чернью) наблюдались частицы серой фазы с волнистой, без следов шлифования-полирования поверхностью (рис. 1, а, 2), имеющие очень высокую микротвердость: отпечатки индентора на изображении практически не видны, отпечатки съезжают с частицы, оставляя кресты со сколом (рис. 2). Такое поведение этой фазы при измерении микротвердости свидетельствует об их высокой твердости, возможно, близкой по значению к твердости алмаза.

Такую фазу содержат все изготовленные с наноуглеродными добавками образцы – и с фуллеренсодержащей сажой, и с фуллереновой чернью, и с фуллеренами C₆₀ (рис. 1). Анализ показал, что размеры, форма и количество особо твердой углеродной фазы с высокой упругостью различны в лигатурах разных составов.

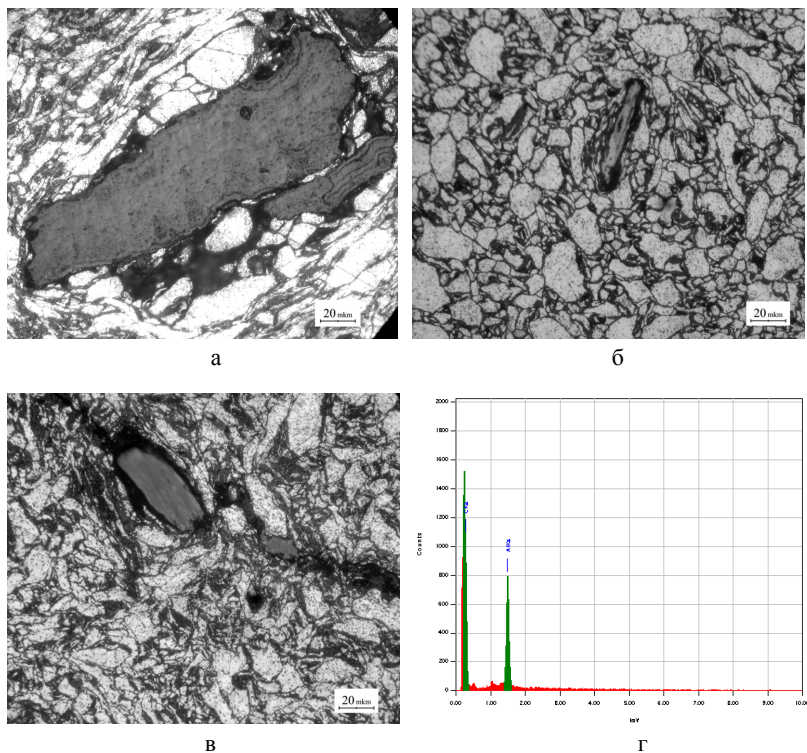


Рис. 1. Структура образцов лигатур Al–C: *a* – Al+10% фуллереновой черни, $\times 500$; *б* – Al+10% фуллеренов, $\times 500$; *в* – Al+10% фуллереновой сажи, $\times 500$; *г* – результаты микрорентгеноспектрального анализа EDX серой фазы в лигатуре Al+10% фуллереновой черни

Авторами настоящих исследований параллельно проводятся работы по разработке технологии получения новых материалов на нанокремниевой основе с добавкой железа путем высокотемпературного (≈ 1000 °C) преобразования высоким давлением (4–5 ГПа) [2]. В результате были получены образцы композитов (90% фуллереновой сажи + 10% мас. Fe) с тремя основными типами серой фазы: волнистой, гладкой темно-серой фазой с огранкой и серой фазой «основа» (рис. 3).

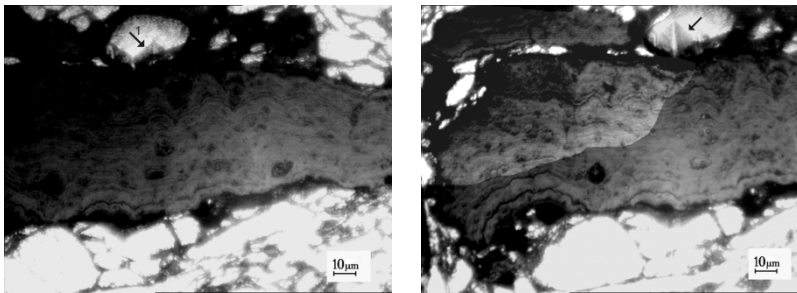


Рис. 2. Частица волнистой серой фазы с нанесенными отпечатками индентора (индентор съезжает с поверхности частицы по стрелкам)

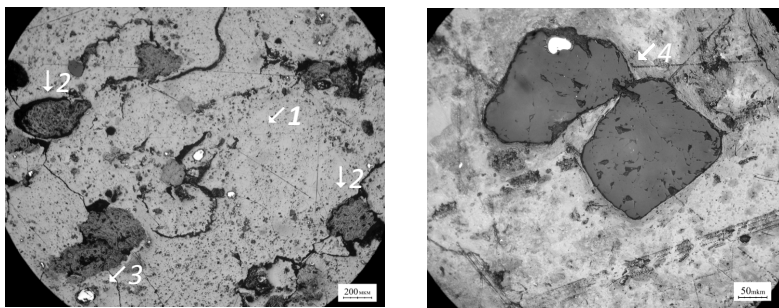


Рис. 3. Микроструктура образца из шихты на основе экстрагированной фуллереновой сажи, $P = 4$ ГПа, $T_{\text{сп}} = 1200$ °С, время спекания – 43 с (по стрелке $\sphericalangle 1$ – связующая серая «фаза-основа»; по стрелке $\downarrow 2$ – включения супертвердых частиц рельефа «зигзаг» и «кряпчатый», по стрелке $\sphericalangle 3$ – частицы на основе Fe; по стрелке $\sphericalangle 4$ – «гладкая темно-серая фаза» с огранкой или округлая)

Исследования показали, что структура и поведение серых фаз при измерении микротвердости в системах Al–C, Al–Si–C и C–Fe схожи. Однако вышеописанные структурные состояния в случае систем Al–C, Al–Si–C с одной стороны и C–Fe с другой были получены в существенно отличающихся условиях, что предполагает проведение дальнейших исследований.

Анализ результатов исследования структурного состояния образцов композиций Al–микросталлический углерод после

экструдирования шихты показал равномерное распределение углеродной составляющей (черных и серых включений) в алюминиевой матрице. При этом малые размеры углеродных включений не позволяют произвести замеры их микротвердости, что не дает возможности идентифицировать их как сверхтвердые углеродные фазы, которые были получены в случае использования наноуглеродных добавок.

Таким образом, поэтапно изучено структурное состояние лигатур Al-C и Al-Si-C при их получении. При этом исследования не выявили принципиальных отличий в структурообразовании лигатур, полученных с использованием дорогостоящих фуллеренов, в сравнении с лигатурами, полученными с использованием более дешевых наноуглеродных материалов, что делает их перспективными для промышленного освоения. Такие лигатуры могут быть использованы в качестве добавок, содержащих ультрадисперсное углеродосодержащее сырье различных модификаций, при создании новых антифрикционных композиционных материалов системы Al-C для объектов новой техники, отличающихся высокими техническими характеристиками, в частности для прецизионных деталей машиностроения, изделий работающих на трение при повышенных нагрузочно-скоростных условиях.

Литература

1. Гусев И.А. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства / И. А. Гусев. Екатеринбург: УпО РАН, 1998. – 198 с.

2. Влияние условий термобарической обработки наноуглерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В. С. Урбанович [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология: Тез. докл. Восьмой Междунар. конф., Троицк, 25–28 сент. 2012 г. / ФГУ ТИСНУМ. Троицк: Тривант, 2012. С. 500–510.

FEATURES OF STRUCTURE CONDITIONS OF Al-C ALLOW

¹Kuis D.V., ²Volochko A.T., ¹Svidunovich N.A.,

¹Okatova G.P., ³Legnev S.N.

¹Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

²Physical Technical Institute of the National Academy of Sciences of
Belarus, Minsk, Belarus

³Karaganda State Industrial University, Temirtau, Kazakhstan

This work contains research results structure formation of alloys Al-C, the obtained with the fullerene C₆₀, fullerenes soot, fullerenes black and micro-crystalline carbon.

ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРИДЫ МЕТАЛЛОЦЕНОВ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

**Э.М. Шпилевский¹, А.Г. Солдатов², Г. Шилагарди³,
Х. Дондог³, Х. Цоохуу³, Ж. Даваасамбуу³, Д. Тимур-Батор³**

¹Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь; eshpilevsky@rambler.ru

²НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, Минск,
Беларусь; andreisoldatov@mail.ru

³Национальный университет Монголии, Улан-Батор, Монголия
gshilagardi@yahoo.com

Получены образцы композитов, состоящих из матрицы полистирола и включенных в нее фуллеренов и фуллеридов металлоценов. Установлено, что взаимодействие молекул фуллеренов (фуллеридов металлоценов) с полистиролом осуществляется на молекулярном уровне с образованием ковалентных связей.

Фуллерены обладают электроноакцепторными свойствами, за счет которых с низкомолекулярными соединениями образуют нековалентные соединения донорно-акцепторного типа. Комплексообразующую способность они сохраняют при добавлении к полимерам различной структурной организации [1].

Целью данной работы является получение композитов на основе полимерной матрицы и молекул фуллеренов (фуллеридов металлоценов), выявление возможных межмолекулярных взаимодействий.

Технологические и диагностические методики

Комплексы C_{60} – металлоцен кристаллизуются в довольно узкой концентрационной области, близкой к стехиометрическому

соотношению металлоцена и фуллерена в комплексе [2]. Если комплексы ферроцена могут быть получены в атмосфере воздуха, то синтез комплексов кобальтоцена и никелоцена требует нейтральной атмосферы (азота) из-за окисления кислородом воздуха двухвалентных кобальта и никеля в рассматриваемых соединениях. Изотермы растворимости фуллерена в толуоле совместно с ферроценом, кобальтоценом и никелоценом имеют схожий характер. Температуры начала сублимации для комплексов $C_{60}(FeCp_2)_2$, $C_{60}(CoCp_2)_2$, $C_{60}(NiCp_2)_2$ составляют соответственно 454, 446 и 443 К. Оптимальные температуры кристаллизации для комплексов $C_{60}(CoCp_2)_2$, $C_{60}(NiCp_2)_2$ равны соответственно 296 и 294 К.

Для получения образцов использовались растворы полистирола (ПС) в толуоле, фуллерена C_{60} в толуоле, которые смешивались в соответствующих пропорциях. Для достижения однородности выбранных составов смеси выдерживались в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150-ТН (рабочая частота 27 кГц, мощность генератора 50 Вт) в течение 80 мин.

Пленки ПС, содержащие фуллерены и их комплексы, получали методом полива на стеклянную подложку. Последующая сушка проводилась на воздухе при комнатной температуре в течение 48 ч. Исследовались образцы с различной (от 0,05 до 2,50%) массовой долей фуллеренов C_{60} в матрице полистирола.

Структурные исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3. Оптическая диагностика проводилась с помощью двухлучевого спектрофотометра SPECORDM 40 в диапазоне 250–900 нм. Спектры оптического пропускания пленок фиксировались в диапазоне 325–999 нм. В качестве нулевой линии брался спектр пропускания чистого стекла, которое использовалось в качестве подложки.

Результаты и обсуждение

Синтезированные производные ферроцена и никелоцена являются устойчивыми кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в хлороформе, дихлорметане, ацетоне, эфире и

слаборастворимыми в гексане и петролейном эфире. По данным хромато-масс-спектрометрии, чистота синтезированных веществ после перекристаллизации из гексана составляла $(98\pm 1)\%$. Состав и строение их установлены на основании элементного анализа, ИК, ЯМР ^1H и ^{13}C и масс-спектров.

Анализ структур комплексов $\text{C}_{60}(\text{FeCr}_2)_2$, $\text{C}_{60}(\text{CoCr}_2)_2$, $\text{C}_{60}(\text{NiCr}_2)_2$ показал, что они изоструктурны с описанным $\text{C}_{60}(\text{FeCr}_2)_2$ [2]. Их параметры $\text{C}_{60}(\text{FeCr}_2)_2$ идентичны при комнатной температуре. Параметры элементарной ячейки $\text{C}_{60}(\text{NiCr}_2)_2$: группа симметрии $P1$, $a = 10.07 \text{ \AA}$, $b = 10.63$, $c = 11.54 \text{ \AA}$, $\alpha = 96.27$, $\beta = 90.98$, $\gamma = 114.8$. Параметры элементарной ячейки $\text{C}_{60}(\text{CoCr}_2)_2$ точно определить не удалось ввиду неустойчивости комплекса. На дифрактограмме имеется обширное гало, что свидетельствует об аморфности образца.

Обнаружено, что степень окисления кобальта и никеля в рассматриваемых комплексах может изменяться в зависимости от среды проведения синтеза. В атмосфере азота степень окисления переходного металла в комплексе равна +2. При проведении процесса в воздушной среде железо не меняет степени окисления, в то время как часть дициклопентадиенила кобальта либо никеля окисляется до +3, что приводит к сокристаллизации $\text{C}_{60}(\text{CoCr}_2)_2$, $\text{C}_{60}(\text{NiCr}_2)_2$ с избытком фуллерена, а также с трехвалентными производными циклопентадиенилов кобальта и никеля и препятствует росту однородных кристаллитов.

В спектрах пленок ПС- C_{60} (рис. 1) наблюдаются широкие интенсивные полосы поглощения в диапазонах 314–445 нм и 450–650 нм с максимумами вблизи 335, 407, 538 и 600 нм, которые, согласно литературным данным [3], соответствуют двум группам полос поглощения: $\pi\text{-}\pi^*$ (330 и 407 нм) и $n\text{-}\pi^*$ (533 и 595 нм). Полосы поглощения при 400–600 нм связывают с переносом электрона между соседними молекулами C_{60} . В молекулярных комплексах, где молекулы донора изолируют C_{60} друг от друга, интенсивность этих полос уменьшается.

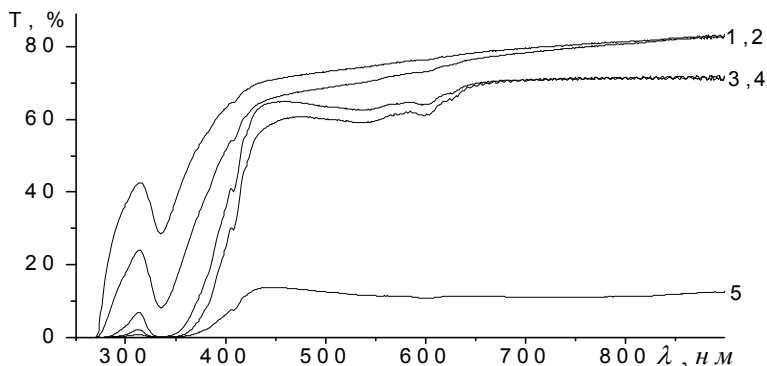


Рис. 1. Спектры пропускания образцов ПС-С₆₀: 1 – 0,05%; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 1,5; 5 – 2,5

Соотношение оптических плотностей второго и первого максимума π - π^* -поглощения (D_{330}/D_{407}), по мнению авторов [3], используется для доказательства ковалентного присоединения фуллерена к цепочке полимера. Так как каждый акт взаимодействия молекулы С₆₀ с радикалом полимера приводит к разрыву одной π -связи и присоединению радикала к ядру фуллерена, то уменьшение значения D_{330}/D_{407} для исследуемых образцов по сравнению с значением для свободного фуллерена (18,5) указывает на образование ковалентной связи между молекулой С₆₀ и полимером.

На рис. 2 представлен спектр пропускания образцов полистирол – фуллерид ферроцена. Наличие дополнительных линий (по сравнению с чистым полистиролом) указывает на молекулярное взаимодействие фуллерида ферроллоцена с полистиролом.

Выводы

1. Получены образцы композитов, состоящих из полимерной матрицы и включенных в нее фуллеренов и фуллеридов металлоценов.

2. Определена структура и параметры элементарной ячейки $C_{60}(FeCp_2)_2$ и $C_{60}(NiCp_2)_2$. Измерены спектры оптического пропускания пленок $C_{60}(FeCp_2)_2$ и $C_{60}(NiCp_2)_2$.

3. Установлено, что взаимодействие молекул фуллеренов (фуллеридов металлоценов) с полистиролом осуществляется на молекулярном уровне с образованием ковалентных связей.

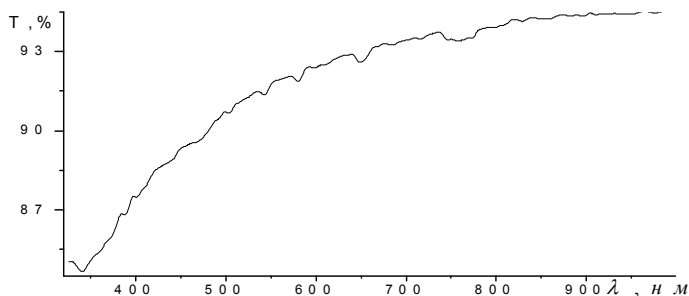


Рис. 2. Спектр оптического пропускания пленки полистирола с $C_{60}(FeCp_2)_2$

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ (проект № Т13МН-010).

Литература

1. Campidelli S., Perez L., Rodriguez-Lopez J. Dendritic liquid-crystalline fullerene–ferrocene dyads // *Tetrahedron*. 2006. Vol. 62, No 9. P. 2115–2122.

2. Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Солдатов А.Г., Горанов В.А. Рост монокристаллов $C_{60}(Fe(C_6H_5)_2)_2$ из раствора фуллеренов C_{60} и ферроцена в толуоле // *Тепло- и массоперенос–2008*. Мн.: ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2009. С. 168–173.

3. Юмогулова Р.Х. Фуллерен C_{60} в реакции сополимеризации хлористого аллила с метилметакрилатом // *Высокомолекулярные соединения*. 2008. Т. 50, № 3. С. 418–423.

FULLERENES AND FULLERIDES METALLOCENES IN POLYMER MATRIX

**¹Shpilevsky E.M, ²Soldatov A.G, ³Shilagardi G., ³Dondog H.,
³Tsoohuu H., ³Davaasambuu Zh., ³Timur-Bator D.**

¹A.V.Luikov Heat and Mass Transfer Institute NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

²SPC on Materials of Belarus, Minsk, Belarus

³National University of Mongolia, Ulan Bator, Mongolia

Samples of composites consisting of polystyrene matrix and incorporated therein, and fullerenes fullerides metallocenes. It is established that the fullerene molecules (metallocene fullerides) with polystyrene performed at the molecular level with the formation of covalent bonds.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗКАХ

В.И. Жорник¹, А.В. Ивахник¹, В.П. Ивахник²

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; zhornik@inmash.bas-net.by

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Представлены особенности структуры дисперсной фазы и свойства пластичной смазки, модифицированной добавкой терморасширенного графита. Показаны перспективы применения терморасширенного графита в смазочных материалах взамен дисульфида молибдена.

Введение. Как известно, терморасширенный графит (ТРГ) получают из природного графита через стадию синтеза интеркалированного графита (ИГ). В процессе получения ТРГ не только сохраняет все ценные свойства графита, но и приобретает новые: такие, как чрезвычайно низкая насыпная плотность, более развитая поверхность, способность к формованию (прокатке, прессованию) без добавления связующего. Уникальное сочетание эксплуатационных свойств терморасширенного графита, таких как широкий диапазон рабочих температур, высокая химическая стойкость, прекрасная уплотняющая способность – способствуют устойчивому росту его потребления многими отраслями промышленности (производство огнезащитных красок, вспучивающихся полимерных материалов и резины, различных уплотнителей, абсорбента нефтепродуктов, самосмазывающихся подшипников и др.). Одним из наименее изученных направлений использования ТРГ является модифицирование смазочных материалов.

Результаты исследований и их обсуждение. Известно значительное количество как широко распространенных, так и узкоспециализированных добавок в смазочные материалы. Однако наиболее распространенными добавками в пластичные смазки остаются дисульфид молибдена (MoS_2) и графит, а также различные композиции с их участием. Оновной технический результат введения добавок MoS_2 и графита – увеличение ресурса работы смазки и обеспечение работы узлов трения при высоких нагрузках. Необходимо отметить, что имеется тенденция к уменьшению применения дорогого и дефицитного MoS_2 путем замены его на более доступные материалы, в том числе графит в различных вариантах исполнения.

Чем больше удельная поверхность слоистой добавки, тем больше содержание адсорбированных примесей и, значит, тем выше ее антифрикционные свойства. Количественный стереологический анализ различных добавок проводился с помощью программного комплекса обработки и анализа изображений «Image SP» на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira Tescan» (Чехия). Удельная поверхность исследовалась на анализаторе SA-3100 фирмы «Bechman coulter» (США). Удельная поверхность образцов из природного чешуйчатого графита составляла $35,73 \text{ м}^2/\text{г}$, природного MoS_2 – $98,87 \text{ м}^2/\text{г}$, терморасширенного графита – $99,79 \text{ м}^2/\text{г}$.

Таким образом, видно, что после термического расширения у графита удельная поверхность увеличивается в три раза и становится сопоставимой с удельной поверхностью дисульфида молибдена. Это является важной предпосылкой к тому, что ТРГ будет обладать антифрикционными свойствами на уровне MoS_2 .

Для проверки этого предположения нами подготовлены три варианта образцов смазок с различными добавками: графит, дисульфид молибдена и ТРГ. Во всех случаях в качестве базовой смазки использовалась литиевая смазка (10 мас.% литий 12-гидрооксистеарата в минеральном масле вязкостью 35–40 сСт при 100 °С), а количество вводимой добавки составляло 3 мас. %.

Добавки вводились в готовую смазку, и композиция тщательно перемешивалась. После перемешивания проводилось измерение пенетрации и противозадирных свойств на четырехшариковой машине трения (результаты представлены на рис. 1 и 2).

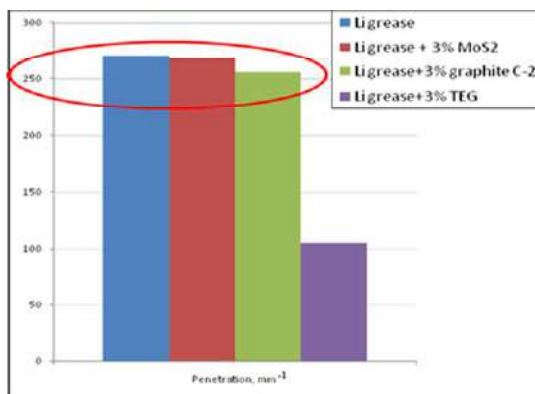


Рис. 1. Зависимость пенетрации смазок от типа вводимых добавок

По результатам исследования видно, что противозадирные показатели ТРГ значительно превышают показатели графита, при этом использован графит был С-2, специально предназначенный для введения в пластичные смазки в качестве антифрикционной добавки. По сравнению с дисульфидом молибдена ТРГ также показывает лучшие противозадирные свойства в диапазоне нагрузок 1300–2500 Н.

В области нагрузок меньше 1300 Н и больше 2500 Н смазка с добавкой ТРГ характеризуется более низкими противозадирными свойствами, чем смазка с дисульфидом молибдена. Вероятно, при малых нагрузках не происходит попадания достаточного количества смазочного материала в зону трения, поэтому наблюдается интенсивное изнашивание поверхностей трения. При больших нагрузках смазка выдавливается из зоны трения и появляется схватывание и задиры поверхностей. По нашему мнению, это происходит в основном за счет крайне высокой

вязкости, «сухости» и отсутствия пластичности у смазки с добавкой ТРГ, введенной по традиционной технологии.

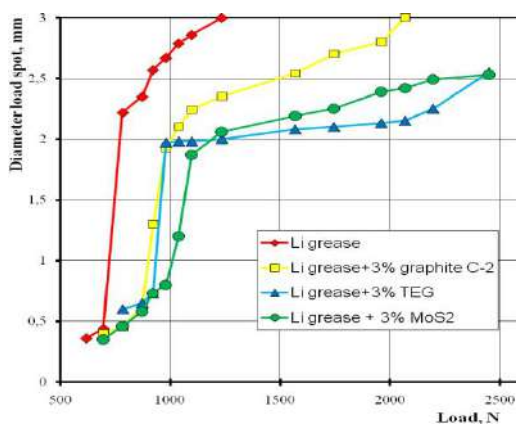


Рис. 2. Нагрузочные кривые литиевых смазок с различными типами добавок

Таким образом, результаты исследований по введению ТРГ традиционным методом в готовую смазку показали, что по антифрикционным показателям вполне допустимо применение добавок ТРГ вместо дисульфида молибдена. Однако в этом случае происходит сильное загущение смазки, она теряет такие характерные для пластичных смазок показатели, как текучесть при небольших сдвиговых усилиях, тиксотропность, пластичность и т. п. При этом практически невозможно ввести в смазку более 3 мас. % ТРГ, в то время как в ряде смазок применяется до 10 мас. % дисульфида молибдена. Такое количество добавки необходимо для обеспечения смазкой требуемых антифрикционных свойств. Следовательно, задача состоит в получении смазочных материалов, которые могли бы содержать до 10 мас. % добавки ТРГ и при этом оставались бы во (2–3)-м классе пенетрации ($210\text{--}290\text{ мм}^{-1}$), сохраняя характерные для этого класса пластичных смазок свойства.

С учетом предыдущего опыта получения пластичных смазок с бинарной дисперсной фазой на основе

высокомолекулярных солей щелочных металлов и ультрадисперсных алмазов нами были получены экспериментальные образцы смазок с бинарной дисперсной фазой на основе 12-гидрооксистеарата лития и частиц ТРГ. Так получена смазка на основе бинарной дисперсной фазы «ТРГ – 12-гидрооксистеарат лития» с пенетрацией 260 мм^{-1} , пределом прочности на сдвиг 420 Па , при $20 \text{ }^\circ\text{C}$, коллоидной стабильностью 4% и эффективной вязкостью $240 \text{ Па}\cdot\text{с}$ при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и среднем градиенте скорости деформации 10 с^{-1} . Эти показатели смазки являются характерными для литиевых пластичных смазок, при этом смазка содержит $3 \text{ мас.}\%$ ТРГ и полностью применима в узлах трения, обслуживаемых пластичными смазками. Получение такой смазки традиционным подмешиванием невозможно. Микроструктура этой смазки показана на рис. 3.

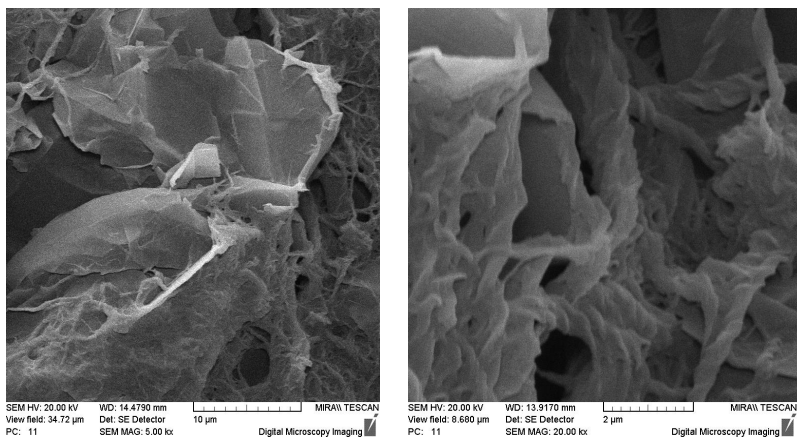


Рис. 3. Микроструктура смазки с бинарной дисперсной фазой «ТРГ – 12-гидрооксистеарат лития»

Как видно из рис. 3, микроструктура смазки является уникальной и представляет собой взаимно внедренные частицы ТРГ и волокна 12-гидрооксистеарата лития. Частицы ТРГ имеют вид ломаных пластин, а 12-гидрооксистеарат лития – вид витых волокон. Пластины ТРГ и волокна высокомолекулярной соли

равномерно распределены по области анализа. При этом нет отдельно лежащих элементов дисперсной фазы, волокна переплетены друг с другом, а также оплетают пластины ТРГ. В местах контакта волокон и пластин они повторяют контур пластины и прочно закреплены на ее поверхности.

На рис. 4 представлены нагрузочные кривые простой литиевой смазки, литиевой смазки с 3 мас.% ТРГ, изготовленной традиционным способом (образец 1) и литиевой смазки с 3 мас. % ТРГ, изготовленной по разработанному методу (образец 2).

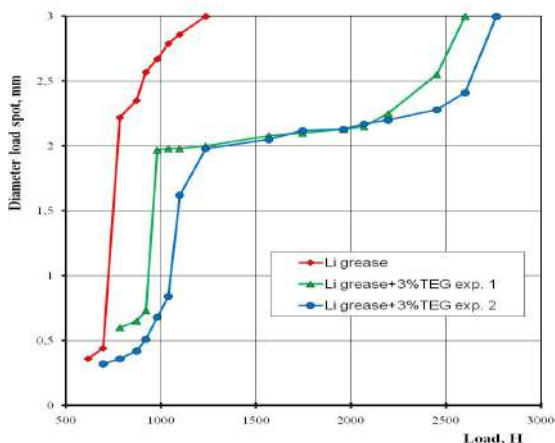


Рис. 4. Нагрузочные кривые пластичных смазок с бинарной дисперсной фазой «ТРГ – 12-гидроксистеарат лития»

Из рисунка 4 видно, что на участке средних нагрузок 1200–2300 Н нагрузочные кривые пластичных смазок с ТРГ, полученных обоими способами, практически совпадают. Это тот диапазон нагрузок, при котором способ введения частиц ТРГ не влияет на процессы в зоне трения. В области более низких нагрузок смазка 2 показывает лучшие противозносные свойства, а в области больших – лучшие противозадирные свойства, чем у смазки 1. Это в первую очередь связано со структурными особенностями обеих смазок, возможностью их подтекания в зону трения и сопротивлению выдавливанию из нее.

Благодаря бинарности дисперсной фазы разрабатываемых смазок возможно получение смазок со значительным содержанием ТРГ (примерно до 10–12 мас. %), обладающих превосходными антифрикционными свойствами и удовлетворяющих требованиям к пластичным смазкам по реологическим и физико-химическим параметрам.

Следует также отметить, что полученная смазка благодаря бинарности дисперсной фазы приобрела уникальную термостойкость. Так, у базовой литиевой смазки температура каплепадения составляет 195–200 °С, в то время как для модифицированной смазки она превысила 300 °С.

Заключение. Таким образом, проведенные исследования показывают перспективность применения терморасширенного графита для создания пластичных смазок с бинарной дисперсной фазой, обуславливающей следующие особенности смазочного материала: уникальные противозадирные и противоизносные свойства; отличное предотвращение питтинга; высокую термостойкость; стойкость к окислению; пониженное содержание загустителя; меньшую себестоимость.

PERSPECTIVE APPLICATION OF EXPANDED GRAPHITE IN GREASES

¹Zhornik V.I., ¹Ivakhnik A.V., ²Ivakhnik V.P.

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

The features of the structure of the dispersed phase and properties of the grease modified by the additive of the expanded graphite are proposed. The perspective application of the expanded graphite in the greases instead of the molybdenum disulfide is shown.

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА И ПАРАМЕТРЫ
МАГНИТНОЙ СТРУКТУРЫ НАНОКОМПОЗИТА
Fe₃C-УНТ**

**Е.Л. Прудникова¹, И.В. Комиссаров¹, А.Л. Данилюк¹,
В.А. Лабунов¹, Ф. Ле Норманд², С.Л. Прищепа¹**

¹Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь; prischepa@bsuir.by

²ICube/MaCEPV, Strasbourg, France

Исследовались магнитные свойства УНТ с Fe-содержащими наночастицами (НЧ). Наночастицы были инкорпорированы в матрицу УНТ в процессе синтеза методом химического парофазного осаждения (ХПО). Морфология, концентрация и фазовый состав НЧ определяются концентрацией ферроцена C_F в процессе синтеза. Были измерены петли гистерезиса $M(H)$ в диапазоне температур 2 – 380 К. Установлено, что для $C_F = 0,5\%$ НЧ являются однодоменными и не связаны друг с другом обменным взаимодействием. Для $C_F = 1$ и 10% образцов необходимо учитывать обменное взаимодействие между НЧ.

Особенность магнитных свойств частиц размером менее 100 нм в основном вызвана тем, что характерные длины изменения физических величин в материале становятся сравнимыми с геометрическими размерами. Размерные эффекты оказывают существенное влияние на магнитные параметры НЧ, изменяя не только их величины, но и механизмы намагничивания и перемагничивания нанокompозита, состоящего из ансамбля НЧ, инкорпорированных в матрицу другого вещества. При этом с технологической точки зрения существует проблема формирования НЧ в «чистом» виде, без оксидной оболочки, которая может существенно уменьшить размеры вплоть до перехода в суперпарамагнитное состояние. В связи с этим НЧ 3d-

металлов, формируемые в процессе синтеза УНТ методом ХПО в средах 3d-металлосодержащих газов, представляют особый интерес. Известно, что НЧ 3d-металлов в среде УНТ покрыты чрезвычайно прочной углеродной оболочкой. Это относится к частицам, находящимся внутри и на внешних поверхностях УНТ. Прочные связи углерода препятствуют окислению НЧ даже при нагреве такого нанокompозита до 1000 К [1]. Поэтому целью данной работы является изучение магнитных свойств и параметров нанокompозита на основе Fe-содержащих НЧ в матрице УНТ в зависимости от C_F .

В зависимости от концентрации ферроцена существенно изменяется фазовый состав НЧ. Для малых концентраций характерно невысокое процентное содержание Fe_3C , в то время как для $C_F = 10\%$ содержание фазы Fe_3C может достигать 80–90%. Содержание α -Fe, наоборот, с ростом концентрации ферроцена снижается и для $C_F = 10\%$ составляет не более 15% [2]. На рис. 1 показано изображение наночастицы Fe_3C при $C_F = 0,5\%$, полученное с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Видно, что размеры НЧ в плане составляют $\approx 10 \times 15$ нм.

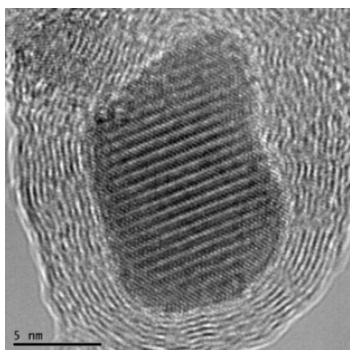


Рис. 1. Изображение наночастицы Fe_3C в образце, синтезированном с 0,5%-м содержанием ферроцена

На рис. 2 показаны зависимости $M(H)$ для $C_F = 1\%$ при разных температурах и направлениях магнитного поля относительно оси УНТ. Подобные зависимости измерялись для образцов, синтезированных для трех концентраций ферроцена (0,5, 1, 10%).

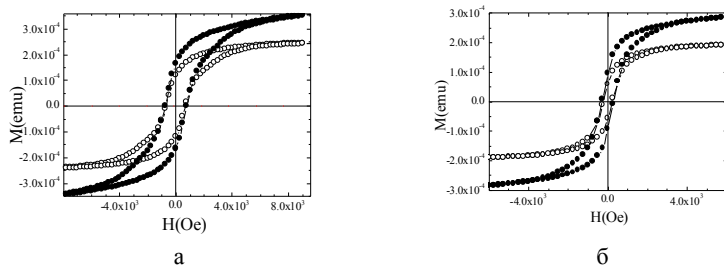


Рис. 2. Кривые $M(H)$ Fe-содержащих наночастиц в матрице УНТ при двух разных температурах $T = 2\text{ K}$ (а) и $T = 300\text{ K}$ (б) и разных ориентациях внешнего поля относительно оси. Открытые символы соответствуют перпендикулярному, а закрытые символы – параллельному магнитному полю

На основании подобных экспериментальных данных можно построить зависимость коэрцитивной силы H_C от температуры. На рис. 3 показаны примеры температурных зависимостей для параллельного поля в координатах $(H_C, T^{1/2})$ для разных образцов. Из этих зависимостей можно оценить температуру блокировки T_B наночастиц, $H_C(T) = H_C(0)[1 - (T/T_B)^{1/2}]$, путем экстраполяции прямолинейного участка до пересечения с осью абсцисс. Получено, что значения T_B НЧ для $C_F = 0,5\%$ составляют 380 К, а для $C_F = 10\%$ – 450 К. Однако использованная для обработки корневая зависимость справедлива для однодоменных невзаимодействующих частиц.

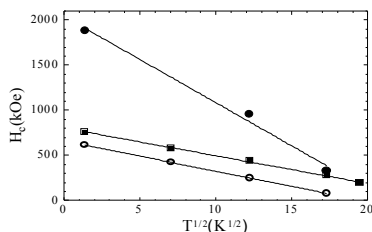


Рис. 3. Зависимость коэрцитивной силы H_C НЧ в УНТ от температуры для разных концентраций ферроцена. Точки – 10%; квадраты – 1%, открытые точки – 0,5%

Для определения характера магнитного взаимодействия между НЧ были проанализированы обратимые участки кривых

$M(H)$ в области приближения к насыщению M_S . Данные обрабатывались в рамках теории, описывающей приближение к M_S для ферромагнетиков с произвольной размерностью d :

$$\frac{M(H)}{M_S} = 1 - \left(\frac{1}{\sqrt{15}} \times \frac{\langle H_a \rangle}{H} \right)^{(4-d)/2} \sim H^{-(4-d)/2}, \quad (1)$$

где $\langle H_a \rangle$ – усредненное поле анизотропии [3]. Результаты обработки при температурах 2 и 300 К в соответствии с уравнением (1) для образцов, синтезированных с $C_F = 10$ и 0,5%, приведены на рис. 4.

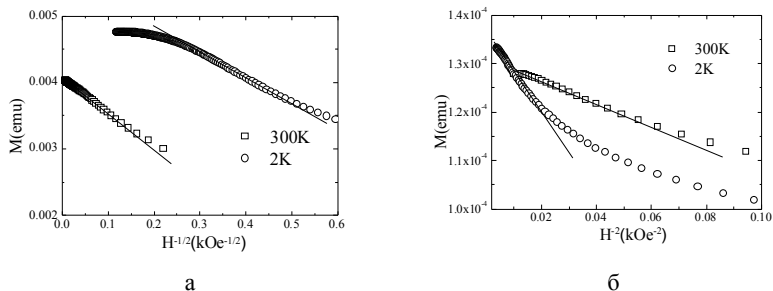


Рис. 4. Выход намагниченности на насыщение для $C_F = 10\%$ (а) и $C_F = 0,5\%$ (б) при перпендикулярной ориентации магнитного поля и двух температурах – 2 и 300 К

Из результатов анализа данных на рис. 4 следует, что при $C_F = 0,5\%$ 0-мерный наноккомпозит состоит из однодоменных НЧ, не связанных обменным взаимодействием. При $C_F = 10\%$ наноккомпозит является 3-мерным, т. е. наночастицы связаны обменным взаимодействием. Аналогичный результат и при $C_F = 1\%$. Из полученных данных рассчитано поле локальной магнитной анизотропии для отдельной НЧ при $C_F = 0,5\%$ – $H_a = 7$ кЭ ($T = 2$ К) и усредненное поле анизотропии при $C_F = 1\%$ – ($\langle H_a \rangle = 3,1$ кЭ) и $C_F = 10\%$ – ($\langle H_a \rangle = 6,5$ кЭ).

Из полученных петель гистерезиса можно построить зависимости намагниченности насыщения M_S от T и сравнить их

с зависимостями $H_a(T)$. На рис. 5 показаны эти результаты при $C_F = 0,5\%$. Данные построены в координатах $(M_S, H_a, T^{3/2})$. Обе величины ведут себя с температурой по закону Блоха как $T^{-3/2}$.

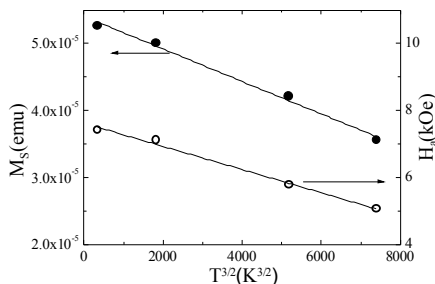


Рис. 5. Зависимость M_S (закрытые символы) и H_a (открытые символы) от температуры при $C_F = 0,5\%$

Поскольку обе температурные зависимости совпадают, основной вклад в анизотропию НЧ в исследованном образце дает анизотропия формы. Из полученных данных можно определить константу Блоха, после чего, зная удельную намагниченность образцов, можно рассчитать величину обменного поля $H_{ex} = 5$ кЭ (10%), 1,6 кЭ (1%), 1,2 кЭ (0,5%), константу магнитной анизотропии $K = 1,86 \cdot 10^4$ Дж/м³ (10%), $1,71 \cdot 10^4$ Дж/м³ (1%), $4,18 \cdot 10^4$ Дж/м³ (0,5%), а также средний радиус ферромагнитной НЧ в предположении ее сферической формы $R_c = 12,6$ нм (10%), 14,3 нм (1%), 8,6 нм (0,5%). Последнее значение хорошо согласуется с данными электронной микроскопии, рис. 1.

Таким образом, проведены исследования магнитных свойств и установлены основные магнитные параметры нанокompозита на основе УНТ, синтезированного ХПО. Получено, что при малых концентрациях ферроцена ($C_F = 0,5\%$) магнитные наночастицы являются однодоменными и не связаны обменным взаимодействием. С ростом концентрации ферроцена ($C_F \geq 1\%$) магнитный нанокompозит становится трехмерным.

Литература

1. Labunov V.A. Structure, composition and magnetic properties of carbon nanotubes doped by Fe during the growth / V.A. Labunov, B.G. Shulitski, E.L. Prudnikava et al. // J. of Physics: Conference Series. 2008. Vol. 100, No. 5. P. 052095(1-5).
2. Prudnikava A.L. Mössbauer spectroscopy investigation of magnetic nanoparticles incorporated into carbon nanotubes obtained by the injection CVD method / A.L. Prudnikava, J.A. Fedotova, J.V. Kasiuk, et al. // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. 2010. Vol.13, – No. 2. – P. 125–131.
3. Исхаков Р.С. Размерность системы обменно-связанных зерен и магнитные свойства нанокристаллических и аморфных ферромагнетиков / Р.С. Исхаков, С.В. Комогорцев, А.Д. Балаев, Л.А. Чеканова // Письма в ЖЭТФ. 2000. Т. 72, вып. 6. С. 440–444.

MAGNETIC PROPERTIES AND PARAMETERS OF THE MAGNETIC STRUCTURE IN Fe₃C-CNT NANOCOMPOSITE

¹Prudnikova E.L., ¹Komissarov I.V., ¹Danilyuk A.L.,
¹Labunov V.A., ²Le Normand F., ¹Prishepa S.L.

¹Belarussian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

²ICube/MaCEPV, Strasbourg, France

Magnetic properties of CNT with Fe-based nanoparticles (NPs) were investigated. NPs were incorporated into CNT matrix during the synthesis by means of chemical vapor deposition (CVD). The morphology, concentration and phase composition are determined by the ferrocene concentration C_F during the synthesis. Hysteresis loops $M(H)$ in the temperature range 2 – 380 K were measured. It was found that, for $C_F = 0.5\%$ NPs are single domain and not coupled via the exchange interaction. For $C_F = 1$ and 10% the exchange interaction between NPs has to be taken into account.

СОЗДАНИЕ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДА

**В.А. Карпович¹, Н.В. Любецкий¹, Н.Р. Прокопчук², В.Н.
Родионова¹, П.Г. Становой³**

¹НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, г. Минск, Беларусь,
rodionova@inp.minsk.by

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

³Иностранное частное предприятие «Перспективные
исследования и технологии», г. Минск, Беларусь

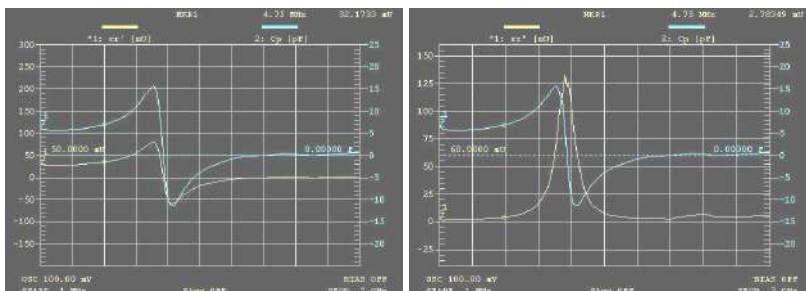
Измерены электрофизические свойства созданных радиопоглощающих материалов (РПМ) на основе наноструктурированного углерода. С учетом этих данных выполнен расчет коэффициентов отражения R и коэффициентов поглощения T в диапазоне частот 8–12 ГГц для заданных толщин РПМ, а также проведена их экспериментальная проверка. Созданные РПМ позволяют поглощать до 98% электромагнитной энергии.

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря своим уникальным свойствам привлекают все большее внимание материаловедов, химиков, физиков и представителей ряда других отраслей науки и производства. Созданные различные марки наноструктурированного углерода в соответствии с СТБ 1873-2008 нашли широкое применение в качестве добавок в различного рода полимерных композитах для улучшения их физико-химических свойств. В данной работе приведены результаты исследований по созданию РПМ с использованием наноструктурированного углерода марок НСУ-5 и НСУ-4 [1].

В настоящее время бурно развивается и эксплуатируется большое количество радиотехнических средств и систем сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона волн передачи, приема и обработки информации и, при этом, существуют проблемы электромагнитной безопасности [2]. На практике для экранирования конструкций наиболее часто используются металлы и специальные магнитомягкие сплавы и ферриты. Однако указанные выше материалы имеют ряд недостатков. Металлы, например, не способны защитить радиоэлектронную аппаратуру от магнитных полей. В основе механизма экранирования металлами лежит явление отражения, а не поглощения электромагнитного излучения. Многократное отражение ведет к резонансу и усилению СВЧ излучения, появлению стоячих волн, что может быть причиной сбоя или выхода из строя РЭА. Радиопоглощающие материалы, которые применяются сегодня, представляют собой композиты на основе ферритовых материалов, имеют значительную массу, низкие механическую прочность и термостойкость, их нельзя использовать в малогабаритных радиоэлектронных системах, для защиты биологических объектов, радиомаскировки военной техники, летательных аппаратов и кораблей легких классов.

Наноструктурированный углерод марок НСУ-5 и НСУ-4 перед введением в связующее первоначально проверялся по значению коэффициента поглощения. Коэффициент поглощения наноструктурированного углерода в диапазоне 8–12 ГГц превышал значение 40 дБ. В качестве подложек использовалась льняная ткань, толщиной 0,6 мм, размерами 100x100 мм. Одновременно с созданием РПМ создавались и специальные образцы в виде плоских шайб для определения электрофизических свойств радиопоглощающих композиций. На боковые поверхности шайб наносились металлизированные слои и с помощью измерителя (анализатора) диэлектрических свойств материалов Agilent E4991A определялись значения действительной, мнимой и полной (по модулю) составляющих

относительной диэлектрической проницаемости, созданных РПМ в полосе частот от 1 МГц до 3 ГГц. Измеренные значения действительной и мнимой составляющих относительной диэлектрической проницаемости РПМ приведены на рис. 1.



аб

Рис.1. Действительная ϵ^1 (а) и мнимая ϵ^{11} (б) составляющие относительной диэлектрической проницаемости РПМ

По измеренным значениям электрофизических свойств ($\epsilon = \epsilon^1 - j\epsilon^{11}$) созданных радиопоглощающих композиций были рассчитаны коэффициенты отражения R и коэффициенты поглощения T образцов РПМ с заданной толщиной d [3]

$$R = R_{12} + R_{23}e^{-j2b} / 1 + R_{12} R_{23}e^{-j2b}, \quad (1)$$

$$T = (1 - R_{12}^2) e^{-jb} / (1 - R_{12}^2 e^{-j2b}), \quad (2)$$

где R_{12} – коэффициент отражения от первой границы воздух-образец; R_{23} – коэффициент отражения от второй границы образец-воздух; $b = (2\pi d/\lambda)\epsilon^2$, λ – длина электромагнитной волны. Для образца, находящегося в воздухе, $R_{23} = -R_{12}$.

Экспериментальным путем были измерены коэффициенты отражения R и коэффициенты поглощения T образцов, созданных РПМ в частотном диапазоне электромагнитного излучения 8–12 ГГц. Для проведения исследований использовался векторный анализатор цепей Agilent 8722 ET, который работает в режиме свипирования частоты от 50 МГц до 40 ГГц. Для определения коэффициента отражения

использовался режим измерения S_{11} параметра, а для коэффициента поглощения – S_{21} параметра (коэффициента передачи). Блок-схема измерения коэффициента отражения и коэффициента поглощения РПМ при использовании векторного анализатора (ВА) Agilent 8722 ET показана на рис. 2.

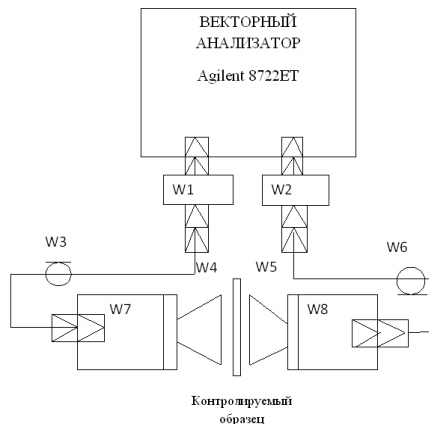


Рис. 2. Блок-схема измерения коэффициента отражения и коэффициента поглощения

К выходному разъему ВА подключен коаксиальный переход W1 с сечения 2,4/1,2 на 3,5/1,5. Коаксиальный переход W1 через СВЧ кабель W3 соединен с коаксиально-волноводным переходом W7, который имеет коаксиальный вход сечением 7/3 и волноводный выход с сечением волновода 23x10. К коаксиально-волноводному переходу W7 подключается рупорная передающая антенна W4. К входному разъему ВА подключен коаксиальный переход W2 с сечения 2,4/1,2 на 3,5/1,5. К коаксиально-волноводному переходу W8 подключается рупорная приемная антенна W5. Между рупорной передающей W4 и приемной W5 антеннами устанавливается контролируемый образец. Перед проведением измерений в ВА устанавливается требуемый диапазон частот свипирования (в данном случае от 8 до 12 ГГц) и осуществляется калибровка прибора. При измерении коэффициента отражения калибровка прибора осуществляется путем установки к раскрытию рупорной

передающей антенны W4 металлической пластины и используется только передающий тракт. При измерении коэффициента поглощения в ВА устанавливается режим измерения S_{21} параметра. Между рупорными антеннами W4 и W5 помещается контролируемый образец. На рис. 3 приведены измеренные значения коэффициента поглощения РПМ в диапазоне электромагнитного излучения 8–12 ГГц.

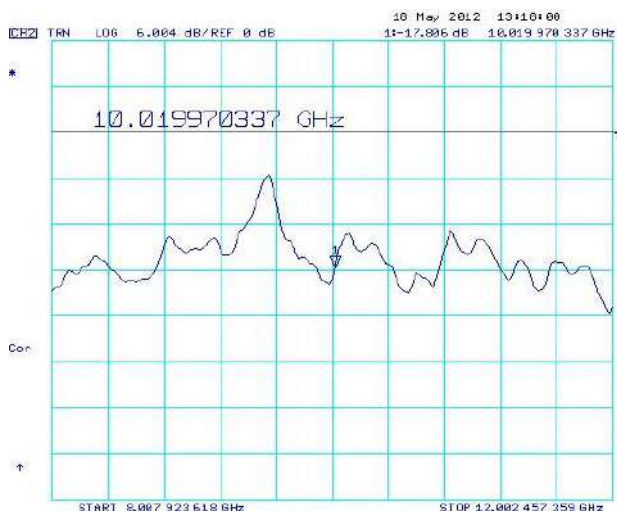


Рис. 3. Коэффициент поглощения РПМ

При создании РПМ было установлено, что в СВЧ диапазоне величина коэффициента поглощения РПМ растет с увеличением процентного содержания УНТ в связующем. Увеличиваются также и значения комплексной диэлектрической проницаемости. В значительной степени на эти величины оказывает влияние тип растворителя, который используется для активации поверхности частиц УНТ и для создания в полимерной композиционной матрице развитой электропроводящей наносети; получен наибольший коэффициент поглощения в пределах от минус 25 до минус 27 дБ в диапазоне электромагнитного излучения 8–12 ГГц, что соответствует поглощению электромагнитной энергии 98%;

расчетные зависимости коэффициента отражения R и коэффициента поглощения T , полученные с помощью уравнений (1) и (2), с погрешностью не более чем 5% совпали с экспериментально полученными результатами.

Литература

1. СТБ 1873-2008. Углерод наноструктурированный. Технические условия.
2. Кондратьев Д., Журавский В. Использование наноструктурных материалов для повышения надежности РЭА // Наноиндустрия. 2008. № 4. С. 14–18.
3. Аззам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет / Пер. с англ. М., 1981. – 583 с.

RADAR ABSORBING MATERIAL BASED ON A CARBON NANOSTRUCTURE

**¹V.A. Karpovich, ¹N.V. Liubetski, ²N.P. Prokopchuk,
¹V.N. Rodionova, ³P.G. Stanovoy**

¹Belarus state University Research Institute of Nuclear Problem
Minsk, Belarus

²Belarus State Technological University, Minsk, Belarus

³FPE «Prospective Research&Technology», Minsk, Belarus

The article is concerned with the study of electromagnetic characteristics of a radar absorbing material (RAM) based on a carbon nanostructure. The value of permittivity the material, and also the coefficients of reflection of electromagnetic wave, R from the material and their absorption in the material, T in the range 8–12 GHz are presented. These R and T were calculated on the base of the measured permittivity and then were measured directly. It was found that the synthesized RAM absorbs up to 98% of the electromagnetic energy within the range.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИСТИРОЛА

О.В. Алексеева, Н.А. Багровская, А.В. Носков
Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
г. Иваново, Россия; ova@isc-ras.ru

Получены полистирольные пленки, допированные малыми добавками фуллеренов (до 1 мас. % C_{60}). Методом дифракции рентгеновских лучей установлены размеры кристаллических областей и значения персистентной длины и сегмента Куна в исследованных композитах. Показано, что полученные пленки проявляют бактериостатическое и фунгистатическое действие.

Фуллеренсодержащие полимерные материалы привлекают внимание исследователей благодаря перспективам их широкого практического использования в различных областях промышленности, медицине, фармакологии. Допирование полимерной матрицы углеродными наночастицами может привести к созданию композитов с улучшенными физико-химическими характеристиками. Имеются многочисленные публикации, посвященные изучению оптических, трибологических, термохимических свойств таких соединений [1, 2].

Среди полимеров, успешно модифицированных фуллеренами, следует отметить полистирол (ПС), макромолекулы которого способны связывать наноуглеродные частицы. По-видимому, C_{60} как акцептор электронов взаимодействует с полимером за счет донорно-акцепторных связей.

В настоящей работе проведена модификация полистирола фуллеренами и изучены структура и антимикробная активность полученных композитов.

Пленки получали методом полива растворов, приготовленных на основе о-ксилола и содержащих ПС и C_{60} , на стеклянную подложку с последующим выдерживанием на воздухе при комнатной температуре до полного испарения растворителя. Содержание C_{60} в композите варьировалось от 0,02 до мас. 1 %.

Полученные полистирольные и композиционные пленки толщиной 60–80 мкм были прозрачны, с достаточной механической прочностью. Образцы модифицированного полимера имели светло-фиолетовую окраску, интенсивность которой зависела от концентрации углеродных наночастиц. Немодифицированные пленки были бесцветные.

Рентгеноструктурные исследования пленок проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 (излучение MoK_{α} , $\lambda = 0,071$ нм, монохроматизированный Zr-фильтр), модернизированном для работы с веществами в аморфном и поликристаллическом состояниях, по методу Дебая – Шеррера [3] в диапазоне углов от 1 до 30° (2θ).

На дифрактограммах всех полученных образцов (рис. 1) имеется рефлекс с максимумом при $5,2^{\circ}$ (2θ), что соответствует наличию кристаллических областей в аморфном материале. Сходный характер кривых рассеяния разными по составу композитами не отражает возможных изменений структуры ПС пленки при допировании фуллеренами. Поэтому для выявления этих изменений были определены размеры кристаллических областей (L) в зависимости от содержания C_{60} . Расчеты были проведены с использованием формулы Шеррера [4], связывающей размер кристаллита с уширением рефлекса:

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где L – размер кристаллита; λ – длина волны излучения; θ – брегговский угол; $K = 0,9$ – коэффициент формы; β – величина уширения, определяемая на половине высоты пика. Результаты расчетов, проведенных с использованием формулы (1), приведены в табл. 1.

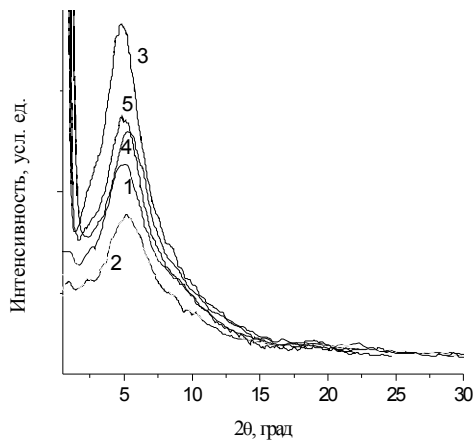


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы для композиционных пленок с различным содержанием фуллеренов, мас. %: 0 (1); 0,03 (2); 0,1 (3); 0,5 (4); 1 (5)

Таблица 1

Размеры кристаллитов в зависимости от состава композита

$[C_{60}]$, мас. %	β , °	L , нм
0	5,03	0,728
0,0004	4,85	0,756
0,001	5,15	0,712
0,003	5,20	0,705
0,01	5,16	0,710
0,03	5,22	0,702
0,1	2,85	1,286
0,5	3,01	1,218
1	2,91	1,259

Как видно из табл. 1, если концентрация фуллеренов в пленке не превышает 0,03 мас. %, то величина L составляет 0,70–0,76 нм. Существенно больший размер кристаллитов (1,21–1,29 нм) имеет место при концентрации C_{60} в интервале 0,1–1 мас. %. Такое увеличение L вполне согласуется с тем фактом, что при содержании фуллеренов больше 0,1 мас. % доминируют эффекты межмолекулярного взаимодействия фуллерена с полистиролом, что

приводит к шивке полимерных цепей [5] и отражается в росте температуры стеклования композита [6].

Анализ малоугловой области рентгенограмм был проведен на основе модели Кратки – Порода, предложенной для описания конформационных движений в персистентных (червеобразных) полимерных цепях [7]. Для математической обработки экспериментальных данных использовались координаты Кратки (S , $S^2I(S)$) (рис. 2).

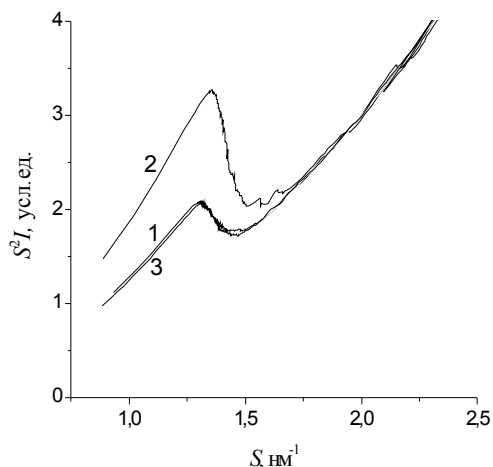


Рис.2. Рентгенограммы малоуглового рассеяния в координатах Кратки для композиционных пленок с различной концентрацией C_{60} , мас. %: 0 (1); 0,0004 (2); 0,03 (3)

Анализ зависимостей, представленных на рис. 2, позволил оценить персистентную длину макромолекулярной цепи a и сегмент Куна l . Для изученных полимерных композитов эти величины составили: $a = 1,16–1,27$ нм и $l = 2,32–2,54$ нм, соответственно. Полученные данные хорошо согласуются с литературными. В частности, согласно [8], для немодифицированного полистирола персистентная длина цепи равна 1,0–1,4 нм (в зависимости от условий). Таким образом,

малые добавки C_{60} практически не изменяют термодинамическую гибкость полистирольных цепей.

Для тестирования антимикробной активности ПС пленок и ПС/ C_{60} композитов были использованы различные виды микроорганизмов. Антибактериальное действие исследовали по отношению к грамположительным бактериям *Staphylococcus aureus* Rosenbach, грамотрицательным бактериям *Escherichia coli*, а также по отношению к смеси, которая содержала *Bacillus subtilis*, *Bacillus pumilis*, *Bacillus stearotherophilus*, *Escherichia coli*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Pseudomonas oleovorans*, *Staphylococcus aureus* Rosenbach. Фунгистатическую активность тестировали по отношению к смеси грибов *Aspergillus niger van Thieghem*, *Cladosporium gossipicola Pidopl*, *Cladosporium resinae Albida*.

Сущность испытаний заключается в выдерживании образцов в условиях, оптимальных для роста и развития микроорганизмов. Количественно биологическую активность материала характеризовали размером зоны лизиса (R), которая образуется вокруг образца (табл. 2)

Таблица 2

Влияние концентрации фуллеренов на антибактериальную и фунгистатическую активность пленочных композитов

[C_{60}], мас. %	R, мм				
	E. coli	Staph. Aureus	E. coli+Staph. aureus	Смесь бактерий	Смесь грибов
0	0	0	0	0	7
0,03	2	3	1-2	*	7
0,1	3	2	2	*	7
1	*	*	*	8	7

*тесты не проводились.

Результаты проведенных испытаний (табл. 2) свидетельствуют об антибактериальной и фунгистатической активности ПС/ C_{60} композитов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 12-03-97528-р-центр-а).

Литература

1. Badamshina E.R., Gafurova M.P. Characteristics of fullerene C₆₀-doped polymers // Polym. Sci. B. 2008. Vol. 50, Is. 7–8. P. 215–225.
2. Weng D., Lee H.K., Levon K., Mao J. The influence of Buckminsterfullerenes and their derivatives on polymer properties // Eur. Polym. J. 1999. Vol. 35, Is. 5. P. 867–878.
3. Guinier A. X-ray diffraction: In crystal, imperfect crystal, and amorphous bodies. N.Y.: Dover Publication, 1994. – 378 p.
4. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972. – 96 с.
5. Гладченко С.В., Полоцкая Г.А., Грибанов А.В., Згонник В.Н. Исследование твердофазных композиций полистирол–фуллерен // Журн. техн. физики. 2002. Т. 72, вып. 1. С. 105–109.
6. Alekseeva O.V., Barannikov V.P., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V. DSC investigation of the polystyrene films filled with fullerene // J. Therm. Anal. Calor. 2012. Vol. 109, No. 2. P. 1033–1038.
7. Svergun D.I., Feigin L.A. Structure analysis by small angle X-ray and neutron scattering. N.Y. // Plenum Press, 1987. –335 P.
8. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. М.: Химия, 1989. – 432 С.

STRUCTURE AND BIOLOGICAL ACTIVITY OF FULLERENE-CONTAINING COMPOSITES BASED ON POLYSTYRENE

Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Noskov A.V.
G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS,
Ivanovo, Russia

Polystyrene films modified with small amounts of fullerenes (up to 1 wt. % of C₆₀) were obtained. The size of crystalline sites, and the persistent length and the Kuhn's segment values for the studied composites were determined by the X-ray diffraction technique. We found that the polystyrene/fullerene composite films manifest bacteriostatic and fungistatic effect.

ИССЛЕДОВАНИЕ АГРЕГАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

А.С. Бучельников¹, Т.А. Дерябина¹, Д.П. Воронин¹,
Ю.И. Прилуцкий², М.П. Евстигнеев¹

¹Севастопольский национальный технический университет,
г. Севастополь, Украина; tolybas@rambler.ru

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

В настоящей работе предложена статистико-термодинамическая модель агрегации фуллерена C_{60} в водном растворе. Проведен эксперимент титрованием методом динамического светорассеяния. Аппроксимация экспериментальных данных теоретической зависимостью показала, что значение равновесной константы агрегации фуллерена C_{60} составляет около 56000 л/моль.

В последнее время большое значение приобретает изучение физико-химических и медико-биологических свойств фуллерена C_{60} в водном растворе. Одним из наиболее интересных физико-химических свойств такого раствора является способность фуллерена C_{60} к образованию сферических агрегатов (кластеров), диаметры которых колеблются в пределах 2–100 нм [1, 2]. Возможно, что токсичность фуллеренов коррелирует с их способностью к агрегации, а агрегированные формы, в свою очередь, обладают сродством к биополимерам. Однако на сегодняшний день равновесные параметры агрегации фуллеренов остаются неопределенными. Возможной причиной этого можно считать отсутствие четкого представления микроскопической картины комплексообразования фуллеренов и, как следствие, отсутствие

теоретической статистико-термодинамической модели такого процесса.

Целью настоящей работы является построение такой модели и определение базовой количественной характеристики комплексообразования – равновесной константы ассоциации фуллеренов друг с другом.

Для исследования процесса агрегации фуллерена C_{60} был использован метод динамического светорассеяния (ДСР). Согласно данным ДСР наибольшая доля рассеивающих свет частиц сосредоточена в окрестности диаметров 140–260 нм, что соответствует кластеру из порядка 10^6 молекул C_{60} . Одним из важных результатов, вытекающих из анализа по ДСР, является то, что водный раствор фуллерена C_{60} содержит распределение частиц по размерам от его мономерной формы до кластеров с диаметром порядка 200 нм.

Основной характеристикой раствора, получаемой методом ДСР, является коэффициент поступательной диффузии, который согласно известной формуле Стокса – Эйнштейна для диффузии частиц сферической формы обратно пропорционален диаметру частицы. Для получения надежного значения константы комплексообразования фуллеренов в процессе ДСР-эксперимента исходный раствор разбавлялся несколько раз (эксперимент титрованием). Таким образом, первичным результатом эксперимента явилась зависимость средневзвешенного диаметра d_z рассеивающих свет частиц от концентрации раствора фуллерена C_{60} , изображенная точками на рис. 1.

Любопытная особенность концентрационной зависимости d_z : по мере уменьшения концентрации средний диаметр частиц не уменьшается, а, наоборот, увеличивается. Будем далее интерпретировать данные титрования на рис. 1 в терминах коэффициента диффузии D . Несмотря на некоторую необычность такого характера зависимости, отметим, что эффект увеличения D (уменьшения d_z) по мере увеличения

концентрации хорошо известен для мицеллообразующих соединений при концентрациях, превышающих критическую мицелльную концентрацию [3]. Таким образом, полученные в настоящей работе данные эксперимента дают основания полагать, что водный раствор фуллерена C_{60} проявляет свойства типичного раствора мицелл.

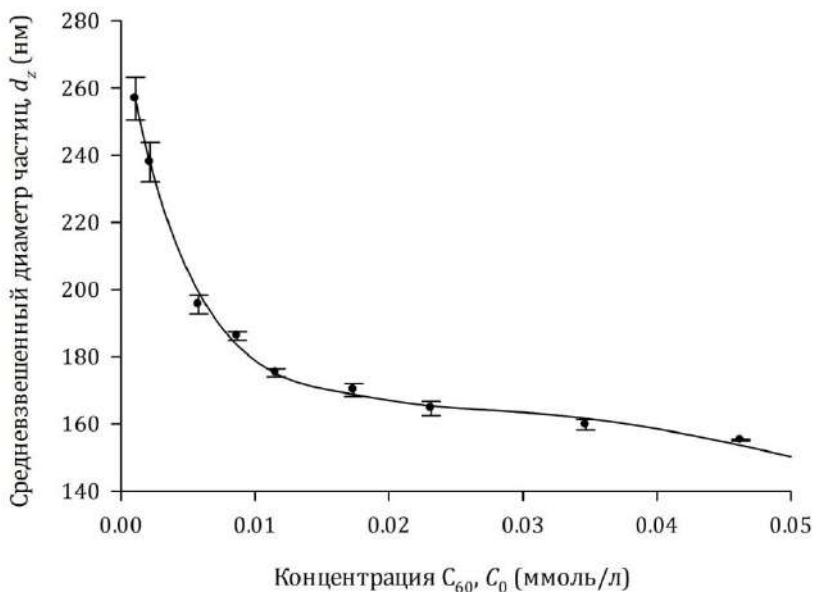


Рис. 1. Зависимость средневзвешенного диаметра кластеров фуллерена C_{60} от их концентрации в водном растворе (показана точками с нанесенными погрешностями) и сплошная кривая, аппроксимирующая эту зависимость по модели (5).

Качественный анализ экспериментальных данных позволяет сформулировать физическую модель агрегации молекул C_{60} в растворе:

4. Поведение фуллереновых кластеров подобно раствору мицелл с концентрацией C_M .

5. Образование новых кластеров не происходит, в то время как при разбавлении часть кластеров разрушается.

6. Кластеры содержат в себе «ядро» из M молекул C_{60} . По мере роста концентрации на это ядро связываются фуллерены, в результате чего размер кластера растет. В первом приближении будем считать, что ядро связывают только мономеры C_{60} .

В методе ДСР экспериментально наблюдаемый коэффициент диффузии образуется как средневзвешенная по интенсивности сумма по всем типам комплексов, присутствующих в растворе. Учитывая квадратичную взаимосвязь сигнала с молекулярной массой рассеивающих свет частиц и обратно пропорциональную взаимосвязь D и d_z , а также поправку на мицеллярные свойства водного раствора фуллерена C_{60} в виде множителя $1/(1+AC_M)$, где A имеет смысл второго вириального коэффициента, имеем

$$d_z = \frac{d_1}{1 + AC_M} \cdot \frac{\sum_{i=M}^{\infty} i^2 f_i}{\sum_{i=M}^{\infty} i^{5/3} f_i}, \quad (1)$$

где $d_1 = 0,7$ нм – диаметр молекулы C_{60} , f_i – мольная доля агрегата из i молекул,

$$f_i = C_M \frac{(K_F C_1)^{i-M}}{(i-M)!} \prod_{j=M+1}^i N_j, \quad (2)$$

где K_F – константа агрегации, C_1 – концентрация несвязанных фуллеренов, N_j – число центров связывания фуллеренов на поверхности кластера, состоящего из j молекул C_{60} . Закон сохранения массы записывается следующим образом:

$$C_0 = C_1 + MC_M^0 + \sum_{i=M+1}^{\infty} if_i, \quad (3)$$

где C_M^0 – начальная концентрация фуллереновых кластеров в водном растворе. Решение (3) в каждой экспериментальной

точке позволяет определить мономерную концентрацию C_1 . Таким образом, аппроксимация экспериментальной зависимости теоретической кривой (1) производится по четырем подгоночным параметрам: C_M^0 , A , K_F и M .

Следует, однако, отметить, что вследствие огромной разницы порядков (до девяти) подгоняемых параметров аппроксимация экспериментальных данных по описанной модели является чрезвычайно затруднительной. Поэтому масштабировалась данная модель так, чтобы порядки искомых параметров примерно сравнялись. Для этого потребовалось ввести еще одно допущение в физическую модель агрегации фуллеренов: пусть кластеры с ядром из M молекул связывают на своей поверхности одновременно R других молекул (так называемые конгломераты). Тогда закон сохранения массы примет вид

$$C_0 = BC'_{R1} + C'_{M1} \frac{1 + (B-1)BK_F C'_{R1}}{(1 - BK_F C'_{R1})^2}, \quad (4)$$

где $B = R/M$; штрихи у обозначений концентраций указывают на то, что соответствующие концентрации (C_{M1} и C_{R1} – мономерные концентрации несвязанных друг с другом кластеров и конгломератов, соответственно) умножены на M с целью выравнивания порядков. Наблюдаемый в методе ДСР параметр записывается в этом случае следующим образом:

$$d_z = \frac{d_0}{1 + AC'_{M0}} \frac{(1 + (B-1)BK_F C'_{R1})^2 + B^3 K_F C'_{R1}}{(1 - BK_F C'_{R1})^3 \sum_{i=0}^{\infty} (1 + Bi)^{5/3} (BK_F C'_{R1})^i}. \quad (5)$$

В выражениях (4) и (5) все параметры теперь имеют «выровненные» по порядку значения, а индекс суммирования i можно ограничивать в расчете пределом в несколько десятков. Значение d_0 можно оценить по экспериментальной кривой при бесконечном разбавлении. Векторы C_{M1} и C_{R1} рассчитываются из

уравнения (4) и подставляются в (5). Подгоночными параметрами являются A , B и K_F . Результат аппроксимации показан сплошной линией на рис. 1 (коэффициент R^2 составил 0,997).

Значение константы агрегации фуллеренов K_F составило 56000 л/моль, что вполне согласуется с существующими теоретическими оценками этой величины.

Литература

1. Bulavin L., Adamenko I., Prylutsky Yu., Durov S. et al. Structure of fullerene C_{60} in aqueous solution // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. Vol. 2, No. 8. Pp. 1627–1629.

2. Brant J., Lecoanet H., Wiesner M.R. Aggregation and deposition characteristics of fullerene nanoparticles in aqueous systems // J. Nanopart. Res. 2005. Vol. 7, No. 4. Pp. 545–553.

3. Attwood D., Blundell R., Mosquera V. Light scattering studies on the association of phenothiazine drugs in aqueous solutions of low ionic strength // J. Colloid Interface Sci. 1993. Vol. 157, No. 1, P. 50–54.

STUDY OF C_{60} FULLERENE AGGREGATION IN AQUEOUS SOLUTION

**¹Buchelnikov A.S., ¹Deryabina T.A., ¹Voronin D.P.,
²Prylutsky Yu.I., ¹Evstigneev M.P.**

¹Sevastopol National Technical University, Sevastopol, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kiev, Kiev, Ukraine

Statistical-thermodynamical model of C_{60} fullerene aggregation in aqueous solution has been developed in the present work. The titration experiment by means of dynamic light scattering has been carried out. Fitting of experimental data has yielded the value of equilibrium constant of C_{60} fullerene aggregation of about 56000 M^{-1} .

CHANGES IN THE CRYSTAL STRUCTURE OF FULLERITE C₆₀ UNDER IRRADIATION WITH Fe IONS

E.L. Pavlenko

Taras Shevchenko National University of Kiev, Kiev, Ukraine

pavlenkoelena@mail.univ.kiev.ua

Polymerization and amorphization effects in the C₆₀ films under Fe ions irradiation are considered.

In the condensed state C₆₀ molecules form molecular crystals with van der Waals interaction. Appearance of the covalent bonds between the molecules is possible at photopolymerization, influence of high pressure and temperatures, doping with alkali metals (K, Na, Rb, Cs), electron irradiation with energy, bombardment with heavy and light ions. In the polymerized state each molecule can have one, two, four or six [2+2] cycloadded bonds depending on that the fcc phase transforms into: orthorhombic, tetragonal, rhombohedral or 3D polymerized phase with pseudotetragonal lattice. Changes of structure influence properties of fullerenes: for example, hardness of 3D C₆₀ structure is comparable with diamond [1–3].

Ion irradiation also gives a variety of possibilities for modification of physical and chemical properties. Type of bombardment particles, charge, fluence, temperature of target significantly influences mechanisms of interaction with fullerite target. Among the mechanisms is polymerization of C₆₀ molecules and destruction, the latter leads to amorphization. This is accompanied by complicate processes, intensity of which depends on different factors, and none can be exactly forecasted. In given work mechanisms of radiation transformations in C₆₀ films during irradiation with Fe ions, energy of which is 140 keV with different fluences by methods of X-rays diffraction are studied.

Films of C_{60} were prepared by vacuum sublimation of C_{60} powder (purity 99,99 %) on Si(100) substrates (thickness $d = 1000$ nm) and irradiated with Fe^+ ions, energy $E = 140$ keV and fluences that changed from 10^{12} to 10^{14} ions/cm². Crystal structure was studied by methods of X-ray diffraction ($\lambda = 1,7902$ Å, CoK_{α} -irradiation). Analysis of XRD reflections was performed by numerical decomposition of experimental bands on elementary Lorenz constituents. Calculations of interaction of Fe irradiation with fullerenes were performed with help of SRIM 2013 package.

Passing of ions through solid C_{60} is accompanied by loss of energy on nuclear subsystem due to elastic collisions and on electron excitation and due to inelastic interaction of the ions with electron subsystem. Taking into account that polymerization is caused by excitation of the electron subsystem, increase of the ions energy leads to formation of covalent bonds between the molecules near track of passing ions. Together with decrease of the ions energy caused by electron deceleration increases contribution from energy that is transferred to nuclei of the atoms that leads to appearance of radiation defects, destruction of molecular cages C_{60} and, as a result, to amorphization of crystal structure. Due to that relation E/M is important, where E and M are the energy and mass of bombardment particles, because it determines loss of the energy on electron excitation S_e and nuclear subsystem S_n and therefore determines process of polymerization and amorphization of fullerenes C_{60} . In the case of $E/M \geq 1$ MeV/amu S_e magnitude exceeds S_n and bombardment of C_{60} with swift heavy ions at low doses stimulates polymerization of fullerenes [4]. More complicated are processes of structural modification of C_{60} films with heavy ions and moderate energies in the region of 100–200 keV. For this case, losses on electron excitation have the same order of magnitude as losses on creation of radiation defects. Therefore, for Fe^+ ions with energy $E = 140$ keV according to calculations by SRIM programme $S_e = (dE/dx)_e = 3,622 \cdot 10^{12}$ eV/Å, $S_n = (dE/dx)_n = 7,159 \cdot 10^1$ eV/Å. Probability of polymerization and amorphization are the same. But it

has to be noted that not only bombardment ions interact with molecules. As is seen from Fig. 1, Fe^+ ions interact with fullerenes on whole depth of penetration (128 nm), longitudinal (23,7 nm) and transversal (20,1 nm) scatters.

It is important to note that bombarding Fe^+ ions don't pass the whole depth of the film, due to that ions penetrate in the octahedral and tetrahedral pores of C_{60} crystal structure that also can lead to polymerization. Polymerization and amorphization of different parts of the molecules at collisions with ions and knocked secondary atoms is accompanied by penetration of other ions in the pores. Polymerized molecules also can be destructed and probability of the process depends on the dose: with its increase part of molecules undergoes polymerization and achieves saturated level; at high doses part of polymerized molecules starts to decrease due to damages. Amorphization rises and at high doses it saturates [5].

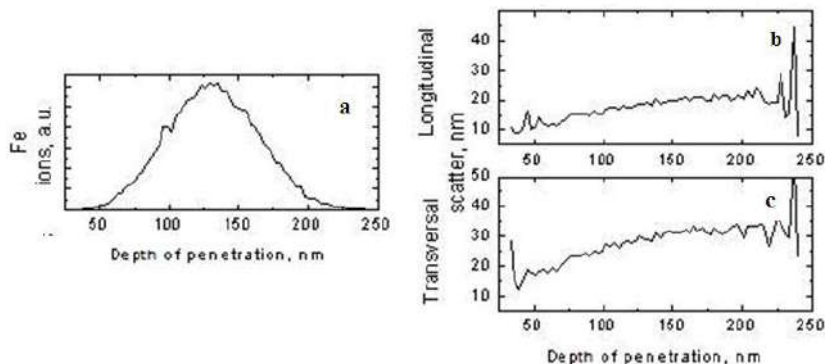


Fig. 1. Depth of penetration (a), longitudinal (b) and transversal (c) scatters of bombardment ions ($E = 140$ keV) in C_{60} fullerenites. (Thickness of the film 1000 nm, Si(100) substrate, modeling by SRIM package)

Fe^+ irradiation of C_{60} fullerite leads to structural changes that reveals in transformation of XRD pattern (Fig. 2).

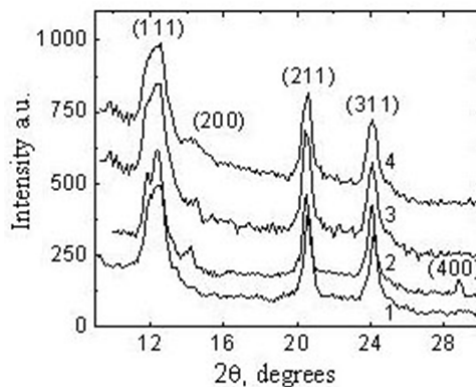


Fig. 2. XRD pattern for fullerites C_{60} before (1) and after irradiation with Fe^+ ions, energy $E = 140$ keV for fluences $1,2 \cdot 10^{12}$ (2), $1,2 \cdot 10^{13}$ (3) and $0,66 \cdot 10^{14}$ ion/cm² (4). (Thickness of the film 1000 nm, Si(100) substrate, CoK_{α} irradiation ($\lambda = 0,17902$ nm), temperature $T = 300$ K)

Penetration of X-rays is deeper than penetration of Fe^+ ions that's why XRD pattern corresponds to both implant and nonimplant layers of the fullerite film. Due to that reflection from polymerized and amorphized structures overlap with initial fcc structure that gives dominant contribution in the pattern. Detail analysis of the XRD pattern for irradiated states of the film allows to show that higher layers of the film undergo structural transitions. Lattice parameter of fcc phase decreases from $a = 1,434$ nm in initial state to $a = 1,433$ nm at dose $1,2 \cdot 10^{12}$ ion/cm², $a = 1,430$ nm at dose $1,2 \cdot 10^{13}$ ion/cm² and $a = 1,416$ nm at dose $0,66 \cdot 10^{14}$ ion/cm². Decrease of lattice parameter for fcc phase is due to changes in structure of surface layers C_{60} fullerites caused by compression of fcc phase due to covalent bonds. Amorphization of structure leads to increase of background of X-rays diffraction and decrease of intensity of diffraction peaks at dose $0,66 \cdot 10^{14}$ ion/cm². New peak at (200) peak of fcc phase points on polymerization of C_{60} structure.

Fig. 3 shows numerical decomposition of diffraction peaks in the initial state and after Fe^+ irradiation. In the initial state, for line

(111) two peaks are observed that are caused by presence of two phases from fcc and hcp phases.

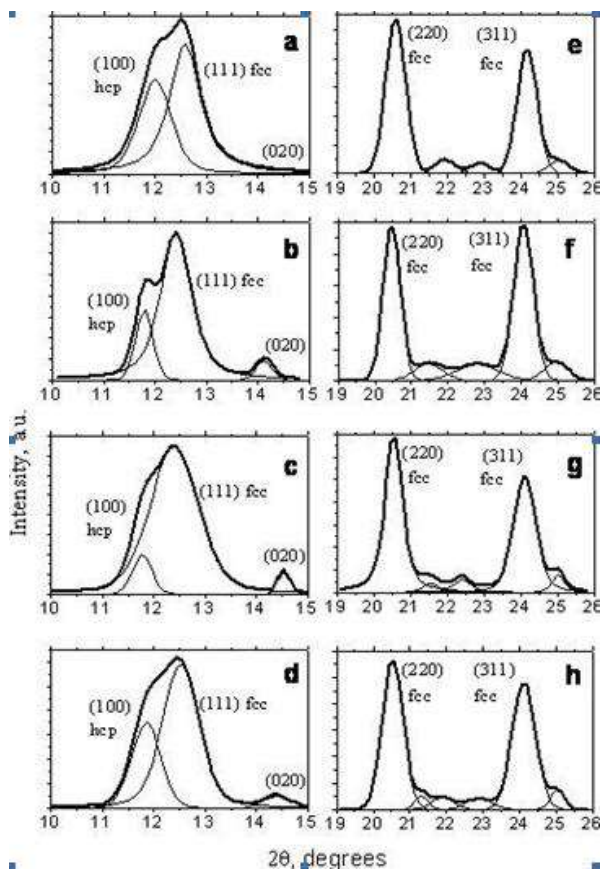


Fig. 3. Decomposition of XRD peaks into elementary Lorentz components in the regions of fcc maximums in the initial state (a, e) and after irradiation with Fe^+ ions with energy $E = 140 \text{ keV}$ and fluences $1,2 \cdot 10^{12}$ (b, f), $1,2 \cdot 10^{13}$ (c, g), $0,66 \cdot 10^{14} \text{ ion/cm}^2$ (d, h)

Irradiation causes transformation of all peaks and new components appear that can be attributed to orthorhombic and tetragonal phases. For irradiation dose $1,2 \cdot 10^{12} \text{ ion/cm}^2$ lattice parameters for the orthorhombic phase are $a = 1,316 \text{ nm}$; $b = 1,458$

nm; $c = 1,566$ nm, for tetragonal phase – $a = b = 1,312$ nm; $c = 1,450$ nm. Increase of dose to $1,2 \cdot 10^{13}$ ion/cm² leads to the following magnitude of parameters $a = 1,331$ nm; $b = 1,417$ nm; $c = 1,572$ nm and $a = b = 1,336$ nm; $c = 1,417$ nm, respectively. For fluence $0,66 \cdot 10^{14}$ ion/cm² parameters are: $a = 1,298$ nm; $b = 1,433$ nm; $c = 1,552$ nm and $a = b = 1,305$ nm; $c = 1,433$ nm respectively.

Observed lattice parameters differ from the parameters received the applications of high pressure and temperature, but compression of fcc phase caused by ion implantation is observed.

Irradiation of C₆₀ fullerites with Fe⁺ ions, $E = 140$ keV leads to polymerization due to creation of intermolecular bonds between neighbor C₆₀ and to amorphization of structure because of collisions between bombardment particles and carbon atoms of molecular cage. Because ion energy loss magnitude S_n is close to magnitude of ion loss of energy on the electron excitation S_e , at low doses of irradiation destruction of the molecules takes place together accompanied by polymerization with formation of bonds that are stronger than Van der Waals ones. Polymerized and amorphous structures are revealed in changes XRD patterns that point on formation of phases similar to that is formed under high pressure and temperature ones and simultaneously on formation of a-c phase and nanocrystal layers of graphite

References

7. Макарова Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов // ФТП. 2001. Т. 35, вып. 3. С. 257–293.

8. Onoe J., K.Takeuchi [How Many \[2+2\] Four-Membered Rings Are Formed on a C₆₀ Molecule when Photopolymerization Is Saturated](#) // Phys. Rev. Lett. 1997. Vol. 79. P. 2987–2989.

9. Roding R., Wagberg T., Sundqvist B. Raman spectroscopy and X-ray diffraction studies of the single- and double bonded two-dimensional polymers Na_nLi_{4-n}C₆₀ // J.of Phys. and Chem. of Solids. 2004. Vol. 65. P. 355–357.

10. Oohara W., Iwata H., Hatakeyama R Fullerene dimmers produced by acceleration and collision of C_{60} negative ions // Surface and Coating Technologies. 2007. Vol. 201. P. 5446–5450.

11. Jin Y., Yao C., Wang Zh. Structural stability of C_{60} films under irradiation with swift heavy ions // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B. 2005. Vol. 230. P. 565–570.

ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРИТА C_{60} ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИОНАМИ Fe

Павленко Е.Л.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина

Рассматриваются эффекты полимеризации и аморфизации пленок C_{60} при облучении ионами железа.

МАГНИТНЫЕ МОМЕНТЫ ЗАРЯЖЕННОЙ МОЛЕКУЛЫ C_{10} В КОНФОРМАЦИЯХ «ЗВЕЗДА» И «КОЛЬЦО»

Н.А. Поклонский, С.В. Раткевич, С.А. Вырко,
Е.Ф. Кисляков

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь;
poklonski@bsu.by

Рассчитаны магнитные моменты молекулы C_{10} в конформациях «звезда» и «кольцо» с зарядами от -2 до $+2$ (в единицах элементарного заряда e) методом функционала локальной плотности (LDA) в программном пакете Gaussian 09. Установлено, что молекула C_{10} в конформации «звезда» в зарядовых состояниях -2 и $+2$ сохраняет симметрию D_{5h} расположения атомов углерода в вершинах пятиугольного фрагмента молекулы. Максимальный магнитный момент молекулы C_{10} равен 2 (в единицах магнетона Бора μ_B) и для «звезды» с зарядами ± 2 , и для «кольца» с зарядом $+2$.

Введение

Путь формирования фуллерена C_{20} в плазменно-дуговом разряде, в котором ключевую роль играет метастабильный изомер молекулы C_{10} в форме «звезды» (C_{10}) наряду с изомером в форме «кольца» (C_{10}), предложен в [1]. Этот путь образования C_{20} согласуется с кинетическими моделями трансформации малых кластеров углеродного пара в фуллерен C_{60} в условиях дугового электрического разряда [2, 3].

По расчетам [1] карбододекаэдр C_{20} может быть образован при слиянии полиацетиленового «кольца» C_{10} и изомера C_{10} , далее по пути образования фуллерена получается C_{30} при слиянии «кольца» C_{10} и C_{20} . Эта реакция возможна при температуре $T \square T_0$, где $T_0 \approx 2300$ К – экспериментальное

значение температуры формирования фуллеренов (см., например, [4]).

Анализ обзора [5] о перспективах применения молекулярного магнетизма и работ [6, 7] об особенностях магнетизма наночастиц и их экспериментального получения приводит к вопросу о возможности существования и оценки магнитных состояний заряженных изомеров молекулы C_{10} «звезды» и «кольца». Поиск ответа на этот вопрос и составляет цель данной работы.

Методология

Для квантово-химических расчетов был выбран программный пакет Gaussian 09 как наиболее подходящий для расчета свойств молекул или кластеров. Расчет проводился в приближении функционала локальной спиновой плотности (LSDA) с использованием гибридного функционала обменно-корреляционной энергии с тремя параметрами смешивания UB3LYP (unrestricted Becke, Lee, Yang, and Parr) и базисных волновых функций 6-31G(d,p) для открытых электронных оболочек. При расчетах была выполнена полная оптимизация конформаций «звезда» и «кольцо» с учетом зарядового состояния и мультиплетности. Для этого использовались как квазиньютоновская ионная релаксация, реализованная в алгоритме метода Бройдена – Флетчера – Гольдфарба – Шанно (BFGS), так и алгоритм оптимизации Берни и метод отслеживания собственных значений (eigenvalue-following, EF). Расчет в программе Gaussian 09 проводился для зарядовых состояний изомеров молекулы C_{10} от -2 до $+2$.

Чтобы убедиться в достоверности расчетов величин магнитных моментов метастабильной («звезда») и стабильной («кольцо») конформаций и их устойчивости нами были дополнительно использованы *ab initio* программа самосогласованного поля с базисом линейных присоединенных плоских волн (PWscf) [9] в приближении псевдопотенциала и программный комплекс Quantum Wise (ATK v.11.8.2) [10], в

котором реализован метод функционала локальной плотности линейной комбинации атомных орбиталей.

Результаты

В программах Gaussian 09 и ATK магнитный момент μ рассчитывался (по Малликену [11]) как разность сумм заселенностей орбиталей электронами со спином вверх $\sum_{i=1}^{N_{\uparrow}} |\psi_i^{\uparrow}|^2$ и вниз $\sum_{i=1}^{N_{\downarrow}} |\psi_i^{\downarrow}|^2$. Заселенность орбиталей с соответствующей ориентацией спина равна плотности спиновых состояний электронов со спином вверх $|\psi_i^{\uparrow}|^2$ или вниз $|\psi_i^{\downarrow}|^2$.

Для определения диапазона возможных зарядовых состояний изомеров молекулы C_{10} были произведены расчеты программами PWScf [9] и ATK [10] с оптимизацией геометрии, включающие вклад спиновой поляризации. В результате установлено, что не существует устойчивой молекулы C_{10} при числе валентных σ - и π -электронов меньше 33 (заряд молекулы +7) и больше 45 (заряд молекулы -5).

На рис. 1 приведены результаты расчетов в программе Gaussian 09 магнитных моментов μ «звезды» и «кольца». Показаны также оптимизированные по полной энергии конформации молекулы C_{10} в зависимости от ее зарядового состояния. Мы ограничились диапазоном зарядовых состояний от -2 до +2, для которых достигались практически одинаковые значения величин μ в программе Gaussian 09 с расчетами μ в программах PWscf и ATK.

Из выполненных расчетов следует, что молекула C_{10} в конформации «звезда» в зарядовых состояниях от -2 до +2, за исключением -1, сохраняет симметрию D_{5h} расположения атомов углерода в вершинах пятиугольного фрагмента молекулы (пентагона), который является важным элементом при образовании фуллерена C_{60} . Заметим, что при заряде -2 устойчивая структура с пентагоном получена только для мультиплетностей 3 и 5. При заряде -1 оптимизация структуры в программах PWscf и ATK не приводила к конформации

«звезда»; в программе Gaussian 09 «звезда» не является плоской. Расчеты в программе Gaussian 09 для «кольца» с зарядом +1 оказались самосогласованными только при мультиплетности 6, а для «звезды» – только при мультиплетности 4.

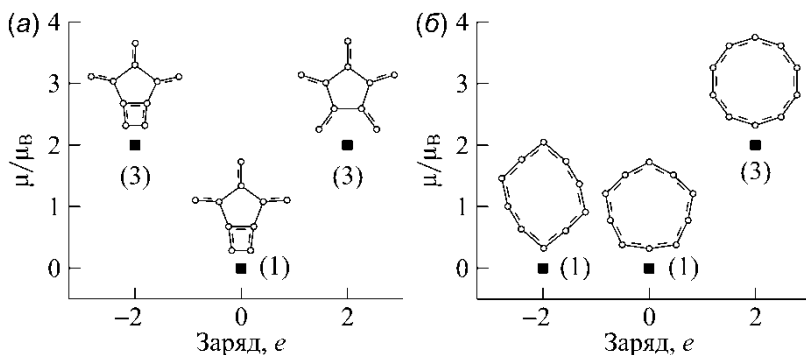


Рис. 1 Зависимость магнитных моментов μ (в единицах магнетона Бора μ_B) молекулы C_{10} от заряда (в единицах элементарного заряда e) в виде «звезды» (а) и «кольца» (б), рассчитанные в программе Gaussian 09 с обменно-корреляционным функционалом UB3LYP/6-31G(d,p) для открытых электронных оболочек. (В скобках указаны мультиплетности соответствующих состояний.)

Итак, установлено, что зарядовые состояния -1 и $+1$ конформаций «звезда» и «кольцо» молекулы C_{10} являются неустойчивыми и требуют дополнительного исследования. Наиболее устойчивыми зарядовыми состояниями двух рассматриваемых изомеров молекулы C_{10} являются -2 и $+2$, так как число π -электронов в них (18 и 22 соответственно) формально удовлетворяет правилу Хюккеля [12]: $4n + 2$, где $n \in 0, 1, 2, \dots$

Рассчитанные в программе Gaussian 09 разности электронных энергий зарядовых состояний ($-2, 0, +2$) молекулы C_{10} есть $E(-2) - E(0) = -1,84$ эВ, $E(+2) - E(0) = 23,59$ эВ для «звезды»; $E(-2) - E(0) = 2,27$ эВ, $E(+2) - E(0) = 23,55$ эВ для «кольца».

Заключение

Рассчитаны магнитные моменты молекулы C_{10} для конформаций «звезда» и «кольцо» (см. рис. 1). Максимальный полный магнитный момент достигает $2\mu_B$, где μ_B – магнетон Бора для «звезды» с зарядом ± 2 и «кольца» с зарядом $+2$. Установлено, что пятиугольный атомный фрагмент «звезды» сохраняет симметрию D_{5h} в зарядовых состояниях -2 и $+2$ согласно расчетам в программах Gaussian 09, PWscf и ATK. Заметим, что в углеродно-гелиевой плазме вероятность существования, к примеру, «кольца» с зарядом выше $+1$ и ниже -2 , мала [3].

Работа поддержана грантом ГПНИ «Конвергенция».

Литература

12. On possible initial growth stages of fullerenes and nanotubes in the carbon plasma / N.A. Poklonski [et al.] // IV Int. Conf. Plasma physics and plasma technology «PPPT-4», Minsk, Sept. 15–19, 2003 / Institute of Molecular and Atomic Physics, NASB.– Troitsk: Trovant, 2003. P. 999–1001.

13. Алексеев Н.И. Влияние малых кластеров на процесс преобразования двухкольцевого кластера в фуллерен / Н.И. Алексеев, Г.А. Дюжев // ЖТФ. 2002. Т. 72, № 5. С. 130–134.

14. Чурилов Г.Н. Образование фуллеренов C_{60} в частично ионизованном углеродном паре / Г.Н. Чурилов, А.С. Федоров, П.В. Новиков // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76, № 8. С. 604–608.

15. On the mechanism of fullerene formation in a carbon plasma / G.N. Churilov [et al.] // Carbon. 2002. Vol. 40. No. 6. P. 891–896.

16. Molecular magnetism, status and perspectives / D. Gatteschi [et al.] // Solid State Sci. 2008. Vol. 10, No. 12. P. 1701–1709.

17. Башкин Е.П. Спиновые волны и квантовые коллективные явления в больцмановских газах / Е.П. Башкин // УФН. 1986. Т. 148, № 3. С. 433–471.

18. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С.П. Губин [и др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 6. С. 539–574.

19. Revision A.L. [Electronic resource] / M. J. Frisch [et al.] // Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2009. Mode of access: <http://www.gaussian.com>.– Date of access: 10.04.2013.

20. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials / P. Giannozzi [et al.] // J. Phys. Condens. Matter. 2009. Vol. 21, No. 39. P. 395502 (19 pp.).

21. QuantumWise. Atomic-scale simulation software for nanoscience [Electronic resource].– Mode of access: <http://www.quantumwise.com>.– Date of access: 10.04.2013.

22. Mulliken R.S. Spectroscopy, molecular orbitals, and chemical bonding / R.S. Mulliken // Nobel lectures in chemistry 1963–1970. Amsterdam: Elsevier, 1972. P. 131–160.

23. Бердетт Дж. Химическая связь / Дж. Бердетт. М.: Мир, 2008. – 245 с.

MAGNETIC MOMENTS OF CHARGED C₁₀ MOLECULE IN CONFORMATIONS “STAR” AND “RING”

N.A. Poklonski, S.V. Ratkevich, S.A. Vyrko, E.F. Kislyakov
Belarusian State University, Minsk, Belarus

Magnetic moments of the molecule C₁₀ in two conformations, “star” and “ring” with charges from –2 to +2 (in units of elementary charge e) were calculated using method of the local density functional approximation (LDA) by the program Gaussian 09. The C₁₀ molecule conformation of «star» in charge states –2 and +2 keeps D_{5h} symmetry arrangement of carbon atoms at the vertices of pentagonal fragment of the molecule. The maximum magnetic moment of the C₁₀ molecule is equal to 2 (in units of Bohr magneton μ_B) for the «star» with charges ± 2 and for the «ring» with charge +2.

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ГИДРОКСОПАТИТА КАЛЬЦИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

В.Л. Карбовский¹, Э.М. Шпилевский², Н.А. Курган¹

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
г. Киев, Украина; karb@imp.kiev.ua

²Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Синтезирована серия композитов Са-ГАП-углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки, фуллерит, шунгит). Электронная структура полученных образцов исследована методами рентгеновской фотоэлектронной и ИК-спектроскопии. Установлено, что при взаимодействии Са-ГАП с углеродными наноматериалами происходит образование молекулярных комплексов, сопровождаемое увеличением симметрии колебаний PO_4^{3-} -тетраэдров.

Гидроксопатит кальция (Са-ГАП, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) уже давно используется в качестве заменителя костной ткани [1]. Однако имплантаты из Са-ГАП в сравнении с нативной костью обладают низкими механическими свойствами, в частности, высокой хрупкостью и низкой прочностью. Наиболее перспективным решением данной проблемы считается модификация Са-ГАП углеродными наноматериалами (УНМ). Сочетание известных свойств гидроксопатита, таких как биосовместимость, со свойствами углеродных наноматериалов (высокой механической прочностью и способностью взаимодействовать со свободными радикалами) позволит получить новые биоактивные материалы с улучшенными характеристиками [2–4].

Целью данной работы был синтез композитных материалов на основе апатита и углеродных наноматериалов (углеродные нанотрубки (УНТ), фуллерит, шунгит) и исследование механизма взаимодействия частиц Са-ГАП с частицами углеродных наноматериалов.

Образцы гидроксоапатит кальция-УНМ были синтезированы с использованием двух методик - механического перемешивания и диспергирования в водном растворе. Содержание углеродных наноматериалов во всех полученных образцах составляло 3 вес. %. Поскольку данные материалы плохо смачиваются водой и имеют тенденцию к агломерации, для лучшего перемешивания с Са-ГАП проводилась их предварительная функционализация: углеродные наноматериалы кипятили в смеси серной (H_2SO_4) и азотной (HNO_3) кислот (в соотношении 1:3 по объему) на протяжении 15 мин.

Из анализа полученных РФС спектров исследуемых соединений (см. таблицу) видно, что при переходе от чистого Са-ГАП к композитам Са-ГАП-УНМ происходит незначительное перераспределение электронной плотности между атомами кислорода, фосфора и кальция. Хотя большинство изменений энергий связи, которые наблюдаются в спектрах РФС композитов Са-ГАП-углеродные наноматериалы в сравнении с чистым Са-ГАП находятся в пределах ошибки эксперимента, общая картина этих слабых эффектов дает возможность допустить, что при модификации Са-ГАП углеродными наноматериалами происходит незначительный переход электронной плотности с атомов кислорода на атомы кальция и фосфора. Кроме того, увеличение электронной плотности на атомах кальция, которое наблюдается в образцах Са-ГАП-УНТ, может быть обусловлено наявностью у кальция зарождающегося $3d$ -уровня.

Энергии связи электронов (эВ) основных уровней атомов Са-ГАП и композитов Са-ГАП-углеродные наноматериалы

Образец	O 1s	Ca 2s	Ca 2p _{1/2}	Ca 2p _{3/2}	P 2s	P 2p
Са-ГАП+шунгит (водн.)	531,4	439,4	351,1	347,5	190,8	133,4
Са-АП+шунгит (мех.)	531,6	439,4	351,1	347,6	190,9	133,4
Са-ГАП+УНТ (водн.)	531,4	439,1	351,0	347,4	190,5	133,3
Са-ГАП+УНТ (мех.)	531,4	439,1	351,0	347,4	190,5	133,3
Са-ГАП+фуллерит (мех.)	531,4	439,3	351,1	347,6	190,6	133,3
Са-ГАП	531,4	439,4	351,1	347,5	190,8	133,4

Примечание. В названиях образцов в скобках указан метод получения – механическое перемешивание (мех.), или перемешивание в водной суспензии (водн.). Погрешность эксперимента – 0,1 эВ.

На рисунке представлены ИК-спектры исследуемых соединений. Во всех образцах наблюдаются характерные для апатитов полосы поглощения около 1050 см^{-1} , свойственные колебательной моде $\nu_3\text{ PO}_4^{3-}$ -тетраэдров, и полосы на $\sim 630\text{ см}^{-1}$, которые приписываются либрационной (ν_L) моде ОН групп.

Как видно, при переходе от чистого Са-ГАП к композитам Са-ГАП-углеродные наноматериалы положение максимумов полос поглощения для большинства образцов остаются неизменными (1032 см^{-1} для моды ν_3). Исключение составляет образец Са-ГАП-УНТ, полученный перемешиванием в водной суспензии, для которого значение положения данного максимума оказалось равным 1040 см^{-1} . Однако учитывая общую картину, скорее всего, данный сдвиг обусловлен погрешностью эксперимента. Таким образом, можно допустить, что при подобных модификациях в

кристаллической решетке Са-ГАП наблюдаются незначительные деформационные изменения PO_4^{3-} -тетраэдров.

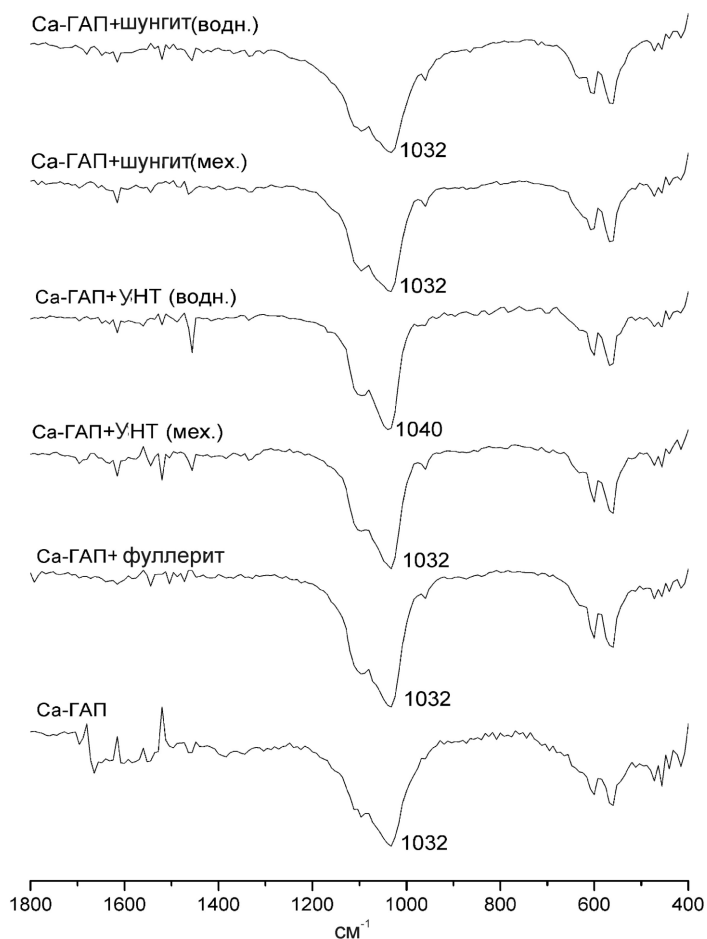


Рисунок. ИК-спектры исследуемых образцов

Необходимо отметить, что расщепление полосы поглощения, которая относится к колебательной моде ν_3 PO_4^{3-} -тетраэдра на две составляющие, обусловлено понижением симметрии колебаний данных тетраэдров в составе

кристаллической решетки Са-ГАП вследствие разделения связей Р–О на одинарные и двойные. Одинарным связям соответствует большая по интенсивности линия, положение максимума которой находится на 1032 см^{-1} для большинства образцов, а двойным связям – меньшая по интенсивности линия.

Анализ соотношения интенсивностей этих двух линий для каждого из образцов показывает незначительное увеличение интенсивности линии, которая относится к двойной связи, при переходе от чистого Са-ГАП к композитам Са-ГАП-углеродные наноматериалы. Это позволяет сделать вывод о том, что при модификации Са-ГАП углеродными наноматериалами происходит небольшое увеличение части двойной связи Р–О в тетраэдрах PO_4^{3-} , т. е. незначительное повышение их степени симметрии. Данный факт может означать, что при подобных модификациях происходит упорядочение структуры Са-ГАП.

Подводя итоги, следует отметить, что при модификации Са-ГАП углеродными наноматериалами происходит перераспределение электронной плотности между атомами кислорода, фосфора и кальция. Этот факт указывает на увеличение части ковалентной составляющей в общем балансе химической связи. Так как у фуллеренов и углеродных нанотрубок атомы углерода связаны ковалентной связью, то можно сделать предположение о том, что увеличение части ковалентной составляющей в общем балансе химической связи свидетельствует об образовании молекулярных комплексов и упорядочении структуры, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

Литература

1. Карбовский В.Л., Шпак А.П. Апатиты и апатитоподобные соединения. Электронное строение и свойства. Киев: Наукова думка, 2010. – 483 с.
2. Ueon Sang Shin, Il-Kyu Yoon, Gil-Su Lee, Won-Cheoul Jang, Jonathan C. Knowles, Hae-Won Kim. Carbon Nanotubes in

Nanocomposites and Hybrids with Hydroxyapatite for Bone Replacements // J. of Tissue Engineering. 2011. Vol. 2011. P. 1–10.

3. Najafi H., Nemati Z.A., Sadeghian Z. Inclusion of carbon nanotubes in a hydroxyapatite sol–gel matrix // Ceramics International. 2009. Vol. 35. P. 2987–2991.

4. Minah Lee, Sook Hee Ku, Jungki Ryu and Chan Beum Park. Mussel-inspired functionalization of carbon nanotubes for hydroxyapatite mineralization // J. Mater. Chem. 2010. No. 20. P. 8848–8853.

ELECTRONIC STRUCTURE OF CALCIUM HYDROXYAPATITE MODIFIED WITH CARBON NANOMATERIALS

Karbivskyy V.L.¹, E.M. Shpilevskyy E.M.², Kurgan N.A.¹

¹G.V. Kurdumov Institute of Metal Physics NAS of Ukraine, Kiev,
Ukraine;

²A.V. Luikov Heat And Mass Transfer Institute NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

Series of composites Ca-HAP-carbon nanomaterials (carbon nanotubes, fullerenes, shungite) was synthesized. The electronic structure of the samples was investigated used X-ray photoelectron and IR spectroscopy. It was established, that the interaction of Ca-HAP with carbon nanomaterials occurs the formation of molecular complexes, accompanied by PO_4^{3-} -tetrahedra vibrations symmetry increase.

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ
ЭЛЕКТРОРАЗРЯДНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**А.Д. Рудь¹, Н.И. Кускова², И.М. Кирьян¹, В.Н. Родионова³,
А.Н. Кириченко⁴**

¹Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова
НАН Украины, Киев, Украина; rud@imp.kiev.ua

²Институт импульсных процессов и технологий
НАН Украины, Николаев, Украина

³Институт ядерных проблем Белорусского государственного
университета, Минск, Беларусь

⁴Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных
материалов, Троицк, Россия

Представлены результаты исследования структурного состояния и электродинамических свойств углеродных композитных наноматериалов (нанотрубки, нановолокна, онионоподобный углерод, ультрадисперсные частицы металлов), полученных электроразрядной обработкой углеводородов. Ослабление углеродными наноматериалами ЭМ излучения в диапазоне 26–38 ГГц составляет 28–35 дБ.

Введение

В последнее время наблюдается существенное расширение области применения углеродных наноматериалов (УНМ) в различных областях техники. Одним из самых перспективных направлений является использование их для экранирования ЭМ излучения [1, 2]. В основном описано использование линейных форм УНМ – нанотрубок и нановолокон. В данной работе изучена взаимосвязь между

электродинамическими характеристиками и структурой УНМ, полученных электроразрядным методом из углеводородов.

Получение углеродных наноматериалов

Реализованный в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины разрядно-импульсный метод получения УНМ по количеству факторов воздействия на источник углерода превосходит пиролитический метод. Суть метода заключается в разложении жидких и газообразных углеводородов в плазме высоковольтного разряда и формировании УНМ из продуктов плазмохимических реакций на стенках реактора и каталитических поверхностях [3]. Несомненным преимуществом разрядно-импульсного метода является простота его реализации и низкая себестоимость получаемых в виде порошка УНМ, так как при этом не требуется создания особых условий в зоне синтеза, таких как низкие давления, высокие температуры, инертная среда и т. п.

Структурное состояние УНМ

Структура синтезированных на никель-хромовых поверхностях УНМ была исследована с помощью электронной микроскопии высокого разрешения, КР-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. Типичные микрофотографии продуктов синтеза показаны на рис. 1, из которых видно, что присутствуют два вида углеродных наноматериалов: нанотрубки/новолокна и глобулярные формы типа онионов. Химический анализ показал наличие примесей металлов-катализаторов (Ni, Cr) до 4-5 мас. %. Межслоевые расстояния между графеновыми плоскостями в глобулах составляют 0,379 нм (в графите – 0,3354 нм). Синтезированные УНМ характеризуются среднеразвитой поверхностью ($S_{\text{ВЕТ}} \sim 56 \text{ м}^2/\text{г}$).

Согласно результатам рентгеноструктурного анализа и КР-спектроскопии, продукты синтеза являются аморфными углеродными материалами. Рентгеновская дифрактограмма (рис. 2, а) характеризуется широким асимметричным

максимумом в районе $2\theta \sim 26,44^\circ$, что близко к положению (002) пика графита. На КР-спектре (рис. 2, б) присутствуют два пика,

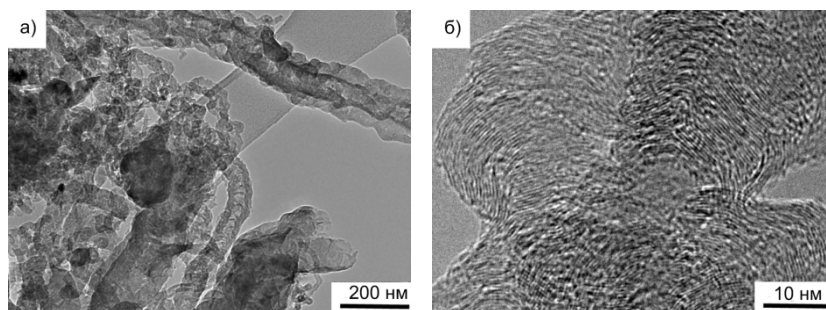


Рис. 1. Микрофотографии продуктов электроразрядной обработки углеводов

которые соответствуют D- и G- полосам углеродного материала в аморфном состоянии. Из соотношения интегральных интенсивностей полос рамановского спектра I_D/I_G по методике, описанной в [4], был определен размер областей упорядочения L_a вдоль графеновых плоскостей, который составляет 11,68 нм.

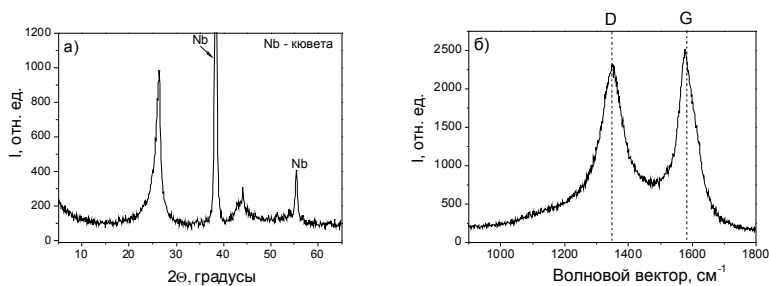


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы (а), $\text{CuK}\alpha$ – излучение и КР-спектр (б) УНМ

Для установления типа ближнего порядка в атомной структуре продуктов синтеза, используя рентгеноструктурные данные, были рассчитаны структурный фактор (СФ, рис. 3, а) и

функция радиального распределения атомов (ФРРА, рис. 3, б). На СФ присутствуют интенсивная линия $s_1 = 1,8 \text{ \AA}$ и менее интенсивная $s_2 = 3,0 \text{ \AA}$, которые по положениям соответствуют графитоподобной составляющей (для графита $s_1 = 1,88 \text{ \AA}$, $s_2 = 2,95 \text{ \AA}$), что свидетельствует о графитоподобном типе ближнего порядка в синтезированных УНМ. По ширине первого максимума на СФ по формуле, приведенной в [5], рассчитан размер областей упорядочения, который равен $R_0 = 7,74 \text{ нм}$.

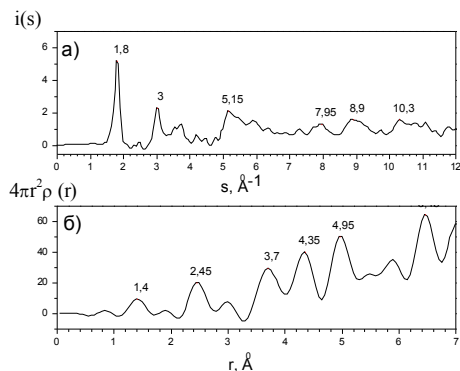


Рис. 3. Структурный фактор (а) и функция радиального распределения атомов (б) синтезированных УНМ

Из положений первого и второго максимумов на ФРР атомов ($r_1 = 1,4 \text{ \AA}^{-1}$, $r_2 = 2,45 \text{ \AA}^{-1}$) для УНМ рассчитан также угол связи θ по методике, описанной в [6]. Полученное значение составляет $\theta = 122^\circ$ (для графита $\theta = 120^\circ$), что указывает на то, что индивидуальные частицы в синтезированных УНМ состоят из искаженных графеновых слоев.

Электродинамические свойства УНМ

Электропроводность полученных УНМ составляет $\sim 100 \text{ См/м}$ при плотности $\sim 250 \text{ кг/м}^3$. Измерения коэффициентов поглощения на образцах УНМ, состоящих из смеси нановолокон и онионов, проводили в диапазоне частот 26–38 ГГц по методике, описанной в [2]. Из результатов измерения

(рис. 4) следует, что синтезированные УНМ могут быть использованы при создании легких композиционных материалов для разработки высокоэффективных ЭМ экранов.

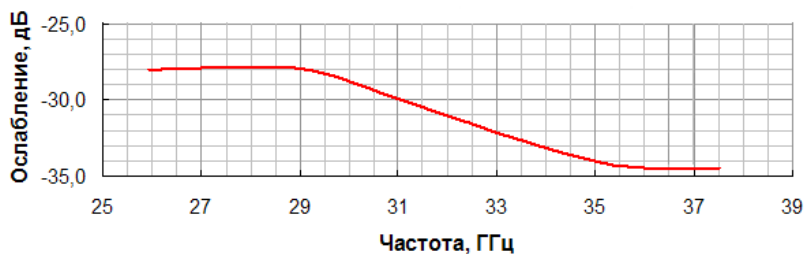


Рис. 4. Частотная зависимость коэффициента поглощения УНМ

Заключение

Результаты экспериментального исследования электродинамических характеристик УНМ, полученных разрядно-импульсным методом, показали перспективность их применения в качестве радиопоглощающих материалов в диапазоне частот 25–39 ГГц. Электродинамические свойства синтезированных УНМ обусловлены наличием нанотрубок, нановолокон, онионов, а также металлических примесей.

Работа выполнена при поддержке совместного проекта НАН Украины и Сибирского отделения РАН № 03-09-12.

Литература

1. Vovchenko L. Electromagnetic loss in carbon based materials / L. Vovchenko, L. Matzui, I. Korotash, O. Rzheshavska // Functional materials. 2006. – 13, № 3. P. 484–488.
2. Labunov V.A. Resonance properties of magnetically functionalized multi-wall carbon nanotubes in millimeter waves / V.A. Labunov, V.A. Karpovich, B.G. Shulickiy, I.V. Komissarov, V.N. Rodionova // Nanotechnology. 2010. – 3(23). P. 62–66.
3. Rud A.D., Kuskova N.I., Ivaschuk L.I., Boguslavskii L.Z. and Perekos A.E. Synthesis of Carbon Nanomaterials Using High-Voltage Electric Discharge Techniques // Nanomaterials. 2011.

ISBN: 978-953-307-913-4. In Tech, Available from: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/synthesis-of-carbon-nanomaterials-using-high-voltage-electric-discharge-techniques>.

4. Raman validity for crystallite size L_a determination on reticulated vitreous carbon with different graphitization index / M. R. Baldan, E. C. Almeida, A. F. Azevedo [et al.] // Applied surface science. – 2007. 254. P. 600–603.

5. Атомная структура природных углей / А. Д. Алексеев, Г. М. Зелинская, А. Г. Ильинский [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т. 18, № 3. С. 35–52.

6. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon // Materials Science and Engineering. 2002. R37. P. 129–281.

STRUCTURE AND ELECTRODYNAMIC PROPERTIES OF CNM SYNTHESIZED BY ELECTRIC DISCHARGE TREATMENT OF HYDROCARBONS

¹Rud A.D., ²Kuskova N.I., ¹Kiryani I.M., ³Rodionova V.N.,
⁴Kirichenko A.N.

¹G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU,
Kiev, Ukraine

²Institute of Pulse Research and Engineering of NASU,
Nikolaev, Ukraine

³Institute of Nuclear Problems BSU, Minsk, Belarus

⁴Technological Institute for Superhard and Novel Carbon
Materials, Troitsk, Russia

The results of an investigation of the structure state of composite carbon nanomaterials (nanotubes, nanofibres, onion-like carbon, ultra-dispersive metallic particles) produced by electric-discharge treatment of hydrocarbons and their electromagnetic wave shielding properties are presented in this paper. Attenuation coefficient of electromagnetic radiation in range of 26–35 GHz is 28–35 dB.

ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ СОВМЕСТНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКСИДА ГРАФИТА И ПЛАТИНЫ (IV)

С.Д. Куш, Н.С. Куюнко

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
«Институт проблем химической физики РАН»,
г. Черноголовка, Россия; ksd@icp.ac.ru

Из четырех восстановителей (формиат-ион, этиленгликоль, боргидрид натрия и гидразин) только NaBH_4 и гидразин пригодны для приготовления катализаторов гидрирования совместным восстановлением оксида графита и платины (IV), где частицы Pt (≥ 2 нм), вероятно, закрепляются на дефектах, вакансиях и функциональных группах, образованных в результате восстановления. Такие композиции катализируют гидрирование децена-1 и нитробензола.

Интерес к углеродным наноматериалам с графеновой структурой как носителям катализаторов и электрокатализаторов связан с возможностью координации субстрата с ароматическими фрагментами в их строении, наличием развитой системы сопряжения, аномально большой двусторонней поверхностью и высокой электропроводностью, что имеет значение для катализаторов реакций, протекающих с переносом электронов от металла к субстрату [1]. С этих позиций перспективным носителем для катализаторов реакций с переносом электронов может быть графен, т. е. графит, состоящий из одного слоя и являющийся, таким образом, двумерным проводником.

Представлялось заманчивым получить композиции, включающие частицы платины, закрепленные на графене, поскольку казалось возможным закрепить соединение платины с

помощью функциональных групп оксида графита и совместить восстановление платины с восстановлением оксида графита.

Наличие в строении оксида графита гидроксильных и эпоксидных групп предполагает некоторую возможность присоединения Pt^{4+} к оксиду графита. Замена хлоридного ацидолиганда на оксофрагмент гидроксильной группы из строения оксида графита требует наличия платины в катионной части ее соединения, что достигается введением в реакционную систему пиридина [2, 3].

Для приготовления композиций выбранным методом требуется агент, восстанавливающий, наряду с Pt^{4+} , и оксид графита, поэтому в качестве восстановителя использовали формиат-ион, этиленгликоль, гидразин или боргидрид натрия.

Боргидрид натрия, как и многие гидриды, восстанавливает эпоксидные соединения и это заметно по величине атомного соотношения $C/O = 7.62$ в брутто-формуле композиции 8.22 % Pt/ $C_8H_{2.56}O_{1.05}$. Формиат-ион или этиленгликоль восстанавливают Pt^{4+} , однако не могут восстановить углерод с формальной степенью окисления преимущественно $1+$ в оксиде графита, но, вероятно, присоединяются к оксиду графита с образованием различных кислородсодержащих фрагментов, что следует из брутто-формул композиций 1.81 % Pt/ $C_8H_{5.49}O_{4.97}$ ($C/O = 1.61$) и 3.70 % Pt/ $C_8H_{2.06}O_{1.52}$ соответственно. Только при обработке гидразином группы $C=O$ теряют кислород (реакция Кижнера – Вольфа) с образованием углеводов, а эпоксиды превращаются в спирты (реакция Вартона). Видимо, с этим связано наблюдаемое нами повышенное содержание азота в композиции, восстановленной гидразином (брутто-формула 8.82% Pt/ $C_8H_{1.125}O_{0.45}N_{0.24}$ с $C/O = 17.78$).

В результате восстановления платиносодержащей композиции уменьшается количество функциональных групп на носителе. Так, ИК-спектры композиций заметно сглаживаются, уменьшаются уширенная полоса поглощения гидроксильных

групп при $\sim 3400 \text{ см}^{-1}$ и валентные колебания групп C=O при $\sim 1727 \text{ см}^{-1}$ (рис. 1).

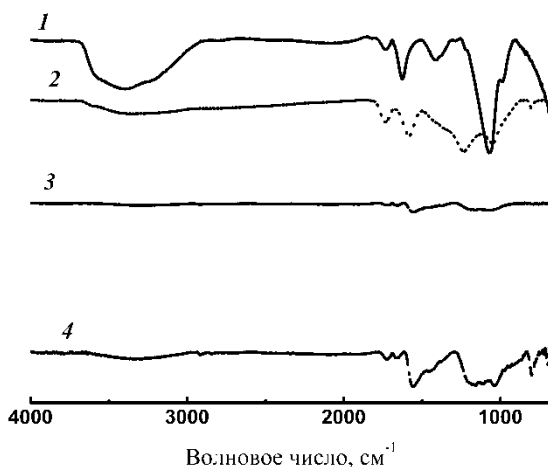


Рис. 1. ИК-спектры оксида графита (1) и композиций Pt–оксид графита, восстановленных формиат-ионом (2), гидразином (3) и боргидридом натрия (4)

В результате восстановления соотношение I_D/I_G увеличивается от 0.964 до 1.034 в случае боргидрида натрия, до 1.008 (формиат-ион) и 1.037 (этиленгликоль), тогда как при обработке гидразином с удалением кислорода – до 1.106. Высокие все же интенсивности колебаний D-моды, слабо выраженные в случае графена, свидетельствуют о значительном количестве дефектов в оксиде графита после химического восстановления (рис. 2).

Из-за уменьшения содержания кислорода (по сравнению с исходным оксидом графита или композицией, обработанной ионом $\text{НС}(\text{O})\text{O}^-$), композиции, восстановленные гидразином или NaBH_4 , теряют $<20\%$ массы до 1000 °C без выраженных экзоэффектов. Температура окисления композиций, несмотря на наличие в них платины, катализирующей окисление, увеличивается на 250–400°.

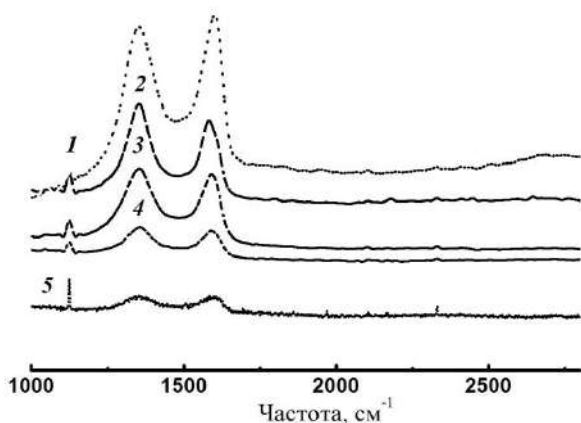


Рис. 2. Фрагменты спектров КР оксида графита (1) и композиций Pt – оксид графита, восстановленных гидразином (2), этиленгликолем (3), борогидридом натрия (4) или формиат-ионом (5)

Все полученные в результате восстановления композиции содержат металлическую платину, однако только при использовании в качестве восстановителя гидразина или NaBH_4 , в отличие от иона HC(O)O^- или этиленгликоля, ее массовое содержание соответствует расчетному. Содержание платины в композиции изменяется симбатно соотношениям C/O и I_D/I_G , т. е. возрастает с удалением кислорода и увеличением числа дефектов в строении восстановленного оксида графита. Вместе с тем в спектрах рентгеновской дифракции восстановленных композиций отсутствуют рефлексы Pt(220).

Эти наблюдения можно трактовать как преимущественное осаждение наночастиц платины на дефекты, вакансии и функциональные группы, образующиеся в результате химического восстановления оксида графита.

Все образцы композиции после восстановления содержат азот, атомное содержание которого в 2–4 раза превышает атомное содержание платины, что согласуется с нашими данными о действии пиридина [2, 3].

Частицы платины в составе композиций, полученных с

использованием иона HC(O)O^- , этиленгликоля или гидразина, распределены неравномерно, а их размеры превышают 10 нм.

Только при использовании в качестве восстановителя NaBH_4 частицы Pt распределены равномерно, а их размеры не превышают 2.0 нм (рис. 3).

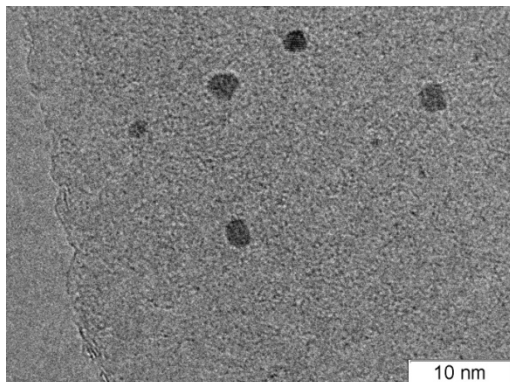


Рис. 3. ПЭМ изображение композиции Pt – оксид графита, восстановленной боргидридом натрия

Композиции на основе оксида графита катализируют гидрирование децена-1 и нитробензола. Наибольшую активность проявляет композиция, полученная с использованием NaBH_4 с размером частиц 2.0 нм, однако она заметно уступает катализатору на основе фуллереновой черни [4].

Полученные катализаторы гидрирования отделяются от реакционной массы и могут использоваться повторно. Существенного падения активности не обнаружено.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проекты 11-03-01190-а и 13-03-01208-а).

Литература

1. Chepaikin E.G., Khidekel M.L. Conjugation as a stimulating factor in the processes of electron transfer with the

participation of coordination compounds. Institute of Chemical Physics of USSR Academy of Sciences. Preprint. Chernogolovka. 1979. 32 p.; Коорд. хим. 1978. № 4. С. 643.

2. Куш С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Наночастицы платины на углеродных наноматериалах графеновой структуры как катализаторы гидрирования // ЖОХ. 2009. Т. 79. С. 542–546.

3. Куш С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Приготовление катализаторов гидрирования на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродные наноматериалы // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. С. 895–898.

4. Куш С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. Наночастицы платины на фуллереновой черни как эффективные катализаторы гидрирования // ЖОХ. 2009. Т. 79. Сс. 934–940.

HYDROGENATION CATALYSTS PREPARATION BY ONE-SPOT REDUCTION GRAPHITE OXIDE AND Pt(IV)

Kushch S.D., Kuyunko N.S.

The Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian
Academy of Sciences (IPCP RAS),
Chernogolovka. Russian Federation

Only NaBH_4 and hydrazine from several (formiate-ion, ethylene glicole, sodium borohydride and hydrazine) agents are suitable for hydrogenation catalysts preparation by one-step reduction both graphite oxide and Pt(IV) where Pt particles (≥ 2.0 nm), probably, are anchored on defects, vacancies and the functional groups produced by reduction. These compositions catalyze hydrogenation decene-1 and nitrobenzene.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЛЕГИРОВАННОГО МЕТАЛЛАМИ АМОРФНОГО УГЛЕРОДА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МДО-ПОКРЫТИЙ

**А.И. Комаров¹, В.И. Комарова¹, Т.А. Кузнецова²,
Н.И. Кускова³, А.Д. Рудь⁴**

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь; komarova@inmash.bas-net.by

²Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,
г. Минск, Беларусь

³Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,
г. Николаев, Украина

⁴Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
г. Киев, Украина

Исследованы триботехнические характеристики керамического покрытия при трении в паре со сталью в среде смазки с добавками аморфного углерода, легированного железом, медью, титаном и алюминием в процессе его синтеза электроразрядной обработкой циклогексана. Показано, что модифицирование смазки аморфным углеродом, легированным этими металлами, приводит, за исключением титана, к снижению коэффициента трения и интенсивности изнашивания керамического покрытия. Наибольший эффект достигается при использовании аморфного углерода, легированного медью и медью с железом совместно.

Введение. Перспективным направлением достижения повышенных свойств трибосопряжений является модифицирование поверхностей их элементов и смазочных материалов (СМ) наноструктурами углерода [1]. Значительный объем работ в этой области посвящен исследованию влияния наноразмерных графито- и алмазосодержащих углеродных форм,

фуллеренов, на триботехнические свойства пар трения и СМ [1, 2]. Вместе с тем большой интерес вызывает аморфный углерод (АУ), получаемый электроразрядной обработкой углеводородных сред [3]. При определенных режимах этого метода формируется углерод, имеющий луковичную структуру [3], которая, как показано в [4, 5], способствует снижению коэффициента трения. Этот метод получения аморфного углерода интересен еще и тем, что позволяет осуществлять целенаправленное микролегирование получаемого аморфного углерода металлами путем выбора материала электродов электроразрядной камеры. Однако данные по влиянию микролегированного аморфного углерода на триботехнические характеристики материалов отсутствуют, что препятствует обоснованному выбору области его применения. Целью настоящей работы является исследование влияния добавок в смазку легированного металлами аморфного углерода на триботехнические свойства керамического покрытия, полученного на алюминиевом сплаве Д16.

Методика эксперимента. Керамическое покрытие формировали методом микродугового оксидирования [1], толщина КП составляла 120–140 мкм, микротвердость – 18–20 ГПа. Триботехнические испытания образцов покрытия проводили в условиях граничного трения в среде масла И-20А. Масло модифицировалось аморфным углеродом, полученным электроразрядной обработкой циклогексана с использованием электродов из различных материалов (табл. 1).

Таблица 1

Элементный состав легированного аморфного углерода

Образец АУ	Материал электродов		Содержание элементов, мас. %			
	Анод	Катод	Fe	Cu	Al	Ti
АУ1	сталь	сталь	3–4	–	–	–
АУ2	сталь	медь	3–4	7–8	–	–
АУ3	медь	медь	–	50–52	–	–
АУ4	медь	титан	–	15–17	–	5–6
АУ5	алюминий	алюминий	–	–	28–30	–

Содержание в смазочном материале аморфного углерода составляло 0,1 мас. %. Триботехнические испытания проводились по схеме возвратно-поступательного перемещения контртела из стали 65Г относительно неподвижного образца с покрытием. Испытания выполнялись при скорости скольжения 0,1 м/с и давлении 30, 45, 60 МПа. В процессе испытаний регистрировался коэффициент трения. Интенсивность изнашивания определялась по потере массы образцов после завершения испытаний.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 в качестве примера приведена микроструктура аморфного углерода, полученного при использовании медных электродов. По данным СЭМ, аморфный углерод содержит равномерно распределенные включения меди шаровидной формы размером 0,2–0,5 мкм. Размер отдельных частиц составляет 10–20 мкм. При использовании электродов из других металлов были получены образцы аморфного углерода (табл. 1) с аналогичным распределением металлических включений.

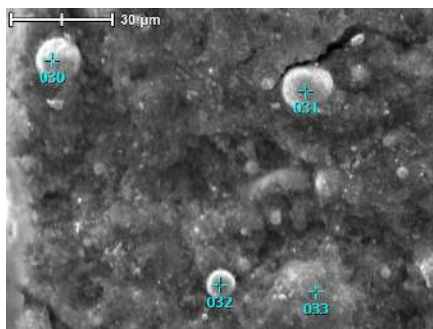


Рис. 1. Микроструктура АУ, легированного медью

На рис. 2 представлены результаты исследования коэффициента трения f керамического покрытия в паре со сталью в масле с добавками АУ и без них. При давлении 30 МПа (рис. 2, а) коэффициент трения в начале испытаний в среде немодифицированного масла составляет 0,12–0,14, затем регистрируется постепенное его снижение до значения 0,065, на

котором он стабилизируется. Модифицирование масла исследуемыми добавками АУ приводит к снижению коэффициента трения. Наибольший эффект регистрируется при добавлении в масло аморфного углерода АУ3, легированного медью. В этом случае коэффициент трения выходит на уровень значений $f = 0,01$, что в ~ 6 раз ниже по сравнению с немодифицированной смазкой. Близкие значения f на стадии установившегося изнашивания регистрируются для смазки, модифицированной аморфным углеродом АУ2, содержащим медь и железо.

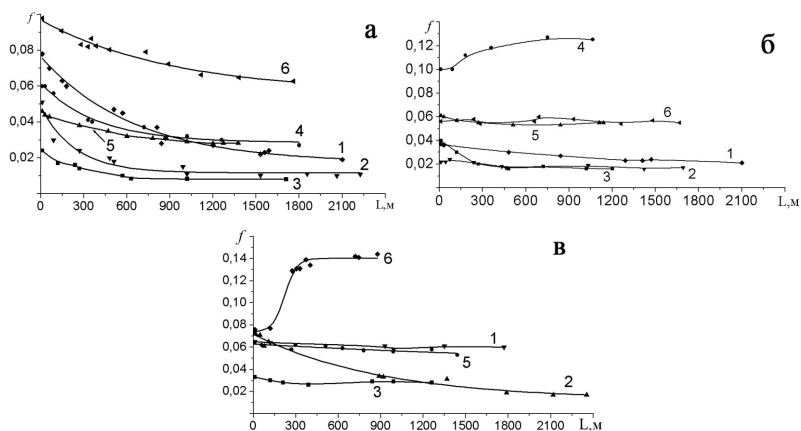


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения керамического покрытия от пути трения при давлении 30 МПа (а), 45 (б), 60 МПа (в) в среде масла И-20А (6) и с добавками в него АУ: 1– АУ1; 2– АУ2; 3– АУ3; 4– АУ4; 5– АУ5 (обозначение в табл. 1)

При добавке в смазку АУ1, легированного только железом, эффект воздействия аморфного углерода на триботехнические характеристики покрытия снижается. В этом случае коэффициент трения исследуемого сопряжения стабилизируется на значении 0,025, что только в 2,5 раза ниже, чем для масла без добавок. Добавка в смазку аморфного углерода, легированного титаном, несмотря на наличие в нем меди (АУ-4), приводит к повышению коэффициента трения в ~ 3 раза по сравнению со смазкой, модифицированной аморфным

углеродом АУ-2 и АУ-3, содержащим медь и медь с железом соответственно. При этом значения коэффициента трения в этой среде в 1,8 раза ниже, чем в немодифицированном масле. Близкий эффект наблюдается при легировании аморфного углерода алюминием.

При давлении 45 МПа, как и при 30 МПа, наиболее низкие значения коэффициента трения покрытия ($f = 0,02-0,03$) отмечаются при модифицировании масла аморфным углеродом АУ-2, АУ-3, АУ-1 (рис. 2, б). Вместе с тем добавка в масло аморфного углерода АУ-4 сопровождается ростом f до 0,12, превышающим примерно в 2 раза значение коэффициента трения для немодифицированной смазки.

В области высоких давлений (60 МПа) коэффициент трения покрытия, испытанного в масле без добавок достаточно интенсивно увеличивается и к пути трения 800 м достигает значения, равного 0,15, что примерно в 2,3, 2,5, 5 и 6 раз выше по сравнению с модифицированием смазки аморфным углеродом АУ-1, АУ-5, АУ-3, АУ-2 соответственно.

Проведенные испытания показали, что модифицирование смазки аморфным углеродом, микролегированным металлами, приводит к снижению интенсивности изнашивания керамического покрытия в 1,7–3,5 раза (табл. 2). Исключением является аморфный углерод, легированный титаном. Добавка АУ-4 в масло приводит к увеличению интенсивности изнашивания покрытия в 2,3 раза по сравнению с немодифицированным маслом.

Таблица 2

Интенсивность изнашивания I_q керамического покрытия

Добавка в масло И-20А	-	АУ-1	АУ-2	АУ-3	АУ-4	АУ-5
$I_q, 10^{-5}$ мг/м	3,5	1,7	1,4	1,0	8,1	2,0

Для объяснения полученных результатов рассмотрим данные о структуре поверхностей трения покрытий после

испытаний в немодифицированной смазке и с добавками АУ, микролегированного медью и медью с титаном совместно.

Как следует из анализа АСМ-изображений (рис. 3), добавка в масло микролегированного АУ приводит, в отличие от немодифицированной смазки, к формированию на поверхности трения дисперсного слоя, морфология которого свидетельствует о его пластичности. При модифицировании смазки аморфным углеродом, включающим медь, поверхность характеризуется высокой степенью выглаживания (рис. 3, б). Присутствие титана в добавке АУ проявляется в формировании бороздчатого рельефа. Это может быть связано с адгезионным взаимодействием частиц титана со стальным контртелом, приводящим к повышенным коэффициенту трения и интенсивности изнашивания контактирующих поверхностей.

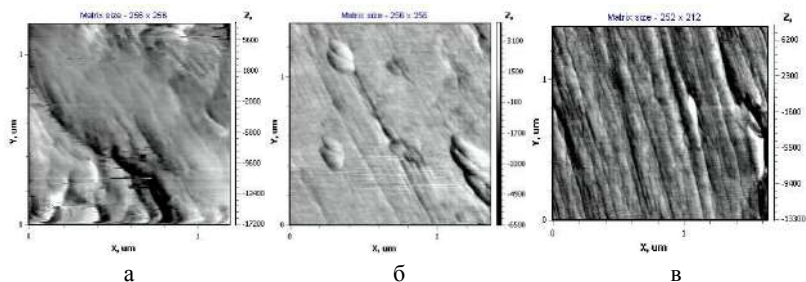


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности трения покрытия после цикла испытаний при давлениях 30, 45, 60 МПа в масле И-20А (а) и с добавками в него АУ3 (б), АУ4 (в)

Закключение. Установлено, что модифицирование смазочного материала аморфным углеродом, легированным медью, железом, алюминием, приводит к снижению коэффициента трения керамического покрытия в 1,8–6 раз, интенсивности изнашивания в 1,7–3,5 раза по сравнению с немодифицированной смазкой. Использование титана в качестве легирующего элемента аморфного углерода ухудшает антифрикционные свойства и износостойкость покрытия.

Литература

1. Витязь, П.А. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.] Минск: Беларус. навука, 2011. – 527 с.
2. Люты М., Костюкович Г.А., Скаскевич А.А. и др. Методология создания смазочных материалов с наномодификаторами // Трение и износ. 2002. № 4. С. 411–424.
3. Рудь А.Д., Иващук Л.И., Кускова Н.И. [и др.] Структура аморфного углерода, полученного методом электрического пробоя углеводородных жидкостей // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. № 10. С. 38–44.
4. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д. [и др.] Луковичные структуры углерода: порошки и компакты // Химия и химическая технология. 2010. №10. С. 49–58.
5. Комаров А.И., Комарова В.И., Кускова Н.И. Новый композиционный материал наноуглерод-керамика // Сб. докл. седьмой междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». – Троицк, 2012 С. 257–263.

**THE EFFECT OF AMORPHOUS CARBON
MICRO-ALLOYED WITH METALS ON TRIBOLOGICAL
PROPERTIES OF MAO-COATINGS**

**¹Komarov A.I., ¹Komarova V.I., ²Kuznetsova T.A.,
³Kuskova N.I., ⁴Rud A.D.**

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

²A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

³Institute of Pulse Processes and Technologies of NAS of Ukraine,
Mykolayiv, Ukraine

⁴G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine,
Kiev, Ukraine.

It is shown that the modification of lubricant amorphous carbon doped with iron, copper, titanium and aluminum leads except titanium to reduce friction coefficient and wear rate of the ceramic coating. The greatest effect is achieved with the use of amorphous carbon alloyed with copper and copper-iron together.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ШУНГИТА ЗАЖОГИНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (КАРЕЛИЯ) В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДНОГО СЫРЬЯ

А.С. Панасюгин¹, С.В. Григорьев¹, Л.М. Гузова²

¹Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь; niilogaz@tut.by

²ОДО «Карельский минерал» официальный дилер НПК
«Карбон-Шунгит», Карелия, РФ; KM-shungit@yandex.ru

Методами электронной микроскопии, микро зондового, рентгенофазового и элементного анализа проведены исследования по изучению распределения по поверхности шунгита химических элементов, определены наиболее характерные площадки, на которых определено соотношение кристаллографических фаз. Показано, что распределение фаз по поверхности неравномерно и они представлены в основном мусковитом, SiO₂, FeSi, CaCO₃, FeS₂, Fe₂O₃, графитом и металлическим железом.

В последнее время в связи с развитием аналитических и исследовательских методов одной из важнейших задач является разработка многоуровневой структурной систематики. Однако структурные исследования минеральных форм углеродистого вещества являются весьма сложными и подчас неоднозначными вследствие многообразия типов связи атомов углерода, структурной гетерогенности, наличия надмолекулярных образований и т. п.

Более двадцати лет назад была открыта новая форма углерода – фуллерены, которые затем были получены искусственно и найдены в природе. Почти параллельно был введен термин «фуллереноподобный» для описания искусственно синтезированных углеродных структур, таких как

луковичные образования и полые наночастицы, состоящие из концентрических углеродных слоев. Ученые определяют дополнительные параметры фуллереноподобных структур, например, диаметр частиц (5–20 нм) и межслоевое расстояние (0,35 нм). При этом полагается, что изгиб слоев обусловлен присутствием пентагональных колец. В этой связи весьма важным является вопрос о существовании в природе фуллереноподобных форм углерода, которые, обладая свойствами их синтетических аналогов, могут найти применение не в качестве энергетического сырья, а прежде всего в качестве материалов для наукоемких технологий.

Детальное исследование свойств поверхности порошков шунгитовых пород, а также различных композиций с шунгитовым наполнителем, показали определяющую роль шунгитового углерода как активной составляющей сложных искусственных систем и природного композита, каким является шунгитовая порода.

В 90–е годы прошлого столетия появилось большое количество работ, где констатировалось наличие фуллереноподобных структур в шунгитовых породах различных месторождений. При дальнейших более детальных исследованиях было установлено, что это не всегда соответствует действительности. В работе [1] дана критическая оценка исследованиям, проводимым на начальных стадиях шунгитовых минералов. Как отмечается в данной работе, достоверно установлено, что в шунгите присутствуют углеродные наноструктуры, колебательные частоты, которых лишь частично совпадают с частотами колебаний молекул C_{60} и C_{70} . Кроме того, шунгиты Карелии представляют интерес для создания новых стройматериалов, могут широко использоваться в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке, металлургии и медицине. К сожалению, в настоящее время наименее изучен шунгит Зажогинского месторождения.

Целью данной работы являлось методами электронной микроскопии, микрондового, рентгенофазового и элементного анализа провести исследования по изучению распределения по поверхности шунгита химических элементов, определить наиболее характерные площадки распределения кристаллографических фаз и определить их соотношение.

При проведении исследований использовали дифрактометр ДРОН-3 (Cu-K α -излучение), рентгенофлюоресцентный микроанализатор Inca Energy 350 (Oxford Instruments, Англия) и сканирующий электронный микроскоп Vega II LMV (Tescan, Чехия).

На рис. 1 представлены результаты картирования распределения химических элементов по поверхности шунгита. Полученные данные позволили выделить наиболее характерные площадки с различным содержанием химических элементов.

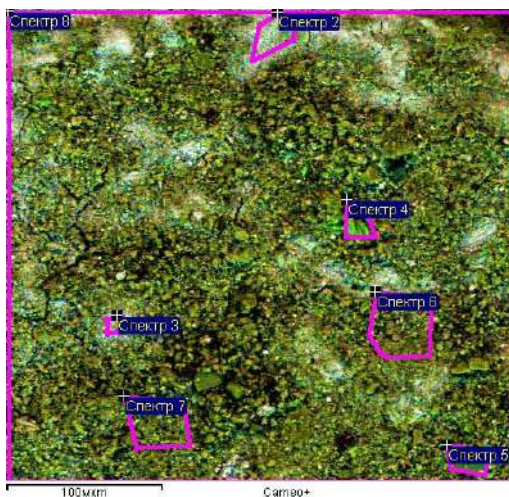


Рис. 1. Карта распределения химических элементов

На основании данных, полученных в ходе картирования распределения химических элементов по поверхности шунгита, построены кривые распределения элементов по поверхностям

выделенных наиболее характерных площадок с различным содержанием химических элементов (рис. 2).

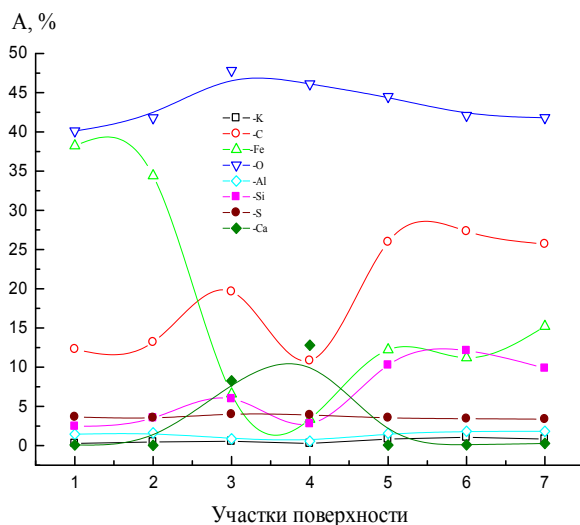


Рис. 2. Распределение элементов по поверхностям выделенных наиболее характерных площадок с различным содержанием химических элементов

Как видно из представленных данных если для калия, алюминия, серы и в целом для кислорода распределение по поверхности относительно стабильно и эмпирически может быть описано уравнениями первого порядка, то распределение углерода, кремния, железа и кальция носит более сложный характер и может быть определено в первом приближении математическими зависимостями второго порядка (см. таблицу).

На следующем этапе работы, используя данные рентгенофазового анализа и результаты, приведенные на рис. 2 и в таблице, были определены основные кристаллографические фазы и их процентное соотношение для площадок, выделенных на рис. 1. Полученные результаты приведены ниже.

Математические зависимости распределения по поверхности шунгита

№ п.п.	Элемент	Формула
1	K	$y = 0.157 + 0.114 * x$
2	C	$y = 9.99 + 1.74 * x + 0.116 * x^2$
3	Fe	$y = 0.475 - 0.055 * x + 0.0035 * x^2$
4	O	$y = 43.12 + 0.083 * x$
5	Al	$y = 1.08 + 0.08 * x$
6	Si	$y = 0.47 + 1.56 * x + 0.19 * x^2$
7	S	$y = 3.86 - 0.06 * x$
8	Ca	$y = 4.16 - 0.27 * x + 0.07 * x^2$

Мусковит – 3,5–14,7 %

Оксид кремния SiO₂ – 5,0–29,0%

Ферросилиций FeSi – 0,1–2,1%

Карбонат кальция CaCO₃ – 0,1–25,7%

Пирит FeS₂ – 8,8–31,7%

Оксид железа Fe₂O₃ – 0,7–21,3%

Графит C – 16,2–39,1%

Железо Fe – 0,8–31,8%

H₂O – 0,2–1,0

Из приведенных данных видно, что соотношение фаз изменяется в широких пределах. Ниже представлено суммарное распределение кристаллографических фаз для шунгита.

Мусковит – 14,63%, SiO₂ – 30,3%, FeSi – 0,8%, CaCO₃ – 0,6%, FeS₂ – 11,3%, Fe₂O₃ – 8,8%, графит – 21,4%, Fe – 11,8% и H₂O – 0,37%.

Таким образом, показано, что шунгит Зажогинского месторождения имеет достаточно большое содержание графита, соединений кремния и железа, следовательно, представляет большой интерес как основа для создания новых материалов, которые могут найти применение в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке, металлургии и медицине.

Литература

1. Калинин Ю.К., Калинин А.И., Скоробогатов Г.А./ Шунгиты Карелии – для новых стройматериалов, в химическом синтезе, газоочистке, водоподготовке и медицине. СПб, 2008. С. 229.

THE USE OF SHUNGIT OF ZAZHOGINSKOE DEPOSIT AS A SOURCE OF CARBON MATERIALS

¹Panasiugin A., ¹Grigor'ev S., ²Guzova L.

¹Belarusian national technical university, Minsk, Belarus,

²«Karelian mineral» official dealer «Carbon-Shungit», Karelia,
Russian Federation

Researches of the distribution of chemical elements on the shungit surface were carried by electron microscopy, microprobe, X-ray phase and elemental methods of analyze. The most typical sites were identified. On these sites the ratio of crystallographic phases was defined.

It is shown that the phase distribution across the surface is not uniformly and they are mainly muscovite, SiO₂, FeSi, CaCO₃, FeS₂, Fe₂O₃, graphite and metallic iron.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАФИОНА И ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА

А.В. Петров, И.В. Мурин, И.А. Меньшиков

Санкт-Петербургский государственный университет

г. Санкт-Петербург, Российская Федерация,

andrey petrov@chem.spbu.ru

Методом классической молекулярной динамики исследована зависимость протонной подвижности от концентрации фуллерена и фуллеренолов $C_{60}(OH)_{12}$, $C_{60}(OH)_{18}$, $C_{60}(OH)_{24}$ в Нафине.

Композитные соединения на основе Нафиона являются перспективными материалами для топливных элементов, датчиков влажности и др. [1, 2]. Добавление в матрицу Нафиона веществ, способствующих увеличению протонной подвижности, становится актуальной задачей наших дней в материаловедении.

Предпринимаются значительные усилия для повышения подвижности протонов путем добавления фуллерена и его производных для оптимизации проводящих каналов в Нафине [3–5]. Особый интерес представляет гидроксिलированный фуллерен (фуллеренол) в качестве такой добавки из-за наноразмерности частицы и особых свойств для применения в качестве нанобиоматериала [6].

В данной работе методом классической молекулярной динамики исследовалась подвижность протонов в Нафине, легированном фуллеренолом. Изучалось влияние концентрации допанта и степени гидроксильности фуллерена на протонную проводимость в модельных объектах, соответствующих экспериментальным данным.

Структурная единица Нафiona, применяемая нами в расчете, соответствовала Нафиону-117:

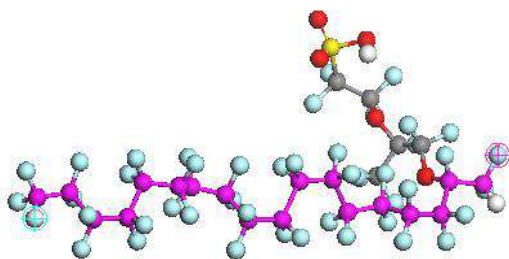


Рис. 1. Структурная единица Нафиона-117

Три структурные единицы составляли молекулу Нафiona, которая в дальнейшем использовалась в компьютерном моделировании.

В качестве модельных фуллеренолов применялись $C_{60}(OH)_{12}$, $C_{60}(OH)_{18}$ и $C_{60}(OH)_{24}$ (рис. 2):

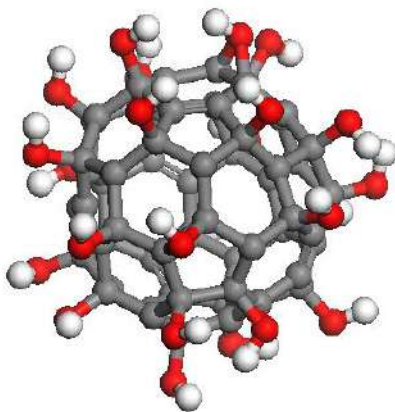


Рис. 2. Фуллеренол $C_{60}(OH)_{24}$

Для проведения расчетов методом классической молекулярной динамики моделируемая ячейка заполнялась молекулами Нафiona, фуллеренола, воды и ионами оксония. В дальнейшем анализировалось поведение ионов оксония как носителей протонов в рассматриваемой системе.

Расчёты проводились по программе Forcite из программного комплекса Materials Studio [7]. Силовое поле для всех атомов в системе моделировалось потенциалом UFF [8]. Время расчёта системы составляло 500 пс. По данным среднеквадратичного смещения определялись коэффициенты диффузии ионов оксония в различных системах.

Коэффициенты диффузии ($10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$) ионов гидроксония в системе Нафion–фуллеренол

Концентрация (<i>вес. %</i>)	$C_{60}(\text{OH})_{12}$	$C_{60}(\text{OH})_{18}$	$C_{60}(\text{OH})_{24}$	C_{60}
1	0,0101	0,0144	0,0135	0,0110
3	0,0115	0,0159	0,0154	0,0116
5	0,0116	0,0110	0,0135	0,0074

В таблице представлены результаты расчётов диффузии ионов оксония для нанокompозитной системы Нафion–фуллеренол при различных концентрациях фуллеренола и различных степенях гидроксирования фуллерена. Для сравнения приведены результаты расчётов легирования Нафiona фуллереном C_{60} .

Из анализа расчётных данных видно, что, за исключением $C_{60}(\text{OH})_{12}$, наблюдается наличие максимума коэффициентов диффузии ионов оксония при 3 *вес. %* для фуллеренолов $C_{60}(\text{OH})_{18}$, $C_{60}(\text{OH})_{24}$ и фуллерена C_{60} . Этот результат хорошо согласуется с экспериментальными данными [2]. Установлено, что повышение степени гидроксирования увеличивает протонную проводимость при переходе от $C_{60}(\text{OH})_{12}$ к $C_{60}(\text{OH})_{24}$

в области 3 вес. % и имеет абсолютный максимум для $C_{60}(OH)_{18}$, что позволяет рекомендовать данный фуллеренол как наилучший из изучаемых допантов для повышения протонной подвижности в Нафине.

Литература

1. Ярославцев А.Б., Никоненко В.В. Ионообменные мембранные материалы: свойства, модификация и практическое применение // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 3. С. 8–29.
2. Постнов Д.В., Меньшиков И.А., Постнов В.Н. и др. Нанокomпозиты на основе Нафiona, содержащие фуллероидные материалы // Вестник СПбГУ. Сер. 4. 2012. Вып. 2. С. 84–88.
3. Zhi-Xin Guo, Na Sun, Junxin Li, Liming Dai et al. Nanoscale Aggregation of Fullerene in Nafion Membrane // Langmuir. 2002. Vol. 18, No. 23. P. 9017–9021.
4. Hengbin Wang, Ryan DeSousa, Jeffrey Gasa et al. Fabrication of new fullerene composite membranes and their application in proton exchange membrane fuel cells // J. Membrane Science. 2007. Vol. 289, No. 1–2. P. 277–283.
5. Ken Tasaki, Ryan DeSousa, Hengbin Wang et al. Fullerene composite proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells operating under low humidity conditions // J. Membrane Science. 2006. Vol. 281, No. 1–2. P. 570–580.
6. Mahendran Rajagopalan and Il-Kwon Oh Fullerene-Based Electro active Artificial Muscles Utilizing Biocompatible Polyetherimide // Acs Nano. 2011. Vol. 5, No. 3. P. 2248–2256.
7. <http://accelrys.com/products/materials-studio/>
8. Rappe A.K., Casewit C.J., Colwell K.S. et al. UFF, a Full Periodic Table Force Field for Molecular Mechanics and Molecular Dynamics Simulations // J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114, No. 25. P. 10024–10035.

**COMPUTER SIMULATIONS OF NANOCOMPOSITE
MATERIALS ON THE BASE OF NAFION AND FULLEREN
DERIVATIVES**

Petrov A.V., Murin I.V., Menshikov I.A.

St. Petersburg State University,
St. Petersburg, Russian Federation,

Molecular dynamics simulation was applied for the investigation of proton transport in Nafion doped with fullerene C_{60} and polyhydroxy fullerenes $C_{60}(OH)_{12}$, $C_{60}(OH)_{18}$ and $C_{60}(OH)_{24}$.

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА КОМПОЗИТА ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕН –
МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**И.Е. Галстян, Г.Ю. Михайлова, Ю.Ф. Бозбей,
М.М. Нищенко**

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
г. Киев, Украина; stenforti@ukr.net

Включение металлических многослойных нанотрубок в структуру полимеров открывает широкие возможности для создания новых материалов, которые могут отличаться по электрическим и термоэлектрическим свойствам как от индивидуальных нанотрубок, так и от полимеров в чистом виде, что показано в работе с помощью измерения электропроводности и коэффициента Зеебека. Учитывая, что в политетрафторэтилене к углеродному каркасу присоединяются только атомы фтора и связь углерод – фтор является одной из самых прочных, полимер обладает прекрасным сочетанием физических и химических свойств, которые нельзя встретить ни в одном другом материале. Молекулы политетрафторэтилена построены в виде зигзагообразной спиральной цепи. Полимер содержит до 80–85% кристаллической фазы. Аморфная часть имеет температуру стеклования $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$, но даже и при более низкой температуре полимер не теряет эластичности благодаря гибкости макромолекул и небольшой величине межмолекулярных сил.

Плавный рост зависимостей электропроводности от степени сжатия композита и отсутствие максимума на кривой зависимости удельного сопротивления от концентрации УНТ свидетельствует о том, что УНТ в полимерной матрице политетрафторэтилена (ПТФЭ) не испытывают деформации,

которая обычно приводит к уменьшению электропроводности УНТ. В этом случае можно предположить, что взаимодействие поверхности УНТ с молекулами полимера имеет ван-дер-ваальсову природу и нанотрубки при наложении на композит механической нагрузки испытывают гидростатическое сжатие и могут практически свободно передвигаться в объеме полимера, что позволяет на порядок увеличить их электропроводность. При химическом взаимодействии нанотрубки с молекулами полимера стоит ожидать сопряжения поверхностей, повышения прочности и неоднородной деформации УНТ. Заметим, что для многослойных УНТ, имеющих слабую степень ван-дер-ваальсовых взаимодействий между соседними слоями нанотрубки, реальное взаимодействие УНТ с полимером происходит только за счет наружного слоя многослойной нанотрубки.

При обратном ходе поршня кривая $\sigma(\rho)$ для образца с 4 вес. % УНТ (рис. 1) на начальном участке практически совмещается с кривой, полученной при прямом ходе поршня, что свидетельствует об упругой релаксации материала.

Однако при достижении плотности $1,7 \text{ г/см}^3$ ход кривой электропроводности сначала отклоняется от кривой прямого хода, а затем при $\rho = 1,6 \text{ г/см}^3$ резко падает. Последнее обусловлено достижением предельной релаксации предварительно сжатого порошкового материала и появлением разрыва в электрической цепи проводящего кластера между электродами.

Таким образом, большая длина нанотрубки и ее малый диаметр приводят к тому, что уже при добавлении 4–5 вес. % УНТ в матрицу ПТФЭ они образуют единую проводящую сеть, переводящий композит из диэлектрического состояния в проводящее (перколяция). Изменение концентрации нанотрубок от 2 до 25 вес. % повышает электропроводность композита на 10 порядков (рис. 2, 3).

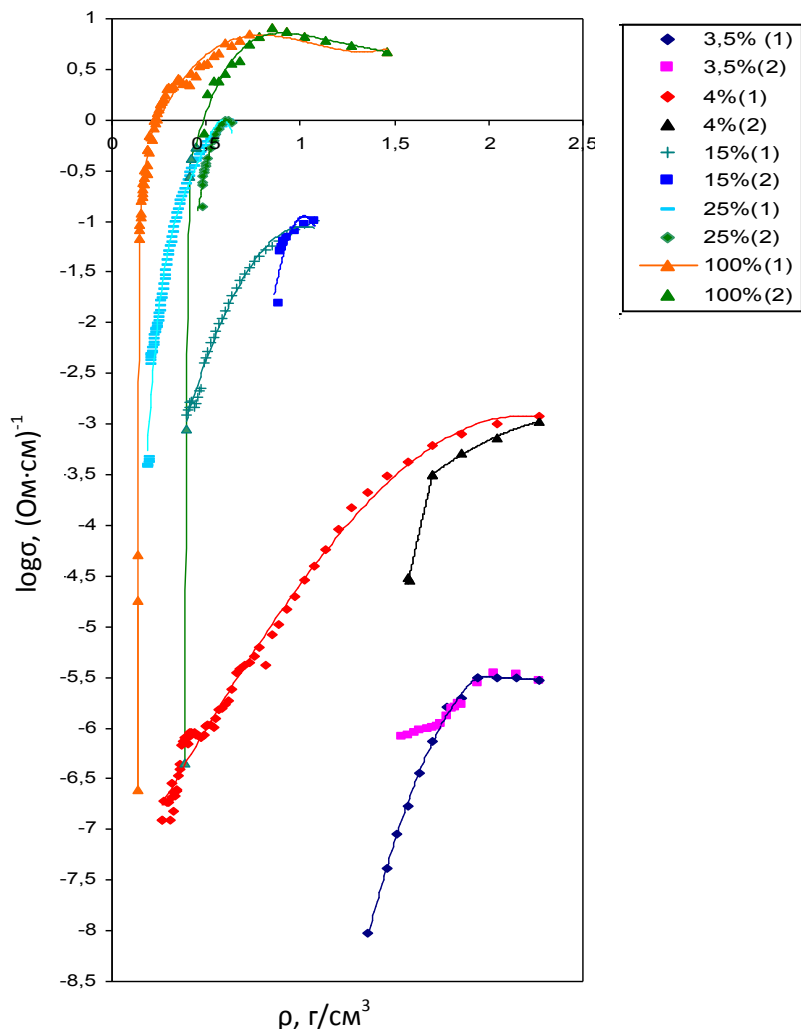


Рис. 1. Зависимость логарифма электропроводности композита ПТФЭ – УНТ от плотности образца при различных концентрациях УНТ

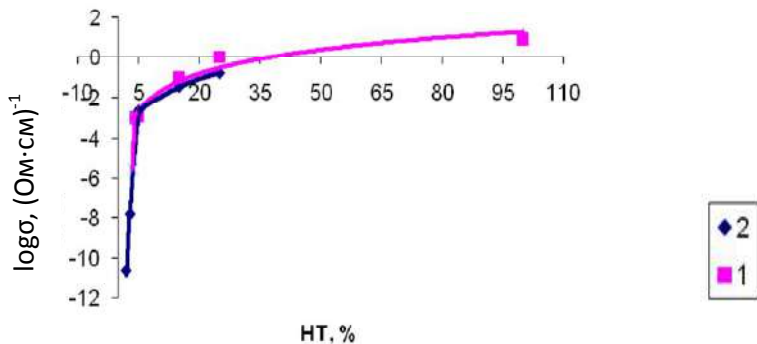


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности композита ПТФЭ – УНТ от концентрации электропроводности для порошковых (1) и компактированных (2) образцов

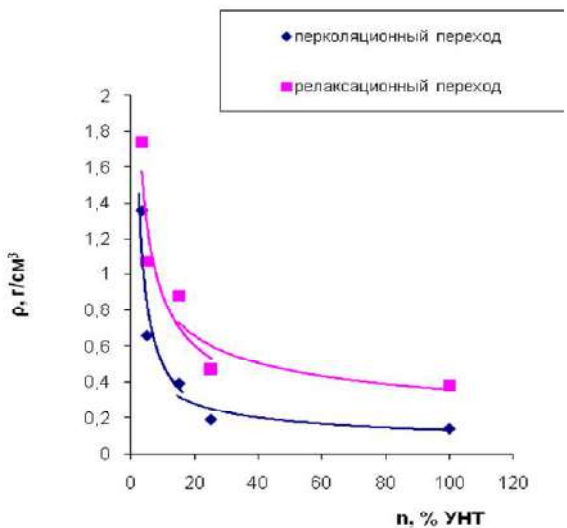


Рис. 3. Концентрационная зависимость перколяционного и релаксационного переходов по плотности композита ПТФЭ – УНТ

Показано, что при низких концентрациях УНТ коэффициент Зеебека сильно зависит от степени сжатия нанокompозита под поршнем. Он изменяется в интервале от 37

до 47 мкВ/К. Значение коэффициента Зеебека для ПТФЭ+25% УНТ находится в интервале 37,5 – 45,3 мкВ/К, для ПТФЭ +5% УНТ – от 42,3 до 43,5 мкВ/К, а для ПТФЭ +3% УНТ – от 43,8 до 46,8 мкВ/К.

Для образцов нанокompозита ПТФЭ-УНТ с меньшей концентрацией углеродных нанотрубок значение коэффициента Зеебека выше, соответственно и их добротность выше (рис. 4, 5).

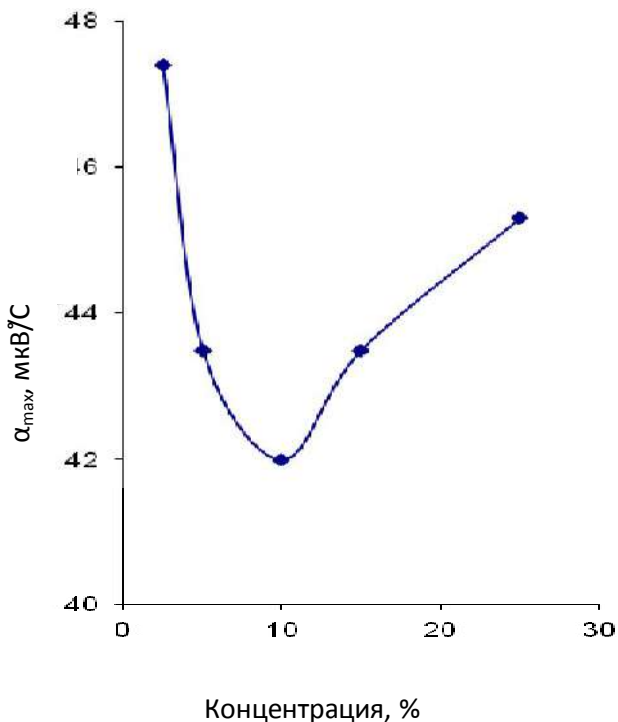


Рис. 4. Зависимость максимумов коэффициентов Зеебека от концентрации УНТ в ПТФЭ

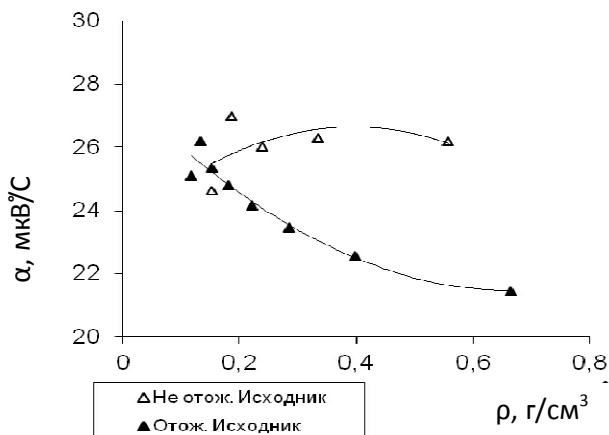


Рис. 5. Влияние отжига и облучения высокоэнергетическими электронами на электропроводность и коэффициент Зеебека (зависимость от плотности)

ELECTRICAL AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE COMPOSITE POLYTETRAFLUOROETHYLENE- MULTI-WALLED CARBON NANOTUBES

**Galstian I.Ye., Mykhailova G.Yu., Bozbey Yu.F.,
Nishchenko M.M.**

G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics NASU, Kiev, Ukraine

The thesis deals with the electrical and thermoelectrical properties of carbon nanotubes and its nanocomposite with polytetrafluorethylene (PTFE) and relationship of the electrical conductivity and Seebeck coefficient. Concentration dependence of PTFE-CNT nanocomposite conductivity with non-linear character and percolation point at different wt.% CNT concentration was established.

ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРИДОВ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Ю.А. Соколовская, Г.П. Федина, В.И. Мостовой

Днепропетровский национальный университет
имени Олесья Гончара, г. Днепропетровск, Украина;

yulia_sokolov_ua@mail.ru

Исследованы способы превращения фуллеренов и получения фуллеридов в средах различного состава. Проведен термодинамический анализ, подтверждающий возможность образования различных фуллеридов. Исследована возможность получения фуллеридов и установлено появление борозамещенных фуллеридов и фуллеридов кремния.

В настоящее время фуллерены получают только после специальной обработки графита и углеводородов. После электродуговой обработки графита и сжигания углеводородов образуется сажа, из которой фуллерены выделяют с помощью органических растворителей. В работе [1] авторы растворяли смеси фуллеренов C_{60} и C_{70} сажи о-ксилолом, причем соотношение концентраций этих фуллеренов в растворах было равным 4:1. В этой работе ультрафиолетовая (УФ) спектроскопия показала наличие пика в области 335 нм, характерного для C_{60} . А.В. Елецкий в [2] продемонстрировал способы получения эндофуллеренов. В настоящей работе нами исследована возможность получения фуллеридов.

Методика измерения. Подвергнутые специальной обработке образцы карбида бора анализировали путем экстрагирования с помощью ксилола-д. Концентрация полученных из образцов растворов фуллеренов была 10^{-4} мг/мл. Спектры УФ и видимые спектры снимали на спектрофотометре "Specord UV VIS" (Германия). Видимый спектр снимали для длин волн от 370 до 850 нм при длине спектрофотометрической

кюветы $l = 5$ см, УФ спектр – при длине кюветы $l = 1$ см для длин волн от 300 до 450 нм, причем использовались 2 кюветы: 1 – с эталоном – ксилолом-д, 2 – с растворами, полученными из образцов. В случае видимого спектра спектр раствора сравнивался со спектром ксилола-д, а в случае УФ спектра снимали сначала спектры ксилола-д и пустой кюветы, а затем спектры ксилола-д и кюветы с раствором.

Все спектры растворов образцов карбида кремния (черного и зеленого) и одного образца карбида бора снимали относительно ксилола-д, причем диапазон 300–450 нм снимался при длине кюветы 1 см, а 450–800 нм – уже при 5 см.

Анализ результатов. Спектрограммы карбида бора в ксилоле-д показывают наличие фуллеренов (рис. 1 а). Нагреванием в контейнерах из различных материалов получены фуллерены разного состава (рис. 1, б).

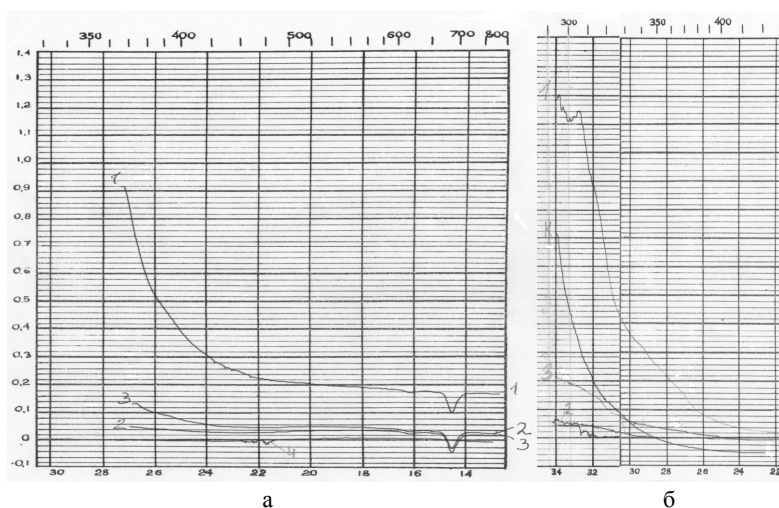


Рис. 1. Спектры поглощения растворов фуллеренов из образцов карбида бора. а) видимые, $l = 5$ см: 1 – из закрытого графитового тигля, 2 – из стального тигля, 3 – из открытого алундового тигля, 4 – чистого ксилола-д; б) УФ, $l = 1$ см: 1 – из закрытого графитового тигля, 2 – из стального тигля, 3 – из открытого алундового тигля, К – чистого ксилола-д

Из рис. 1, б видно, что наибольшую концентрацию фуллеренов разного состава и изоструктурности [3] получаем в карбиде бора после обработки в закрытом графитовом тигле. Изоструктурность подразумевает образование фуллеренов с одинаковым числом атомов в виде изомеров, у которых элементы структуры могут подчиняться или не подчиняться правилу изолированных пятиугольников [3]. Фактически более низкие концентрации фуллеренов получены из образцов карбида бора после обработки в стальном и в открытом алундовом тиглях (расщепление пика на графике).

При изменении состава конденсированных сред было установлено образование фуллеридов кремния и бора (рис. 2). Кривая 12 свидетельствует о наличии фуллеридов различного состава (наличие большого количества пиков). Рис. 2 показывает, что самый интенсивный спектр у карбида кремния черного, обработанного в незакрытом графитовом тигле, менее интенсивный спектр у карбида из стального тигля. Карбид бора из незакрытого графитового тигля дает наименее интенсивный спектр. Количество фуллеридов, которые образуются при этом, на порядок ниже (рис. 1, б и рис. 2). Образование фуллеридов кремния было также установлено и в образцах карбида кремния зеленого. Анализировались образцы карбида кремния зеленого из стального, открытого графитового и закрытого графитового тиглей. Лучше всего образует фуллериды кремния карбид кремния черный.

Термодинамические расчеты подтверждают результаты спектрального анализа (рис. 3). Как видно из результатов анализа, в графитовом тигле призма превращается в фуллерен C_{60} , а в алундовом тот же процесс не идет активно. Вполне возможно, что в графитовом тигле призма сразу преобразуется в фуллерен. Для фуллеренов учитывались газовое и кристаллическое состояния по данным [4] до температур 1000 и 3000 К.

На рис. 3 приведены графики: 1 – реакция образования фуллерена C_{70} при окислении фуллерена C_{60} кислородом, 2 – реакция образования фуллерена C_{70} при окислении фуллерена C_{60}

озоном, 3 – реакция образования фуллерена C_{70} при окислении фуллерена C_{60} кислородом, 4 – реакция образования фуллерена C_{70} при окислении фуллерена C_{60} озонном, 5 – реакция с образованием структуры карбида бора $B_{12}C_5$, фуллерена C_{60} и выделением кислорода при насыщении карбида бора углеродом и окисью углерода, 6 – реакция с образованием структуры карбида бора $B_{12}C_5$, фуллерена C_{70} и выделением кислорода при насыщении карбида бора углеродом и закисью углерода, 7 – реакция с образованием структуры карбида бора $B_{12}C_5$, фуллерена C_{60} и выделением кислорода при насыщении карбида бора углеродом и окисью углерода, 8 – реакция с образованием структуры карбида бора $B_{12}C_5$, фуллерена C_{70} и выделением кислорода при насыщении карбида бора углеродом и закисью углерода.

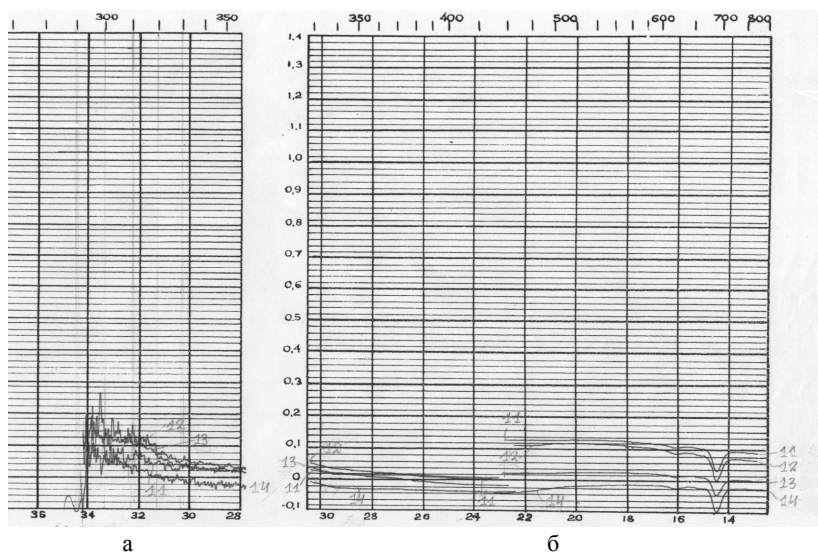


Рис. 2. Спектры поглощения фуллеренов из образцов карбида кремния черного и карбида бора. Спектры 300 – 450 нм снимались при $l = 1$, 450–800 нм – при $l = 5$. Кривые отвечают образцам карбида кремния черного (11–13) и карбида бора (14): 11 – из стального тигля, 12 – из открытого графитового тигля, 13 – из закрытого графитового тигля, 14 – из открытого графитового тигля

Из рис. 3 видно, что могут одновременно идти две реакции (углерод и бор в газовом состоянии) при насыщении карбида бора углеродом и монооксидом углерода с образованием структуры карбида бора $B_{12}C_5$, фуллеренов C_{60} , C_{70} и выделением кислорода (графики 5, 6). Те же реакции для углерода и бора в кристаллическом состоянии требуют больше энергии (графики 7, 8). Образование фуллерена C_{60} путем насыщения карбида бора углеродом и закисью углерода отображают графики 5 и 7, а фуллерена C_{70} – 6 и 8. Реакции с окислением фуллерена C_{60} до C_{70} зависят от того, что их окисляет: кислород (графики 1, 3) или озон (графики 2, 4). В данном случае преобладает озон.

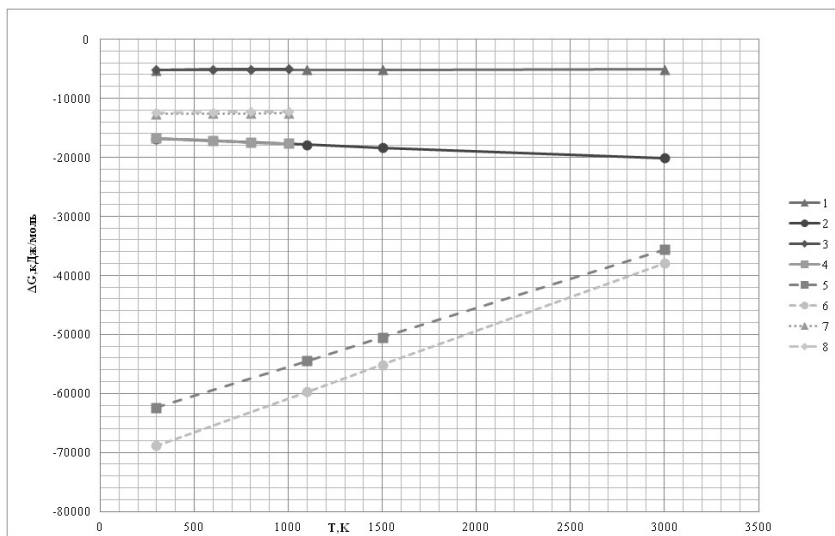


Рис. 3. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG от температуры T

В графитовом тигле карбида бора $B_{12}C_5$ образуется больше и идет активный процесс образования фуллеренов, а в алундовом тигле образуется призмат. Оставшийся после обработки углерод образует при взаимодействии с алундом борокарбид алюминия $Al_3B_{48}C_2$, что подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Согласно статье Р.А. Андриевского [5], нагрев смеси кремния с фуллеренами позволяет синтезировать один из политипов карбида кремния. Рис. 2 подтверждает это предположение, а также свидетельствует об образовании еще и фуллеридов кремния.

Выводы

1. После обработки карбида бора в графитовом тигле появляются фуллерены C_{60} , C_{70} .

2. После обработки карбида бора в алундовом тигле появляются борозамещенные фуллерены $C_{60-x}B_x$, $C_{70-x}B_x$ (фуллериды бора).

3. Для карбидов кремния черного и зеленого образование фуллеренов идет вместе с образованием одного из политипов. Процесс также сопровождается образованием фуллеридов.

Литература

1. Кузьмин С.М. Структура модифицированных фуллеренами полистирольных пленок / С.М. Кузьмин, Н.А. Багровская, О.В. Алексеева, В.В. Кузнецов // Химия и химическая технология. 2008. Т. 51, № 12. – С. 12–16.

2. Елецкий А.В. Эндодральные структуры / А.В. Елецкий // Успехи физических наук. 2000. Т. 170, № 2. С. 113–142.

3. Лобанов Б.В. Энергетический спектр и оптические переходы в изомерах фуллерена C_{80} / Б.В. Лобанов, А.И. Мурзашев // Физика твердого тела. 2013. Т. 55, № 4. С. 797–805.

4. Дикий В.В. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} / В.В. Дикий, Г.Я. Кабо // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 2. С. 107–117.

5. Андриевский Р.А. Наноразмерный карбид кремния: синтез, структура, свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии. 2009. Т. 78, № 9. С. 889–900.

CONVERSIONS OF FULLERENES AND FULLERIDES IN CONDENSED MATTER

Sokolovskaya Ya.A., Fedina G.P., Mostovoy V.I.

Oles Honchar Dnepropetrovsk National University,
Dnepropetrovsk, Ukraine

In this work the method of converting of fullerenes and fullerides in media of different composition have been investigated. Thermodynamic analysis confirming the possibility of formation of various fullerides was conducted. The possibility of the fullerides obtaining was investigated and appearance of boron substituted fullerides and fullerides of silicon was established.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР С ФУЛЛЕРЕНАМИ БЕЗ ДЕФОРМАЦИИ ИЗГИБА

**Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Л.А. Матвеева,
П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко**

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарёва
НАН Украины, г. Киев, Украина;
matveeva@isp.kiev.ua

Наноструктуры с фуллеренами C_{60} получены вакуумной сублимацией фуллеритового порошка на неподогреваемые подложки Si и GaAs. Методом измерения профиля изгиба гетеросистем исследовано влияние состава пленки на механические напряжения в фуллеритовых и композитных наноструктурах, содержащих также другие углеродные фазы. Установлено влияние длительности микроволнового излучения на механические напряжения в фуллеритовых и композитных наноструктурах. Показана возможность получения однофазных наноструктур с фуллеренами без деформации изгиба.

Разработка технологии получения фуллеренов в виде пленочного материала (фуллеритов) на различных подложках расширяет возможности использования фуллеренсодержащих наноструктур в различных областях науки и нанотехнологии, а также для практического применения [1]. Свойства пленок и возможности их функционального применения могут изменяться в широких пределах в зависимости от условий получения пленок и влияния на них внешних воздействий. При осаждении пленок на инородные подложки в гетероструктурах возникают внутренние механические напряжения (ВМН), которые могут приводить к различным нежелательным эффектам: от изменения энергетической зоны пленки и подложки до появления структурных дефектов в области

границы раздела, снижения адгезионной прочности контакта пленка–подложка, трещинообразования и даже отслаивания пленки. Кроме того, наличие деформационного изгиба в гетеросистемах усложняет процесс фотолитографии при изготовлении приборов на их основе, а релаксация механических напряжений в процессе работы изделий электронной техники снижает их стабильность.

Для повышения качества гетероструктур и приборов используется возможность улучшения их параметров под влиянием внешних воздействий (электронное, ионное или γ -облучение, термический отжиг), но данные методы приводят к распаду фуллеренов и не позволяют изготовить наноструктуры с C_{60} без деформации изгиба [2]. Для устранения распада нами предложено нанесение защитного покрытия на пленку [3].

Перспективной оказалась сравнительно простая, быстрая и недорогая кратковременная микроволновая обработка. Она позволяет не только снизить уровень ВМН и улучшить электронные параметры границ раздела в структурах с C_{60} в полимерной матрице [4], но и уменьшить сопротивление омических контактов к элементам электронной техники [5].

Работа посвящена устранению изгиба гетероструктур с C_{60} пленками без защитных покрытий, с использованием СВЧ излучения.

Получение наноструктур и методика эксперимента

Среди известных фуллеренов наиболее стабильны C_{60} . Низкая температура их сублимации ($350\text{ }^{\circ}\text{C}$) позволяет довольно просто получать гетеросистемы с фуллеренами. Наноструктуры получены конденсацией на подложки Si и GaAs пучка фуллеренов C_{60} методом их термической сублимации в вакууме из танталовой эффузионной ячейки Кнудсена. Её нагрев осуществлялся резистивным методом [6]. Подложки не подогревались во избежание возникновения ВМН термической природы. Исследовались однофазные и композитные пленки.

Знак и величину ВМН в пленке определяли из профиля изгиба подложки, записанного на профилометрах М-201 и Talesurf – 4. В эксперименте использованы плоскопараллельные подложки. Для расчета величин механических напряжений (σ) использовали формулу Стоуни [7]:

$$\sigma = Ed^2[6(1 - \nu)Rt]^{-1}, \quad (1)$$

где E и ν – модуль Юнга и коэффициент Пуассона подложки, d – её толщина, t – толщина пленки. До и после СВЧ облучения измеряли радиус изгиба подложки $R = m^2(8l)^{-1}$, где l – стрела прогиба, m – хорда, соединяющая концы дуги окружности. Напряжения в пленке сжимающие, если она находится на выпуклой стороне подложки. Облучение наногетероструктур осуществляли в атмосферной среде в течение нескольких секунд с интервалом 2–3 с. Для радиационной обработки использовали микроволновое излучение с частотой 2,45 ГГц удельной мощностью 1,5 Вт/см². Структуру и состав пленок анализировали методами атомно-силовой микроскопии и комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры измеряли в геометрии обратного рассеяния.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Особенности конденсации молекул C_{60} из сублимированного пучка в вакууме на различные подложки представлены в [6]. Определены условия получения как однофазных пленок, так и композитных, содержащих также другие углеродные фазы (графитоподобную, алмазоподобную), которые образуются вследствие деструкции молекул C_{60} на подложке при повышении температуры испарителя. Состав пленок, их структура и морфология поверхности, оптические свойства фуллеренсодержащих гетеросистем, полученных при разных условиях их изготовления, приведены в [8, 9].

В спектрах КРС пленок C_{60} без дополнительных углеродных фаз присутствовали 10 полос при 272, 434, 496, 710, 772, 1100, 1250, 1425, 1470 и 1575 см⁻¹. Две полосы при 496 и

1470 см⁻¹ отражают колебания 12 пентагонов внутри C₆₀ (A_g моды). Остальные полосы относятся к колебаниям 20 гексагонов (H_g моды). Пентагоны с гексагонами связаны более длинной одинарной C–C связью, а гексагоны соединяются более короткими двойными связями C=C. В сравнении с графитом и алмазом фуллерены менее стабильны. При возбуждении их путем увеличения скорости конденсации на подложке, а также при внешних воздействиях фуллерены распадаются с образованием других углеродных фаз вследствие разрыва более длинной одинарной связи между пентагонами и гексагонами. Этот эффект проявляется в изменении состава пленки, огрублении поверхности, уменьшении интенсивности полосы при 1470 см⁻¹ и появлении новых полос в КРС. Структура ближнего порядка фуллеренсодержащих пленок определяется не материалом подложки и толщиной пленки, а условиями конденсации молекулярного пучка на подложке, т.е. энергией молекулы C₆₀ в момент её осаждения [6].

Поскольку подложки специально не подогревались при осаждении пленок, а температура источника сублимации низкая, то появление ВМН в них вызвано несоответствием параметров решетки пленки и подложки. В пленках, независимо от типа подложки (Si, GaAs), всегда возникали напряжения сжатия. Результаты эксперимента представлены на рис. 1 и 2. Величина ВМН зависела от условий получения наноструктур и длительности микроволновой обработки. В однофазных наноструктурах они уменьшались с увеличением толщины пленки, что характерно для тонких пленок [7] и видно из сравнения кривых 2 на рис. 1, б и 2, а. Толщина пленки была 0,35 и 2 мкм соответственно. Внутренние механические напряжения уменьшались также при появлении других углеродных фаз в пленке (рис. 1, а; толщина пленки 0,2 мкм) и при СВЧ воздействии, что подтверждает поведение кривых 2 на рис. 1 и 2. Полная релаксация механических напряжений и отсутствие изгиба гетеросистем наступило после 10 с СВЧ обработки.

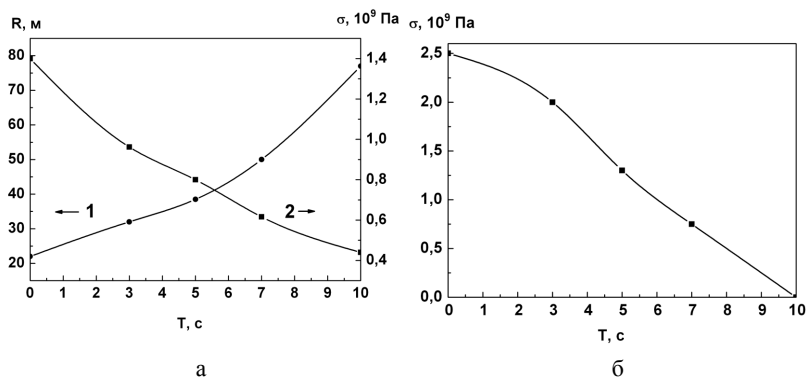


Рис. 1. Зависимость радиуса изгиба R (1) и ВМН σ (2) от времени СВЧ обработки T для гетеросистем с композитной (а) и однофазной (б) фуллеритовыми пленками на Si подложке

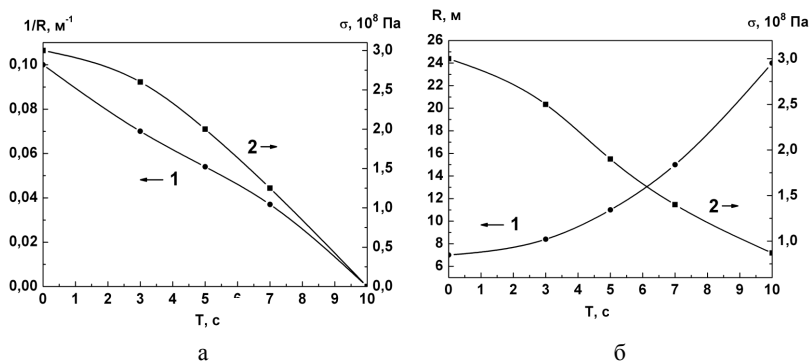


Рис. 2. Зависимость радиуса изгиба R (1), кривизны ($1/R$) и ВМН σ (2) от времени СВЧ обработки T для гетеросистем C_{60}/Si (а) и $C_{60}/GaAs$ (б)

Выводы

1. Методом профилографии исследованы внутренние механические напряжения в наноструктурах с пленками C_{60} . Обнаружено их уменьшение при увеличении толщины пленки, деструкции молекул C_{60} в процессе конденсации на подложки, а также микроволновой обработке гетероструктур. Определены условия изготовления радиационно-стойких гетеросистем с C_{60} .

2. Определены преимущества СВЧ обработки перед другими радиационными воздействиями (отсутствие распада фуллеренов). Показана возможность изготовления структур с фуллеренами C_{60} без механических напряжений и деформации изгиба. Результаты важны для облегчения фотолитографии при изготовлении приборов, возможности повышения их стабильности и надежности, которые обычно понижают релаксацию механических напряжений в процессе эксплуатации изделий.

Литература

1. Витязь П.А. Фуллеренсодержащие материалы и функциональные элементы на их основе / П.А. Витязь, Э.М. Шпилевский, М.Э Шпилевский // Нанотехнологии: наука и производство. 2009. No.32. С. 12–16.

2. Венгер Е.Ф. Радиационно-стимулированные эффекты в гетероструктурах с фуллеренами / Е.Ф. Венгер, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. 2011. Вып. 46. С. 43–47.

3. Матвеева Л.А. Радиационная стойкость гетеросистем C_{60}/Si и $GeO_x/C_{60}/Si$ / Л.А. Матвеева [и др.] // Углеродные наноструктуры: Сб. науч. тр. Минск, 2006. С. 232–244.

4. Конакова Р.В. Влияние микроволновой обработки на физические параметры конверсионного слоя и качество границ раздела в солнечных элементах с фуллеренами C_{60} // Р.В. Конакова [и др.] // Углеродные наноструктуры: Сб. науч. тр. Минск, 2006. С. 247–257.

5. Конакова Р.В. Радиационная технология улучшения омических контактов к элементам электронной техники // Р.В. Конакова [и др.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2010. No. 5–6. С. 40–42.

6. Нелюба П.Л. Особенности конденсации фуллеренов из молекулярного пучка в вакууме / П.Л. Нелюба // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. 2011. N 6. С. 35–39.

7. Hoffman R.W. Mechanical properties of thin condensed films / R.W. Hoffman // *Physics of thin films* / G. Hass, R.E Thun. New York, London: Academic Press, 1966. P. 225–298.

8. Колядина Е.Ю. Корреляция структуры, состава и оптических свойств фуллеренсодержащих гетеросистем при разных условиях их изготовления // Е.Ю. Колядина, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба // *Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах*: Сб. науч. ст. Минск, 2011. С. 371–376.

9. Kolyadina E.Y. Physical properties of C₆₀ fullerene nanostructures / E.Y. Kolyadina [et al.] // *Material Science and Engineering Technology*. 2013. Vol. 44, No. 2–3. P. 144–149.

ABOUT POSSIBILITY OF OBTAINING FULLERENE NANOSTRUCTURES WITHOUT BENDING DEFORMATION

**Venger E.F., Konakova R.V., Matveeva L.A.,
Nelyuba P.L., Shynkarenko V.V.**

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics,
NAS of Ukraine, Kyiv 03028, Ukraine

The nanoheterostructures with C₆₀ fullerenes were obtained by thermal sublimation in a vacuum of C₆₀ fullerene powder onto non heated silicon and gallium arsenide substrates. By measurements of heterostructures bending, were studied the influence of the films composition on the internal mechanical stresses of the heterostructures with C₆₀ fullerene and composite film with other carbon phases. The effect of the microwave radiation on the mechanical stresses in the fullerene and composite nanostructures was studied. The possibility of obtaining of single-phase nanostructures with fullerenes without bending deformation was established.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА
АНТИОКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀
IN SILICO И IN VIVO**

**Ю.О. Смирнова¹, Е.В. Празднова², И.Б. Чистякова²,
В.А. Чистяков²**

¹НОЦ «Наноразмерная структура вещества»,

г. Ростов-на-Дону, Россия

ysmirnov@purdue.edu

²НИИ биологии Южного федерального университета,

г. Ростов-на-Дону, Россия

В работе был предложен возможный механизм антиоксидантного действия фуллерена C₆₀ и проведено компьютерное моделирование на основе теории функционала плотности. Далее были проведены эксперименты *in vivo* на бактериях *E.Coli*, показавшие способность фуллерена защищать клетки от диоксина. Данные экспериментов и теоретических расчетов позволяют объяснить протекторные свойства фуллерена.

В работе Vaati и соавторов [1] были опубликованы данные о способности суспензии фуллерена C₆₀ в оливковом масле значительно замедлять скорость старения крыс. При этом средняя и максимальная продолжительность жизни животных увеличилась почти в два раза. Токсикологические эксперименты с четыреххлористым углеродом показали, что фуллерен C₆₀ обладает высокой антиоксидантной активностью *in vivo*, механизм которой не ясен.

Один из наиболее эффективных антиоксидантных механизмов основан на мягком разобщении дыхания и окислительного фосфорилирования. Как известно, дыхательная цепь, расположенная во внутренней мембране митохондрий,

является не только генератором АТФ, но и основным источником супероксид-анион радикала, из которого образуются затем основные токсичные активные формы кислорода (АФК). На «вход» дыхательной цепи подается энергия в виде восстановительных потенциалов. Она используется в основном для безопасного четырехэлектронного восстановления кислорода. За счет этой энергии из митохондрии выкачиваются протоны. Возвращаясь внутрь митохондрии, протоны «вращают турбину» АТФ, которая добавляет фосфат к АДФ. При этом в качестве токсичного отхода образуется супероксид-анион радикал.

В генерации АФК митохондриями есть особенность, связанная с тем, что чем выше трансмембранный потенциал, или чем больше разница в содержании протонов внутри митохондрии и снаружи, тем сильнее генерируется супероксид-анион. Поэтому так называемые мягкие разобщители окислительного фосфорилирования – вещества, которые могут часть протонов перенести внутрь митохондрии, обладают хорошим кислород-протекторным эффектом, даже не являясь антиоксидантами с точки зрения химии [2].

Для ответа на вопросы о возможности проникновения протона в фуллерен и распределении заряда в такой системе было выполнено компьютерное моделирование системы на основе теории функционала плотности (DFT). Изначально протоны помещались вне фуллерена, а затем производился расчет наиболее оптимальной конфигурации методом минимизации полной энергии системы. Расчеты были выполнены в рамках приближения локальной плотности для обменного потенциала. Результаты показали, что протоны могут проникать внутрь фуллерена. На рис. 1 приведено распределение заряда для двух, четырех и шести протонов, находящихся в фуллерене. Видно, что если количество протонов превышает 4, то они теряют положительный заряд, который распределяется по поверхности фуллерена.

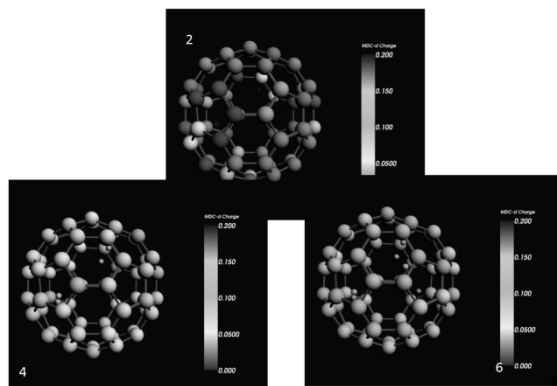


Рис. 1. Распределение заряда для двух, четырех и шести протонов, находящихся в фуллерене

Далее были выполнены расчеты, учитывающие присутствие молекул воды. На рис. 1 приведен результат одного из таких расчетов. Показано, что наличие молекул воды не влияет на способность протонов проникать в фуллерен. Однако наличие воды оказывает влияние на распределение заряда в системе. В результате всех расчетов минимальное расстояние от протона до ближайшего атома углерода составило $1,14 \text{ \AA}$. Согласно литературным данным, длина одинарной связи C-H составляет $1,09 \text{ \AA}$. Следовательно, протоны либо не связываются с атомами углерода, либо связываются очень слабо.

Итак, расчеты показывают, что до семи протонов H^+ могут находиться внутри сферы фуллерена C_{60} , слабо связываясь с атомами углерода. При этом по поверхности фуллерена распределяется положительный заряд. Это позволяет предположить следующий механизм: молекулы фуллерена C_{60} попадают за счет диффузии в пространство между внутренней и внешней мембранами митохондрий, где существует избыток протонов. Здесь фуллерен загружается протонами и приобретает распределенный по поверхности положительный заряд. Такие частицы по механизму, подробно описанному в работах

В.П. Скулачева [3], могут перемещаться внутрь митохондрии за счет разности потенциалов, генерируемой на внутренней мембране. При этом трансмембранный потенциал будет снижаться, что в свою очередь приведет к снижению интенсивности генерации супероксид-анион радикала.

С биоэнергетической точки зрения достаточно близким аналогом митохондрий могут быть аэробные бактерии *E. coli*. С их помощью удается моделировать присущие митохондриальным антиоксидантам протекторные эффекты [4]. Поэтому в качестве объекта экспериментов *in vivo* был выбран штамм-биосенсор *E.coli* MG1655 (pRecA-lux), содержащий плазмиду, несущую оперон luxCDABE, поставленный под контроль промотора RecA-оперона. Регистрация изменения уровня биолюминесценции позволяет фиксировать наличие в клетке факторов, вызывающих повреждение ДНК и запускающих экспрессию генов RecA-оперона. Протокол тестирования антимуtagenной активности и расчета протекторного эффекта подробно описан в нашей работе [5].

В экспериментах *in vivo* были получены данные (рис. 2), свидетельствующие о способности фуллерена C₆₀ в диапазоне концентраций $7 \cdot 10^{-16}$ – $7 \cdot 10^{-6}$ защищать бактериальные клетки от действия диоксидина (1,4-диоксид 2,3-хиноксалиндиметанола). Это соединение способно индуцировать образование активных форм кислорода внутри клеток [6, 7].

Протекторная активность фуллерена C₆₀ при действии диоксидина в концентрации $2,25 \cdot 10^{-5}$ М. Статистически значимый протекторный эффект (t-тест, $p < 0,05$) зарегистрирован для концентраций $7 \cdot 10^{-16}$ – $7 \cdot 10^{-6}$ М.

В рамках изученного диапазона доз протекторная активность составляет 11,71–41,41 %, что сравнимо с эффектом более высоких (10^{-8} – 10^{-2} М) концентраций наиболее эффективных природных антиоксидантов (α -токоферол и аскорбиновой кислоты), изученных нами в той же системе. Сочетание ДНК-протекторной активности фуллерена C₆₀ с

предполагаемой способностью накапливаться в митохондриях позволяет гипотетически объяснить его уникальные геропротекторные свойства.



Рис. 2. Результаты исследований способности фуллерена защищать бактериальные клетки от действия диоксида

Литература

1. Baati T. et.al. The prolongation of the lifespan of rats by repeated oral administration of [60] fullerene. *Biomaterials* 33, 2012, 4936-4946.
2. Severin F. et. al. Penetrating cation/fatty acid anion pair as a mitochondria-targeted protonophore. *Proceedings of the National Academy of Sciences* vol. 107 (2010), 663-668.
3. Skulachev M. et. al. Mitochondrial-Targeted Plastoquinone Derivatives. Effect on Senescence and Acute Age-Related Pathologies. *Current Drug Targets*, 2011, 12, 800-826.
4. Чистяков В.А., Празднова Е.В., Гутникова Л.В., Сазыкина М.А., Сазыкин И.С. Супероксидустраниющая активность производного пластохинона – 10-(6'-пластохинонил) децилтрифенилфосфония (SkQ1) // *Биохимия*. 2012. Т. 77. №7. С. 932–935.
5. Чистяков В.А., Сазыкина М.А., Коленко М.А., Червяков Г.Г., Усатов А.В. Метиленовый синий как супрессор

генотоксического эффекта ультрафиолетового излучения длиной волны 300–400 нм // Генетика. 2009. Т. 45, № 3. С. 304–307.

6. Орджоникидзе К.Г., Занадворова А.М., Абилев С.К. Изучение органоспецифичности генотоксического действия циклофосфана и диоксидина методом щелочного гель-электрофореза // Генетика. 2011. Т. 47. № 6. С. 853–855.

7. Большаков Л.В. Антибактериальная активность диоксидина в условиях аэро- и анаэробноза. Антибиотики и мед. биотехнология. 1986. № 10. С. 760–764.

***IN SILICO* AND *IN VIVO* MODELING OF BUCKMINSTERFULLERENE ANTIOXIDANT ACTIVITY**

**¹Smirnova Yu.O., ²Prazdnova E.V., ²Chistyakova I.B.,
²V.A. Chistyakov**

¹Center for Nanoscale Structure of Matter, Rostov-on-Don, Russia

²Research Institute of Biology of Southern Federal University,
Rostov-on-Don, Russia

In present work possible mechanism of C₆₀ fullerene was proposed. Density Functional Theory-based computer modeling was carried out for this system. *In vivo* experiments were performed on *E.Coli*, which have shown the ability of C₆₀ to protect cells from dioxin. Experimental and theoretical data allow explaining antioxidant activity of C₆₀ fullerene.

НАНОАЛМАЗЫ КАК АКТИВАТОР ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В УГЛЕРОДЕ И НИТРИДЕ БОРА

В.Т. Сеньюць

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,
Минск, Беларусь; vsenyut@tut.by

Изучена возможность использования наноалмазов детонационного синтеза в качестве активатора фазовых превращений при синтезе алмаза и кубического нитрида бора из слоистых модификаций углерода и BN. Установлено, что в этом случае образование плотных модификаций углерода и нитрида бора наблюдается при более низких p, T -параметрах по сравнению с условиями образования алмаза и кубического BN без использования катализаторов синтеза.

Высокие значения удельной площади поверхности и границ раздела обуславливают высокую каталитическую активность нанокристаллических веществ. Наночастицы металлов и сплавов давно и успешно применяются для катализа химических реакций [1]. Представляет интерес использование в качестве катализатора при синтезе СТМ углеродных наночастиц, обладающих высокой удельной поверхностью и поверхностной энергией. Например, в [2] фуллерены C_{60} или смеси из фуллеренов C_{60} и C_{70} были использованы как сокатализатор и добавлялись в виде малой добавки до 0,3 мас. % к графиту с металлическим катализатором. Эксперименты показали, что коэффициент преобразования графит – алмаз с фуллереновым сокатализатором возрастает в 1,8 раза при прочих равных условиях. Механизм превращения графит – алмаз с участием фуллеренов в качестве сокатализаторов синтеза алмаза рассмотрен в [3].

В месте присоединения фуллерена с поверхностью графитовой частицы происходит изменение гибридизации углеродных атомов графита из sp^2 -состояния в sp^3 -состояние алмаза. Следом образуются кристаллиты наноалмазов, связанные с фуллереном. Край графитовой плоскости трансформируется в sp^3 -гибридизованное состояние, которое стимулирует дальнейшую трансформацию решетки графита в алмаз.

Последовательный рост наноалмазов из графита происходит в результате реакции циклоприсоединения фуллерена. Поверхность вновь образованного алмаза инициирует дальнейшую трансформацию решетки графита. По мере роста алмаза энергия «виртуальных» двойных связей на его поверхности снижается и уменьшается его реакционная способность. Термодинамические условия становятся неприемлемыми для дальнейшего превращения, происходит обратная реакция декомпозиции, освобождающая синтезированный алмаз и фуллерен [4, 5].

Наноалмазы представляют собой одну из наиболее химически активных из известных форм углерода с высокоактивным состоянием поверхности величиной до $400 \text{ м}^2/\text{г}$. Каждый кристаллит наноалмазов имеет большое число неспаренных электронов $(3-7) \cdot 10^{19}$ спин/см³ и представляет собой мощный множественный радикал [6]. На поверхности наноалмазов после их химической очистки от примесей и неалмазных форм углерода присутствуют 1–2 замкнутых графеновых слоя [7]. Отжиг наноалмазов ведет к образованию углерода луковичной структуры, подобной структуре фуллеренов со связями типа C=C [8], что способствует превращению $sp^2 \rightarrow sp^3$ в частицах графита или гексагонального нитрида бора (ГНБ), находящихся в контакте с кристаллитами наноалмазов [9].

Исследовали процесс синтеза плотных модификаций нитрида бора с использованием добавок наноалмазов. В исследованиях использовался технический порошок ГНБ производства Запорожского абразивного комбината со средним

размером зерна 5 мкм и степенью трехмерной упорядоченности, близкой к единице. Термобарическую обработку образцов проводили при давлениях 3,5–7,0 ГПа при температурах 300–2300 °С и времени изотермической выдержки от 10 до 300 с.

Установлено, что процесс фазового превращения из гексагональной в плотные модификации нитрида бора с добавками нанодIAMAZOV при давлениях 4,5–7 ГПа начинается при достаточно низких температурах менее 500 °С и изотермической выдержке до 5 мин. С увеличением температуры до 600–700 °С присутствие кубического нитрида бора (КНБ) отмечается после выдержки в течение 100–150 с. При температуре 1000 °С КНБ фиксируется после 60 с термобарической обработки. На начальной стадии синтеза отмечается вюрцитная модификация нитрида бора (ВНБ), КНБ при этом не обнаружено [9]. При оптимальной температуре синтеза 1300 °С при выдержке 10–15 с. отмечается появление частиц КНБ размерами 0,1–0,5 мкм (рис.1).

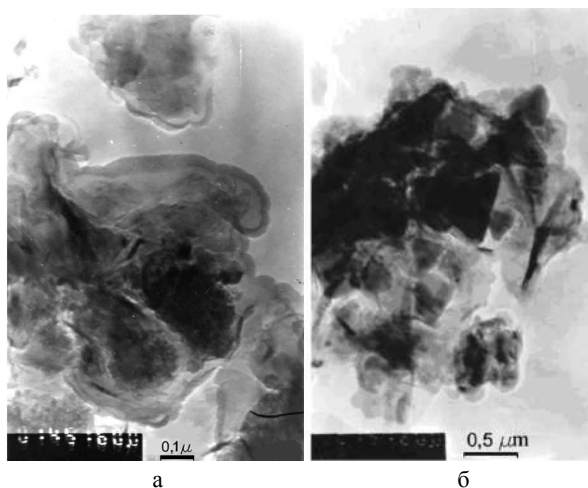


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц ВНБ (а) и КНБ (б), полученных с применением нанодIAMAZOV в качестве активатора фазового превращения

Превращение в нитриде бора с применением наноалмазов осуществляется по схеме ГНБ→ВНБ→КНБ. Анализ электронно-микроскопических изображений и дифрактограмм показал, что ВНБ наблюдается только в сочетании с ГНБ. При увеличении температуры рефлексы ВНБ исчезают, что вызвано его метастабильностью и переходом в КНБ по диффузионному механизму. Вследствие своей метастабильности ВНБ в продуктах синтеза практически не сохраняется.

При температурах синтеза выше 2000 °С при давлении 7 ГПа в КНБ начинается процесс обратного фазового превращения, причем снижение давления приводит к понижению температуры образования ГНБ.

В случае совместной термообработки в аналогичных условиях частиц графита марки ГС-2 и наноалмазов наряду с графитом и наноалмазами наблюдается появление длиннопериодных алмазных политипов. Образование кубического алмаза фиксируется при давлениях выше 4,0 ГПа. Размеры получаемых в результате синтеза алмазных частиц достигают 1 мкм, при этом размеры областей когерентного рассеяния наноалмазов после р,Т-обработки практически не изменяются.

Результаты проведенных исследований показывают, что процесс образования алмаза и КНБ с использованием наноалмазов имеет ряд особенностей:

- трансформация частиц графита и ГНБ осуществляется в широком диапазоне давлений и температур ниже линии прямых фазовых переходов графит (ГНБ) – алмаз (КНБ);

- первая стадия превращения происходит по сдвиговому механизму с образованием метастабильных структур углерода и BN.

- на второй стадии превращения при более высоких температурах образование алмаза и КНБ происходит по диффузионному механизму.

Использование наноалмазов позволяет синтезировать в условиях высоких давлений и температур порошки алмаза и КНБ субмикронных и микронных размеров, причем в отличие

от синтеза с использованием фуллеренов в шихту не добавляют металлы-катализаторы, что повышает качество получаемых порошков сверхтвердых материалов, прежде всего их термостойкость. Другое преимущество активатора на основе наноалмазов – более низкая температура образования плотных модификаций углерода и нитрида бора по сравнению с условиями образования алмаза и КНБ при использовании традиционных катализаторов синтеза.

Литература.

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит, 2001. – 224 С.

2. Фуллерены как сокатализаторы при НР-НТ синтезе алмазов из графита. А.Я. Вуль, В.М. Давиденко, С.В. Кидалов, С.С. Орданьян, В.А. Яшин // Сверхтвердые инструментальные материалы на рубеже тысячелетий: получение, свойства, применение // Материалы междунар. науч.-техн. конф. Киев: ИСМ НАН Украины, 2001. С.61–63.

3. A model of the fullerene co-catalyst on the diamond growth from graphite / S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, V.I. Sokolov, A.Ya. Vul // Актуальные проблемы физики твердого тела: сб. докл. Междунар науч. конф. 26–28 октября 2005 г., Минск. В 2 т. Т. 2. Минск: Изд. центр БГУ, 2005. – С. 443–444.

4. Davidenko V.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M., Yagovkina M.A., Yashin V.A., Vul A.Ya. Fullerenes as a Co-catalist for High Pressure-High Temperature Synthesis of Diamonds // Diamond and Related Materials. 2004. Vol. 13. P. 2203–2206.

5. S.V. Kidalov, V.I. Sokolov, F.M. Shakhov, A.Ya. Vul. Mechanism of the Catalytic Effect of Fullerenes on the Graphite-Diamond Phase Transition at High Temperature and Pressure // Doklady Physical Chemistry. 2005. Vol. 404, №1. P.179–181.

6. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. Санкт-Петербург: НПО «Профессионал», 2011. – 536 С.

7. A.Ya. Vul. Characterization and physical properties of UNCD particles // Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications by O. Shenderova. William Andrew Publishing, 2006. – 600 p.

8. Дементьев А.П., Маслаков К.И. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц // Физика твердого тела. 2004. Т.46, №. 4. С. 662–664.

9. Сенють В.Т., Грицук В.Д. Катализаторы на основе наночастиц для синтеза сверхтвердых материалов // Порошковая металлургия: достижения и проблемы: Мат-лы. междунаrodn. науч.-техн. конф. Минск: Тонпик, 2005. С.101–104.

10. Сенють В.Т., Витязь П.А. Применение наноалмазов в технологиях получения СТМ // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства Мат-лы 7-й междунар. конф. Владимир: Владимирский гос. ун-т, 2010. С. 343–344.

NANODIAMONDS AS THE ACTIVATOR OF PHASE TRANSFORMATIONS IN CARBON AND BORON NITRIDE

Senyut V.T.

Joint Institute of Mechanical Engineering of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

The possibility of using of detonation nanodiamonds as an activator of phase transformations in the synthesis of diamond and cubic boron nitride from layered modifications of carbon and BN was studied. It was found that in this case the formation of dense modifications of carbon and boron nitride was observed at lower p , T -parameters compared to the conditions of diamond and cubic BN synthesis without the use of catalysts.

ЭНДОЭДРИЧЕСКИЕ РАДОН-222-СОДЕРЖАЩИЕ ПРОИЗВОДНЫЕ БАКМИНСТЕРФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ И C₈₀

Е.А. Дикусар¹, В.М. Зеленковский¹, А.Л. Пушкарчук¹, В.И. Поткин¹, Д.А. Рудаков¹, А.Г. Солдатов², А.В. Холопцев³

¹Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь; dikusar@ifoch.bas-net.by

²Научно-производственный центр Национальной академии наук Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь; andrisoldatov@mail.ru

³Севастопольский национальный технический университет, г. Севастополь, Украина; kholoptsev@mail.ru

Альтернативным методом лечения опухолевых заболеваний – бинарной нейтрон-захватной терапии – может служить использование радиоактивных изотопов, заключенных внутри бакминстерфуллереновых кластеров.

В последние десятилетия в онкологию успешно внедряется новая технология лечения опухолевых заболеваний – нейтрон-захватная терапия. Эта технология разработана для избирательного воздействия на злокачественные новообразования и является бинарной, использующей тропные к опухолям препараты, содержащие нуклиды (B¹⁰, Cd¹¹³, Gd¹⁵⁷ и др.), которые, поглощая тепловые нейтроны, способны генерировать вторичное α -излучение, губительное для целевых опухолевых клеток-мишеней и достаточно безопасное для нормальных, здоровых органов и тканей. Ранее нами уже сообщалось о перспективах разработки B¹⁰- и Gd¹⁵⁷-содержащих агентов для нейтрон-захватной терапии.

Возможности создания нанороботов-истребителей опухолевых новообразований на основе других радионуклидов на данный момент изучены еще недостаточно. Хотя ряд

радиоактивных изотопов уже находят применение в медицине, в частности коллоидный Y^{90} с периодом полураспада, равным 62 ч, избирательно накапливается в костной ткани, иприменяется для лечения лейкоemий и полицитемий и некоторых болезней печени и селезенки; Zr^{95} с периодом полураспада, равным 63 дням, применяется в тех же случаях, что и радиоактивный иттрий, но с меньшим терапевтическим эффектом; Fe^{59} с периодом полураспада, равным 45.5 дня, применяется для метки эритроцитов (последние используются для изучения поведения эритроцитов при переливании крови), можно при помощи радиоактивного железа также проследить, как синтезируется в организме гемоглобин и с какой скоростью он образуется; радиоактивный тулий – Tm^{170} с периодом полураспада, равным 127 дням, применяется для гаммографии (снимка челюсти, кисти рук, зуба и т. д.); Eu^{155} с периодом полураспада, равным двум годам, используется для гаммографии. Тем не менее возможности производства подобных противоопухолевых препаратов с использованием Rn^{222} (1), заключенного внутрь фуллереновых кластеров, ранее не рассматривались. Вследствие этого их изучение представляет существенный теоретический и практический интерес.

Впервые сведения об эндоэдрических бакминсерфуллереновых нанокластерах, содержащих супрамолекулярные объекты включения, появились еще в 1985 г., сразу после открытия бакминсерфуллеренов. Содержание этих соединений в синтезированной саже, полученной действием электродугового разряда с использованием графитовых электродов в присутствии эндоэдрического компонента включения, обычно не превышало 1–2%, и для получения их в индивидуальном состоянии применяли высокоэффективную препаративную жидкостную хроматографию.

Радон Rn^{222} (1) широко распространен в природе, а его добыча технически легко осуществима. При распаде Rn^{222} (1) происходит испускание α -частиц с энергией 6,29 МэВ и γ -

квантов с энергией 510 КэВ (выход последних крайне незначителен и не превышает 0,07%). При этом пробег α -частиц в воздухе составляет около $4,5 \cdot 10^{-6}$ см, а в мягких биологических тканях – около 50 мкм, полная ионизация на всем пути ее пробега составляет $1,6 \cdot 10^5$ пар ионов, что вполне достаточно для полного уничтожения опухолевых новообразований без повреждения прилегающих здоровых тканей и органов.

Природный радон в составе радоновых ванн широко используется в медицине и бальнеологии для наружного применения.

Период полураспада $Rn^{222}(1)$ составляет 3,823 дня, константа распада $\lambda = 2,0974 \cdot 10^{-6}$ с, среднее время жизни $\tau = 0,477 \cdot 10^{-6}$ с (5,52 дня). Радон $Rn^{222}(1)$ входит в радиоактивный ряд урана U^{238} и при своем естественном распаде образует ряд короткоживущих, преимущественно α -излучающих радионуклидов (Po^{218} , Pb^{210} , Po^{210}), распад которых завершается образованием стабильного нуклида Pb^{216} .

Можно предположить, что отдача дочерних ядер (Po^{218} , Pb^{210} , Po^{210} и Pb^{216}) после испускания α -частиц будет недостаточной для их выхода из бакминстерфуллереновой клетки, и это позволит удалять отработанные нуклиды из организма в виде их эндоэдрических бакминсерфуллереновых нанокластеров.

В качестве производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} , ковалентно связанных с тропными к опухолевым клеткам экзо-заместителями (2, 3), могут выступать производные аминокислоты фенилаланина (L - α -амино- β -фенилпропионовой кислоты), присоединенные к бакминстерфуллереновому фрагменту с помощью азометинового ванилинового линкера (рис. 1). Из литературных источников известно, что L -фенилаланин участвует в метаболизме опухолевых клеток и накапливается при росте злокачественных новообразований.

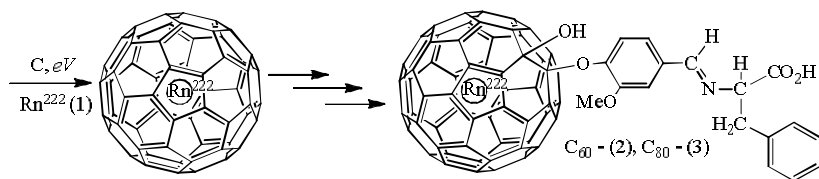


Рис. 1. Схема получения радонсодержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80}

Методы химической модификации бакминстерфуллеренов достаточно хорошо разработаны и позволяют целенаправленно получать их производные с заранее заданной аутентичной структурой. Так как период полураспада Rn^{222} составляет всего 3,823 дня, а среднее время жизни – 5,52 дня, необходимо разработать такую экспресс-технология получения эндоэдрических радонсодержащих соединений (2, 3), которая позволит их использовать в терапии онкологических заболеваний до наступления естественной дезактивации.

Проведены неэмпирические квантово-химические расчеты Rn^{222} -содержащего соединения (2) с применением уровня теории B3LYP/MIDI по программе GAMESS (рис. 2).

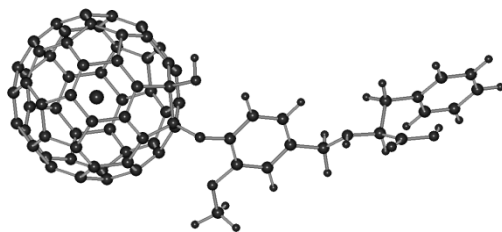


Рис. 2. Структура соединения (2)

Из данных квантово-химического моделирования ($E = -25169,336368$ а. е., $E_{ВЗМО} = -5,749$, эВ, $E_{НВМО} = -4,401$, дипольный момент равен 6,22 Дб) следует, что Rn^{222} -содержащее соединение (2) является устойчивым

супрамолекулярным ансамблем и может быть реализовано на практике [1–3].

Литература

1. Дикусар Е.А. Эндоэдрические радон-222 содержащие производные бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общ. ред. В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2012. Вып. 4. С. 80–84.

2. Оценка возможности использования эндоэдрических радон²²²-содержащих производных бакминстерфуллеренов C_{60} и C_{80} в качестве нанороботов-истребителей опухолевых новообразований / Е.А. Дикусар [и др.] // Вестник фармации. 2012. № 4(58). С. 102–105.

3. General Atomic and Molecular Electronic Structure System / M.W. Schmidt [et al.] // J. Comput. Chem. 1993. Vol. 14. No. 7. P. 1347–1363.

ENDOHEDRAL RADON-222 CONTAINING BUCKMINSTERFULLERENE DERIVATIVES C_{60} AND C_{80}

Dikusar E.A.¹, Zelenkovskii V.M.¹, Pushkarchuk A.L.¹, Potkin V.I.¹, Rudakov D.A.¹, Soldatov A.G.², Kholoptsev A.V.³

¹The Institute of Physical Organic Chemistry of The National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

²Scientific-Practical Materials Research Centre of NAS of Belarus, Minsk, Belarus

³Sevastopol National Technical University, Sevastopol, Ukraine

The utilization of radioactive isotopes, included inside buckminsterfullerene clusters, can serve as the alternative technique of treatment of tumour diseases – binary neutron capture therapy.

**СИЛЬНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОЛОС $A_g(2)$, $H_g(7, 8)$
ФУЛЛЕРИТОВ C_{60} В СПЕКТРАХ КОМБИНАЦИОННОГО
РАССЕЯНИЯ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МЕТАЛЛАМИ,
ЭЛЕКТРОННОМ И ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ**

**Н.Е. Корниенко¹, О.П. Дмитренко¹, Н.П. Кулиш¹
В.В. Стрельчук²**

¹Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко
г. Киев, Украина; nikkorn@univ.kiev.ua;

²Институт полупроводников НАН Украины, г. Киев, Украина

Показана универсальность тонкой структуры полосы $A_g(2)$ в спектре комбинационного рассеяния (КР) фуллерита C_{60} при взаимодействии с нанопленками Sn, V и In и облучении ионами Ti и Fe. Установлено анамальное усиление и уширение полос $H_g(7, 8)$ при взаимодействии фуллерита с атомами металлов, облучении электронами (1,8 МэВ) и лазерном излучении (1–100 кВт/см²). В результате сильных колебательно-электронных взаимодействий в колебательной области C_{60} возникают очень интенсивные и широкие электронные полосы, интенсивность которых может превышать пиковые интенсивности полосы $A_g(2)$.

Из-за важности колебательно-электронных взаимодействий (КЭВ) изучались изменения формы и интенсивности высокочастотных колебательных полос $A_g(2)$, $H_g(7)$ и $H_g(8)$ фуллеритов C_{60} при различных физико-химических воздействиях. Известно, что интенсивные в спектрах КР полосы $A_g(2)$ 1469 см⁻¹, $H_g(7)$ 1424 см⁻¹ и $H_g(8)$ 1576 см⁻¹ чувствительны к изменению структуры и свойств фуллерита C_{60} (тип полимеризации, тонкая структура (ТС) полос и давидовское расщепление) [1–4]. Полосы $H_g(7, 8)$ близки к известным D(1360 см⁻¹) и G (1582 см⁻¹) полосам углеродных материалов, соответствующих графитовой G моде (sp^2 -гибридизация) и колебательным состояниям, связанным с разупорядочением структуры и вкладом sp^3 -состояний.

Проведены экспериментальные исследования и детальный анализ спектров комбинационного рассеяния пленок фуллеритов C_{60} на кристаллическом Si(100) при контакте с металлическими пленками Bi, In и Sn, а также облученных ионами Ti и Fe. Металлические покрытия (5–10 нм и больше) контактировали с верхней или нижней поверхностями пленок C_{60} толщиной 1,2 мкм. Спектры КР возбуждались излучением 514,5 и 488 нм. Регистрация спектров осуществлялась с помощью спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 с охлаждаемым CCD-детектором.

Результаты численного разложения полосы Ag(2) фуллерита C_{60} при взаимодействии с Bi и Sn на отдельные спектральные компоненты гауссовой формы показаны на рис.1. Основные компоненты полосы Ag(2) 1459,6–1461,4; 1464–1465; 1466–1467 и 1469,4–1470,2 cm^{-1} повторяются для всех изученных нами случаев взаимодействия фуллеритов C_{60} с металлами, а также облучения их лазерным излучением или электронами (1,8 МэВ).

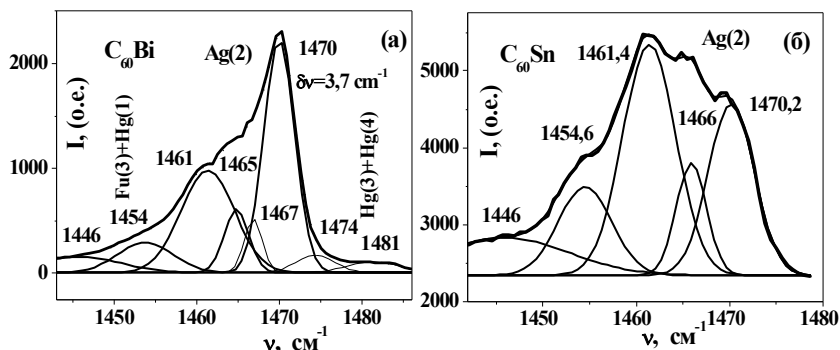


Рис.1. Результаты численного разложения полос КР Ag(2) фуллерита C_{60} ($\lambda_L=514,5$ нм) при взаимодействии с Bi (а) и Sn (б) на компоненты гауссовой формы. Частоты максимумов даны в cm^{-1}

Линия 1468–1470 cm^{-1} относится к колебаниям молекул C_{60} в невозбужденном состоянии, линии около 1464–1466 cm^{-1} относят к колебаниям димеров [1] или молекул в возбужденном триплетном состоянии [2]. Линии вблизи 1458–1460 и 1447 cm^{-1} связываются соответственно с линейным полимером и

тетрагональной полимеризованной фазой [1]. Компоненты 1481 и 1454 см^{-1} относятся к суммарным тонам $\text{H}_g(3)+\text{H}_g(4)$ и $\text{H}_g(1)+\text{F}_u(3)$, а 1474 и 1446 см^{-1} могут соответствовать состояниям этих тонов в области края зоны Бриллюэна. Большая интенсивность смещенной линии 1461 см^{-1} для образца C_{60}Sn , а также наблюдаемая ранее ТС полос с максимумами 1469 и 1459 см^{-1} и их зависимость от температуры и мощности возбуждения [3] позволяют связывать их с совместным проявлением спонтанного и вынужденного КР [5], что подтверждает высокую нелинейность фуллеритов C_{60} .

Наиболее сильные изменения в спектрах КР фуллеритов после взаимодействия с металлами состоят в сильном возрастании широкополосного фона (рис. 2), который связывается нами с проявлением новых широких электронных полос (ЭП) в результате разупорядочения кристаллической структуры и сильного КЭВ [4]. В случае взаимодействия с Vi и In интенсивность ЭП в области полосы $\text{A}_g(2)$ составляла соответственно 33 и 40% от пиковой интенсивности этой полосы. Отметим, что для исходных образцов интенсивность фона КР была меньше 5%. А при взаимодействии фуллерита C_{60} с Sn относительная интенсивность индуцируемых ЭП повышалась до 63%. Это указывает на более сильное взаимодействие C_{60} с атомами Sn , что подтверждается результатами проведенных нами квантово-химических расчетов комплекса C_{60}Sn и коррелирует с максимальным частотным сдвигом 1469 \rightarrow 1461 см^{-1} .

Очень высокая относительная интенсивность новых ЭП наблюдалась при облучении фуллерита C_{60} высокоэнергетическими ионами Ti и Fe (140 кэВ, 10^{13} ион/ см^2). В случае Ti ЭП на 9% превышает пиковую интенсивность полосы КР $\text{A}_g(2)$, а для ионов Fe – на 15% (рис. 2). Электронная природа широкополосного фона связана с электрофильностью молекул C_{60} и переносом электронной плотности от атомов металлов и сильным КЭВ. Это подтверждается совместным возрастанием ЭП и интенсивностей колебательных КР полос, определяемых

изменениями электронной поляризуемости, положением максимумов ЭП в области сильных колебаний $A_g(2)$, $H_g(7, 8)$, а также результатами квантово-химических расчетов.

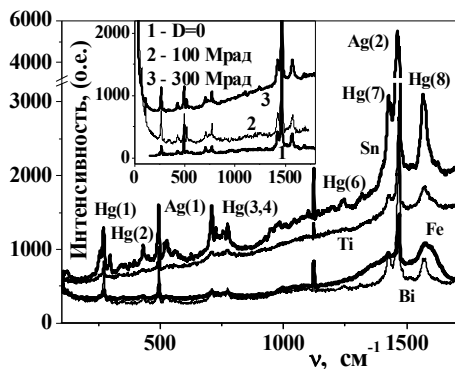


Рис. 2. Возрастание интенсивности новых ЭП при взаимодействии C_{60} с атомами Bi, Fe, Ti, Sn, а также при электронном облучении с дозами 100 и 300 Мрад (вставка)

Предлагаемая концепция новых ЭП согласуется с их усилением при облучении высокоэнергетичными электронами с дозой 100–2500 Мрад, что частично показано на вставке рис. 2. Максимальная интенсивность индуцируемых ЭП в области прозрачности фуллерита наблюдалась нами при дозе электронного облучения 2500 Мрад и интенсивности лазерного излучения 2–30 кВт/см² (488 нм). При сильном электронном облучении интенсивность ЭП почти в три раза превышала пиковую интенсивность полосы $A_g(2)$. При лазерном облучении максимум новых ЭП достигался в области первых обертонов колебаний $A_g(2)$, $H_g(7, 8)$ и более чем на порядок превышал интенсивность полосы $A_g(2)$.

При высокой интенсивности электронного облучения (2500 Мрад) или лазерного излучения (1–100 кВт/см²) наблюдалась трансформация полос $H_g(7, 8)$ фуллерита C_{60} в широкие D и G полосы, зависящие от времени облучения, что показано на рис. 3. В случае электронного возбуждения полосы $H_g(7, 8)$ выделялись на фоне широких ЭП. Они сильно усиливаются, хотя максимум полосы $A_g(2)$ несколько уменьшается. Кроме того, полосы $A_g(2)$, $H_g(8)$ существенно уширяются и смещаются в высокочастотную область. Смещение полосы $A_g(2)$ более детально показано на вставке рис. 3,

а. При лазерном воздействии наблюдаемые полосы Hg(7, 8) радикально изменяются (рис. 3, б). Эти полосы аномально сильно усиливаются и уширяются (полуширины полос D и G возрастают до 190 и 80 см⁻¹). Пиковая интенсивность G полосы почти на порядок превышает ослабленную полосу Ag(2), а интегральные интенсивности D и G полос повышаются примерно в 10² раз.

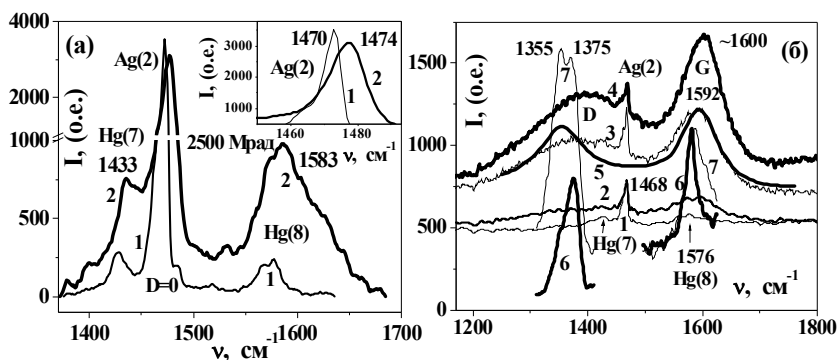


Рис. 3. Усиление полос КР Hg(7, 8) фуллерита C₆₀ при электронном облучении (1,8 МэВ, 2500 Мрад) (а) и при мощности лазерного излучения 488 нм 3 мВт, диаметр d = 2 мкм (1,2 – последовательные записи) и 100 мВт, d = 80 мкм (3, 4). Для сравнения показаны спектры двойной нанотрубки (5) и D и G полосы естественного (6) и прессованного изотропного графита (7)

Аномально сильные изменения полос Hg(7, 8) связаны с сильным взаимовлиянием колебательных и электронных подсистем, которые при сильном возбуждении образуют единое целое. Наблюдаемые D и G полосы существенно отличаются и от полос естественного и разупорядоченного графита (рис. 3, б) и близки к полосам двойных углеродных нанотрубок (НТ), причем D-полоса 1350 см⁻¹ соответствует краю фононной зоны. Это указывать на возможность фототрансформации фуллеритов C₆₀ в НТ, что нуждается в дальнейших исследованиях. В пределе D и G полосы приближаются к полосам сажи.

Литература

1. Talyzin A.V., Dzwilewski A., Wagberg T.. Temperature dependence of C_{60} Raman spectra up to 840 K // *Solid State Communications*. 2006. Vol.140. P. 178–181.
2. Chambers G., Dalton A.B., Evans L.M., Byrne H.J., Observation and identification of the molecular triplet in C_{60} thin films // *Chemical Physics Letters*. 2001. Vol.345. P. 361–366.
3. Sauvajol J.L., Brocard F., Hricha Z., and Zahab A., Raman spectroscopy of C_{60} solid films // *Phys. Rev. B*. 1995. Vol. 52, No 20. P. 14839–14849.
4. Kornienko M.E., Kulish M.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P., Pavlenko J.L. Fine structure of bands in vibrational spectra of C_{60} fullerite // *Ukr. J. Phys.* 2010. Vol. 55, № 6. P.732–738.
5. Корниенко Н.Е., Малый В.И., Понежа Г.В., Федорченко А.М. Параметрическая природа линейчатой структуры спектров ВКР // *Оптика и спектр*. 1986. Т. 60, № 2. С. 422–425.

STRONG CHANGES OF $A_g(2)$, $H_g(7, 8)$ BANDS IN RAMAN SPECTRA OF C_{60} FULLERITES UNDER INTERACION WITH METALS, ELECTRON AND LASER IRRADIATION

Korniyenko N.Ye., Dmytrenko O.P., Kulish N.P., Strelchuk V.V.
Taras Shevchenko National University of Kiev, Kiev, Ukraine

Universality of fine structure of $A_g(2)$ band in Raman spectra of C_{60} fullerite under interaction with films of Sn, Bi and In, irradiation with Ti, Fe ions. Significant amplification and broadening of $H_g(7, 8)$ bands at fullerite interaction with the metal atoms, electron (1,8 MeV) and laser (1–100 kW/cm²) irradiation was determined. Due to strong vibration-electron interaction in vibration region of C_{60} intensive and broad electron bands appear, intensity of which can exceed intensity of $A_g(2)$ mode.

ГИГАНТСКАЯ НЕЛИНЕЙНОСТЬ И СОЧЕТАНИЕ НАНОТРУБОК BN И АЛМАЗОПОДОБНОГО c-BN В ДЕНДРИТНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ НИТРИДА БОРА

Н.Е. Корниенко¹, Л.Л. Саргинская², А.М. Куцай³,
Ц. Ястребский⁴

¹Киевский национальный университет, nikkorn@univ.kiev.ua

²Институт проблем материаловедения НАНУ, sart@ipms.kiev.ua

³Институт сверхтвердых материалов НАНУ, kutsay@ism.kiev.ua

⁴Варшавский Технологический университет, cez_j@if.pw.edu.pl

Проведено сравнение свойств наноструктур на основе углерода и BN. Изучены сильные частотные сдвиги и изменения интенсивностей колебательных полос дендритных наноструктур BN. Установлено одновременное проявление колебаний нанотрубок BN и алмазоподобного c-BN. Гигантская колебательная нелинейность наноструктур BN обеспечивает эффективное нелинейное взаимодействие колебательных мод с генерацией высокочастотных возбуждений, что доказывается наблюдением свечения в полосах обертонов и суммарных тонов. Аномально сильная нелинейность связана с дипольностью колебаний BN, сочетанием sp^2 и sp^3 гибридизаций и сильным колебательно-электронным взаимодействием.

Для решения фундаментальных и технических задач нитрид бора имеет не меньшее значение чем углеродные нанотрубки (УНТ) и графен. В значительной степени это связано с рядами на атомах В и N и дипольностью колебаний различных модификаций BN. В отличие от широкоизвестных углеродных аналогов колебания нанотрубок (НТ) BN, графитоподобного h-BN и кубического c-BN хорошо проявляются в спектрах ИК поглощения. Существенная дипольность колебаний BN подтверждается значительным LO-TO расщеплением Δ_{LT} для колебательных мод BN [1] ($\Delta_{LT} \sim 240-275 \text{ см}^{-1}$). В BN-

материалах должна быть высокая нелинейная восприимчивость в колебательной области, так как она определяется произведениями дипольных моментов переходов. Это согласуется с аномально сильным колебательным ангармонизмом BN и существованием в рекордно широкой области $0 \div 1040$ К значений коэффициентов теплового расширения $\alpha < 0$ в плоскости слоев h-BN [2].

Методика эксперимента

BN-НТ получались в фокальной области оптической печи при нагреве h-BN мощными ксеноно-выми лампами и излучением Nd³⁺-лазера [3]. В образующемся кратере формировались дендритные нитевидные структуры, показанные на рис.1. Спектры

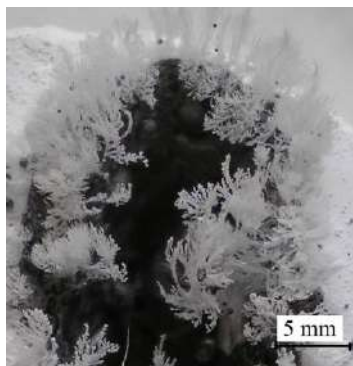


Рис. 1. Образование дендритных структур BN-НТ в кратере печи

ИК-поглощения и нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) изучались на Фурье-спектрометрах Nicolet FT-IR и ФСМ 1202, а комбинационного рассеяния (КР) – на спектрометре Dilor (XY 800). Большая ширина запрещенной зоны BN-НТ ($E_g \sim 6$ эВ) позволяет изучать спектры КР в нерезонансной области с более надежной их обработкой. Исследовались как BN-НТ, так и порошковый материал, осажденный вдали от кратера. Для изучения спектров ИК-поглощения образцы BN прессовались с KBr.

Сильные частотные сдвиги и изменения интенсивностей колебательных полос системы нанотрубок

Детально изучены полосы плоскостных колебаний ν_{BN} около 1360 см^{-1} , соответствующих известной моде E_{2g} , и внеплоскостных колебаний атомов В и N h-BN, а также соответствующих ТОО компонент тангенциальных ν_{BN} и радиальных ν_R мод BN-НТ.

Сравнение полос КР, ИК-поглощения и НПВО ν_{BN} и ν_{R} показано на рис. 2а, б (D-оптическая плотность). Для BN-НТ полуширины полос $\delta\nu_{\text{BN}}$ в ИК-спектре примерно в 3,4 раза больше чем в спектре КР (рис.2а). Для линий КР НТ $\delta\nu_{\text{BN}} = 20,5 \text{ см}^{-1}$, что больше чем для h-BN ($\delta\nu_{\text{BN}} = 8,8 \text{ см}^{-1}$, вставка на рис. 2, а). В ИК-спектрах h-BN наблюдались смещения полос ν_{BN} в область больших частот ($1379\text{--}1475 \text{ см}^{-1}$) и их значительное уширение ($\delta\nu_{\text{BN}} \sim 90\text{--}160 \text{ см}^{-1}$). В ИК-поглощении h-BN наблюдались также смещения LO моды в пределах $1440\text{--}1640 \text{ см}^{-1}$.

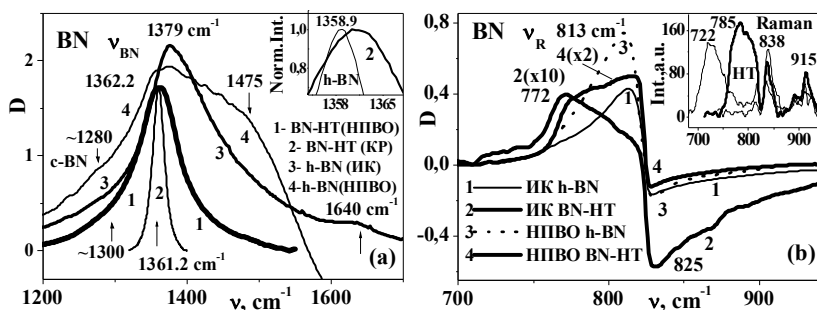


Рис. 2. Сравнение полос тангенциальных ν_{BN} (а) и радиальных колебаний ν_{R} (б) образцов h-BN и BN-НТ в ИК- и КР спектрах

Сильные различия полос различных типов BN наблюдались и в области полосы ν_{R} (рис. 2б). В ИК-поглощении BN-НТ наблюдается смещение максимума ν_{R} от 817 к 772 см^{-1} , что связано с более сильным проявлением LO или TO мод. Аналогичные изменения есть и в спектрах НПВО h-BN и BN-НТ. Для сравнения укажем, что в спектрах КР h-BN наблюдаются линии 838 и 915 см^{-1} , а для BN-НТ дополнительно возникает интенсивная полоса 785 см^{-1} (вставка на рис. 2б), которая может смещаться до 722 см^{-1} . Существенно, что в ИК-поглощении максимумы полос ν_{R} h-BN примерно на порядок превышают полосы BN-НТ, а в НПВО – более чем в три раза. Это указывает на увеличение степени ковалентности связей В-Н в НТ. Кроме того, в НТ появляется полоса отрицательной

полярности с максимумом 825 см^{-1} (рис. 26). Аномально сильные смещения частот обнаружены и в области обертона $2\nu_{\text{BN}}$, где интенсивности полос изменяются почти в 30 раз. Это свидетельствует о сильном изменении структуры и свойств дендритных образований BN-НТ в результате сильных трансформаций электронных состояний (ЭС).

Совместное проявление колебаний BN-НТ и с-BN

Интересной особенностью BN по сравнению с углеродными материалами есть существенно меньший частотный интервал $\Delta\nu$ между колебаниями BN-НТ (1359 см^{-1}) и алмазо-подобных с-BN структур (1305 см^{-1}), чем между колебаниями УНТ (1590 см^{-1}) и алмазом (1332 см^{-1}). Для углеродных материалов $\Delta\nu=258 \text{ см}^{-1}$, а для BN $\Delta\nu\approx 54 \text{ см}^{-1}$. С этим связано совместное проявление колебаний BN-НТ и с-BN в спектрах разветвленных структур BN-НТ. Спектры ИК поглощения в области колебаний $\nu_{\text{BN}} \approx 1360 \text{ см}^{-1}$ BN-НТ показаны на рис.3а. Вместе с TO и LO модами BN-НТ с частотами 1368 и 1440 см^{-1} наблюдались более слабые полосы 1163 и $\sim 1317 \text{ см}^{-1}$, соответствующие TO и LO модам с-BN.

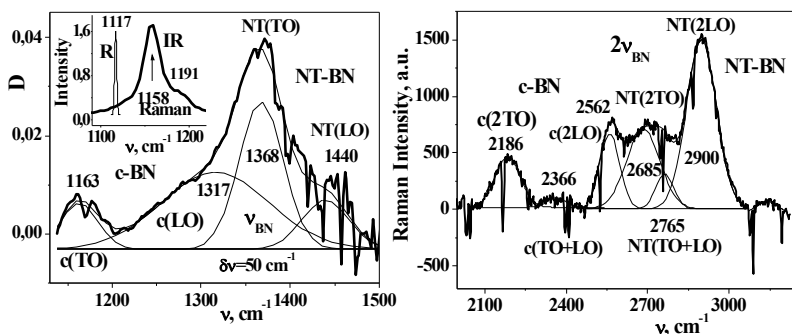


Рис. 3. Наблюдение полос колебаний BN-НТ и с-BN в фундаментальной области ИК-поглощения (а) и в области обертонов и суммарных тонов спектра КР (б) дендритных структур BN-НТ

В ИК спектрах, и особенно в спектрах КР, наблюдались резкие линии 1117 и 1158 см^{-1} с полуширинами $\delta\nu\approx 2,3-23 \text{ см}^{-1}$,

которые показаны на вставке рис. 2, а и относятся к ТО модам с-BN. Возрастание интенсивности резких линий КР с-BN указывает на рост доли sp^3 гибридизации и усиление ковалентности связей. Совместное проявление колебаний НТ-BN и с-BN уверенно наблюдается и в области обертонов, что для спектров КР показано на рис. 2, б. Кроме обертонов 2ТО и 2ЛО с частотами 2186, 2562 cm^{-1} для с-BN и 2685, 2900 cm^{-1} для BN-НТ, здесь наблюдаются более слабые суммарные частоты ТО+ЛО.

Генерируемое свечение наноструктур нитрида бора

Главным преимуществом BN является аномально сильная нелинейность, приводящая к эффективному нелинейному взаимодействию низкочастотных колебательных мод с генерацией более высокочастотных (ВЧ) излучений и сильному колебательно-электронному взаимодействию (КЭВ). Это доказывается обнаружением собственного свечения нанотрубок BN в спектрах НПВО и ИК-поглощения, что иллюстрируется рис. 2, б и 4. В спектрах ИК-поглощения таблеток BN с KBr полосы нелинейного свечения 2492, 2679, 2738, 2852, 2920 cm^{-1} и другие, наблюдались в виде полос отрицательной полярности в широкополосном фоне. Эти частоты связаны с генерацией излучения в области обертонов и суммарных тонов. Например, полоса свечения 2738 cm^{-1} связана с обертоном $2\nu_{BN}$ ($\nu_{BN} = 1362-1368 cm^{-1}$), а линия генерации 2492 cm^{-1} – с суммарным тоном ТО и ЛО мод с-BN $\sim 1163+1317 cm^{-1}$. Сильная линия свечения 2679 cm^{-1} связана с суммарным тоном колебаний НТ 1368 cm^{-1} и с-BN 1317 cm^{-1} .

Наиболее сильно нелинейное свечение наблюдается в ВЧ-области (1617–1808 cm^{-1}) характерной сильной линии ν_{BN} спектра НПВО, где пропускание $T > 1$ и оптическая плотность $D = -\ln T < 0$, что показано на вставке рис. 2, а.

Минимумы D наблюдались для h-BN, а также в ВЧ-области (825–958 cm^{-1}) полосы ИК-поглощения $\nu_R = 772-813 cm^{-1}$ BN-НТ (рис. 2, б, 4). Резкие линии свечения наблюдались и в спектрах КР дендритных структур НТ-BN, что хорошо видно на

рис. 3, в. Важная роль в росте нелинейности BN-НТ может принадлежать адсорбированной воде, так как колебательные ОН состояния и их обертоны являются реальными промежуточными уровнями для усиления нелинейности. Нелинейность BN-НТ может еще усиливаться при вариации содержания атомов В, N и включении атомов С.

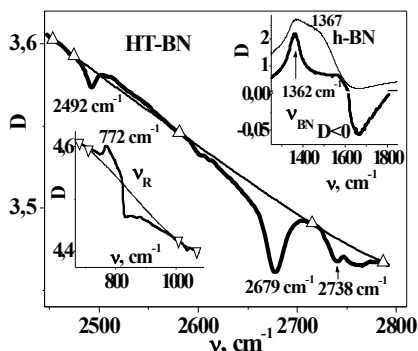


Рис. 4. Наблюдение полос нелинейного свечения в спектрах ИК-поглощения и НПВО дендритных структур BN-НТ

Литература

1. Franke E. and Neumann H., Schubert M., Tiwald T.E. and Woollam J.A., Hahn J., Infrared ellipsometry on hexagonal and cubic boron nitride thin films//, Appl. Phys. Lett. 1997. Vol. 70, № 13. P.1668–1670.
2. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н., Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979.– 188 с.
3. Sartinska L.L., Catalyst-free synthesis of nanotubes and whiskers in an optical furnace and a gaseous model for their formation and growthActa Materialia. 2011. Vol. 50. P.4395–4403.

GIANT NONLINEARITIES AND COMBINATION OF BN NANOTUBES WITH DIAMOND-LIKE c-BN IN DENDRITIC NANOSTRUCTURES

¹Kornienko N.E., ²Sartinska L.L., ³Kutsay A.M.,
⁴Yastrebsky T.S.

¹Kiev National Taras Shevchenko University

²Institute for Problems of Materials Science

³Institute for Superhard Materials, Ukraine

⁴Warsaw University of Technology, Poland

The matching of the properties of carbon and BN based nanostructures has been carried out. It was studied a strong frequency shifts and changes of the intensities vibrational bands of BN dendritic nanostructures. It was demonstrated the simultaneous manifestation vibrations of nanotubes and diamond-like c-BN. The giant vibrational nonlinearity of BN nanostructures provides an effective nonlinear interaction of vibrational modes with the generation of high-frequency excitations. This fact finds its proof in observation of the glow in the bands of overtones and summary tones.

РАСЩЕПЛЕНИЕ ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ И ИЗМЕНЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕЗОНАНСОВ ПРИ ^{13}C , В И N ЗАМЕЩЕНИИ В ФУЛЛЕРЕНЕ C_{60}

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

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
Киев, Украина;

nikkorn@univ.kiev.ua; pavlenkoelena@univ.kiev.ua;
shadowguide@ukr.net

На основе квантово-химических расчетов молекул $^{13}\text{CC}_{59}$, $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ и BNC_{58} изучено расщепление частот $\delta\nu$ для колебательно-разрешенных мод $\text{Hg}, \text{T1u}$ и неактивных в C_{60} колебаний $\text{Gg}, \text{u}; \text{Hu}; \text{T2u}; \text{T1}, 2\text{g}$, а также смещение $\Delta\nu$ всех колебаний и изменение их интенсивностей по сравнению с C_{60} . Показано, что значительные величины $\delta\nu$ (до 22 cm^{-1}) и $\Delta\nu$ (до -177cm^{-1}) облегчают реализацию последовательностей колебательных резонансов, приводящих к возбуждению высокоэнергетических колебательных состояний и усилению колебательно-электронных взаимодействий.

Из-за высокой симметрии I_h молекулы фуллерена C_{60} большинство ее колебаний имеют высокую степень вырождения n и многие колебания не активны в спектрах ИК- поглощения и комбинационного рассеяния (КР), что отражено в таблице. Из 174 нормальных колебаний C_{60} в колебательных спектрах наблюдается менее 1/3: 2 невырожденные моды $\text{Ag}(1,2)$; 8 пятикратно-вырожденных мод $\text{Hg}(i)$ и 4 трехкратно вырожденные моды $\text{T1u}(k)$ (другое обозначении Fu). Симметрия и количество «немых» мод N каждого типа указаны в таблице. Ранее проведены квантово-механические расчеты неактивных колебаний, однако расщепления частот в результате снятия вырождения для изотопозамещенных молекул не анализировались и

экспериментально «немые» моды изучены мало [1]. Вместе с тем они могут играть важную роль в динамике колебательных возбуждений [2, 3] и функционировании макромолекул, что важно как в фундаментальном отношении, так и для биофизики и медицины. В настоящей работе изучены расщепления $\delta\nu$ и смещения $\Delta\nu$ всех колебаний при понижении симметрии фуллерена C_{60} в результате замещения одного или двух соседних атомов ^{12}C изотопом ^{13}C или атомами В и N, которые вместе изоэлектронны двум атомам углерода. Естественное содержание изотопов ^{12}C и ^{13}C равно 98,93 и 1,07 %, поэтому более половины молекул C_{60} содержат не менее одного атома ^{13}C .

Типы активных и неактивных колебаний C_{60} , их степени вырождения n и количество N колебаний разных типов

Параметры	Активные моды (54)			Неактивные моды (120)						
	Ag	Hg	T _{1u}	Au	Hu	T _{2u}	Gg	Gu	T _{1g}	T _{2g}
n	1	5	3	1	5	3	4	4	3	3
N	2	8	4	1	7	5	6	6	3	4

1. Методика теоретического анализа. Расчеты проводились в программном пакете Gaussian-03 методом Хартри–Фока с использованием валентно-расщепленного базиса 3-21G. Для сравнения часть результатов была получена методом функционала плотности. Проводилось детальное изучение форм всех нормальных колебаний и их отнесение к колебательным мультиплетам с учетом активности в ИК- и КР спектрах. При используемом замещении в большинстве случаев значения $\delta\nu_i$, $\delta\nu_k$ меньше или близки к разностям соседних частот $\nu_k - \nu_i$, что заметно облегчает идентификацию отдельных спектральных компонент. Замещенные молекулы C_{60} являются хорошими модельными объектами для изучения последовательностей колебательных резонансов и колебательно-электронных взаимодействий (КЭВ) [2, 3 и др.].

2. Частотные расщепления активных колебаний Hg(i), T1u(k) и уменьшение их частот при ^{13}C , B и N замещении. Величины расщепления $\delta\nu$ определялись по разности частот крайних спектральных компонент в каждом мультиплете из 3, 4 или 5 отдельных компонент. Смещение $\Delta\nu$ определялись разностями средних величин, например $\bar{\nu}$ (BNC₅₈) - $\bar{\nu}$ (C₆₀). Полученные результаты показаны на рис. 1, а, б. Для молекулы $^{13}\text{CC}_{59}$ максимальное расщепление $\delta\nu \approx 7 \text{ см}^{-1}$ достигается для КР полосы Hg(7), а для дипольной моды T1u(4) $\delta\nu \approx 1,8 \text{ см}^{-1}$. Для молекул $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ и BNC₅₈ наблюдается по два максимума $\delta\nu$ для полос Hg(3,7), где величины $\delta\nu$ достигают значений 8,5–12,5 и 22,4–21,3 см^{-1} соответственно (рис. 1, а) В целом наблюдается тенденция к возрастанию расщепления с ростом ν .

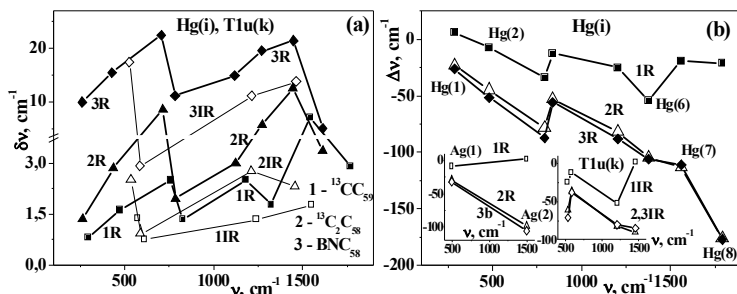


Рис.1. Спектральные зависимости расщеплений $\delta\nu$ (а) и «смягчений» частот $\Delta\nu$ (б) для колебаний T1u(k) (1R), Hg(i) и Ag(1,2) (R) в молекулах $^{13}\text{CC}_{59}$ (1), $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ (2) и BNC₅₈ (3)

Еще больше эта тенденция проявляется в «смягчении» частот спектральных компонент ($\Delta\nu < 0$), что показано на рис. 1, б. Причем при переходе от $^{13}\text{CC}_{59}$ к $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ и BNC₅₈ величины $\Delta\nu$ для полос Hg(3–7) уменьшаются от -20–-50 см^{-1} до -70–-177 см^{-1} . Следует отметить, что для молекул $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ и BNC₅₈ спектральные зависимости $\Delta\nu(\nu)$ почти идентичны. Это связано с тем, что свойства атомных пар $^{10}\text{B}^{14}\text{N}$ и $^{12}\text{C}_2$ очень близки в результате изоэлектронности и равенства масс. Такое

же поведение и близость $\Delta\nu$ наблюдается и для колебаний $\text{Ag}(1,2)$, $\text{T}_{1\text{u}}(\text{k})$, что показано на вставках рис. 1, б. При замещении индуцированные активности полос $\text{Hg}(7)$ в ИК-спектре и $\text{T}_{1\text{u}}(4)$ в КР спектре достигают соответственно 9 и 3 % разрешенной активности.

3. Спектральное расщепление неактивных в C_{60} мод.

Существенно, что для молекул $^{13}\text{C}_{59}$ величины расщеплений достигают тех же величин, что и для спектрально-активных колебаний. Для всех врожденных «немых» мод $\text{Gg}, \text{u}(\text{j})$; $\text{Hg}(\text{i})$ и $\text{T}_{2\text{u}}(\text{k})$; $\text{T}_{1,2\text{g}}(\text{k})$ спектральные зависимости $\delta\nu(\nu)$ представлены на рис. 2. Здесь также хорошо выражена закономерность возрастания значений $\delta\nu$ при повышении частоты ν (кроме колебаний $\text{T}_{2\text{g}}$). Причем для полос $\text{Gg}(4,6)$ и $\text{Gu}(4)$ величины $\delta\nu$ приближаются к $3\text{--}4\text{ см}^{-1}$ и $2,5\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, а), а для полос $\text{Hu}(5,7)$, $\text{T}_{2\text{u}}(5)$ – соответственно к 6 и 3 см^{-1} (рис. 2, б). Возрастающие зависимости $\delta\nu(\nu)$, как и убывающие, $\Delta\nu(\nu)$ на рис. 1, б связаны с эффектами сильного КЭВ, которые усиливаются при приближении высокочастотных колебаний к электронным состояниям [2–4].

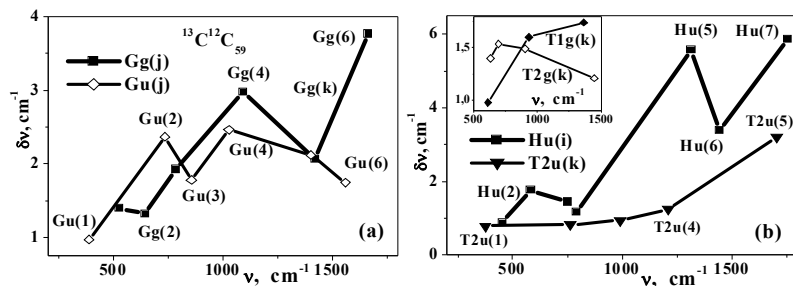


Рис. 2. Спектральные зависимости расщепления частот спектрально-неактивных колебаний Gg, u (а), $\text{Hu}, \text{T}_{2\text{u}}$ и $\text{T}_{1,2\text{g}}$ (б) молекулы C_{60} в изотопно-замещенной молекуле $^{13}\text{C}_{59}$

Еще большие спектральные расщепления колебательных мультиплетов достигаются при двойном изотопном замещении $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ и для молекул BNC_{58} . Так, для колебания $\text{T}_{2\text{u}}(3)$

достигается расщепление $11,9 \text{ см}^{-1}$, для $\text{Hu}(5) - 5,8 \text{ см}^{-1}$, что сравнимо с расщеплением близкого активного колебания $\text{Hg}(6)$. Значительно большие величины расщеплений достигаются для BNC_{58} . Например, для колебания $\text{Gu}(6) \delta\nu = 22 \text{ см}^{-1}$, а для активных мод $\text{Hg}(7) \text{ Tu}(4) -$ соответственно $31,4$ и $80,6 \text{ см}^{-1}$, когда колебательные мультиплеты уже существенно перекрываются. Активности ранее неактивных колебаний при замещении достигают значений более слабых активных полос, что существенно повышает информативность спектроскопии.

4. Изменение последовательности колебательных резонансов. В наших работах [2, 3] впервые была установлена возможность реализации последовательности колебательных резонансов $\text{Hg}(1)+\text{Hg}(2) = \text{Hg}(3)$, $\text{Hg}(1)+\text{Ag}(1) = \text{Hg}(4)$, $2\text{Hg}(3) = \text{Hg}(7)$, $\text{Hg}(3)+\text{Hg}(4) = \text{Ag}(2)$, $2\text{Hg}(4) = \text{Hg}(8)$ для фуллеритов C_{60} . Эти резонансы существенно повышают эффективность нелинейного взаимодействия колебательных мод, благодаря которым энергия низкочастотных тепловых возбуждений сначала преобразуется в область средних частот $\text{Hg}(3, 4)$ и далее в область ВЧ- возбуждений $\text{Ag}(2) \text{ Hg}(7, 8)$. Заселение ВЧ- мод приводит к новому явлению – сильному КЭВ. Экспериментально КЭВ проявляются как в аномальном усилении полос обертонов и суммарных тонов, так и в возникновении принципиально новых электронных полос в запрещенной зоне диэлектриков и полупроводников, что характерно в первую очередь для наноструктурных материалов.

Изменение частот основных колебаний $\text{Hg}(3, 4)$ и $\text{Ag}(2)$, $\text{Hg}(7, 8)$ и резонирующих с ними ряда суммарных частот и обертонов $2\text{Hg}(3, 4)$ в ряду молекул C_{60} , $^{13}\text{CC}_{59}$, $^{13}\text{C}_2\text{C}_{58}$ и BNC_{58} показано на рис.3 а, б. Здесь важно отметить два фактора: 1) достаточно часто для замещенных молекул условия резонанса выполняются существенно лучше, чем для исходных молекул C_{60} ; 2) в результате возрастания величин расщепления $\delta\nu$ в рассматриваемом ряду замещенных молекул вместо фиксированных для C_{60} частот получают частотные полосы,

что существенно облегчает выполнение условий последовательных резонансов.

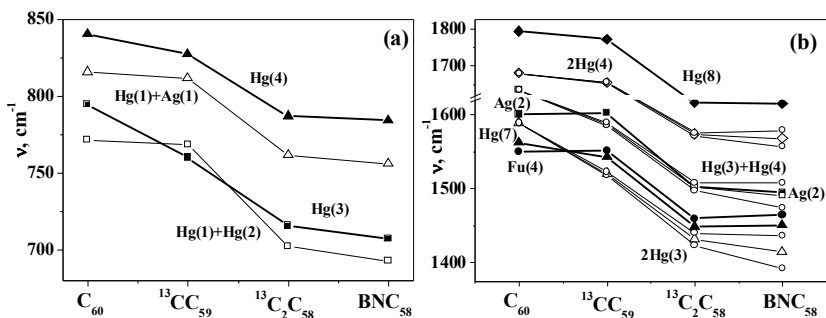


Рис. 3. Изменение при атомном замещении частот колебаний Hg(3,4) (a) Tl(4), Hg(7), Ag(2) и Hg(8) (b) и резонирующих с ними суммарных частот Hg(1)+Hg(2), Ag(1) (a) Hg(3)+Hg(4) и обертонов 2Hg(3), 2Hg(4) (b)

Литература

1. Horoyski P.J., Thewalt M.L.W., Anthony T.R. Raman Fine Structure in Crystalline C₆₀: The Effects of Merohedral Disorder, Isotopic Substitution and Crystal Field // Phys. Rev. Lett. 1995. Vol. 74. P. 16892–16 900.
2. Kornienko M.E., Kulish M.P., Alekseev S.A., Dmitrenko O.P., Pavlenko J.L. Fine structure of bands in vibrational spectra of C₆₀ fullerite// Ukr. J. Phys., 2010. Vol. 55, № 6. P. 732–738.
3. Kornienko N.E., Kulish N.P., Alekseev S.A., et al. Fine Band Structure of the Vibrational Spectra of Fullerite C₆₀ and Enhancement of Intermolecular Interaction in High-Temperature Phase // Optics and Spectroscopy. 2010. Vol. 109. No. 5. P. 742–752.

**SPLITTING OF VIBRATION FREQUENCIES
AND CHANGES OF VIBRATION RESONANCES IN C₆₀
AT SUBSTITUTION OF C ATOM BY ¹³C, B, N**

Kornienko N.E., Brusentsov V.A., Pavlenko E. L.

Kiev National Taras Shevchenko University, Kiev, Ukraine

Splitting of frequencies $\delta\nu$ for Raman active modes H_g, T_{1u} and nonactive in C₆₀ vibrations G_{g,u}; H_u; T_{2u}; T_{1,2g} and shift $\Delta\nu$ for all vibrations, changes of their intensities for molecules ¹³CC₅₉, ¹³C₂C₅₈ and BNC₅₈ compared to C₆₀ were studied on the base of quantum-chemical calculations. It was shown that significant magnitudes $\delta\nu$ (up to 22 cm⁻¹) and $\Delta\nu$ (up to - 177 cm⁻¹) cause sequence of vibration resonances that leads to excitation high-energetic vibration states and amplification of electron-vibration interaction.

ПЛАЗМЕННО-МЕХАНИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В МАССИВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

А.Л. Данилюк, Д.А. Подрябинкин

Белорусский государственный университет информатики и
радиоэлектроники, Минск, Республика Беларусь;

danilyuk@nano-center.org, arm@tut.by

Приведены результаты моделирования плазменно-механических колебаний в массиве углеродных многостенных нанотрубок под влиянием электромагнитного излучения с учетом действия пондеромоторных сил между нанотрубками, тепловых флуктуаций, внутренних напряжений и статической нагрузки.

В настоящее время наблюдается большой интерес к исследованию процессов взаимодействия электромагнитного излучения (ЭМИ) в частотной области от 1 ГГц до 1 ТГц с массивами углеродных нанотрубок (УНТ). Несмотря на значительное число имеющихся работ по измерениям и моделированию подобных процессов многое еще остается неясным. Теоретические работы в основном касаются случаев взаимодействия ЭМИ с отдельными одностенными УНТ, а в экспериментальных работах для интерпретации полученных данных используются известные феноменологические модели, разработанные для композитов, содержащих наночастицы.

Реальные массивы ориентированных УНТ далеки от совершенства, они характеризуются неоднородностью, наличием ответвлений, пересечений, изгибов, перемычек, контактов между трубками, а также включений магнитных наночастиц. Характерные размеры свободных участков (фрагментов) УНТ между точками крепления, контакта, или изгиба составляют десятки и сотни нанометров.

Свободные фрагменты УНТ в массиве, обладая высокой упругостью, подвержены механическим колебаниям. Таким колебаниям способствуют как внешние факторы (механические воздействия, нагрев, электрические и магнитные поля, токи), так и внутренние (тепловые флуктуации, магнитоупругие эффекты, остаточные деформации и напряжения). Свободные участки УНТ характеризуются собственными частотами механических колебаний, значения которых определяются помимо радиусов УНТ, модулей упругости и длин этих участков также наличием креплений и деформаций.

Целью работы является моделирование плазменно-механических колебаний в массиве углеродных многостенных нанотрубок под влиянием электромагнитного излучения с учетом действия пондеромоторных сил между нанотрубками, тепловых флуктуаций, внутренних напряжений и статической нагрузки.

Уравнение механических колебаний свободного фрагмента УНТ длиной L , закрепленного с двух сторон, находящегося под действием тепловых флуктуаций, случайных нагрузок и пондеромоторной силы, запишем в виде [1]

$$\frac{\partial^2 w}{\partial t^2} + \gamma \frac{\partial w}{\partial t} + \beta \frac{\partial^4 w}{\partial z^4} = F(z, t), \quad (1)$$

где w – отклонение колеблющейся нанотрубки от положения равновесия, γ – коэффициент затухания механической системы.

γ – константа, определяющая затухание колебаний, коэффициент $\beta = J/M$, M – погонная масса нанотрубки, J – ее жесткость на изгиб, $F(z, t)$ – нормированная на массу M погонная сила.

Подстановкой вида $w(z, t) = \exp[-(1/2)\gamma t]u(z, t)$ преобразуем (1)

$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} + \beta \frac{\partial^4 u}{\partial z^4} - \frac{1}{4} \gamma^2 u = \exp(\gamma t / 2) F(z, t). \quad (2)$$

Рассмотрим решение (2) в области $0 \leq z \leq L$ с начальными условиями общего вида $u(z, 0) = u_0(z)$, $\partial u(z, t) / \partial t = g(z)$ при $t = 0$. Решение представим через функцию Грина $G(z, \xi, t)$ [2]

$$u(z, t) = \frac{\partial}{\partial t} \int_0^L u_0(\xi) G(z, \xi, t) d\xi + \int_0^L g(\xi) G(z, \xi, t) d\xi + \int_0^t \int_0^L \exp(\gamma\tau/2) F(\xi, \tau) G(z, \xi, t - \tau) d\xi d\tau. \quad (3)$$

Для случая, когда на границах задана функция и ее первая производная: $u = 0, du/dz = 0$ при $z = 0, L$ функция Грина после проведенных преобразований имеет вид

$$G(z, \xi, t) = \frac{1}{L} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\varphi_n(z) \varphi_n(\xi) \sin(t\omega_n)}{[\cosh[(2n+1)\pi/2]]^2 \omega_n}, \quad (4)$$

где $\omega_n = \sqrt{(\beta/L^4)[(2n+1)\pi/2]^4 - (1/4)\gamma^2}$ – характерные частоты колебаний, функция

$$\varphi_n(\eta) = \left[\sinh[(n+1/2)\pi] - (-1)^n \cdot [\cosh[(n+1/2)\pi\eta] - \cos[(n+1/2)\pi\eta]] - \cosh[(n+1/2)\pi] \cdot [\sinh[(n+1/2)\pi\eta] - \sin[(n+1/2)\pi\eta]] \right], \quad (5)$$

здесь $\eta = z(\xi)/L$.

Рассмотрим определение силы F . В случае близкого расположения УНТ друг к другу, когда расстояние между ними $s < L$, распределенная сила отталкивания между ними при наличии распределенного заряда $\rho(z, t)/2$ на каждой из них, равна $F = \rho^2(z, t)/2s\epsilon\epsilon_0 M$. Если добротность основного резонанса плазменных колебаний достаточно велика, спектр внешнего сигнала находится в достаточно узкой области вблизи резонансной частоты плазменных колебаний, погонная сила $F(z, t)$ может быть выражена в следующем виде [3]:

$$F(z, t) = [\rho_0^2(t)/2s\epsilon\epsilon_0] \sin^2(k_m z) / M, \quad (6)$$

где $\rho_0(t)$ – величина линейной плотности заряда в некоторой точке УНТ, волновое число $k_m = (\pi/L)(2m+1)$ характеризует распределение заряда по длине УНТ.

С учетом наличия шумового процесса силу запишем как $F(z, t) = [\rho_0^2(t)/2s\epsilon\epsilon_0] \sin^2(k_m z) / M + \sigma\zeta(t)$, где σ – параметр, являющийся амплитудой шумового процесса, $\zeta(t)$ – случайная

величина на интервале $[-1,1]$, которая дискретно изменяется с шагом по времени, выступающего в роли времени корреляции.

Здесь для белого шума: $\langle \xi(t)\xi(t') \rangle = \delta(t - t')$.

Колебания заряда $\rho_0(t)$ определяются характерными частотами плазменных колебаний, которые возбуждаются как пропусканием тока через УНТ, так и внешним излучением. ЭМИ генерирует вихревые токи в проводящей УНТ с характерными частотами, зависящими от размеров УНТ, их проводимости, скорости Ферми, величины которых лежат в области от 50 ГГц и выше.

Многостенные УНТ с диаметром 30–50 нм и длиной 300–500 нм осциллируют с собственной частотой механических колебаний 1-2 ГГц и имеют добротность порядка 1000 при комнатной температуре. Резонансная частота механических колебаний $f_s = \nu[(d_{out}^2 - d_{in}^2)(E/\rho)]^{1/2}/8\pi L^2$, где константа $\nu = 1,875$ для основной частоты, 4,694 – для второй гармоники. Для отрезка УНТ $d = 55$ нм, длиной 350 нм с модулем $E \sim 10^{12}$ Па резонансная частота $f_s \sim 1$ ГГц [3].

Отношение линейной жесткости на изгиб к массе УНТ $\beta/L^4 = (12\pi \cdot E/160L^3)(d_{out}^4 - d_{in}^4)/M$, коэффициент затухания $\gamma = 2\pi \cdot f_{res}/Q$. Для массы УНТ $M = 1,5 \cdot 10^{-18}$ кг, величина $\sqrt{\beta/L^4} \sim 1$ ГГц. Действие механической статической нагрузки учитываем введением начального изгиба УНТ $u_0(z) \sim \sin(\pi z)$.

Проведенные расчеты показали, что механические колебания УНТ могут возбуждаться как за счет наличия первоначального изгиба УНТ под действием статической нагрузки, так и за счет колебаний заряда соседних УНТ. В первом случае при отсутствии силы F колебания являются затухающими с характерным временем, определяемым постоянной затухания γ . Во втором случае колебания являются вынужденными.

Полученные результаты для случая относительно малой внешней силы приведены на рис. 1 для точки УНТ, соответствующей середине свободного фрагмента УНТ.

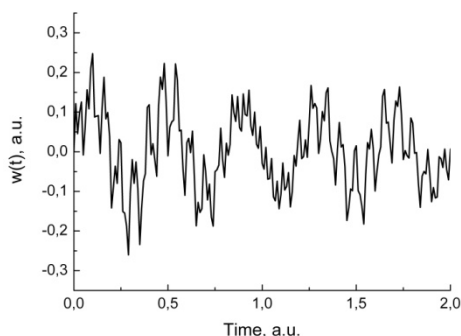


Рис. 1. Колебания УНТ для случая относительно малой внешней силы:

$$u_0(1/2)\omega_1 > \langle F(1/2, t) \rangle$$

Как можно видеть колебания характеризуются наличием затухания и высших гармоник. Анализ их спектра показал, что они являются квазипериодическими рис. 2.

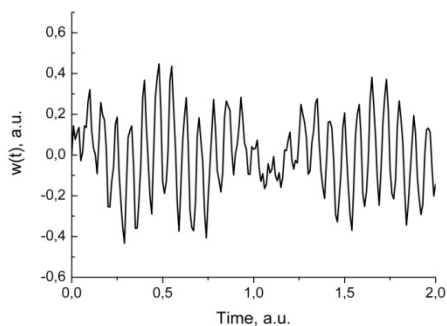


Рис. 2. Колебания УНТ для случая относительно большой внешней силы:

$$u_0(1/2)\omega_1 < \langle F(1/2, t) \rangle$$

С ростом внешней гармонической силы с частотой, примерно в 80 раз большей собственной частоты, колебания УНТ – модулированные по амплитуде периодические колебания с двумя характерными частотами.

Как показали предварительные результаты расчетов наличие шумовой компоненты силы приводит к зашумливанию колебаний и переходу их в стохастические.

Литература

1. Система из двух углеродных нанотрубок как антенна и детектор терагерцевого излучения / В.Л. Семененко [и др.] // Журнал радиоэлектроники. 2012. № 6. С. 1–15.

2. Полянин, А. Д. Справочник по линейным уравнениям математической физики / А. Д. Полянин. М.: Физматлит, 2001. – 576 с.

3. Dragoman, D. Electromagnetic wave propagation in dense carbon nanotube arrays / D. Dragoman, M. Dragoman // J. Appl. Phys. 2006. Vol. 99, № 7. P. 076106–076109.

PLASMA-MECHANICAL OSCILLATIONS IN AN CARBON MULTIWALLED NANOTUBES ARRAY

Danilyuk A.L., Podryabinkin D.A.

Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

The results of the simulation of plasma-mechanical oscillations in an carbon multiwalled nanotubes array under electromagnetic radiation are presented considering thermal fluctuations, internal stress, static load and the ponderomotive forces between the nanotubes.

**ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТА,
ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ
ПОСТРАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ C₂F₄
В ПРИСУТСТВИИ ГРАФЕНОВОГО 3D МАТЕРИАЛА**

Ю.М. Шульга, Д.П. Кирюхин

Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия; shulga@icp.ac.ru

Методами твердотельной спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР) с вращением под магическим углом, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и инфракрасной (ИК) спектроскопии проведено исследование композитов, полученных при низкотемпературной (-196 °С) пострадиационной полимеризации тетрафторэтилена (C₂F₄) в присутствии графенового 3D материала, образующегося при микроволновой эксфолиации пленок оксида графита.

Применение политетрафторэтилена (ПТФЭ) иногда ограничивается его высокой текучестью и деформацией при нагрузках. Стандартный прием для устранения этих недостатков – это введение в политетрафторэтилен наполнителей с улучшенными механическими свойствами. Одним из кандидатов на эту роль можно рассматривать графен, для которого декларированы уникальные механические свойства. Однако графен в чистом виде является достаточно дорогим материалом, с которым также очень трудно проводить различные манипуляции. В связи с этим на первый план выходят различные графеноподобные структуры, для которых предполагается сохранение, хотя бы частично, уникальных свойств графена.

В настоящем сообщении описывается получение и исследование политетрафторэтилена, образующегося при

низкотемпературной пострадиационной полимеризации тетрафторэтилена (ТФЭ, C_2F_4) в присутствии графенового 3D материала – оксида графита после микроволновой обработки (ОГМВ). Результаты этого исследования были опубликованы ранее в работах [1, 2].

Тetraфторэтилен (C_2F_4) производства ООО «Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината», содержащий 0.02% примесей очищали путем низкотемпературной дистилляции на вакуумной установке. Низкотемпературную полимеризацию тетрафторэтилена в присутствии ОГМВ осуществляли по методикам, подробно описанным ранее в работе [3]. Методика 1 состоит из следующих операций. В стеклянную ампулу (объем $\sim 2 \text{ см}^3$) помещали порошок ОГМВ и вакуумировали при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ для удаления адсорбированных газов. Затем ампулу охлаждали до 77 K и при этой температуре проводили γ -облучение на кобальтовой установке «Гамма-100». Поглощенная доза излучения 48 кГр , мощность дозы 0.17 Гр/с . После облучения в ампулу намораживали тетрафторэтилен в массовом соотношении ОГМВ:ТФЭ $\sim 1:20$, ампулу запаивали и проводили медленный нагрев (0.6 K/мин.) до комнатной температуры, в ходе которого происходит полимеризация ТФЭ. Выход образовавшегося продукта определяли гравиметрическим способом после удаления летучих компонентов в вакууме (при температуре $23 \text{ }^\circ\text{C}$).

Методика 2 отличалась от описанной выше методики тем, что в ампулу с порошком ОГМВ (предварительно откачанную при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) намораживали ТФЭ, ампулу запаивали, затем смесь перемешивали при комнатной температуре, охлаждали до 77 K и подвергали γ -облучению уже смесь ОГМВ:ТФЭ ($1:20$, мас. %).

ИК-спектры ПТФЭ хорошо известны. Максимальную интенсивность имеют полосы поглощения (ПП), обусловленные симметричными и несимметричными валентными колебаниями — связи C–F в элементарном звене $-CF_2-$ полимерной цепи. Для

полимера, который получен путем низкотемпературной пострadiационной полимеризации тетрафторэтилена, предварительно облученного при $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$, эти ПП расположены при 1205 и 1151 см^{-1} (рис. 1). Помимо них в спектре наблюдаются малоинтенсивные ПП, обусловленные колебаниями групп с серединными и концевыми двойными $\text{C}=\text{C}$ -связями (1714 см^{-1} и 1786 см^{-1} соответственно), которые характерны для перфторуглеродов, подвергшихся облучению высокоэнергетическими частицами (вставка на рис. 1). Отметим, что оба типа групп с двойными связями (серединные и концевые), наблюдаемые для изучаемого полимера, находятся в линейной цепи полимера. Двойной связи, локализованной на месте разветвления цепи, отвечает полоса поглощения при более низких частотах (1670 см^{-1}). Методом ИК-спектроскопии в исследуемом полимере не удалось обнаружить концевых групп $-\text{CF}_3$, ПП которых находится на частоте $\approx 980\text{ см}^{-1}$. Следовательно, в нашем полимере концевыми являются группы $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (1786 см^{-1}).

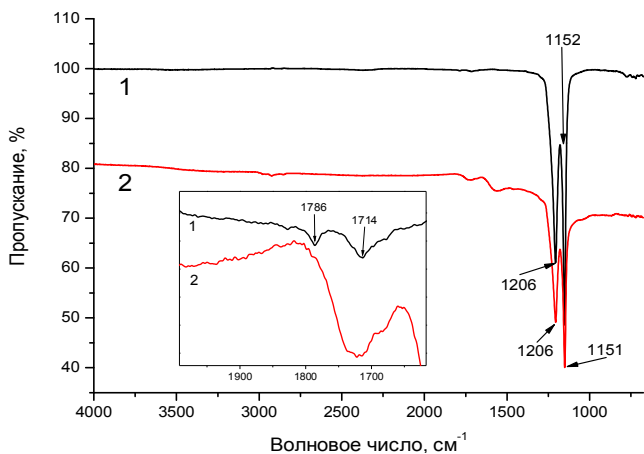


Рис. 1. ИК-спектры политетрафторэтилена (1) и его композита с ОГМВ (2). На вставке – увеличенные фрагменты ИК-спектров ПТФЭ (1) и композита (2). Образцы получены в результате низкотемпературной пострadiационной полимеризации ТФЭ

ИК-спектр композита отличается от ИК-спектра полимера (рис. 1). Но эти отличия нельзя объяснить только присутствием в композите ОГМВ. Так, в спектре композита отсутствует достаточно узкая ПП, которая связана с концевыми группами $-CF=CF_2$ (1786 см^{-1}). Разницы в ИК-спектрах композитов, полученных при совместном облучении смеси ОГМВ и ТФЭ и отдельном облучении ОГМВ, не обнаружено.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали с помощью спектрометра Axis Ultra DLD (Kratos Analytical Ltd.). Для возбуждения фотоэмиссии использовали монохроматическое Al K α излучение с энергией квантов 1486.7 эВ. Мощность источника составляла 225 Вт. Для проведения сравнительного анализа состава образцов был использован промышленный политетрафторэтилен, полученный методом суспензионной полимеризации. На обзорном РФЭС спектре исходного образца ОГМВ (рис. 2) видны линии углерода, кислорода и серы. Состав приповерхностного слоя, рассчитанный из интегральных интенсивностей соответствующих линий, для исследуемых образцов представлен в таблице.

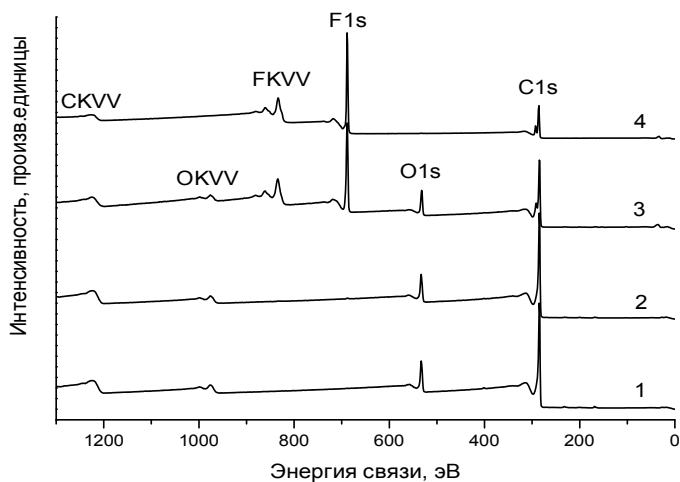


Рис.2. Обзорные РФЭС спектры исследуемых образцов. Номер спектра соответствует номеру образца в таблице

Состав приповерхностного слоя исследуемых образцов по данным РФЭС

№	Образец	Состав, ат. %			
		С	О	F	S
1	ОГМВ	86.3	12.9	0	0.7
2	Композит 1*	87.6	11.7	0.4	0.3
3	Композит 2**	61.2	8.9	29.6	0.3
4	$C_{60}(CF_3)_{12}$	61.91	0.28	37.8	0.0
5	$(-CF_2^-)_n$	32.2	0.0	67.8	0.0

* Композит 1, полученный по методике 1, был тяжелее исходной навески ОГМВ на 12.5%.

** Композит 2, полученный по методике 2, был тяжелее исходной навески ОГМВ на 185%.

Интересную информацию содержат спектры O1s исследуемых соединений (рис. 3). На спектре исходного образца ОГМВ можно выделить два пика (533.4 и 531.3 эВ). Основными кислородсодержащими группами в оксидах графита и графена являются гидроксильные (C–O–H) и эпоксидные (C–O–C) группы. Также в спектрах C1s обнаруживаются в небольших количествах карбоксильные группы, о чем свидетельствует хорошо разрешенный отдельно стоящий пик C1s с $E_{св} = 289$ эВ. Поскольку такого пика в спектрах C1s образцов 1–3 не наблюдается, вкладом соответствующего пика в спектр O1s можно пренебречь. Адсорбированная вода, которая, в принципе, в оксиде графита может присутствовать в достаточно большой концентрации, в спектрах РФЭС не фиксируется, поскольку она десорбируется из приповерхностных слоев в условиях высокого вакуума и облучения рентгеновскими квантами. Таким образом, наблюдаемые в спектре O1s образца ОГМВ два пика следует приписать гидроксильным (533.4 эВ) и эпоксидным (531.3 эВ) группам в соответствии с литературными данными [4].

В спектре O1s композита 1 интенсивность пика гидроксильной группы (533.4 эВ) незначительно увеличивается относительно полосы эпоксидного кислорода (531.4 эВ). В

отличие от этого в O1s спектре композита 2 наблюдаются более значительные изменения. Помимо пиков 533.3 и 533.4 эВ появляется новый пик с $E_{св} = 530.6$ эВ, причем интенсивности всех трех пиков выравниваются. Заметим, что хотя вклад в этот пик мог бы быть обусловлен появлением карбонильных фрагментов в ОГМВ (образующихся в результате γ -облучения), отсутствие пика в этой области спектра O1s для композита 1 исключает такую возможность.

Происхождение третьего пика в O1s спектре естественно было бы связать с присутствием в композите ПТФЭ. Поскольку концентрация кислорода на поверхности ПТФЭ близка к нулю, следует считать, что происходит связывание перфторалкильных фрагментов с атомами кислорода ОГМВ в ходе полимеризации. Можно думать, что особенности эксперимента (облучение γ -квантами, низкая температура) создают условия для образования фрагментов $C(ОГМВ)-O-CF_2R_F$, которые связывают полимерную цепочку с графеновым листом.

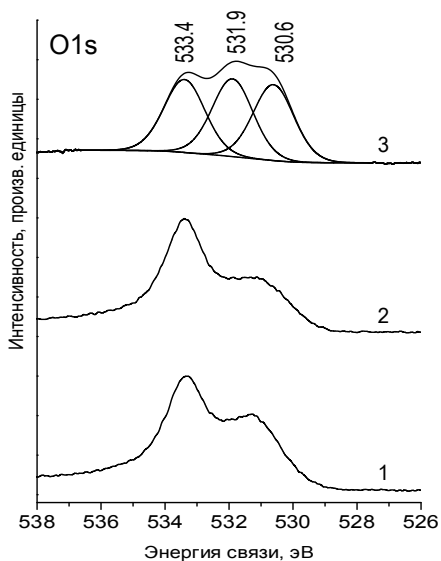


Рис. 3. O1s спектры высокого разрешения исследуемых образцов. Номер спектра соответствует номеру образца в таблице

Полученные результаты указывают на то, что низкотемпературная полимеризация тетрафторэтилена происходит с участием короткоживущих радикалов кислорода, образующихся путем радиационной деструкции гидроксильных групп ОГМВ.

Литература

1. Шульга Ю. М., Баскаков С. А., Кирюхин Д. П. и др // ХВЭ. 2013. Т. 47, № 2. С. 163.
2. Шульга Ю. М., Баскаков С. А., Кирюхин Д. П. и др // ХВЭ. 2013. Т. 47, № 4. С. 72.
3. Кирюхин Д. П. // ХВЭ. 2011. Т. 45, № 3. С. 195.
4. Mattevi C., Eda G., Agnoli S. // Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. P. 2577.

PREPARATION AND INVESTIGATION OF THE COMPOSITE OBTAINED AT LOW TEMPERATURE POST-RADIATION POLYMERIZATION OF C₂F₄ IN THE PRESENCE OF GRAPHENE 3D MATERIAL

Shulga Y.M., Kiryuhin D.P.

Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Russia

Methods of solid-state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR) with magic angle spinning, differential scanning calorimetry (DSC) and infrared (IR) spectroscopy were applied to investigation of composites obtained at low temperature (-196 ° C) post-radiation polymerization of tetrafluoroethylene (C₂F₄) in the presence of graphene 3D material formed during the microwave exfoliation of graphite oxide films.

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ИСПАРЕНИЯ ФУЛЛЕРИТА

М.А. Брич¹, К.В. Доброго¹, Л.И.Красовская²

¹Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова, Минск,
Беларусь; mabritch@hmti.ac.by

²Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования процесса испарения нанокристалла фуллерита и продемонстрировано их использование при моделировании макрокинетики испарения порошка фуллерита.

Разработана методика и выполнено молекулярно-динамическое моделирование процесса испарения нанокристалла фуллерита. Полученные данные используются для расчета макрокинетики испарения порошка фуллерита.

Выбор фуллерита как объекта исследования обусловлен хорошо изученной его структурой, что важно при отработке расчетных методик. Испарение фуллерита является одним из этапов в технологии формирования композитных материалов и пленок. Кроме того, фуллерены могут быть использованы как основа для активных компонентов наноэлектронных устройств [1]. При создании таких устройств могут понадобиться как характеристики процесса испарения фуллерита (как исходного сырья), так и полученные на его основе данные о межмолекулярных взаимодействиях для фуллеренов.

Молекулярно-динамическое моделирование термической декомпозиции нанокристалла фуллерита. Фуллерит является молекулярным кристаллом, образованным фуллеренами, размещенными в узлах гранецентрированной кубической решётки с периодом $a = 1,417$ нм. Между атомами углерода в кристалле

фуллерита имеют место два существенно различных типа связей: 1) жесткие ковалентные связи внутри молекул фуллеренов, и 2) дальнедействующие слабые ван-дер-ваальсовы связи между атомами, принадлежащими разным фуллеренам.

Для определения интенсивности испарения фуллерита в зависимости от температуры T проведена серия молекулярно-динамических расчетов. Расчеты базируются на численном интегрировании уравнений движения атомов, выполнявшемся с помощью разработанной нами программы с использованием аппроксимирующих выражений для потенциалов межатомных взаимодействий из [2, 3]. Методика апробирована нами ранее для ряда углеродных наноструктур, например, в [4, 5]. Исходное состояние системы представляет собой кристалл фуллерита C_{60} (рис. 1, а). Динамика этой системы рассчитывалась при постоянной заданной температуре в диапазоне 500–1000 К. Расчеты показали, что через какое-то время кристаллическое строение фуллерита нарушается и образец принимает сфероидальную форму (рис. 1, б). С макроскопической точки зрения это можно интерпретировать как плавление и формирование капли за счет действия сил поверхностного натяжения.

У некоторых фуллеренов кинетическая энергия достаточна для их отрыва и удаления с поверхности фуллерита. Процессы осаждения из газовой фазы в расчетах не рассматриваются (это условие соответствует, например, испарению в вакуум). Если регистрировать зависимость от времени числа фуллеренов N_F , оставшихся в кластере, то мы получаем набор кривых (рис. 2), характеризующих динамику испарения при различных заданных температурах. По этим кривым можно оценить среднюю плотность потока испаряющихся фуллеренов и соответственно плотность потока массы испаряющегося углерода j в зависимости от температуры T (рис. 3).

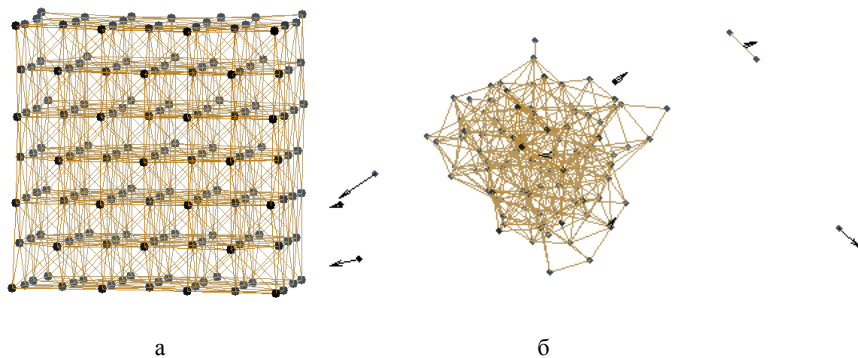


Рис. 1. Исходное состояние моделируемой системы (а), соответствующее нанокристаллу фуллерита, состоящего из 172 молекул фуллеренов (10320 атомов углерода) при $T = 300$ К; длина ребра кристалла $\approx 4,5$ нм; отдельные молекулы фуллеренов условно обозначены тёмными кружками, и состояние системы, соответствующее $T = 1000$ К, $t = 180$ пс (б)

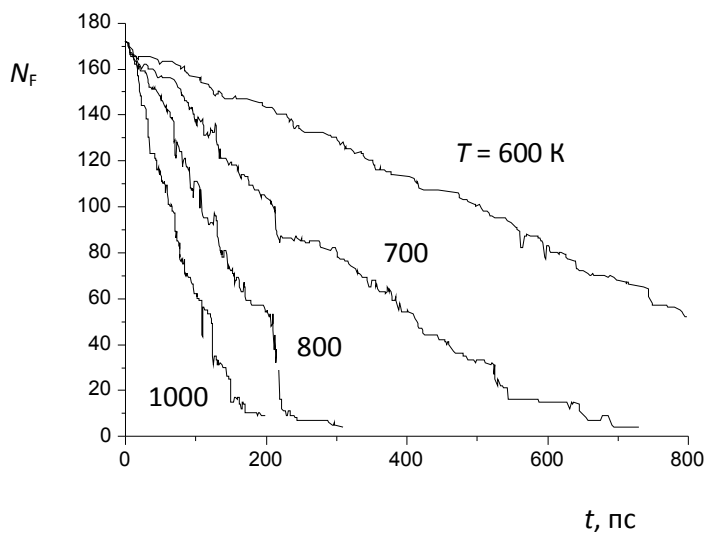


Рис. 2. Зависимость от времени и температуры числа фуллеренов в кластере

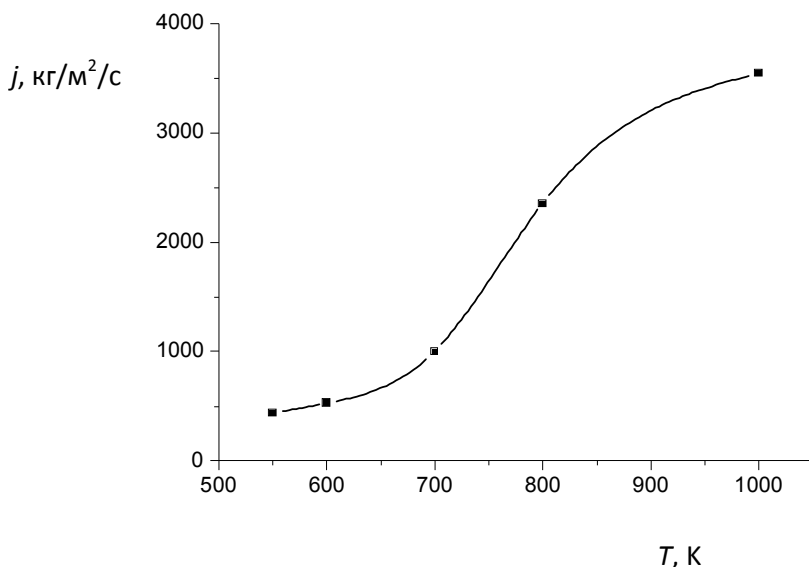


Рис. 3. Зависимость массовой плотности потока фуллеренов от температуры

Полученные данные можно использовать для моделирования кинетики испарения углеродного материала (в данном случае – фуллерита) в макромасштабах (в условиях эксперимента либо в каком-то технологическом процессе).

Макрокинетическая модель испарения монодисперсного порошка. Скорость изменения массы монодисперсного порошка (m) определяется потоком пара с поверхности частиц порошка (J):

$$\frac{dm}{dt} = -J$$

Поток пара можно представить как произведение плотности потока пара (j) на эффективную площадь поверхности испарения (S)

$$J = j(T)S$$

Для N сферических или близких к ним по форме частиц можно выразить суммарную площадь их поверхности через массу частиц в соответствии с формулами: По мере испарения вещества будет изменяться и площадь поверхности и, в принципе, если известна геометрия объекта, то её можно выразить через массу. В частности, для монодисперсного порошка

$$S = k_F 4\pi r_1^2 N, \quad N = \frac{m_0}{m_{10}}, \quad m_{10} = \frac{4}{3}\pi\rho r_0^3, \quad r_1^2 = r_0^2 \left(\frac{m}{m_0}\right)^{2/3},$$

где k_F – коэффициент формы, учитывающий несферичность поверхности частицы, r_1 – радиус одной частицы, N – число частиц, m_0 – начальная масса порошка, m_{10} – начальная масса одной частицы, r_0 – начальный радиус частицы. Зависимость плотности потока пара от температуры $j(T)$ определена нами методом моделирования молекулярной динамики (рис. 3).

Рассмотрим режим линейного нарастания температуры образца со временем (типичный, например, при гравиметрических измерениях), т. е. примем

$$T = T_0 + Bt.$$

На рис. 4 показана полученная в результате интегрирования приведенной выше системы уравнений зависимость относительной массы образца от температуры. Практически весь процесс испарения происходит в узком диапазоне температур в области 670 К.

Описанные выше подходы (в частности, молекулярно-динамическое моделирование) могут быть использованы также для исследования устойчивости различных углеродных структур, что может потребоваться при конструировании наноустройств.

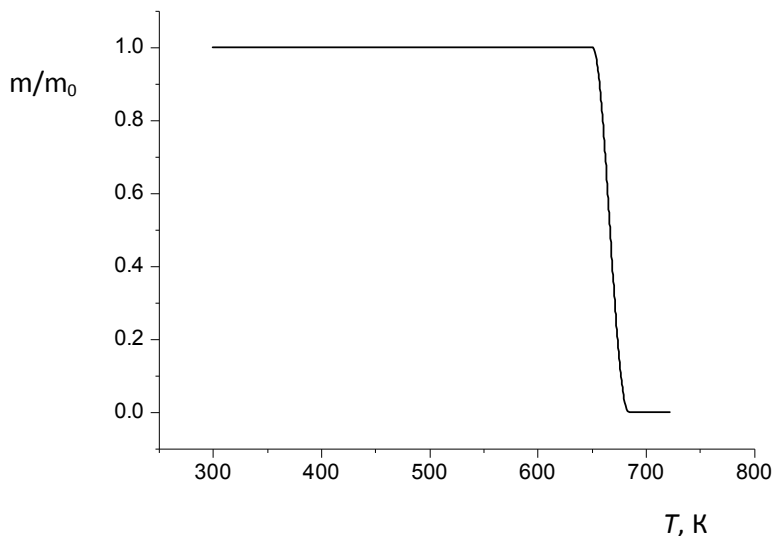


Рис. 4. Зависимость от времени относительной массы образца

Литература

1. Britch M.A., Dobrego K.V., Krasovskaya L.I. Numerical analysis of the electrical conduction in carbon nanostructures // *J. Nanophotonics*. 2013. Vol. 7, No.1, 073098 (10 pp)
2. Brenner D.W. et al. A second generation reactive empirical bond order (REBO) potential energy expression for hydrocarbons // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2002. Vol. 14, P. 783–802.
3. Sinnott S. D. et al. // *Carbon*. 1998. Vol. 36. P. 1–9.
4. Britch M.A. Kinetic model of the interstitial defect dynamics in a carbon nanotube wall structure. *Physical Review B* 72. 2005. 085428(5)
5. Britch M.A., Borovik F.N., Dobrego K.V., Krasovskaya L.I. Evaluation of the effective cross sections and reaction rates for carbon atom – nanotube interactions // *Carbon*. 2007. Vol. 45. P. 471–476.

MODELLING OF THE FULLERITE EVAPORATION KINETICS

¹Britch M.A., ¹Dobrego K.V., ²Krasovskaya L.I.

¹Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus

²Belarussian State Technological University, Minsk, Belarus

The modelling of the fullerite evaporation has been performed on two levels of description. The molecular dynamics modelling has been used to investigate evaporation of the fullerite nanocrystal. As a result, vapour flux density as a function of temperature has been obtained. Then, these data was used in the macrokinetics model for the evaporation of the fullerite dust calculation.

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀, СОДЕРЖАЩИХ ДИОКСАЛАНОВЫЙ И ДИОЛЬНЫЙ ФРАГМЕНТЫ

**А.А. Гильмутдинова, Г.М. Фазлеева, В.П. Губская,
И.А. Нуретдинов**

Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова
КазНЦ РАН, Казань, Российская Федерация; alina@iopc.ru

Приведены данные о создании новых функционально замещенных метанофуллеренов, изучении их строения и свойств. Впервые получены полиольные метанофуллерены. После снятия защитных ацетонидных групп проведены исследования по растворимости полученных метанофуллеренов в полярных растворителях и воде. Особенности строения, хорошая растворимость, а также доступность полученных в работе соединений стимулируют изучение их биологической активности.

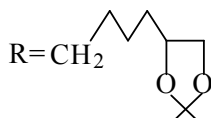
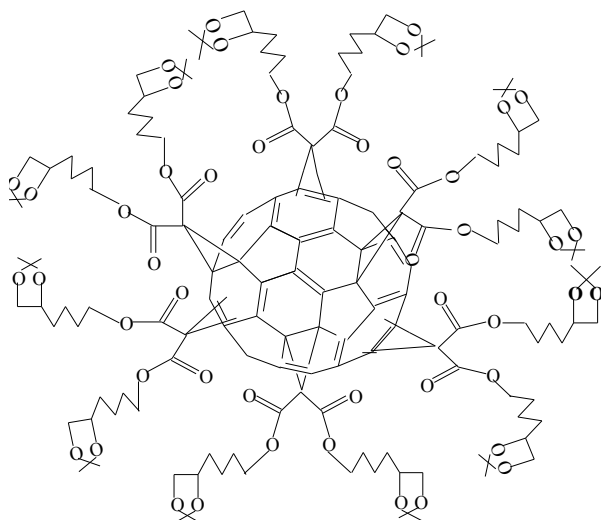
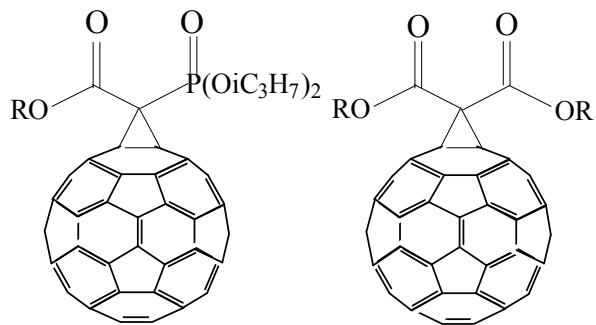
Химия фуллеренов активно исследуется во всем мире с целью создания наноматериалов различного назначения, а также биологически активных соединений для новых медицинских препаратов противовирусного, противоракового и бактерицидного действия. В настоящее время имеется ряд экспериментальных данных, подтверждающих наличие у фуллеренов широкого спектра выраженной биологической активности, в том числе антивирусной (на различных штаммах вируса гриппа) и фотодинамической активности (при лечении раковых заболеваний человека). Актуальным и перспективным объектом для создания нового поколения материалов и лекарственных средств на протяжении уже более 20 лет являются фуллерены и их производные. В настоящее время усилия химиков направлены на синтез водорастворимых фуллереновых производных. Обнаруженные биологические свойства соединений фуллеренов

позволяют надеяться на возможность их использования в создании новых эффективных медицинских препаратов, в том числе и для борьбы со СПИДом. Развитие медицинской химии фуллеренов сейчас лимитируется малой доступностью легко растворяющихся в воде соединений фуллеренов, состав и строение которых однозначно установлено.

Нашей целью являлось осуществление комплексных исследований, включающих синтез новых водорастворимых производных фуллерена, содержащих в молекуле 2, 4, 24 гидроксильные группы, способные увеличить сродство этих молекул к жизненно важным органам теплокровных и более подробное изучение их биологической активности. Обнаруженные биологические свойства соединений фуллеренов позволяют надеяться на возможность их использования в создании новых эффективных медицинских препаратов [1].

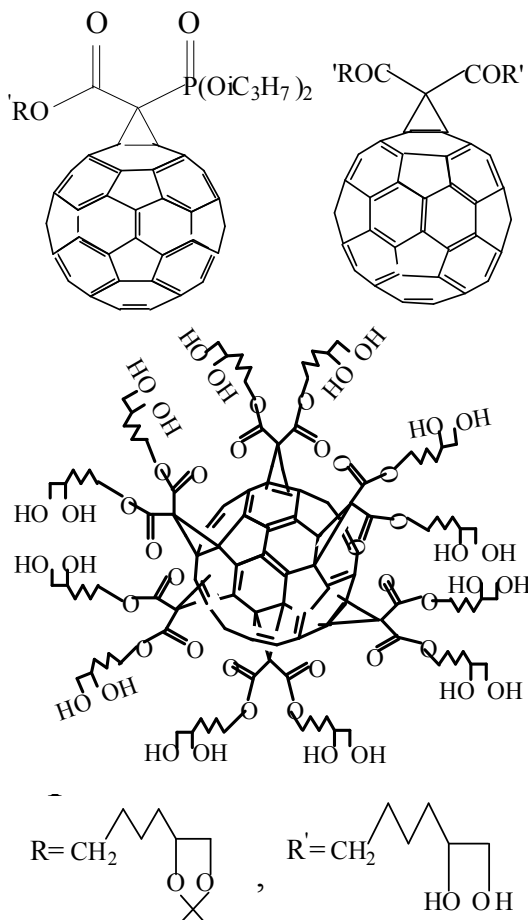
Известно, что производные фуллеренов, содержащие гидроксильные группы, более растворимы в полярных растворителях и могут быть использованы для дальнейшей функционализации по гидроксильным группам. Нами разработаны методы синтеза производных метанофуллеренов, содержащих две и более гидроксильные группы, перспективные для получения водорастворимых фуллереновых соединений и исходных соединений для синтеза фуллеренсодержащих полиэфируретанов. Исходя из этого, были синтезированы новые производные фуллерена C_{60} , содержащие одну, две и 12 ацетонидных групп.

В работе впервые синтезированы 61-[(2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-О-бутил)карбонил]61[(диизопропил)фосфоно]метано[60] фуллерен, 61-бис(2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-О-бутил)-61-(карбонил)метано [60] фуллерен, гексааддукт фуллерена C_{60} на основе бис(2,2-диметил-1,3-диоксалан-4-О-бутил) малоната. Основным методом получения метанофуллеренов является реакция Бингеля – Хирша.[2, 3].



С учетом этих данных, нами использовались описанные выше подходы для получения новых производных фуллерена на основе защищенных спиртов: 1,2,6-гексантириола. Реакции протекают в мягких условиях (при комнатной температуре). Модифицированная методика Хирша включает образование *in situ* 2-броммалонатов. Данная реакция идет при взаимодействии C_{60} с расчетным количеством малонового эфира в присутствии CBr_4 и

основания. Преимуществами предложенных методик являются высокие выходы продуктов (до 85%) и возможность получения граммовых количеств производных фуллеренов в одном синтезе. Чистота соединений подтверждена методом ВЭЖХ, строение – спектральными методами (ИК-, УФ-, ^{31}P , ^1H , ^{13}C), а состав – методом масс-спектрометрии. Описанные выше соединения были синтезированы с целью получения в дальнейшем полиольных фуллереновых производных и исследования их растворимости в полярных растворителях.



Для полученных соединений фуллерена C_{60} оценена растворимость в дистиллированной воде при $pH \approx 5$, $pH \approx 7$, $pH \approx 9$. Показано, что наилучшая растворимость полиольного гексааддукта достигается в водном растворе с $pH = 5$.

Таким образом, на основе реакции Бингеля – Хирша впервые осуществлен направленный синтез ряда новых метанофуллеренов, содержащих одну, две и двенадцать ацетонидных групп, и методами спектроскопии доказана их химическая структура. Впервые были получены новые полиольные метанофуллерены, содержащие 2, 4 и 24 гидроксильные группы, изучены их строения и свойства. Предложены механизмы изученных реакций. Установлено, что соединения образуют истинные растворы в воде, устойчивые во времени. Показано, что метанофуллерен с 24 гидроксильными группами хорошо растворим не только в системе ДМСО-вода (1:9) (100 мг/мл), этаноле, а также в воде с $pH = 5$ (5 мг/мл). Такая растворимость в дальнейшем открывает перспективы для проведения расширенных биологических испытаний вновь полученных соединений [4].

Результаты работы вносят существенный вклад в решение фундаментальных проблем нанотехнологии биологически активных веществ и их применения в медицинской практике.

Литература

1. Gubskaya V.P., Berezhaya L.Sh., Gubaydullun A.T., Faingold I.I., Kotelnikova R.A., Konovalova N.P., Morozov V.I., Litvinov I.A., Nuretdinov I.A. Synthesis, structure and biological activity of nitroxide malonate methanofullerenes // Org. Biomol. Chem. 2007. Vol. 5. P. 976–981.
2. Bingel C. // Chem. Ber. 1993. Vol. 126. P. 1957.
3. Camps X. and Hirsch A. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. I. 1997. P. 1595.
4. Губская В.П., Коновалова Н.П., Нуретдинов И.А., Фазлеева Г.М., Бережная Л.Ш., Сибгатуллина Ф.Г.,

Карасева И.П. Синтез новых функциональнозамещенных производных фуллерена C₆₀ // Изв. АН. Сер. хим. 2002. № 9. С. 1582–1584.

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF FULLERENS C₆₀
DERIVATIVES, CONTAINING DIOXOLAN AND DIOL
FRAGMENTS**

**Gilmutdinova A.A., Fazleeva G.M., Gubskaya V.P.,
Nuretdinov I.A.**

A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry of Kazan
Scientific Center of Russian Academy of Sciences, Kazan, Russian
Federation

The data of the development of new functionally substituted methane fullerenes, the study of their structure and properties are shown. Polyols methane fullerenes obtained in the first time. After removing the protective acetonide group conducted research on solubility obtained methane fullerenes in polar solvents and water. Features of the structure, good solubility, and availability obtained in the compounds promote the study of their biological activity.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ОБЪЕМНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ

А.Л. Зайцев

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова

НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь;

alzaits@tut.by

Теоретически исследована стабильность многослойных структур на основе графена. Рассмотрены два случая многократного наслаивания листов друг на друга, когда оба слоя двумерной структуры параллельны и латерально смещены относительно друг друга, как в структуре графита, и когда гексагональное расположение атомов углерода графеновых листов обладает зеркальной симметрией. Показано, что наибольшей стабильностью обладает объемная гексагональная упаковка атомов углерода, в которой отсутствует смещение графеновых слоев относительно друг друга.

Двумерная структура графена, являющегося по существу базовой плоскостью графита, является наиболее перспективной структурой углерода для многочисленных практических приложений – от наносистемных устройств до медицины и энергетики [1]. Хотя исследованию свойств графена посвящено большое количество работ, вопрос о стабильности объемных структур, полученных наслаиванием графеновых листов, остается открытым.

В данной работе теоретически исследована стабильность многослойных структур на основе графена. Рассмотрены два случая многократного наслаивания листов друг на друга, когда оба слоя двумерной структуры параллельны и латерально смещены относительно друг друга, как в структуре графита, и

когда гексагональное расположение атомов углерода графеновых листов обладает зеркальной симметрией.

Для исследований использовался метод функционала плотности [2] и его практическая реализация в виде кода ABINIT v.5.6.4 [3]. Вычисления полной энергии проведены в рамках локального приближения плотности [4] с использованием псевдопотенциалов Трулье – Мартинса [5]. Размеры периодической ячейки, состоящей из восьми атомов углерода, варьировались по размерам в латеральном и вертикальном направлении, что позволило определить равновесные конфигурации при деформации растяжения и сжатия листа графена в базисной плоскости, а также стабильность объемных структур в сравнении с кристаллической решеткой графита.

Из зависимости энергии пластины графита и графенового листа от двусторонней деформации кристаллической ячейки в базовой плоскости (рис. 1) следует, что стабильность одиночного листа графена при сжатии и растяжении полностью совпадает с энергетикой латерального деформирования графита. При равномерной деформации в плоскости ХУ минимальная энергия достигается при параметрах, соответствующих базисной плоскости графита (2,43 и 2,81 Å).

В двух случаях вертикального сближения графеновых листов энергетика системы существенно различна. Для латерально смещенных листов графена минимум энергии достигается на расстоянии 3,36 Å, что соответствует структуре графита с пространственной группой симметрии C_6/mmc . При сближении латерально не смещенных листов графена минимум энергии данной структуры достигается при межслоевом расстоянии 2,64 Å, причем, как следует из вычислений, данная структура, представляющая гексагональную призму, на 0,84 эВ/атом устойчивее, чем структура графита (рис. 2, а). Структура показана на рис. 2, б. Отметим, что при последующем сжатии графеновых слоев, сдвинутых

относительно друг друга, более устойчивой является алмазоподобная объемная структура (рис. 2, в) чего не наблюдается в результате оптимизации противоположащих слоев.

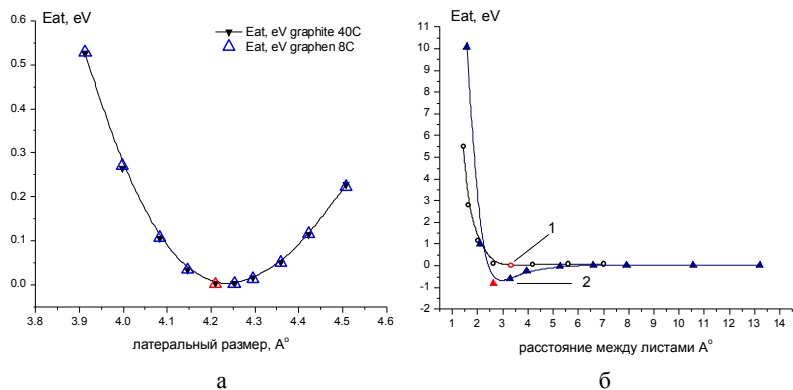


Рис.1. Зависимость энергии графитоподобной структуры от латеральной (а) и вертикальной (б) деформации базисной плоскости. а) Δ – графен; \blacktriangledown – трехмерная структура графита; б) 1 – два листа графена латерально смещены относительно друг друга и соответствуют структуре графита; 2 – два листа графена не смещены и расположены параллельно друг другу

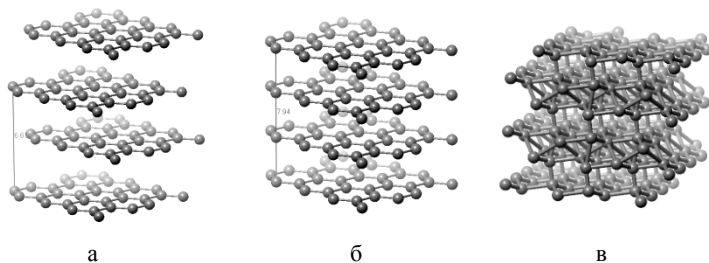


Рис. 2. Устойчивые объемные структуры, полученные наложением листов латерально смещенных и несмещенных листов графена: а) структура графита; б) гексагональная призма; в) алмазоподобный углерод

Проведенные исследования предполагают, что при формировании многослойных структур на основе графена наибольшей стабильностью будет обладать гексагональная

упаковка атомов углерода, в которой графеновые слои не смещены относительно друг друга, что не характерно базисным плоскостям структуры графита. При сжатии и растяжении графенового листа строго в базисной плоскости энергетика деформации соответствует структуре графита. Интенсивное сжатие смещенных листов графита сопровождается формированием алмазоподобной структуры, чего не наблюдается для графеновых слоев, наложенных друг на друга.

Литература

1. Nieto A., Lahiri D., Agarwal A. Synthesis and properties of bulk graphene nanoplatelets consolidated by spark plasma sintering. // CARBON. 2012. Vol. 232. P. 1–11.

2. Кон. В. Электронная структура вещества – волновые функции и функционалы плотности // УФН. 2002. Т. 172, № 3. С. 336–348.

3. Gonze X., Amadon B., Anglade P.-M., Beuken J.-M., et al. ABINIT – First-principles approach to material and nanosystem properties // Comp. Phys. Com. 2009. Vol. 188, No. 12. P. 2582–2615.

4. Ceperley D. M., Alder B. J. Ground state of the electron gas by a stochastic method // Phys. Rev. Lett. 1980. Vol. 45. P. 566–569.

5. Troullier N. and Martins J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations // Phys. Rev. B. 1991. Vol. 43. P. 1993–2006.

THE STABILITY OF BULK GRAPHENE STRUCTURES BY FIRST PRINCIPLES

Zaitsev A.L.

A.V. Lykov Institute of Heat and Mass Transfer,
NAS of Belarus, Minsk, Belarus

Stability of multilayered structures based on graphene is theoretically investigated. Two cases of graphene repeated depositions sheets against each other have been considered. First when both layers of two-dimensional structure are parallel each other and has lateral displacement, as in graphite structure and second, when hexagonal positions of graphene carbon atoms possesses by mirror symmetry. It was shown, that the hexagonal structure of carbon atoms without displacement of graphene layers has the greatest stability.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ СВЕТА В ПЛЕНКАХ ФУЛЛЕРИТ-ОЛОВО С РАЗЛИЧНОЙ АТОМНОЙ ДОЛЕЙ МЕТАЛЛА

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет,
г. Минск, Беларусь; brlv@mail.ru

Методом комбинационного рассеяния света исследовано взаимодействие между атомами металла и молекулами фуллерена C_{60} в пленках фуллерит-олово с различной атомной долей компонентов, полученных в вакууме из совмещенного атомно-молекулярного потока. Обнаружено образование комплексов Sn_xC_{60} ($x = 1-6$) в результате переноса заряда с атомов олова на молекулу фуллерена.

Исследование комплексов различных металлов с фуллеренами вызывает большой научный и практический интерес [1–3], связанный с уникальными физико-химическими свойствами таких соединений, позволяющими в перспективе использовать их для создания различных наноразмерных устройств.

Чистый фуллерит C_{60} является полупроводником с высоким удельным электросопротивлением. Добавление даже небольшого количества металла приводит к существенному изменению его структуры и свойств. Легирование фуллерита небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала с металлической проводимостью, который при низких температурах переходит в сверхпроводящее состояние. Фуллериты брома и йода обладают безгистерезисным ферромагнетизмом [4]. На поверхностях раздела C_{60} и металлов Au, Cu, Al, Pt были выявлены ограниченное смешение и зарядовый перенос [5–7]. Межфазный зарядовый перенос приводит к изменению типа проводимости

монослоев C_{60} и может стимулировать образование новых соединений, для обнаружения которых широко используется метод спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Целью данной работы является исследование особенностей комбинационного рассеяния света в пленках фуллерит-олово с различной атомной долей металла. В работе [8] указывается на перспективность использования материалов на основе олова и фуллерита в качестве литий-ионных аккумуляторов.

Пленки получены методом термического напыления в вакууме на установке «ВУП-5М». Слои фуллерит-олово конденсировались из совмещенного атомно-молекулярного потока на подложки из окисленного монокристаллического кремния. Сублимация фуллеренов происходила из эффузионной ячейки при температуре 870 К. Олово распрыскилось из молибденовой лодочки. Были получены пленки фуллерит-олово с атомной долей металла 2, 4, 6, 8 и 20 % (данные концентрации определялись заранее рассчитанными массами навесок фуллерита и олова, а затем контролировались методом рентгеноспектрального электронного микроанализа). Толщина пленок составила 600 нм.

Спектры комбинационного рассеяния (КР) при фиксированном значении разрешения (4 см^{-1}) регистрировали с помощью спектрально-аналитического комплекса на базе конфокального микроскопа Nanofinder. Для возбуждения образца применяли лазерное излучение с длиной волны $\lambda = 473 \text{ нм}$. Мощность лазера была ослаблена с помощью фильтров до значений менее $0,5 \text{ Вт/см}^2$. Выбор низкой мощности обусловлен необходимостью избежания фотоиндуцированных изменений в образцах и их разогрева.

Спектр комбинационного рассеяния света в фуллеритовой пленке C_{60} представлен на рис. 1. В спектре проявляются все десять колебательных мод (две «дыхательные» A_g – моды, соответствующие симметричным колебаниям всей молекулы ($492,3 \text{ см}^{-1}$) и пентагонов ($1464,2 \text{ см}^{-1}$) и 8 H_g -мод), активных в КР, что свидетельствует о чистоте и однородности пленки.

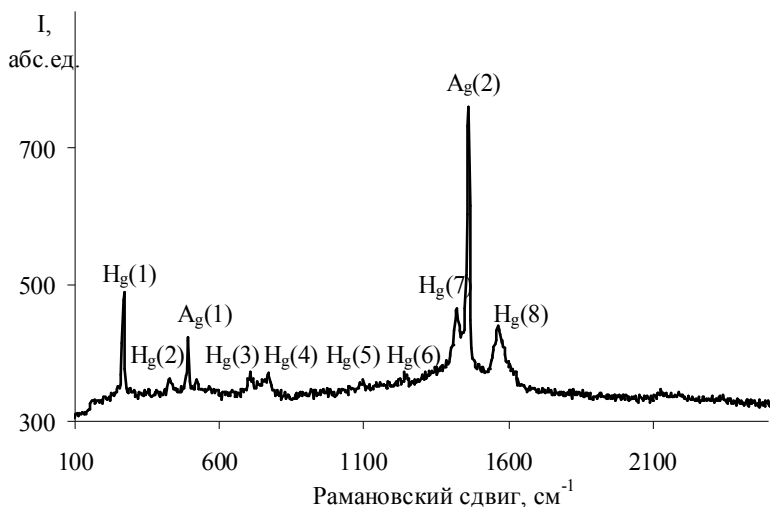


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света пленки C_{60}

Добавление 2 ат.% олова в пленки фуллерита приводит к существенному изменению спектра КР (рис. 2). Происходит смягчение тангенциальной моды $A_g(2)$ и появляются новые линии 1429,4, 1435,0, 1442,9, 1449,2, 1455,8 и 1461,7 cm^{-1} (см. вставку на рис. 2), что может быть обусловлено частичным переносом заряда. Согласно результатам, полученным в работе [9], смещение пентагональной пинч-моды $A_g(2)$ на 6 cm^{-1} соответствует переносу одного электрона с атома металла на молекулу фуллерена. Таким образом, в пленках C_{60} -2 ат.% Sn наряду с молекулами фуллерена присутствуют комплексы SnC_{60} , Sn_2C_{60} , Sn_3C_{60} , Sn_4C_{60} , Sn_5C_{60} и Sn_6C_{60} .

На КР-спектрах пленок олово-фуллерит с атомной долей металла 2, 4, 6, 8 % (рис. 2, 3) присутствует большинство линий C_{60} , что указывает на то, что не все фуллерены вступают во взаимодействие с оловом. Однако мода $A_g(2)$ расщеплена, что свидетельствует об электронном переносе заряда.

На спектре комбинационного рассеяния света пленки C_{60} -20 ат.% Sn присутствует пик с максимумом при 211,4 cm^{-1}

(рис. 3), соответствующий колебаниям Sn-O фазы оксида олова [10], возникшей в результате окисления металлического олова на воздухе.

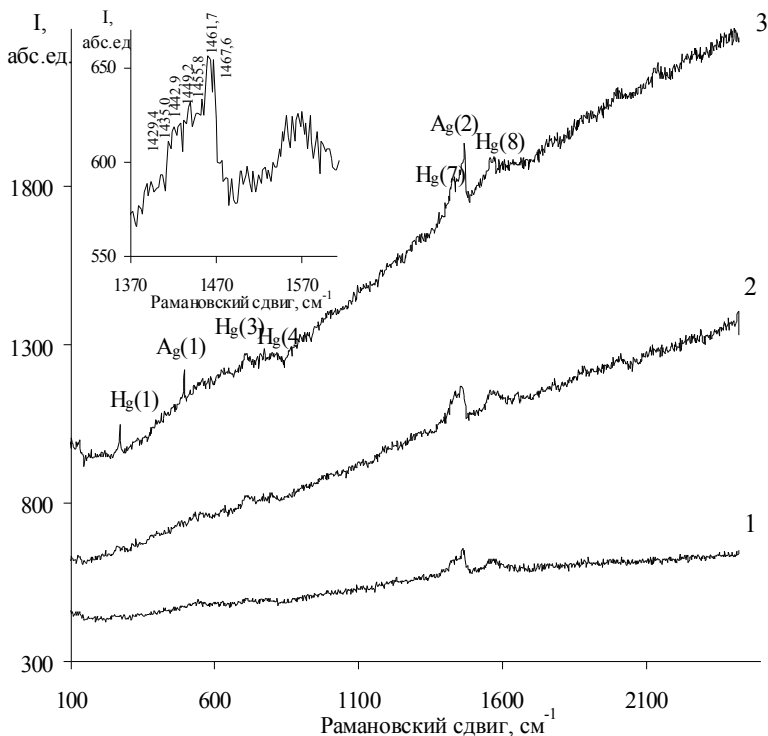


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния света пленок фуллерит-олово с атомной долей металла 2 % (1), 6 % (2) и 8 % (3) (на вставке изображена часть КР-спектра пленки C₆₀-2 ат.% Sn)

С увеличением концентрации олова в пленках увеличивается фоновая люминесценция на спектрах КР и достигает максимума при 8 ат.% Sn. На спектре КР пленки фуллерит-20 ат.% Sn интенсивность линий C₆₀ и фоновая люминесценция значительно меньше, что связано с образованием крупных конгломератов олова (до 500 нм) на поверхности образца.

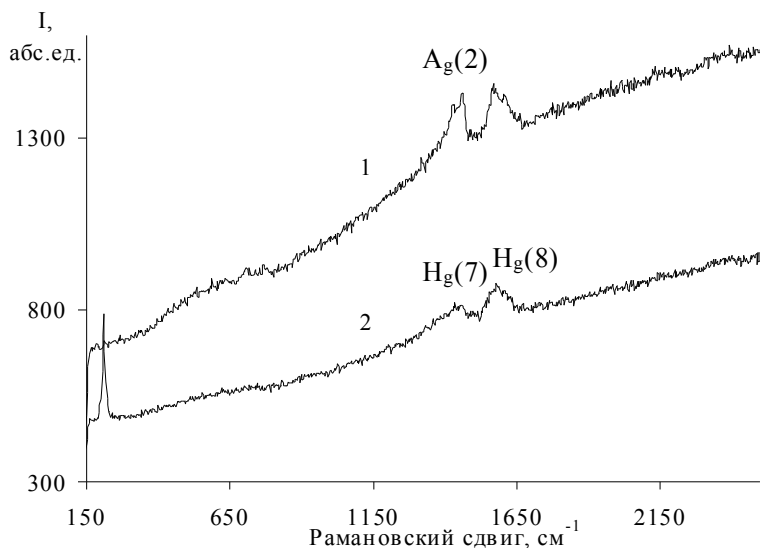


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света пленки фуллерит-олово с атомной долей металла 4 % (1) и 20 % (2)

Таким образом, методом спектроскопии комбинационного рассеяния света установлено образование комплексов Sn_xC_{60} ($x = 1-6$) в пленках фуллерит-олово с атомной долей металла 2, 4, 6, 8 и 20 %.

Литература

1. Ivanova V.N. Fullerene compounds with transition metals M_nC_{60} : preparation, structure, and properties / V.N. Ivanova // of Structural Chemistry. 2000. Vol. 41, No. 1. P. 135-142.
2. The fulleride polymer Mg_5C_{60} / D. Quintavalle [et al.] // Phys. Stat. Sol. B. 2007. Vol. 244, No. 11. P. 3853-3856.
3. Баран Л.В. Особенности формирования структурно-фазового состояния медьсодержащих фуллеритовых пленок / Л.В. Баран // Наноструктурное материаловедение. 2011. № 1. С. 50-61.
4. Фуллерены / Л.Н. Сидоров [и др.] – М.: Экзамен, 2005. 688 с.

5. Investigation of phase interactions in C₆₀ fullerite films during gas phase metal deposition / Yu.V. Shevtsov [et al.] // of Structural Chemistry. 2004. Vol. 45, Supplement. P. S76–S83.

6. Study of Microstructure and Interfacial Interaction in Al+C₆₀ Co-Evaporated Films / J.G. Hou [et al.] // Phys. Stat. Sol. A. 1997. Vol. 163. P. 403–409.

7. Wang X.L. Characterization and hydrogen storage properties of Pt–C₆₀ compound / X.L. Wang, J.P. Tua // Phys. Rev. Lett. 2009. Vol. 102, No. 14. P. 145901(1-6).

8. Electrical and defect properties of Sn-doped C₆₀ thin films / N. Ke [et al.] // Carbon. 1997. Vol. 35, No. 6. P. 759–762.

9. Структура фуллерита C₆₀, интеркалированного молекулярным кислородом / Ю.М. Шульга [и др.] // Химическая физика. 2010. Т. 29, № 8. С. 14–19.

10. Журбина И.А. Оптическая генерация свободных носителей заряда в тонких пленках оксида олова / И.А. Журбина, О.И. Цетлин, В.Ю. Тимошенко // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, № 2. С. 241–244.

RAMAN SPECTROSCOPY OF FULLERITE-TIN FILMS WITH DIFFERING NUCLEAR PART OF METAL

Baran L.V.

Belarusian State University, Minsk, Belarus

By the method of Raman measurements has been investigated the interaction between atoms of metal and C₆₀ fullerenes molecules in fullerite-tin co-evaporated films with the differing nuclear part of the components. Formation of complexes Sn_xC₆₀ (x = 1–6) has been revealed as a result of charge transfer from atoms of tin on fullerene molecule.

ДОПИРОВАННЫЕ И ДЕКОРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СИСТЕМ НАКОПЛЕНИЯ ЭНЕРГИИ

С.А. Филатов¹, Дж. Матос Лале², Г.С. Ахремкова¹,
Д.С. Соловей¹, М.Н. Долгих¹, Г.С. Кучинский¹, Е.В. Батырев¹

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН

Беларуси, г. Минск, Беларусь; fil@hmti.ac.by

²ИВИК, Каракас, Венесуэла

Представлены результаты исследований модифицированных углеродных наноструктурированных материалов с целью их эффективной утилизации в системах накопления энергии.

Введение

Современные энергетические и экологические проблемы определяют возможности развития общества и приобретают в настоящее время первостепенное значение. Качественно новые энергетические решения могут быть обеспечены за счет создания совершенных стационарных и мобильных энергоустановок нового типа, включающих функциональные возможности систем физического и химического аккумулирования в составе Smart Grids-сетей с активно-адаптивными элементами, представляющими совокупность генерирующих источников, электроустановок потребителей и накопителей энергии, а также коммутационных и управляющих сетей, обеспечивающих одновременную передачу электрической энергии и информации в сети.

Наиболее перспективными материалами для создания накопителей энергии (в том числе с использованием водорода) являются углеродные наноструктурированные материалы с высокими удельными поверхностями (активированные угли и

волокна, цеолиты, углеродные наноструктуры, терморасширенный графит, графен и т. п.).

Функционализация углеродных материалов

В современной практике используют различные способы для увеличения удельной поверхности и функционализации поверхности углеродных материалов, например, такие как воздействие плазмы, термическая и химическая обработка, электрохимическая модификация. Поверхность углеродных материалов инертна по отношению к кислотам и щелочам при комнатной температуре благодаря сильным углеродным ковалентным связям. Однако присутствие определённых химических соединений в атмосфере может приводить к легированию поверхности. Для химической модификации с образованием ковалентных связей необходимы повышенные температуры и вещества, обладающие сильной реакционной способностью, например, для создания гидrogenизированной углеродной поверхности нужно наличие протонов в плазме газового разряда, в частности, дифторида ксенона. Химическая модификация поверхности путем окисления, фторирования либо формирования на поверхности композитных слоев позволяет улучшить функциональные свойства углеродных наноматериалов.

Примером эффективности применения плазменно-разрядных технологий является модификация поверхности углеродных волокон Бусофита барьерным разрядом (увеличение площади поверхности в 50–200 раз) в атмосфере водорода и аргона (рис. 1) или в атмосфере изобутана (рис. 2).

Эффективно также декорирование поверхности углеродных материалов металлическими наночастицами, при их обработке в растворах солей с последующим восстановлением в водороде при температурах до 400 °С (рис. 3, 4).

При использовании CVD-технологий возможно декорирование углеродных волокон и нановолокон углеродными многостенными (рис. 5, а) и одностенными (рис. 5, б) нанотрубками.

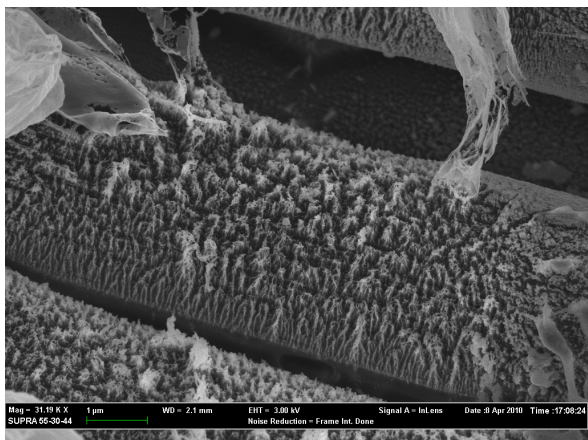


Рис. 1. Модификация поверхности углеродных волокон Бусофита барьерным разрядом в атмосфере водорода и аргона (увеличение площади поверхности в 50–200 раз)

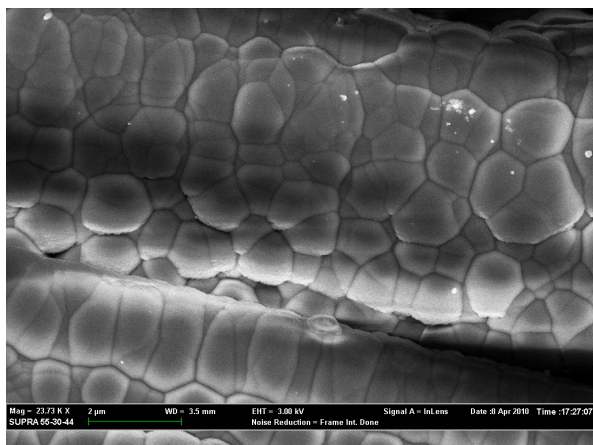
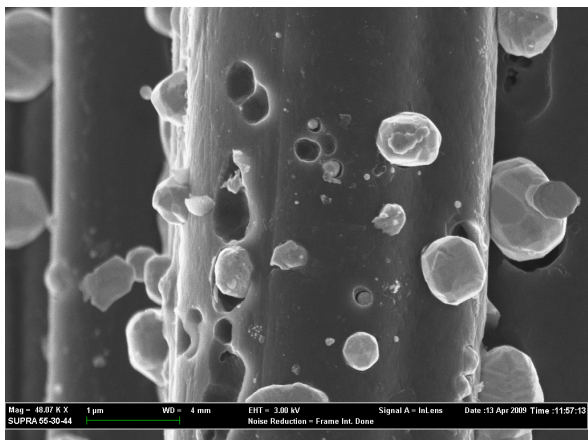
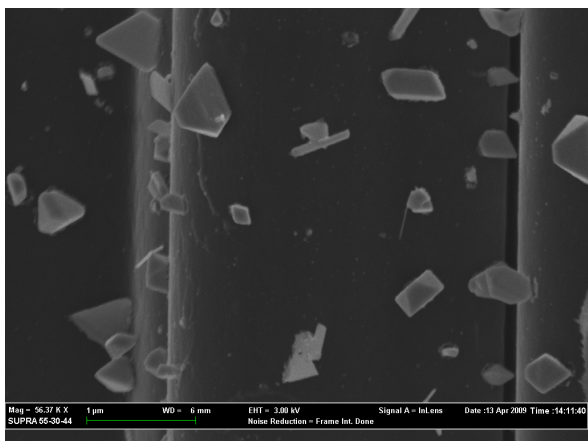


Рис. 2. Модификация поверхности углеродных волокон Бусофита барьерным разрядом в атмосфере изобутана (гидрофобизация и увеличение площади поверхности в 50–90 раз)



а



б

Рис. 3. Углеродное волокно, декорированное частицами кобальта (а) и никеля (б)

Функционализированные углеродные материалы обладают хорошими адсорбционными свойствами, обусловленными упорядоченной структурой наночастиц. Известные адсорбционные методы позволяют исследовать геометрические параметры: величину удельной поверхности, объем пор и распределение пор по размерам, а также адсорбционную емкость в

отношении различных адсорбтивов по стандартному веществу (бензолу), йодному числу и по адсорбции азота и водорода при 77 К. Для обработки полученных результатов использовались стандартные модели расчета.

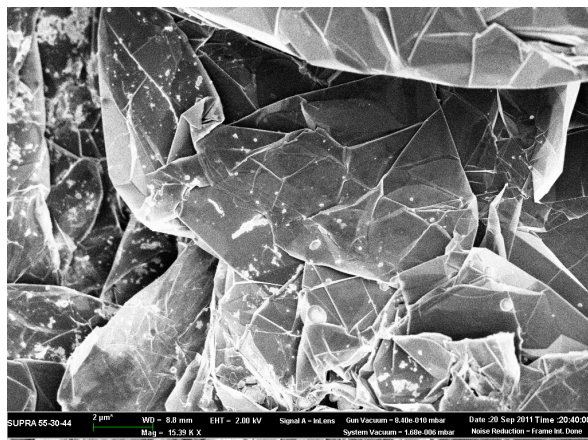
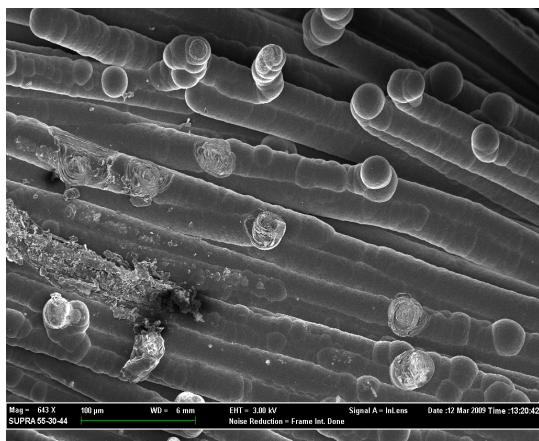


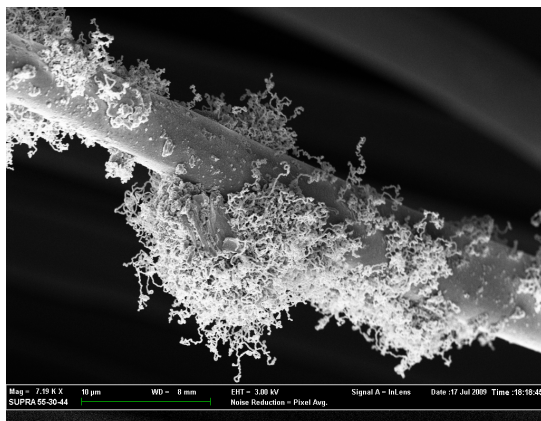
Рис. 4. Поверхность терморасширенного графита, декорированная наночастицами магния с помощью магнетронного напыления

Таким образом, уникальные свойства аллотропных наноструктурированных форм углерода обуславливают перспективы их широкого применения при создании и модификации материалов в промышленности. Однако для различных областей использования углеродных нанотрубок и наноструктурированного углерода требуется наличие у них специфических функциональных свойств, которые определяются особенностями их структуры и структуры их поверхности и могут быть обеспечены варьированием параметров синтеза, размерами и степенью допирования. Дополнительную возможность улучшения функциональных свойств углеродных наноматериалов обеспечивает химическая модификация их поверхности путем окисления, фторирования либо формирования на поверхности функциональных групп. При этом функциональные группы, расположенные на

поверхности углеродных наноматериалов, можно использовать для фиксации катализатора, модификации смачиваемости, для увеличения эффективности электрокатализа и придания углеродным наноматериалам свойств, необходимых для их использования в качестве эффективных аддитивов в полимерные и конструкционные материалы.



а



б

Рис. 5. Углеродные волокна, декорированные по CVD-технологии углеродными многостенными (а) и одностенными (б) нанотрубками

DOPED AND DECORATED CARBON NANOMATERIALS FOR ACCUMULATION OF ENERGY

**¹Filatov S.A., ²Lale J.M., ¹Ahremkova G.S., ¹Solovei D.V.,
¹Dolgikh M.N., ¹Kuczynski G.S., ¹Batirev E.V.**

**A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute NAS Belarus
Minsk, Belarus**

²IVIC, Caracas, Venezuela

The results of studies of modified carbon nanostructured materials with a view to their effective utilization of energy storage systems are presented.

**КОРРЕЛЯЦИЯ РЕОЛОГИЧЕСКИХ
И ФОТОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СЛОЕВ
ПЭПК-С₆₀**

**А.П. Оласюк, М.А. Заболотный, Н.П. Кулиш,
О.П. Дмитренко, Е.Л. Ефимов**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина;

olasyuk_sasha@mail.ru, zabolotny@univ.kiev.ua,
o_dmytrenko@mail.ru, nkulish@mail.univ.kiev.ua

Тонкие слои нанокompозитов формировались из донорной матрицы полиэпоксипропилкарбазола с добавлением разных концентраций акцепторных молекул фуллерена С₆₀. Изучались процесс фотогенерации носителей электрического заряда при высоких значениях напряженности внешнего электрического поля и фотолюминесцентные характеристики композитов. Установлено, что при варьировании концентрации С₆₀ фототок в нанокompозитах возрастает в сравнении с неосвещенными образцами. Зафиксировано присутствие специфических межмолекулярных соединений в полимерной матрице – комплексов с переносом заряда.

Величина квантового выхода фотогенерации носителей электрического заряда в слоях полимерных светочувствительных полупроводников (ПСП) является одной из базовых характеристик, определяющих сферы и возможности их использования. Так, при разработке фоточувствительных сред для солнечных батарей [1], реверсивных слоев для регистрации и анализа 2–3-мерной амплитудно-фазовой оптической информации [1, 2], оптических сенсоров с усилением сигналов с помощью селективных плазмонно-обусловленных электромагнитных полей [3, 4] этот параметр является определяющим. Величина квантового

выхода фотогенерации существенно зависит от молекулярного состава и строения вещества, поэтому в органических полимерных средах процесс фотогенерации является в соответствии с распространенной точкой зрения обусловленным особенностями строения фоточувствительной среды непосредственно в окрестности центра фотогенерации зарядов [2, 5–7].

Результаты измерений $j_{\text{тепл}}$ при комнатной температуре для разных d представлены на рис. 1, 2.

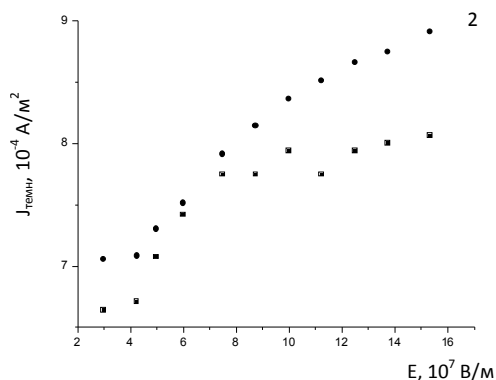


Рис. 1. Зависимость плотности тока через неосвещаемый плоский слой ПЭПК +0,7% C₆₀ (1 – $d = 0,9$ мкм, 2 – 1,2 мкм) при комнатной температуре от напряженности внешнего электрического поля

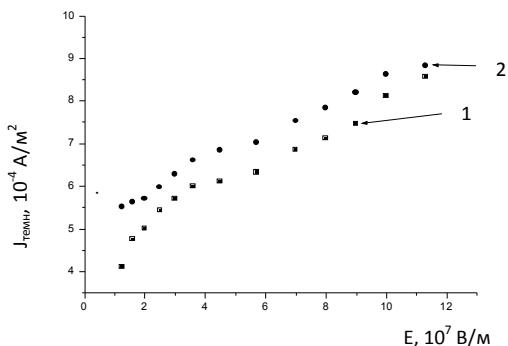


Рис. 2. Зависимость плотности тока через не освещаемый плоский слой ПЭПК+2,5% C₆₀ для двух значений толщин пленки (1 – $d = 0,95$ мкм, 2 – 1,17 мкм) при комнатной температуре от напряженности внешнего электрического поля

Из приведенных данных видно, что при $E > 10^7$ В/м в сэндвич-слоях ПЭПК, допированных C_{60} , плотность темнового тока слабо зависит от напряженности внешнего электрического поля, что может свидетельствовать о доминирующей роли процессов термополевой генерации носителей электрического заряда; полевая зависимость плотностей инжекционных токов должна описываться экспоненциальными зависимостями, близкими к соотношению Ричардсона – Шоттки. Сделанный вывод о преимущественном термополевом характере генерации носителей заряда в неосвещенных слоях ПЭПК, допированных фуллеренами, подтверждает увеличение плотности $j_{темн}$ при увеличении d в интервале 0,9–1,2 мкм. Из приведенных графиков видно, что при $10^7 \leq E \leq 1,67 \cdot 10^8$ В/м плотность темнового тока через образцы не превышает 10^{-3} А/м².

Используемые при исследовании особенностей плотности темнового тока образцы использовались и при изучении фототока $j_{осв}(E)$. Полученные результаты иллюстрирует рис. 3, где представлена зависимость $j_{осв}$ в образце ПЭПК + 2% C_{60} ($d=1,2$ мкм) от плотности возбуждающего освещения при двух значениях напряженности внешнего электрического поля.

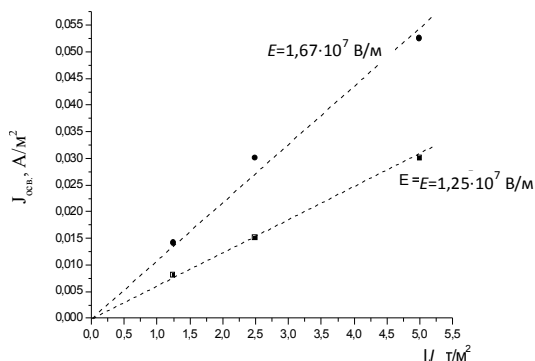


Рис. 3. Зависимость $j_{осв}$ для слоя ($d = 1,2$ мкм) при $T = 300$ К от интенсивности возбуждающего света при двух значениях напряженности электрического поля

Сравнение данных, приведенных на рис. 1 – 3, показывает, что в используемых образцах при $I > 1,25 \text{ Вт/м}^2$ величина фототока $j_{\Phi T} = j_{\text{осв}} - j_{\text{тепл}}$ намного превышает соответствующее значение $j_{\text{тепл}}$.

На рис. 4 представлены результаты исследования фотолюминесцентных свойств композитов ПЭПК-С₆₀.

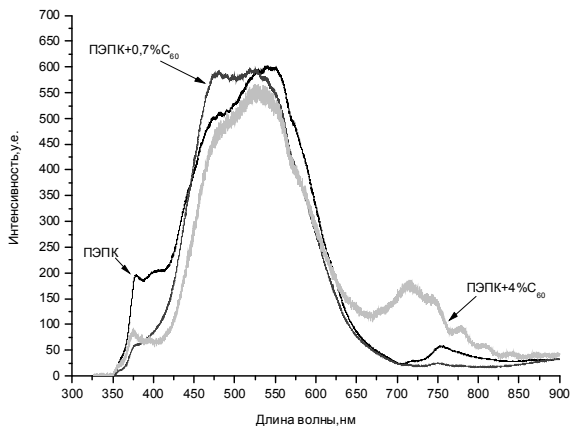


Рис. 4. Нормированные спектры фотолюминесценции для композитов ПЭПК-С₆₀. Длина волны возбуждения – 325 нм, T=77 К

Как видно из рис. 4, при увеличении концентрации фуллеренов до 0,7 вес. % спектр фотолюминесценции уже не является линейной комбинацией спектров для чистого полимера и С₆₀, что свидетельствует о наличии сложных соединений донор-акцепторного типа – комплексов с переносом заряда (КПЗ). Характерный для таких формирований пик находится в окрестности 460–470 нм. Дальнейшее увеличение концентрации приводит к тому, что в длинноволновой области спектра сильно проявляются пики, характерные для чистых фуллеренов вследствие их агрегации в полимерной матрице. Поэтому более высокие концентрации не представляют интереса, поскольку процент молекул С₆₀, принимающих участие в химическом

взаимодействии с карбазольными ядрами матрицы, резко уменьшается.

Итак, в процессе исследования пленок ПЭПК-С60 было установлено, что зависимость плотности объемно генерированного фототока от напряжения электрического поля в пленках ПЭПК-С₆₀ согласуется с модифицированным законом Пула – Френкеля, что указывает на скачкообразный механизм транспорта носителей заряда во время его фотогенерации; модифицированная постоянная Пула – Френкеля зависит от концентрации С₆₀, что свидетельствует об изменении локальной диэлектрической проницаемости в окрестности центра фотогенерации при изменении концентрации С₆₀; в полимерной матрице формируются сложные межмолекулярные соединения – комплексы с переносом заряда, которые принимают участие в генерации и транспорте свободных носителей заряда.

Литература

1. Dennler G., Sariciftci N. S., Brabec C. J. Conjugated Polymer-Based Organic Solar Cells, *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics and Engineering*, Vol. I, Second Edition. Ed. by Hadziioannou G. and G.G., 2006 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

2. Александрова Е.Л. Светочувствительные полимерные полупроводники // *Физика и техника полупроводников*. 2004. 38(10). С. 1153–1194.

3. Тиходеев С.Г., Гиппиус Н.А. Плазмон–поляритонные эффекты в наноструктурированных металл – диэлектрических фотонных кристаллах и метаматериалах // *УФН*. 2009. Т. 179, № 9. С. 1003 – 1007.

4. Влайков Г.Г., Барабаш М.Ю., Заболотный М.А., Гринько Д.О, Барабаш Ю.М, Куницкая Л.Ю. Формирование наноструктур темплатным синтезом, ТЦ НАНУ, 2010.–232 с.

5. Pope M., Swenberg C.E. Electronic processes in organic solids // *Ann. Rev. Chem*. 1984. Vol. 35. P. 613–653.

6. Силиньш Э., Курик М., Чапек В. Электронные процессы в органических молекулярных кристаллах. Рига: Зинатне, 1988. С. 330.

7. Кувшинский Н.Г., Давиденко Н.А., Комко П.М. Физика аморфных молекулярных полупроводников, 1994, Киев, Лыбедь.

CORRELATION OF THE RHEOLOGICAL AND PHOTOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF PEPC-C₆₀ LAYERS

**Olasyuk A.P., Zabolotnyy M.A., Kulish N.P.,
Dmytrenko O.P., Yefimov E.L.**

Taras Shevchenko National University of Kyiv,
Kyiv, Ukraine

Thin layers of nanocomposites were formed from the polyepoxypropylcarbazole donor matrix with adding of different concentrations of acceptor molecules C₆₀. The process of photogeneration charge carriers at high values of the external electric field and photoluminescence characteristics of the composites was studied. It was found that varying the concentration of C₆₀ in the nanocomposites increases the photocurrent versus illuminated samples. The presence of specific intermolecular compounds in a polymer matrix – charge-transfer complexes is recorded.

**НАНОКОМПОЗИТЫ ГИДРОКСИАПАТИТ
КАЛЬЦИЯ/УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ
(МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОСТНОЙ
ТКАНИ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ХОДЕ
БИОМИНЕРАЛИЗАЦИИ)**

Н.А. Захаров, В.Т. Калинин, Т.В. Захарова

Институт общей и неорганической химии

им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, РФ

zakharov@igic.ras.ru

В условиях моделирования биоминерализации синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА) и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), проведены их физико-химическая идентификация и оценка характеристик растворимости КМ ГА/УНТ *in vitro*.

Биологические апатиты нативных тканей млекопитающих являются основными составляющими (~60 %) костной и зубной тканей и представляют собой наноразмерные (~5-50 нм) кристаллы игловидного габитуса с катионными и анионными замещениями в кристаллической структуре гидроксиапатита кальция $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (ГА). Стехиометрический нанокристаллический ГА (НК ГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганического компонента минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганического компонента костной и зубной тканей.

Негативное воздействие ультрадисперсных частиц, загрязняющих окружающую среду (угольная и кварцевая пыль,

сварочные пары, асбест и искусственные волокна), на организм человека достаточно интенсивно исследуются в последнее время. Химическая реактивность и биологическая активность наноматериалов часто в значительной степени превышает аналогичные характеристики крупноразмерных материалов. Растущее использование углеродных нанотрубок (УНТ) в различных приборах и устройствах, включая бытовые, ставит задачу оценки влияния УНТ на организм человека, определение степени токсичности УНТ.

Сообщается о моделировании взаимодействия УНТ с НК ГА в условиях биомиметического образования неорганических композиционных материалов (КМ) ГА/УНТ, содержащих небольшие количества (0,1; 1; 5 вес. %) УНТ, на кристаллографические и морфологические характеристики НК ГА и растворимость КМ ГА/УНТ для оценки токсических характеристик УНТ при взаимодействии с нативными тканями.

НК ГА получали в биомиметических условиях (310 К) в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-H}_2\text{O}$ по методике, моделирующей процесс биоминерализации. КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0,1; 1; 5 вес. % получали по аналогичной методике в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УНТ-H}_2\text{O}$. Для исследований были использованы многостенные УНТ «Таунит» производства ООО «Гамбовский инновационно-технологический центр машиностроения» с наружным диаметром 20–70 нм, внутренним диаметром 5–10 нм и длиной 5–10 мкм.

Реализованная схема эксперимента позволяла получать путем осаждения из раствора либо однофазный стехиометрический ГА, либо стехиометрический ГА, входящий в состав КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ, приведенным в таблице.

Результаты рентгеновского анализа продуктов синтеза свидетельствуют об образовании в ходе синтеза однофазного стехиометрического НК ГА гексагональной сингонии, пространственная группа $\text{P6}_3/\text{m}$ (0 % УНТ), либо КМ ГА/УНТ, содержащих стехиометрический НК ГА и УНТ (0,1; 1; 5 вес. %).

Присутствие УНТ в КМ не оказывало существенного влияния на дифракционную картину НК ГА по сравнению с дифракцией однофазного стехиометрического НК ГА. НК ГА удлинены вдоль оси «с» и имеют размеры и кристаллографические характеристики, близкие к таковым для НК апатитов нативной кости. Параметры элементарной ячейки синтезированного ГА близки по значениям к табличным данным (JCPDS, №9-432). С ростом содержания УНТ в КМ происходит уменьшение размеров кристаллов как вдоль оси «с», так и перпендикулярно оси «с» (рис. 1).

Остаточные концентрации, pH и состав твердых фаз в системе $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УНТ-H}_2\text{O}$ (310 К)

№ п/п	УНТ, вес. %	Остаточные концентрации, ммоль/л		pH	Ca/P, расчет	Состав твердой фазы
		Ca^{2+}	PO_4^{3-}			
1	0	0,047	0,023	7,23	1,667	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
2	0,1	0,060	0,007	7,14	1,667	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,08\text{C} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
3	1	0,073	0,010	7,21	1,666	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 0,8\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
4	5	0,070	0,005	7,32	1,666	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \cdot 4\text{C} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

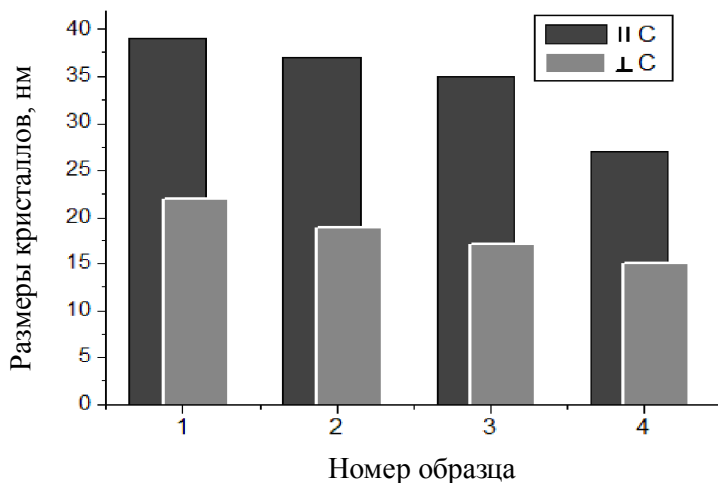


Рис. 1. Геометрические характеристики стехио-метрического НК ГА продуктов синтеза параллельно ($\parallel C$) и перпендикулярно ($\perp C$) оси «с» кристаллов ГА (по данным таблицы): стехиометрического НК ГА (1); КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0,1 вес. % (2), 1 вес. % (3); 5 вес. % (4)

Увеличение содержания УНТ в КМ ГА/УНТ, помимо уменьшения размеров НК ГА сопровождается ростом растворимости НК ГА таких КМ. Определение растворимости КМ ГА/УНТ в дистиллированной воде свидетельствует о том, что даже незначительное содержание УНТ в таких КМ (до 5 вес. %) приводит к росту растворимости ГА КМ ГА/УНТ (рис. 2). По сравнению с индивидуальным НК ГА растворимость КМ ГА/УНТ (5 вес. % УНТ) увеличивается на 17%.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о возможном взаимодействии УНТ с НК ГА костной и зубной тканей. К такому взаимодействию способны УНТ без дополнительной функционализации их поверхности. Взаимодействие УНТ с НК ГА характеризуется связыванием НК ГА поверхностью УНТ, образованием агломератов НК ГА на поверхности УНТ, уменьшением размеров НК ГА и ростом их растворимости. Перечисленные особенности взаимодействия

УНТ с НК ГА костной ткани могут проявиться в токсическом воздействии УНТ как при непреднамеренном, так и в случае целенаправленного введения имплантатов на основе ГА с УНТ в нативные костные ткани.

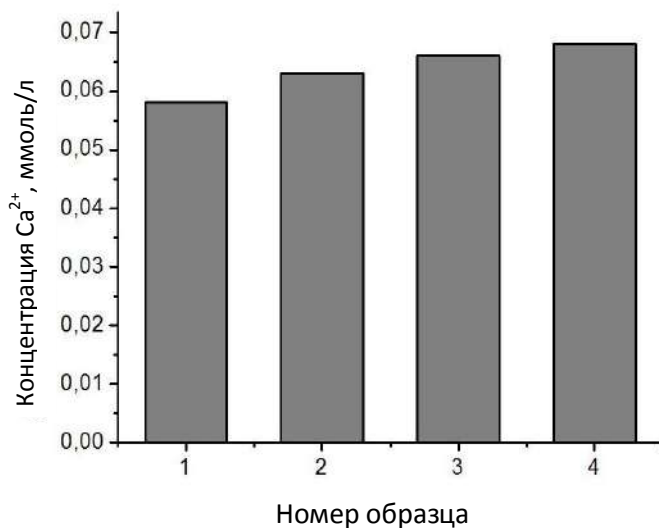


Рис. 2. Растворимость (по ионам Ca^{2+}) стехиометрического НК ГА (1) и КМ ГА/УНТ с содержанием УНТ 0,1 вес. % (2), 1 вес. % (3), 5 вес. % (4)

За частичную финансовую поддержку исследований авторы выражают признательность Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН, РФФИ (ФОИИ).

**NANOCOMPOSITES
CALCIUM HYDROXYAPATITE/CARBON NANOTUBE
(SIMULATINON OF BONE TISSUE INTERACTION
WITH CARBON NANOTUBES
IN BIOMINERALIZATION PROCESSES)**

Zakharov N.A., Kalinnikov V.T., Zakharova T.V.

Kurnakov institute of general and anorganic chemistry RAS,
Moscow, Russian Federation

zakharov@igic.ras.ru

In conditions of biomineralization simulation synthesized composition materials (CM) on the base of calcium hydroxyapatite $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (HA) and multiwalled carbon nanotubes (CNT), made physical and chemical identifications and assessment of CM HA/CNT solubility properties *in vitro*.

**ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
АМОРФНО-НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО
ВЫСОКОТВЕРДОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ
НАНОУГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

**В.С.Урбанович¹, Д.В. Куис², Г.П. Окатова²,
Н.А. Свидунович², В.М. Ойченко³**

¹ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению,
г. Минск, Беларусь; urban@ifttp.bas-net.by

²Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь

³Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
г. Санкт-Петербург, Россия

Методом спекания под высоким давлением из недорогой, не содержащей фуллеренов, экстрагированной фуллереновой сажи (ЭФС) с добавлением 10% Fe получены образцы высокотвердого аморфно-нанокристаллического композита. Материал на ~90% состоит из сплошной углеродной фазы с аморфной составляющей и кристаллитами сверхтвердой фазы различной степени дисперсности и морфологии и содержит не более 7–10% фазы на основе Fe. Микротвердость включений сверхтвердой фазы достигает 107 ГПа, фазы на основе Fe составляет 9,2–10,8 ГПа. Удельный вес высокотвердого углеродного композита равен 2,14–2,18 г/см³ [1].

Спеканием под высоким давлением 4 ГПа фуллереновой сажи после исчерпывающей экстракции из нее фуллеренов с добавлением 10% карбонильного железа получены образцы углеродного нанокompозита с включениями сверхтвердой фазы (рис. 1).

Впервые о получении высокотвердого композита состава C–10% Fe из вышеуказанных компонентов спеканием под высоким давлением нами сообщалось в [2]. Однако было

ошибочно указано, что в качестве исходной использовалась фуллереновая сажа, обогащенная фуллеренами.

Микротвердость включений сверхтвердой фазы (рис. 1,б) достигает 107 ГПа, фазы-основы – до 14.6 ГПа, частиц на основе Fe – 9,2–10,8 ГПа. Наноккомпозит имеет удельный вес 2,14–2,18 г/см³ и характерный стекловидный излом [1].

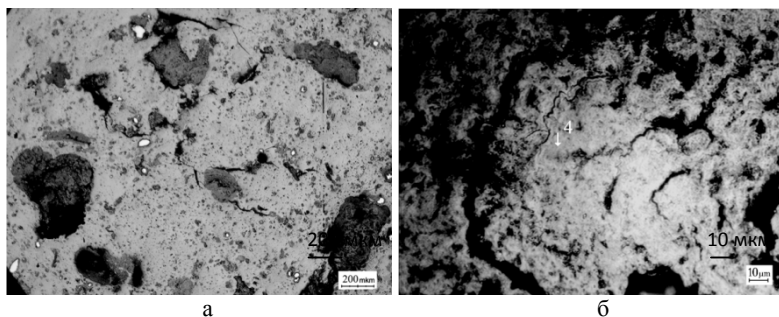


Рис. 1. Микроструктура наноккомпозита состава 90% С (ЭФС) –10 %Fe: а – общий вид, б – частица сверхтвердой фазы с рельефом "зигзаг-крапчатый", $H_{\mu} \sim 107$ ГПа; а – $\times 50$, б – $\times 1000$

Методами световой и сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции, микрорентгено-спектрального анализа установлено, что полученный нами композиционный материал на ~90% представляет собой сплошную углеродную фазу с аморфной составляющей и нанокристаллитами различной морфологии и степени дисперсности (1,5–14,5 нм), а также содержит включения дисперсных частиц карбидов железа.

Поверхность излома связующей серой фазы "основа" (СЭМ) (рис. 2, а) почти гладкая, имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало".

Поверхность частиц сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом с повышением разрешения оказывается в свою очередь состоящей из более мелких "глобул", спаянных между собой (рис. 3, б). Микрорентгеноспектральный анализ показал,

что сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом состоит из углерода – С (рис. 3, в).

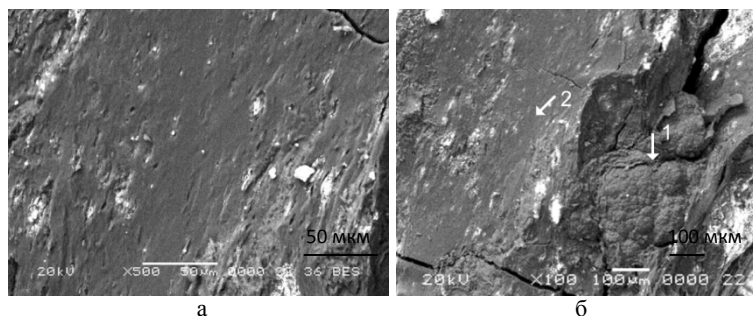


Рис. 2. Поверхность образца композита С–10% Fe в изломе (СЭМ): а, б (по стрелке 2) – серая фаза "основа", гладкая стеклообразная, б – сверхтвердая фаза с "глобулярным" рельефом (по стрелке 1)

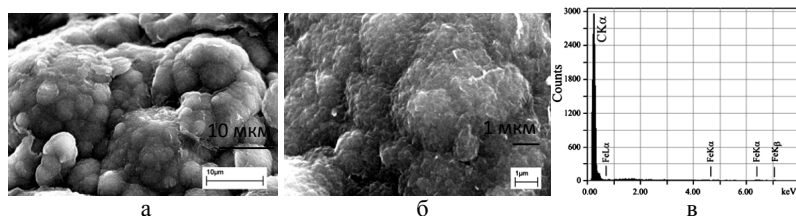


Рис. 3. Поверхность частицы сверхтвердой фазы с "глобулярным" рельефом в изломе образца С–10% Fe, СЭМ (а, б), результаты EDX анализа (в) с площади изображения на (а)

Серая фаза "основа" состоит из углерода с включениями Fe от 1,8 до 7–10 мас.% (рис. 4, а), что близко к заложенному в шихту количеству – 10% Fe, распределенному достаточно равномерно в виде дисперсных частиц различного размера (рис. 4, б).

Сложный дифракционный профиль нанокompозита С–10% Fe в интервале углов $2\theta \approx 19\text{--}31^\circ$ содержит несколько наложенных рентгеновских линий с широкими размытыми пиками – "аморфные гало" (рис. 5, линии 2, 3); пик линии 1 соответствует нанокристаллическому состоянию; таким

образом, структура углеродного нанокompозита C–10% Fe является рентгеноаморфно-нанокристаллической.

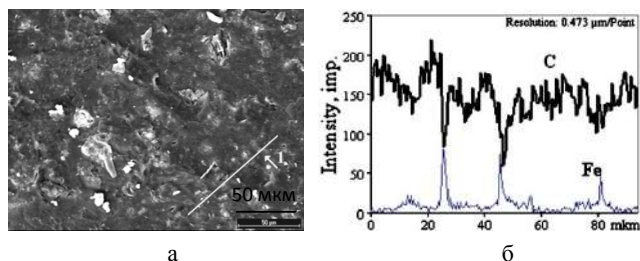


Рис. 4. Поверхность серой фазы "основа" в изломе образца C–10% Fe (а), результаты EDX анализа (б) при сканировании по линии изображения (на рис. а, по стрелке 1)

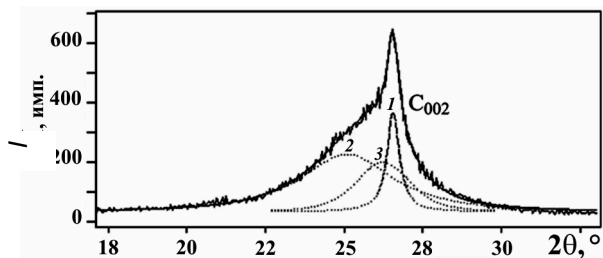


Рис. 5. Дифрактограмма нанокompозита C–10% Fe с разложением профиля на синглеты 1, 2, 3

Для исследования тонкой структуры нанокompозита, уточнения фазового состава и степени разупорядочения кристаллической структуры были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронографии в ПЭМ высокого разрешения JEM2100 фирмы JEOL (Япония) и Рамановской спектроскопии на спектрометре комбинационного рассеяния RAMANOR U-1000 фирмы Jobyn Yvon Instruments S. A. Inc. (Франция).

При сквозном просвечивании в ПЭМ в нанокompозите наблюдаются области нанокристаллического строения и бесструктурные участки (рис. 6, а); картина дифракции с бесструктурного участка (рис. 6, б) представляет собой два

размытых кольца Лауэ, соответствующих первой и второй сферам углерода, свидетельствующих о полном разупорядочении, т. е. аморфном состоянии.

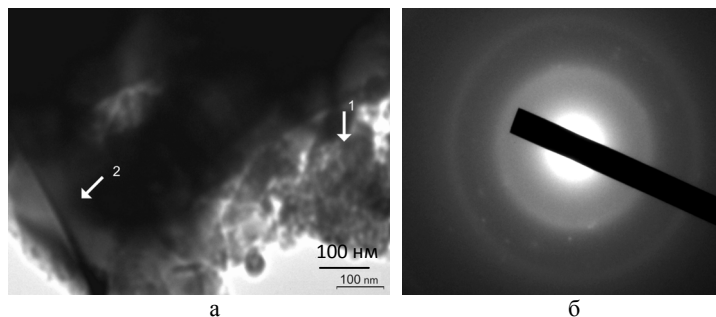


Рис. 6. Результаты исследования в ПЭМ нанокompозита $C_{эфс}-10$ мас.% Fe: а – тонкая структура, по стрелке 1 – нанокристаллический участок, по стрелке 2 – аморфный; б – картина дифракции с аморфного участка (рис. а, по стрелке 2)

Результаты рамановской спектроскопии (рис. 7) подтверждают данные ПЭМ о разупорядочении – аморфизации структуры нанокompозита. Положение D-линии $\nu_D=1350$ cm^{-1} и высокое отношение интенсивностей I_D/I_G типично для аморфного углерода [3].

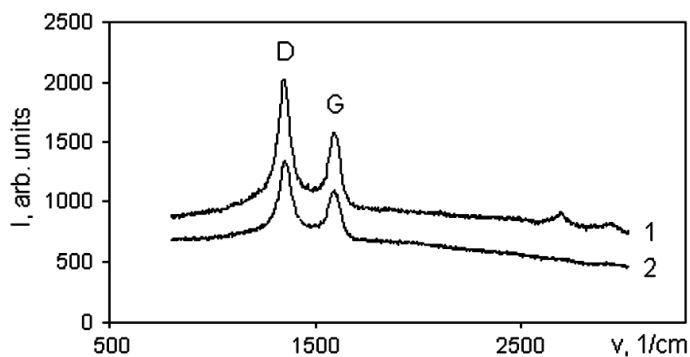


Рис. 7. Спектры Рамана нанокompозита $C_{эфс}-10$ мас.% Fe, типичные для аморфного углерода: 1 – высокотвердая фаза с "глобулярным рельефом"; 2 – серая фаза "основа"

Таким образом, полученный углеродный наноккомпозит на основе С–10% Fe, является аморфным, подобным стекловидному углероду, содержит сверхтвердые частицы. Его твердость является изотропной — т. е. одинаково высокой во всех направлениях.

Литература

24. В.С.Урбанович, В.Д. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, В.М. Ойченко, Л.В. Баран. Тез. 8-ой Междунар. конф. "Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, Технология". Моск. обл., Троицк. 25–28 сент., 2012 (Троицк: Тривант, 2012). С. 500.

25. Образование сверхтвердой фазы из нанодисперсного углерода в композите Fe-C при высоких давлениях и температурах / В.С. Урбанович, Д.В. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидунович, В.М. Ойченко // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. Минск: Изд. центр БГУ, 2011. С.122-127.

26. Компан М.Е., Крылов Д.С., Соколов В.В. Комбинационное рассеяние света в самоформирующемся нанопористом углероде на основе карбида кремния // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 45, вып. 3. С. 316–321.

**PECULIARITIES OF STRUCTURE FORMATION
OF AMORPHOUS-NANOCRYSTALLINE COMPOSITE
WITH HIGH HARDNESS BASED ON NANOCARBON
AT HIGH PRESSURE**

**¹Urbanovich V.S., ²Kuis D.V., ²Okatova G.P., ²Svidunovich N.A.,
³Oichenko V.M.**

¹SSPA Scientific-Practical Materials Research Centre,
Minsk, Belarus

²BSTU, Minsk, Belarus

³Ioffe Institute, Saint Petersburg, Russia

The samples of amorphously-nanocrystalline composite are obtained by high pressure sintering at 4 GPa from fullerene soot, after exhaustive extraction of it fullerenes, with additive of 10% Fe. The obtained composite on ~90 % is one continuous carbon phase with an amorphous basis and crystallites of superhard phase with various degree of dispersion and morphology and consist of 7–10% particles on the basis of Fe. Microhardness of superhard phase is up to 107 GPa, and basis phase up to 14.6 GPa. The composite has specific gravity of 2.14–2.18 g/cm³ and characteristic glassy fracture.

BIOCHEMICAL AND CYTOTOXIC PROPERTIES OF ULTRA DISPERSED DIAMONDS

O.M. Perepelytsina¹, A.D. Rud², T.S. Gergeliuk¹, M.M. Bilyi³,
M.V. Sydorenko¹, I.M. Kiryan²

¹Department of Biotechnical Problems of Diagnostic IPCC
of NASU, Kiev, Ukraine; olenaquail@rambler.ru

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of NASU,
Kiev, Ukraine; rud@imp.kiev.ua

³Taras Shevchenko National University of Kiev, Ukraine;
bilyi@univ.kiev.ua

The effect of ultra dispersed diamonds (UDD) of detonation synthesis on the redox processes in the cell mitochondria and the formation of single-chain breakage of the cell genetic material is studied. Tumor cells of lines of MCF-7 and HepG2 were chosen as objects of the investigation. It was found that UDD don't lead to single-chain DNA breakage and have no effect on the activity of redox processes in the cell mitochondria. At concentration of 25–50 µg/ml UDD have a cytostatic influence on the cell culture and at that of 100 µg/ml and more – cytotoxic.

Introduction

The ultra dispersed diamonds (UDD) of detonation synthesis are promising material, which finds its application in many areas of industry, electronics, biology, medicine [1–3]. A wide range of areas of UDD possible use is explained by their unique physical and chemical properties. On the one hand, the UDD are characterized by diamond core structure, the diamond hardness, chemical inertness and resistance to impact of high temperatures. On the other hand, individual particles of UDD have a size of ~ 4–20 nm with developed and active surface and are able to form multi-level units of varying density and structure [4–6]. In recent years the rapidly

expanding field of UDD approaches to Biology and Medicine [7–10]. Interest of biologists and physicians to the UDD is connected with their adsorption quality, ability to participate in reactions with free radicals and attach biologically active substances. However, the above-mentioned properties of UDD can have a detrimental effect on complex biological systems. Therefore, the aim of this study is to evaluate the cytotoxic and biochemical aspects of the interaction of alive cells with UDD in the system of a long incubation.

Samples of ultra dispersed diamonds were fabricated at the joint-stock company «SINTA» (the Republic of Belarus). Tumor cell lines MCF-7 and HepG2, obtained from the cell bank of the R.E. Kavetsky Institute of Experimental Pathology, Oncology and Radiobiology of NASU were used as object of research.

Effect of UDD on biochemical processes in the cell was determined by change of redox processes in the mitochondria - the MTT test. The cytotoxic influence was analyzed by ratio of alive and dead cells at different concentrations of the UDD. The level of cell genetic material damage was evaluated on the formation of single-strand DNA breakage and inclusion at the break propidium iodide. Quantitative results are obtained by using the method of fluorescence spectroscopy, on the basis of analyzing the spectra of propidium iodide, exciting by laser beam with $\lambda_{ex} = 488$ and 515 nm.

Results

The analysis was performed for the UDD samples in concentrations from 12.5 to 100 $\mu\text{g/ml}$. Our results demonstrate that the activity of mitochondrial biochemical processes in the HepG2 cells is significantly distinguished in suspension and adhesion fractions. If the cells in suspension fraction show a decline of enzyme activity, that cells in adhesion one, on the contrary, reveal some activation (fig. 1).

The effect of UDD on a cell viability was analyzed by counting the number of alive and dead cells at the same concentrations in the adhesive and the suspension fractions (fig. 2). It was determined that UDD in concentration of 25-50 $\mu\text{g/ml}$ result in

reducing the number of alive cells as in suspension, as in adhesive fractions. Moreover, the number of dead cells is also decreased in proportion to the number of survivors. This fact let us suggested that the UDD had cytotoxic effect at concentration range of 25–50 $\mu\text{g/ml}$. At the concentration of 100 $\mu\text{g/ml}$, the number of alive cells in both fractions is significantly lower of control level, and the number of dead cells remains at the same level (in suspension fraction) or increases (in adhesion one). This fact may indicate of cytotoxic effect of high concentrations of UDD.

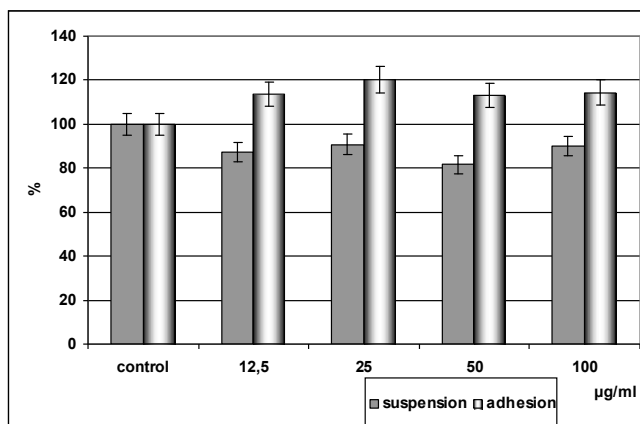


Fig. 1. Activity of dimethyl thiazoline mitochondria metabolism in cells of HepG2 line. Incubation period is 72 hours

If we consider the data on a limited impact of UDD on the activity of biochemical processes in the cell, than reducing the proliferate activity should have other explanation. To ascertain the possible influence of UDD on cell's genetic material, the effect of UDD on DNA single-chain breakage is investigated (fig. 3).

The presence of single-chain breakage was recorded after cells incubation with ribonuclease and propidium iodide (PrI). The PrI has the ability to bind to nucleic acids and thus change the fluorescence spectrum. The sample treated with ethanol was used as positive control. According to our data, the intensity of fluorescence in the

positive control samples (there isn't on the fig. 3) is $\sim 5 \cdot 10^5$ units. It is lower in 5 times in the control samples and in that with UDD - even lower. Moreover, it is interesting that lower concentrations of UDD (20 $\mu\text{g/ml}$) revealed higher damaging potential than that of 120 and 80 $\mu\text{g/ml}$ (fig. 3). The data are comparable to the control level of cellular DNA damage. Perhaps, the resulting effect is associated with the UDD ability to aggregation, which is more pronounced at higher concentrations. In the form of large conglomerates UDD possess less possibility to get through the cell and the nucleus membranes. So, it reduces the fear of the genotoxic effect of the UDD.

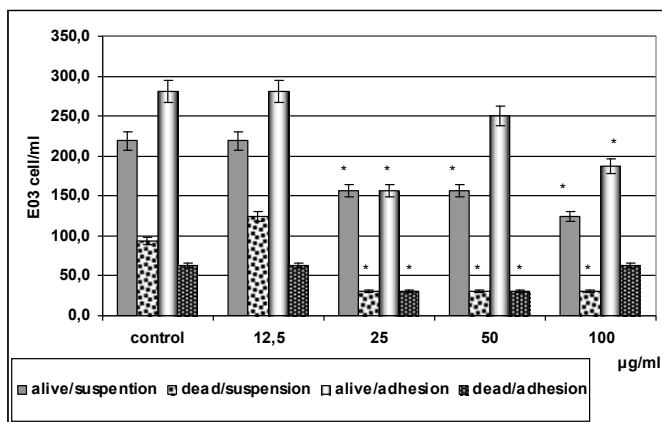


Fig. 2. Determination of cell proliferate activity of the HepG2 line after incubation with the UDD. Incubation period is 72 hours. * $p \leq 0.05$

However, the question arises, why with little influence on the mitochondrial biochemical processes in the absence of genotoxic effect, we observed the decrease in cell proliferation? Obviously, the answer should be sought in other systems providing the cell vital activity, for example, in cell receptors or protein synthesis.

Conclusions

1. The UDD cause small (to the point of reliability) changes in the activity of biochemical processes in the cell mitochondria.

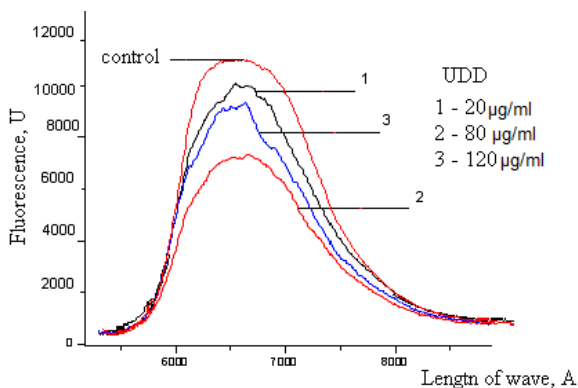


Fig. 3. The fluorescence spectrum of lysate of MCF-7 cells after incubation during 4 days with UDD in concentration range 20-120 $\mu\text{g/ml}$. “Control” is a cultivation of MCF-7 cells without UDD

2. It was shown, that UDD don't lead to single-chain DNA breakage, thus, they haven't pronounced genotoxic effects on cells.

3. According our results, the UDD concentration of 25–50 $\mu\text{g/ml}$ results in a cytostatic effect on the cells, and 100 $\mu\text{g/ml}$ or more – cytotoxic.

This work was partially supported by the project of NAS of Ukraine № 25/13-N.

Reference

1. Danilenko V. V. On the history of the discovery of nanodiamond synthesis / V. V. Danilenko // *Physics of the solid state*. 2004. Vol. 46, Iss. 4. P. 595–599.
2. Greiner N. Roy. Diamonds in detonation soot / N. Roy Greiner, D. S. Phillips, J. D. Johnson, F. Volk // *Nature*. 1988. №333. P. 440–442.
3. Dolmatov V. Yu. Currently available methods of industrial nanodiamond synthesis / V. Yu. Dolmatov, M. V. Veretennikova, V. A. Marchukov, V. G. Sushchev // *Physics of the solid state*. 2004. Vol. 46, Iss. 4. P. 611–615.

4. Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties, and applications / Ed. by Olga A. Shenderova, Dieter M. Gruen. – Norwich, New York, U.S.A.: William Andrew Publishing. 2006. – 617 p.

5. Larionova I. Properties of individual fractions of detonation nanodiamond / I. Larionova, V. Kuznetsov, A. Frolova, O. Shenderova, S. Moseenkov, I. Mazov // *Diamond and Related Materials*. 2006. Vol. 15, Iss. 11-12. – P. 1804–1808.

6. Krueger A. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: Identification and disintegration / A. Krueger, F. Kataoka, M. Ozawa, T. Fujino, Y. Suzuki, A.E. Aleksenskii, A. Ya. Vul', E. Osawa // *Carbon*. 2005. Vol. 43, Iss. 8. P. 1722–1730.

7. Huang H. Active nanodiamond hydrogels for chemotherapeutic delivery / H. Huang, E. Pierstorff, E. Osawa, D. Ho // *Nano. Lett.* 2007. Vol. 7(11). P. 3305–3314.

8. Baidakova M. New prospects and frontiers of nanodiamond clusters / M. Baidakova, A. Vul' // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. Vol. 40, No. 20. P. 6300–6311.

9. Bondar V. S. Applications of nanodiamonds for the separation and purification of proteins / V. S. Bondar, I.O. Pozdnyakova, Puzyr' A.P // *Physics of the solid state*. 2004. Vol. 46, No. 4. P. 758–760.

10. Kossovsky N. Surface-modified diamond nanoparticles as antigen delivery vehicles / N. Kossovsky , A. Gelman , H. James Hnatyszyn , S. Rajguru , Robin L. Garrell , S. Torbati , Siobhan S. F. Freitas, Gan-Moog Chow // *Bioconjugate Chem.* – 1995. 6(5). P. 507–511.

БИОХИМИЧЕСКИЕ И ЦИТОТОКСИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

**¹Перепелицына Е.М., ²Рудь А.Д., ¹Гергелюк Т.С.,
³Белый Н.М., ¹Сидоренко М.В., ²Кирьян И.М.**

¹Отделение биотехнических проблем диагностики Института
проблем криобиологии и криомедицины
НАН Украины, Киев, Украина

²Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,
Киев, Украина

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,
г. Киев, Украина

Изучено влияние ультрадисперсных алмазов (УДА) детонационного синтеза на окислительно-восстановительные процессы в клеточных митохондриях и на образование одностранных разрывов генетического материала клетки. Объектом исследований являлись опухолевые клетки линий MCF-7 и HepG2. Установлено, что УДА не вызывают образования одностранных разрывов ДНК и практически не влияют на активность окислительно-восстановительных процессов в клеточных митохондриях. При этом в концентрации 25–50 мкг/мл УДА оказывают цитостатическое влияние на клеточную культуру, а при 100 мкг/мл и более – цитотоксическое.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

**С.А. Филагов, М.Н. Долгих, Д.С. Соловей,
Г.С. Ахремкова, Г.С. Кучинский, О.В. Шишко**

Институт тепло-и массообмена имени А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь; fil@hmti.ac.by

В работе рассмотрены методы формирования упорядоченных массивов углеродных нанотрубок, полученных методом химического газофазного осаждения с использованием летучего катализатора ферроцена на никелевом подслое. Показано, что скорость роста массивов углеродных нанотрубок составляет 10–20 мкм/мин, а температура синтеза может быть снижена до 400 °С. Разработанные методы позволяют контролировать морфологию и преимущественный диаметр синтезируемых углеродных нанотрубок за счет изменения толщины никелевого слоя.

Углеродные нанотрубки обладают уникальными механическими, электронными, оптическими и термическими свойствами, что позволяет эффективно использовать их в различных областях нанотехнологий [1, 2]. Сложность получения упорядоченных структур с контролируемой геометрией является основным препятствием для широкого применения функциональных материалов на их основе в современной микроэлектронике, что определяет актуальность исследований по разработке методов синтеза углеродных нанотрубок на поверхности кремния.

Для синтеза ориентированных, упорядоченных по заданной топологии углеродных нанотрубок была разработана технология химического осаждения из паров с применением катализатора в газовой фазе. В процессе подготовки подложки из кремния на ее

полированную поверхность с помощью метода магнетронного напыления наносится слой никеля толщиной 0.1–0.5 нм. Затем подложка помещается в CVD-реактор, рабочий объем которого вакуумируется, после чего осуществляется подача в объем потока рабочего газа – аргона или водорода, температура которого повышается до 450 С, после чего в рабочий газ добавляется катализатор – пары ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ или смесь ксилена/ферроцена C_8H_{10} и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)$ при 800 С. Пары катализатора в рабочей зоне реактора конденсируются на атомах Ni, где в дальнейшем, после добавления в рабочий газ изобутана и подогрева потока газовой смеси (20–60 сссм) и образца до 900 С начинается рост углеродных нанотрубок высотой до 10–20 мкм (скорость роста 10–20 мкм /мин).

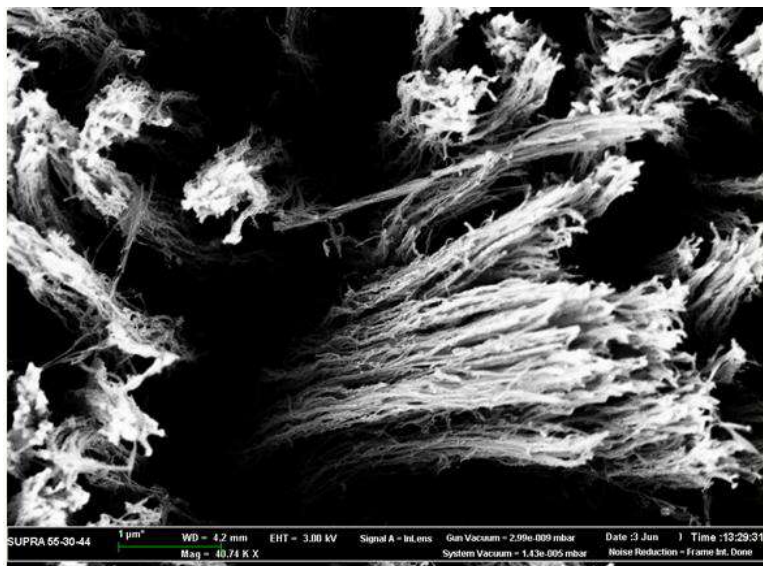


Рис. 1. Характерная структура ориентированных, упорядоченных по заданной топологии углеродных нанотрубок на кремниевой подложке

Предполагается, что при высокой температуре подложки поверхностный слой катализатора насыщается атомами

углерода, поступающими из диссоциирующих молекул изобутана, и на поверхности металлического слоя начинается рост нанотрубок, причем атомы углерода под действием градиента концентрации диффундируют сквозь тонкий слой катализатора к основанию непрерывно растущей нанотрубки [3–5]. Предположительно стадия роста углеродных нанотрубок может продолжаться несколько секунд (минут) при температуре подложки ниже температуры существования эвтектики углерод/металл, которая для никеля составляет ~1590 К.

Экспериментально подтверждено, что морфология синтезированных углеродных нанотрубок не зависит от ориентации поверхности подложки относительно газового потока в CVD-реакторе, но существенное влияние оказывают внешние силы, такие как электрическое и магнитное поле. Экспериментально также подтверждено, что при магнетронном напылении биметаллических структур типа La/Ni, Ce/Ni температура синтеза углеродных нанотрубок может снижена до 600–750 °С.

Для синтеза углеродных нанотрубок, ориентированных перпендикулярно к поверхности подложки, к ней в процессе синтеза подавался отрицательный потенциал 400–1000 В, что позволило получить более упорядоченную ориентированную структуру углеродных нанотрубок по сравнению с чисто термическими схемами CVD-синтеза. Кроме того, была подтверждена возможность контролировать морфологию и преимущественный диаметр синтезируемых углеродных нанотрубок за счет изменения толщины каталитического металлического слоя, толщина которого изменялась в диапазоне 0.1–2 нм.

Для формирования наночастиц катализатора диаметром 2–3 нм подложки с напыленным слоем металлического катализатора [6–7] подвергались 10-минутному отжигу в атмосфере NH₃ (80 sccm) при 850 °С непосредственно в реакторе.

Альтернативным методом формирования наночастиц никеля из плёнки никеля, нанесенной методом магнетронного

напыления, является отжиг поверхности образца в водородной плазме при давлении 5–10 Па.

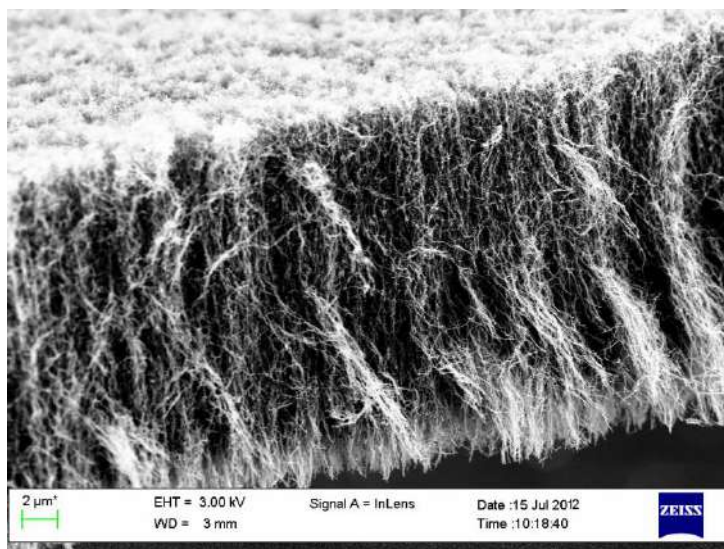


Рис. 2. Характерная структура ориентированных углеродных нанотрубок на кремниевой подложке, сформированных в присутствии интенсивного электрического поля

Анализ влияния размеров частиц катализатора на характер синтезируемых углеродных нанотрубок показал, что при давлениях рабочего газа 5–20 Па для получения преимущественно одностенных нанотрубок необходимо использование наночастиц катализатора диаметром 1–5 нм или напыление слоя катализатора толщиной 0.5–2 нм на подложку, в то время как для преимущественного роста многостенных нанотрубок и нановолокон необходимы наночастицы диаметром 10–100 нм или слой катализатора толщиной более 4–10 нм.

При синтезе преимущественно одностенных (и немногостенных нанотрубок) для характеристики их размеров использовалась рамановская спектроскопия. В случае наличия углеродных нанотрубок в спектрах наблюдалось характерное

разделение G полосы на два пика, причем, преимущественно металлический характер проводимости нанотрубок может быть определен по широкой и асимметричной линии G-пика, полуширина которой может достигать 100 см^{-1} (для графита в рамановских спектрах наблюдается G-полоса на частоте 1580 см^{-1}). Нежелательное присутствие в ряде образцов аморфного углерода определялось по наличию D-пика с частотой $1330\text{--}1360\text{ см}^{-1}$ и шириной $10\text{--}20\text{ см}^{-1}$, причем в образцах ориентированных УНТ с малым содержанием аморфных углеродных структур отношение интенсивности D/G-пиков составляет $2\text{--}10\%$. Характерные для одностенных УНТ RBM-пики с частотой 75 и 300 см^{-1} соответствуют симметричным колебаниям атомов углерода в радиальном направлении. G-пик обычно имеет частоту в два раза больше, чем у D-пика, и располагается на частотах от 2500 до 2900 см^{-1} . G-пик присущ углеродным нанотрубкам и графиту, и имеется даже у бездефектных нанотрубок, в случае когда D-пик полностью отсутствует.

Проведенные эксперименты показали, что CVD синтез углеродных нанотрубок может быть осуществлен в широком диапазоне температур – от 400 до 900°C причем в качестве источника углерода может быть использована смесь одного из углеводородов CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , с Ag или H_2 .

Литература

1. Sapmaz S., Blanter Ya.M. Carbon nanotubes as nanoelectromechanical systems // Physical review. 2003. Vol. 1. P. 67.
2. Kim Jaemyung, No Kwangsoo. Growth and field emission of CNTs on electroplated Ni catalyst coated on glass substrates // Journal of applied physics. 2001. Vol. 90, N. 5. P. 36.
3. Poulsen P.R., Borggreen J. SWNT devices prepared by CVD // Orsted Laboratory, Niels Bohr Institute, Universitetsparken 5, DK-2100 Copenhagen, Denmark.
4. Zhang Chuan Yi. Production and applications of carbon nanotubes / www.ntp.com.cn.hh

5. Kukovitsky E.F., Lvov S.G. Correlation between metal catalyst particle size and carbon nanotube growth // Chemical Physics Letters. 2002. N. 355. P. 497–503.

6. Oida Satoshi, Saki Akira. Effect of alcohol on synthesis of SWCNTs // Applied Surface Science. 2008. Vol. 9. P. 322–328.

7. Liao X.Z., Serquis A. Effect of catalyst composition on carbon nanotube growth // Applied physics letters. 2003. Vol. 82, N.16. P. 123.

SYNTHESIS AND ANALYSIS OF ORDERED CARBON NANOSTRUCTURES

**Filatov S.A., Dolgikh M.N., Solovei D.V., Ahremkova G.S.,
Kuczynski G.S., Shishko O.V.**

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National
Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

The paper discusses methods for the formation of ordered arrays of carbon nanotubes grown by chemical vapor deposition using a volatile catalyst ferrocene on the nickel sublayer. It is shown that the growth rate of carbon nanotube arrays is 10–20 mkm/min, and the synthesis temperature can be decreased to 400 °C. The developed methods allow to control the morphology and diameter of the primary carbon nanotubes synthesized by varying the thickness of the nickel layer.

CVD-СИСТЕМЫ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ

**С.А. Филагов¹, Ван Хью Чун², Джао Минг², Г.С. Кучинский¹,
Е.В. Батырев¹, М.Н. Долгих¹, А.С. Александронец¹**

¹Институт тепло-и массообмена имени А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь;

fil@hmti.ac.by

²Институт новых материалов Академии наук КНР,
г. Цзинань, КНР

Описаны результаты синтеза углеродных нанотрубок на углеродных подложках CVD- методом.

Уникальные свойства углеродных нанотрубок, такие как высокая удельная поверхность, электропроводность, прочность, химическая стойкость, позволяют создавать на их основе эффективные носители катализаторов для высокотемпературных процессов и агрессивных сред. Использование наноразмерных катализаторов на углеродном носителе в промышленном масштабе дает возможность оптимизировать производство: сократить стадии производства, увеличить выход продуктов реакции и повысить экологическую безопасность существующих производств. В то же время наибольший интерес представляет создание углеродных мезоструктур, в которых углеродные нанотрубки – носители наноразмерного металлического катализатора – зафиксированы на углеродном носителе (углеродной бумаге или войлоке), рис. 1, что может быть получено при использовании CVD-реакторов, рис. 2.

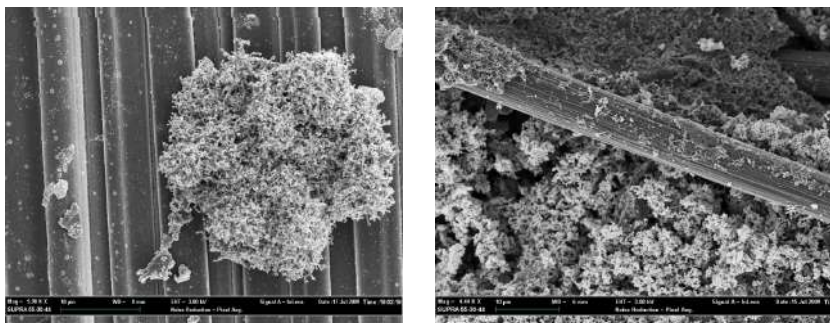


Рис. 1. Характерные углеродные структуры типа «углеродные нанотрубки на углеродной бумаге»



Рис. 2. CVD- реакторы для синтеза углеродных нанотрубок в совместной белорусско-китайской лаборатории Института новых материалов Академии наук КНР (г. Цзинань)

Создание структур типа «катализатор на углероде» также предполагает использование CVD- технологии для получения

углеродных нанотрубок на поверхности углеродного носителя типа «углеродной бумаги», «ткани», «углеродного войлока» или «углеродной нити» (рис. 3) с последующим использованием платина- и палладийсодержащих катализаторов на углеродных носителях в качестве прекурсоров (комплексные соединения металлов, например H_2PdCl_4 , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$). Перед нанесением прекурсора проводят активацию углеродных нанотрубок с помощью смеси H_2SO_4 и HNO_3 [1], а затем их функционализацию с использованием сильных окислителей, таких как HF , HCl , O_3 , KMnO_4 , H_2O_2 .

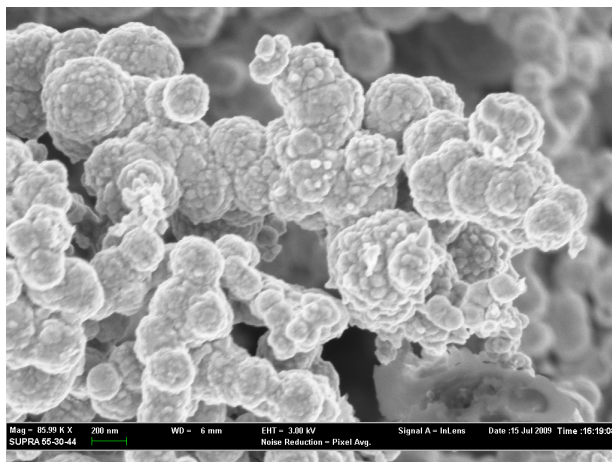


Рис. 3. Наноразмерные структуры типа «катализатор на углеводе»

После нанесения соединения металла осуществляют жидкофазное (NaBH_4 и др.) либо газофазное (в токе водорода) восстановление металлического катализатора. При использовании катализаторов в виде растворов прекурсоров, где растворитель выступает в качестве восстановителя, удастся сократить количество стадий получения катализаторов [2–3], которые, тем не менее, включают в себя:

– активацию углеродных нанотрубок, которая необходима для уменьшения гидрофобности углеродного материала и

обеспечения взаимодействия между поверхностью активированных УНТ, содержащих функциональные группировки, и катионами металла прекурсора;

– нанесение палладийсодержащего прекурсора на активированные УНТ;

– восстановление палладия;

– очистка полученных катализаторов [4].

Альтернативой приведенной многостадийной методики является прямая реакция между углеродными нанотрубками (УНТ) и нуль-валентным комплексом палладия и платины с легкоудаляемым лигандом. В [5] предложена несложная методика получения Pd/УНТ катализатора, в которой в качестве прекурсора используется Pd(dba)₂ – бис-(дибензилиденацетон) палладий(0). Прекурсор растворяют в толуоле, а затем раствор перемешивают в присутствии УНТ [6] или используют для получения катализатора нуль-валентный комплекс палладия – трис-(дибензилиденацетон) дипалладий(0) [7]. Аналогично можно провести синтез нуль-комплекса платины Pt(dba)₂ с использованием платинохлористоводородной кислоты H₂[PtCl₆]*6H₂O и дибензилиденацетона [8–10]. Недостатком данного метода является меньшая активность получаемого катализатора, чем катализаторов, полученных другими способами.

Проведенные исследования также показали возможность электроосаждения металлических прекурсоров на поверхность УНТ из растворов, что позволяет получать металнанесенные катализаторы с высокими эксплуатационными характеристиками: высокие стабильность и каталитические свойства металлических частиц.

Для исключения жидкофазных реакций осаждение тонких пленок металлов на УНТ может быть осуществлено с помощью CVD- метода химического парофазного осаждения прекурсоров металлов ([Pt(COD)Cl₂], [Pd(hfac)₂]). Достоинствами данного

метода являются простота и его эффективность, отсутствие стадии функционализации УНТ.

Слабое взаимодействие Pd-УНТ определяет высокие каталитические и хемосорбционные свойства получаемых металлических наночастиц. Использование металлов (с полностью или несколькими свободными d-орбиталями) снижает каталитические и хемосорбционные свойства металлических частиц вследствие сильного взаимодействия Me-УНТ, что подтверждается экспериментально электрохимическими исследованиями.

Литература

1. Development of Pt/CNT catalyst and transport-kinetic characterization of PEMFC catalyst layer. A. Van Bruinessen, Queen's University, 2009.

2. Neto O., Brandalise M., Dias R.R. // The performance of Pt nanoparticles supported on $Sb_2O_5 \cdot SnO_2$, on carbon and on physical mixtures of $Sb_2O_5 \cdot SnO_2$ and carbon for ethanol electro-oxidation // Int. j. of hydrogen energy, XXX, 1–5, 2010.

3. Kushch S. D., Kujunko N. S. and Tarasov B. P. Platinum nanoparticles on carbon nanomaterials with graphene structure as hydrogenation catalysts// Russian J. of General Chemistry. 2009. Vol. 79, No. 4. P. 706–710.

4. Влияние дисперсности металлов на активность Pt/C- и Pd/C-катализаторов в реакции дегидрирования пергидротерфенила // А.Л. Тарасов, О.А. Кириченко, Н.Н. Толкачев, Журн. физ. химии. 2010. Т. 84, № 7. С. 1244–1248.

5. Лисицын А.С., Пармон В.Н., Дуплякин В.К., Лихолобов В.А. Современные проблемы и перспективы развития исследований в области нанесенных палладиевых катализаторов. Рос. хим. журн.. 2006. Т. L, № 4.

6. Соколов В.И., Бумагин Н.А., Раков Э.Г. Новый метод получения палладиевого катализатора, нанесенного на УНТ, и его активность в некоторых органических реакциях. Институт

элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, М. 2008.

7. One-step microwave synthesis of palladium-carbon nanotube hybrids with improved catalytic performance // M. Cano, A. Benito, W.K. Maser, Carbon. 2011. Vol. 49, No. 2. P. 652–658.

8. Мехаев А.В., Первова М.Г., Таран О.П., Симакова И.Л., Пармон В.Н. Наносистемы Pd/Сибунит – эффективные катализаторы процесса гидродехлорирования токсичных хлорароматических продуктов. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. 2010. Т. 8. № 4. С. 799–811.

9. Тусеева Е.К., Майорова Н.А., Сосенкин В.Е., Н.Ф. Никольская // Углеродные нанотрубки как носитель для Pt- и Pt-Ru-катализаторов в реакциях, протекающих в топливных элементах, Электрохимия. Т. 44, № 8, 2008. С. 955–964.

10. Zh. He, J. Chen, D. Liu, H. Zhou, Y. Kuang // Electrodeposition of Pt–Ru nanoparticles on carbon nanotubes and their electrocatalytic properties for methanol electrooxidation // Diamond and Related Materials. Vol. 13, No. 10. 2004. P. 1764–1770.

CVD-SYNTHESIS SYSTEMS OF CARBON NANOTUBES ON CARBON SUBSTRATE

**¹Filatov S.A., ²Wang Xiu-chun, ²Jao Ming, ¹Kuchynski H.S.,
¹Baturev E.V., ¹Dolgikh M.N.,**

¹A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

²Institute of New Materials, Shandong Academy of Sciences,
Jinan, China

The results of carbon nanotubes synthesis on carbon substrate by CVD technique are described.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ С ПЛАЗМОННЫМ РЕЗОНАНСОМ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ДИАГНОСТИКИ БИОСИСТЕМ

**С.А. Филатов, М.Н. Долгих, Е.В. Батырев, Г.С. Кучинский,
П.А. Кумейша, Е.В. Писаревич, Е.И. Юринок**

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН

Беларуси г. Минск, Беларусь;

fil@hmti.ac.by

В современных исследованиях получают все большее распространение функционализированные наночастицы с плазмонным резонансом, используемые в качестве оптических биомаркеров, например золотых и серебряных наночастиц, оптические свойства которых (спектр и амплитуда плазмонного резонанса) могут изменяться за счет выбора проводимости металла, размера и формы наночастиц. При этом реальные спектральные характеристики таких частиц с плазмонным резонансом зависят не только от диэлектрических характеристик среды, в которой находятся наночастицы, но и от адсорбированных такими частицами молекул, отвечающих за селективность их взаимодействия с клеточными структурами *in vivo* при оптической диагностике биосистем (рис. 1, 2).

В практике более часто используются наночастицы размерами 6–80 нм, получаемые методом цитратного восстановления золотохлористо-водородной кислоты по методу Френса – Туркевича [1–4], согласно которому к кипящему 0,01 %-му водному раствору кислоты быстро добавляют 1 %-й водный раствор цитрата натрия в контролируемом эмпирическим соотношением



и энергией активации порядка 15 ккал/моль при образовании золя с размерами частиц 15–40 нм в диаметре. Плазмонный

резонанс наночастиц с характерным размером до 20 нм определяет характерную окраску раствора (рис. 2).

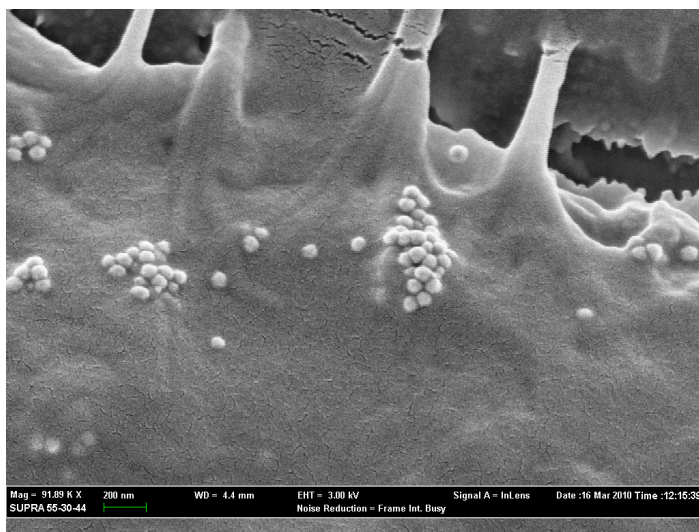


Рис. 1. Изображения клеток с оптическими наномаркерами, полученные с помощью растрового электронного микроскопа Supra 55

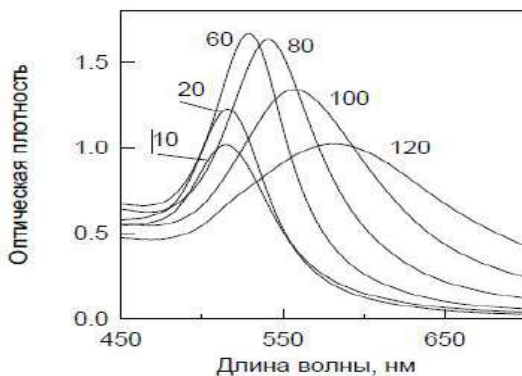


Рис. 2. Характерные спектры оптической плотности суспензий золотых сферических частиц (диаметр 10–120 нм)

Положение максимума плазмонного резонанса определяется квантованием плазменных колебаний, которые представляют собой коллективные колебания свободного электронного газа атомов наночастицы. При расчете взаимодействия оптического излучения с наноразмерными металлическими частицами [5] предполагается, что электрическое поле электромагнитной световой волны смещает облако свободных электронов и создает некомпенсированные заряды около поверхности частицы и соответствующие возвращающие силы, что приводит к появлению когерентных колебаний электронов в осциллирующем внешнем поле и к возникновению оптического резонанса (так называемому поверхностному плазмонному резонансу).

В общем случае частота плазмонного резонанса определяется концентрацией и эффективной массой электронов проводимости, формой, структурой и размером частиц, их взаимодействием и влиянием окружения. В случае дипольного приближения и теории Друде, поглощение и рассеяние света малой частицей определяются ее электростатической поляризуемостью a_0 , которая вычисляется с использованием оптической диэлектрической проницаемости $\varepsilon(\omega)$ (или $\varepsilon(\lambda)$), где ω – угловая частота и λ – длина волны в вакууме. Для малой сферы радиусом a в однородной диэлектрической среде с проницаемостью ε_m

$$a_0 = a^3 \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \right), \quad (1)$$

а интегральные сечения поглощения, рассеяния и экстинкции равны

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} = \frac{12\pi k s_m \operatorname{Im}(\varepsilon)}{a^3 |s - s_m|^2} |a|^2 + \frac{8\pi}{3} k^4 |a|^2 \cong 4\pi k \operatorname{Im}(a), \quad (2)$$

где $k = 2\pi\sqrt{\varepsilon_m} / \lambda$ – волновое число в среде. При расчете сечений используют нормированную поляризуемость a_{n0} :

$$a_{n0} = \frac{a_0}{1 + \varphi(ka)a^{-3}a_0}, \quad (3)$$

где функция $\varphi(ka)$ учитывает эффекты радиационного затухания:

$$\varphi(ka) = 2 + 2(ika - 1) \exp(ika) \cong -(ka)^2 - i\frac{2}{3}(ka)^3. \quad (4)$$

Для очень малых частиц уравнение сводится к известным приближениям

$$a_{n0} = a^3 \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m - i(2/3)(ka)^3 s - s_m}. \quad (5)$$

Физически появление дополнительного члена в знаменателе уравнения (5) связано с обратным действием рассеянного поля на осциллирующий диполь, т. е. с работой сил, приводящих к затуханию осцилляции [6].

В рассматриваемом приближении экстинкция малой частицы определяется поглощением $C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} = 4\pi k \text{Im}(a = a_0)$, причем вкладом рассеяния можно пренебречь.

Из приведенных выше соотношений (1)–(5) можно определить, что поляризуемость и оптические сечения могут иметь сильный резонанс при условии

$$\varepsilon(\omega_{\text{max}} \equiv \omega_0) = -2\varepsilon_m, \quad (6)$$

где оценку частоты плазмонного резонанса можно получить из теории Друде для диэлектрической функции объемного металла:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{ib} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_b)}. \quad (7)$$

Здесь ε_{ib} определяет вклад межзонных электронных переходов, ω_p – частота объемных плазменных колебаний свободных электронов, γ_b – объемная константа затухания, связанная со средней длиной свободного пробега электронов l_b и скоростью Ферми v_F , $\gamma_b = l_b / v_F$. В этом случае

$$C_{abs} = \pi a^2 \frac{12ka s_m}{(2s_m + s_{ib})^2} \frac{\omega_p^2 (\gamma_b / \omega)(\omega + \gamma_b)}{[(\omega^2 + \gamma_b^2 - \omega_0^2)^2 + \omega_0^4 \gamma_b^2 / \omega^2]}, \quad (8)$$

где резонансная частота плазмона ω_0 и соответствующая длина волны λ_0 определяются уравнениями

$$\omega_{max} \equiv \omega_0 = \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m}}, \quad \lambda_{max} \equiv \lambda_0 = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_{ib} + 2\varepsilon_m}, \quad (9)$$

где $\lambda_p = 2\pi c/\omega_p$ – длина волны объемных колебаний электронной плазмы. Вблизи резонансной частоты формула сводится к известной формуле Лорентца:

$$C_{abs} = \pi a^2 \frac{3ka\varepsilon_m}{(2\varepsilon_m + \varepsilon_{ib})^2} \frac{\omega_p^2 (\gamma_b / \omega)}{(\omega - \omega_0)^2 + (\gamma_b / 2)^2}. \quad (10)$$

Для наночастиц с размерами, много меньшими длины волны, существенный вклад вносят только дипольные характеристики частицы и уравнение определяет дипольный резонанс сферической частицы.

Функционализацию наночастиц с закреплением на поверхности наночастиц биомакромолекул, таких как олигонуклеотиды и антитела, проводят после тщательной промывки золь деионированной водой, не содержащей растворенных газов.

В частности, функционализация поверхности полученных наночастиц иммуноглобулинами включает в себя подготовку водных растворов антител, определение оптимального количества белка, защищающего золь от агрегации, смешивание с раствором наночастиц и добавление вторичного стабилизатора (например, тиолированного полиэтиленгликоля (ПЭГ-SH)) в соответствии с [9, 10]. Для контроля степени агрегации функционализированных наночастиц можно использовать отсутствие изменения оптической плотности в области 650–700 нм при добавлении к исследуемому водному раствору наночастиц 1 %-го раствора NaCl. Так как коллоидный раствор характеризуется балансом электростатического отталкивания и

сил притяжения Ван-дер-Ваальса между частицами, то при добавлении солей силы притяжения увеличиваются по сравнению с силами отталкивания, что ведет к агрегации, которая сопровождается изменением цвета раствора с красного (максимум поглощения 520 нм) на голубой.

Функционализация наночастиц приводит к увеличению и уширению пика кривой оптического поглощения (рис. 3).

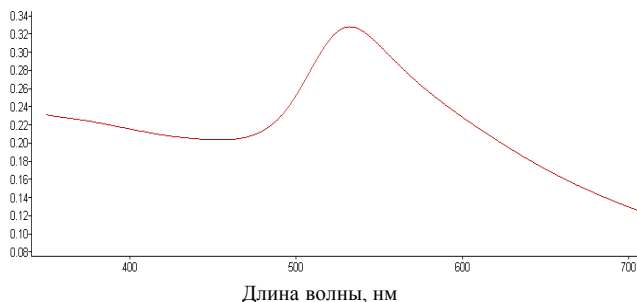


Рис. 3. Характерный оптический спектр плазмонного поглощения функционализированных сферических наночастиц в водном растворе

Для транспорта функционализированных наночастиц, (рис. 4) внутрь клетки используется фагоцитарная особенность клеточной мембраны, основанная на специфическом связывании антител, покрывающих наночастицу, с рецепторами мембраны и последующим эндоцитозом частицы.

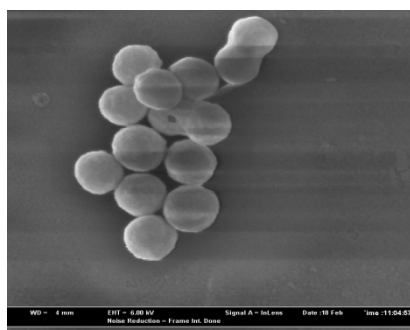


Рис. 4. Характерный вид функционализированных наночастиц

При этом транспорт наночастиц в клетку осуществляется без разрушения мембраны, а наночастица в клетке гидролизуется, высвобождая доставляемые наночастицы в цитоплазму. Таким образом, можно достигнуть высокой концентрации наночастиц, в непосредственной близости от белков-мишеней в клетке (рис. 5).

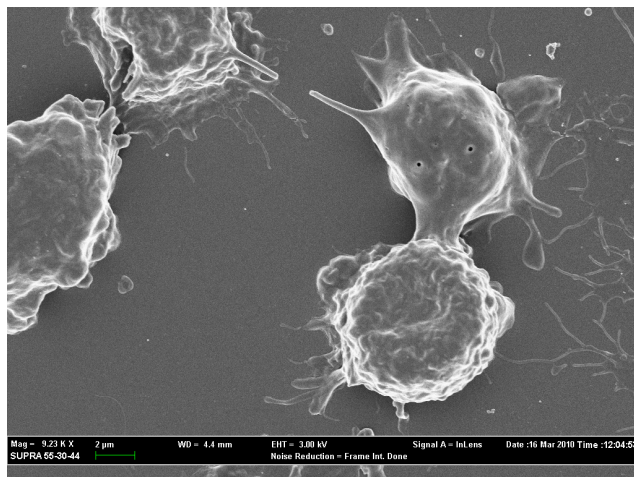


Рис. 5. Клетка с гидролизированными наночастицами

Следует отметить, что особенности взаимодействия наночастиц с элементами клетки изучены недостаточно, как и выбор механизма захвата наночастиц клетками, и зависит от ряда факторов – фагоцитоза, пиноцитоза или эндоцитоза. В зависимости от того, как наночастица попадет в клетку, она окажется либо внутри фагосомы, либо внутри эндосомы с последующим слиянием ее с лизосомой, образуя вторичную лизосому. Наличие плазмонного резонанса у наночастиц, совпадающего с окном относительной прозрачности биологических тканей, позволяет относительно легко обнаруживать области преимущественной локализации наночастиц в биологических тканях, что определяет диагностическую значимость наночастиц в качестве оптических биомаркеров.

Порог оптической мощности зондирующего излучения, который не приводит к разрушению исследуемых клеток, может быть определен эмпирически или путем расчета теплового баланса при нагреве наночастицы оптическим излучением, описываемым уравнением

$$\rho(r)c(r)\frac{\partial T(r,t)}{\partial t} = \nabla k(r)\nabla T(r,t) + Q(r,t), \quad (11)$$

где r и t – координаты и время, $T(r, t)$ – локальная температура, $\rho(r)$, $c(r)$, и $k(r)$ – локальная плотность, теплоемкость и теплопроводность наночастицы. Для сферической частицы плотность тепловыделения описывается выражением

$$Q(r,t) = \langle j(r,t)E(r,t) \rangle_t, \quad (12)$$

где $j(r, t)$ – плотность тока, и $E(r, t)$ – напряженность электрического поля. Локальный перегрев одиночной частицы определяется выражениями

$$\Delta T(r) = \frac{V_{NP}Q}{4\pi k_0 r}, \quad (13)$$

$$Q = \frac{\omega}{8\pi} E_0^2 \left| \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + \varepsilon_{NP}} \right| \text{Im} \varepsilon_{NP}. \quad (14)$$

Максимальную температуру поверхности наночастицы можно выразить как [8]

$$\Delta T_{\max}(I_0) = \frac{R_{NP}^2}{3k_0} \frac{\omega}{8\pi} \left| \frac{3\varepsilon_0}{2\varepsilon_0 + 3\varepsilon_{NP}} \right|^2 \text{Im} \varepsilon_{NP} \frac{8\pi I_0}{c\sqrt{\varepsilon_0}}, \quad (15)$$

где I_0 – интенсивность падающего излучения. Интенсивное зондирующее оптическое излучение приводит к разрушению наночастиц с плазмонным резонансом (рис. 6) что может привести к гибели клетки.

Проведенные экспериментальные исследования показали, что для мониторинга всех стадий синтеза и функционализации оптических биомаркеров на основе наночастиц с плазмонным резонансом эффективно использование методов абсорбционной

спектроскопии и электронной микроскопии, позволяющих получить информацию о дисперсности золя, форме и размере наночастиц и их локальном окружении. В дополнение к спектрам поглощения резонансное рассеяние света представляет новые возможности для исследования дисперсного состава зольей, структуры адсорбционного слоя на поверхности наночастиц.

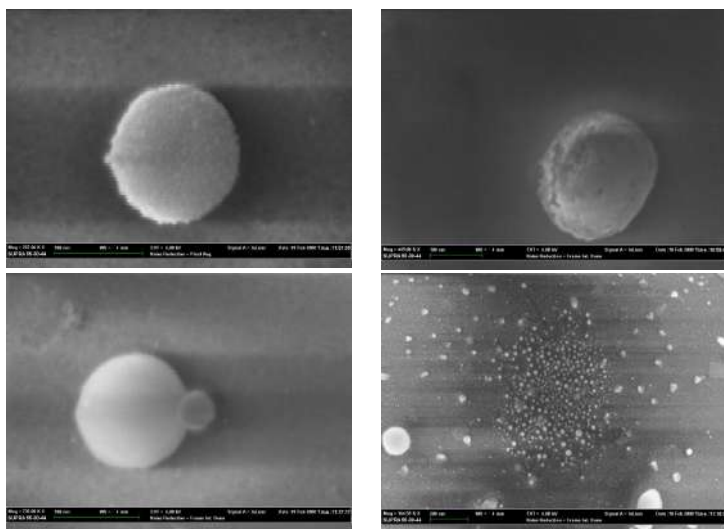


Рис. 6. Последовательные стадии разрушения сферической плазмонной наночастицы под действием оптического излучения

Экспериментально подтверждено возникновение специфического эффекта разрушения наноматериалов при возникновении плазмонного резонанса, связанного с нагревом проводящей оболочки наночастицы и ее последующим деформированием под действием капиллярных сил.

Полученные по приведенным методикам функционализированные наночастицы с плазмонным резонансом были использованы для разработки и оценки эффективности методик диффузионной оптической томографии, основанной на реконструкции пространственного распределения наночастиц в исследуемом объекте.

Литература

1. Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in minodisperse gold suspension / G. Frens // *Nat. Phys. Sci.* 1973. Vol. 241, No. 105. P. 20–21.
2. Hayat M. A. (Ed.) *Colloidal Gold: Principles* / M.A. Hayat // *Methods and Applications Academic Press, San Diego, CA.* 1989. Vol. 1. – 519 p.
3. Roth J. The colloidal gold marker system for light and electron microscopic cytochemistry / J. Roth // *In Techniques in Immunocytochemistry (Bullock C. R. and Petrusz P., Eds.) London: Academic Press.* 1983. Vol. 2. P. 217–284.
4. Xiulan S. Preparation of gold-labeled antibody probe and its use in immunochromatography assay for detection of aflatoxin B1 / S. Xiulan [et al.] // *Int. J. Food Microbiol.* 2005. Vol. 99, No. 2. P. 185–194.
5. Анисимов С.И., Копелиович Б.Л., Перельман Т.Л. ЖЭТФ. 1974. Т. 66, вып. 2. С. 776–781.
6. Каганов М.И., Лившиц И.М., Танатаров Л.В. // ЖЭТФ. 1956. Т.31, вып. 2(8). С. 232–237.
7. Анисимов С.И., Имас Я.А., Романов Г.С., Ходыко Ю.В. Действие излучения большой мощности на металлы. М., 1970.
8. Govorov A., Richardson Hugh H. Generation Heats with metal nanoparticles // *Nanotoday rev* / Feb. 2007. Vol. 2. P. 133.
9. Дыкман Л. А. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение / Л. А. Дыкман [и др.]. М.: Наука, 2008. – 319 с.
10. De Mey J. The preparation of colloidal gold probes and their use as marcer in electron microscopy / J. De Mey, M. Moere-mans // *In: Advanced Techniques in Biological Electron Microscopy III (Koehler J. K., Ed.) Berlin: Springer-Verlag,* 1986. P. 229–271.

**SYNTHESIS AND FUNCTIONALIZATION OF METAL
NANOPARTICLES WITH PLASMON RESONANCE FOR
OPTICAL DIAGNOSTICS OF BIOSYSTEMS**

**Filatov S.A., Dolgikh M.N., Baturev E.V., Kuchynski H.S.,
Kumeisha P.N., Pisarevitch E.V., Yurinok E.I.**
A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute of NAS of Belarus,
Minsk, Belarus

The results of experimental studies with methods of absorption spectroscopy and electron microscopy of the optical biomarkers based on nanoparticles with a plasmon resonance are given.

ТОНКИЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА НАНО- И МИКРО- СТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОДЛОЖКАХ

В.П. Казаченко¹, И.В. Рязанов¹, Г.Г. Горох²

¹Белорусский государственный университет транспорта,
Гомель, Беларусь; kvp@mail.ru

²Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь; gorokh@bsuir.by

Показано, что диаметры пор и период структуры нанопористых подложек и трековых мембран оказывают решающее влияние на шероховатость тонкопленочного полимеризованного C₆₀ покрытия, характерный размер поверхностных надмолекулярных образований и степень заполнения пор.

Тонкие пленки на основе фуллерена C₆₀ и его полимерных форм являются перспективными функциональными слоями для углеродной электроники, органо-неорганической фотовольтаики [1]. В [2] был предложен способ формирования тонких пленок полимеризованного C₆₀ методом электронно-лучевого диспергирования (ЭЛД) мишеней из фуллерита C₆₀ в вакууме с осаждением покрытий в условиях дополнительного ионного ассистирования. Данная методика позволяет формировать тонкие пленки из трехмерно сшитого полимера C₆₀ [3]. Формируемые слои обладают проводимостью на несколько порядков выше проводимости неполимеризованного C₆₀, меньшей шириной запрещенной зоны и слабым, обусловленным наличием дефектов полимерной и молекулярной структуры, магнетизмом, проявляющимся уже при комнатной температуре [4].

В настоящей работе приведены результаты исследований структуры и морфологических особенностей тонких пленок на

основе полимерных форм C_{60} , синтезированных методом ЭЛД на поверхностях нанопористого АОА и структурированных полиимидных пленок.

Покрyтия из полимеризованного фуллерена C_{60} толщиной 100–500 нм формировали на подложках из нанопористого анодного оксида алюминия (АОА) с размерами пор от 20 до 100 нм, а также на трековых мембранах из полиимидной пленки со сквозными порами диаметром порядка 1 мкм. Структуру сколов и морфологию осажденных пленок на различных подложках исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопов VEGA II LSH и Supra 55. Сколы покрытий, осажденных на трековые мембраны из полиимидной пленки, были получены в среде жидкого азота.

Для покрытий, сформированных на АОА (рис. 1, 2), было показано, что характерный размер надмолекулярных структурных образований увеличивается с ростом периода структуры подложки (рис. 3). Указанная зависимость сохраняется как для покрытий толщиной 100–150 нм, так и для слоев толщиной 300–400 нм. При этом на подложках со значением периода структурирования более 100 нм происходит образование характерных столбчатых структур.

Отжиг осажденных слоев *in situ* в вакууме непосредственно после формирования при температуре 373 К в течение 1 ч практически не влияет на структуру и морфологию осажденных слоев (рис. 1). Глубина проникновения материала покрытия в поры подложки не превышает диаметра пор.

Наименьшей шероховатостью обладают покрытия, сформированные на подложках с периодом структурирования около 100 нм и размером пор около 50 нм, что соответствует диапазону размеров структурных образований покрытий полимеризованного C_{60} , сформированных на гладких поверхностях, таких как монокристалл кремния.

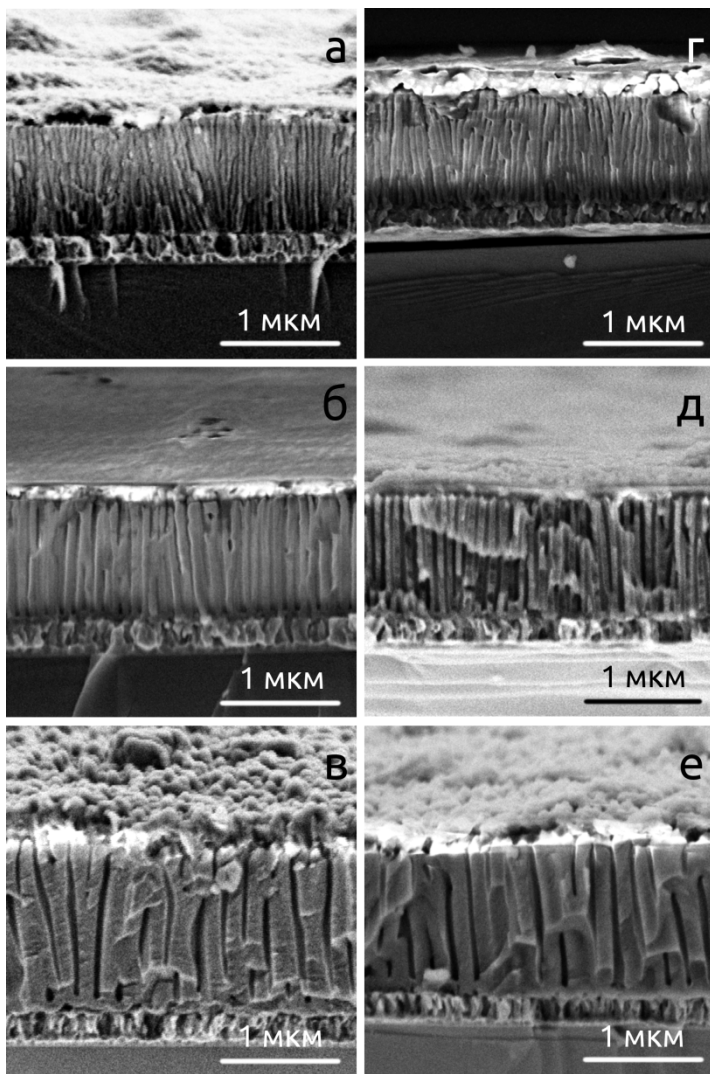


Рис. 1. Изображения РЭМ сколов покрытия полимеризованного C₆₀, осажденного на подложках из нанопористого оксида алюминия без (а–в) и с применением дополнительного отжига в вакууме (г–е)

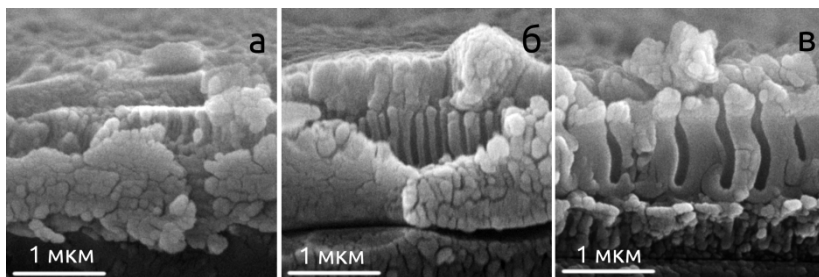


Рис. 2. Изображения РЭМ сколов покрытий полимеризованного C_{60} толщиной 300–400 нм на поверхности наноструктурированного оксида алюминия

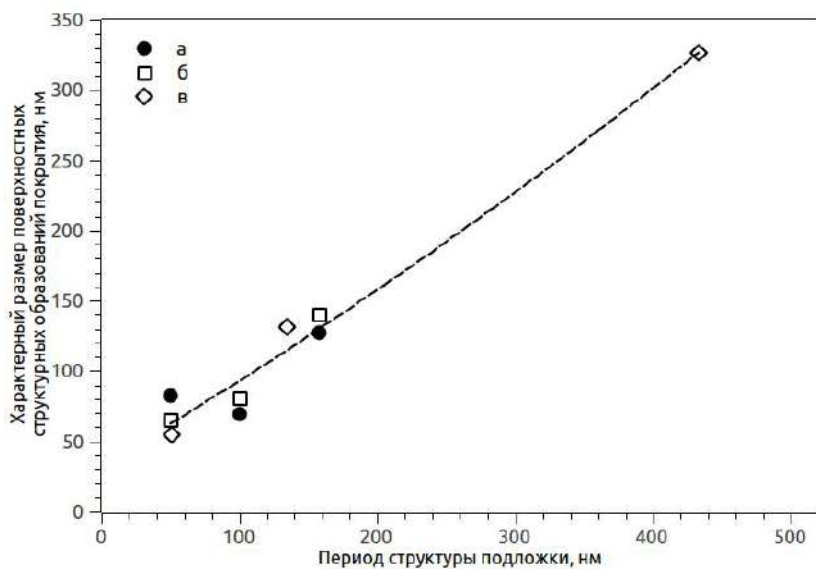


Рис. 3. Зависимость характерного размера структурных образований покрытия полимеризованного C_{60} от периода структуры подложки: а – покрытия толщиной 100–150 нм, б – покрытия толщиной 100–150 нм, сформированные с дополнительным вакуумным отжигом, в – покрытия толщиной 300–400 нм

Для покрытий, сформированных на поверхности трековых мембран из полиимидной пленки с размером пор порядка 1 мкм, имеет место рост покрытий и на боковой поверхности пор. При

толщине покрытия на горизонтальных участках порядка 400 нм, на боковой поверхности толщина в два раза меньше. Смыкание с образованием непрерывной пленки происходит на глубине порядка 1 мкм (рис. 4). Термоудар при приготовлении поперечных сколов приводит к частичному отслаиванию покрытия от полиимидной основы.

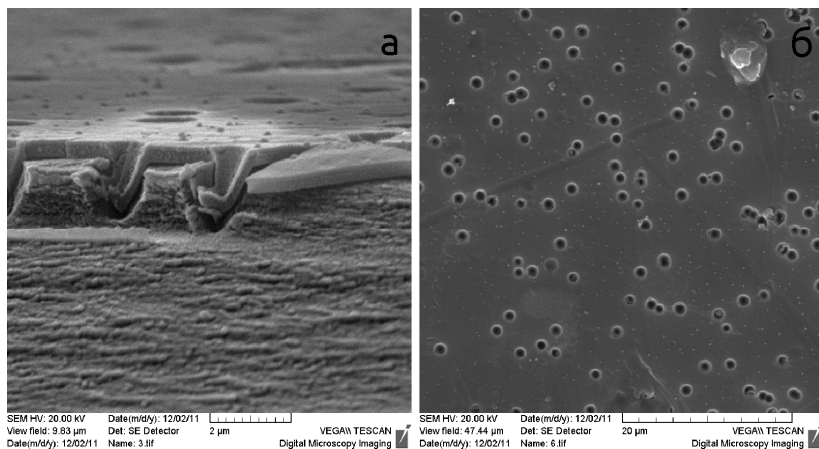


Рис. 4. Изображения РЭМ покрытий полимеризованного C_{60} , сформированных на поверхности трековой мембраны из полиимидной пленки: а – скол, б – вид сверху

Таким образом, исследования показали, что диаметры пор и период структуры исследуемых подложек оказывают решающее влияние на шероховатость полимеризованного C_{60} покрытия, характерный размер поверхностных надмолекулярных образований и степень заполнения пор.

Авторы благодарят А. В. Петрова за предоставление трековых мембран из полиимидной пленки для исследований.

Работа выполнена в рамках задания 2.2.03 подпрограммы ГПНИ «Нанотехнологии и наноматериалы».

Литература

1. Makarova T. L. / Electrical and optical properties of pristine and polymerized fullerenes // *Semiconductors*. 2001. Vol. 35. P. 243–278.

2. Razanau I. Kinetics of Electron-Beam Dispersion of Fullerite C₆₀ / I. Razanau, V. Kazachenko, T. Mieno // *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*. 2012. Vol. 280. P. 117–122.

3. Razanau I., Mieno T., Kazachenko V./ Thin polymerized C₆₀ coatings deposited in electrostatic field via electron-beam dispersion of fullerite // *Thin Solid Films*. 2010. Vol. 519. P. 1285–1292.

4. Казаченко В.П., Рязанов И.В., Жавнерко Г.К. / Электрофизические свойства полимерных покрытий фуллерена C₆₀, сформированных методом электронно-лучевого диспергирования // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. ст. / Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси; редкол.: П.А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. Минск, 2011. С. 147–153.

THIN FILMS ON THE BASE OF FULLERENE C₆₀ POLYMER FORMS ON NANO- AND MICRO- STRUCTURED SUBSTRATES

¹Kazachenko V., ¹Razanau I., ²Gorokh G.G.

¹ Belarusian State University of Transport, Gomel, Belarus

²Belarusian State University of Informatics and Radioelectronics,
Minsk, Belarus

The results of SEM investigations of structure and morphology of polymerized C₆₀ thin films deposited by using the electron-beam dispersion method onto the substrates made of nanoporous anodic alumina and microstructured polyimide ion track membranes are presented.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА Ni-Mo-БЕНТОНИТОВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Г.Е. Сагаева¹, Н.М. Дауренбек², М.К. Мырзахмет¹

¹Евразийский национальный университет им.Л.Н.Гумилева,
г. Астана, Казахстан; myrzakhmet_mk@enu.kz

²Южно-Казахстанский государственный университет
им. М. Ауэзова, г. Шымкент, Казахстан

Проведены исследования по получению гранулированных сорбентов на основе бентонитовых глин кыңгракского месторождения. Установлено, что на эффективность активации влияет концентрация, расход кислоты, температура и время контакта. Изучен процесс образования каталитического углерода в композициях на основе Ni(Mo)/бентонита. Выявлены оптимальные параметры и кинетические закономерности процесса получения на межмолекулярном уровне нанотрубок и нановолокон. Определена структура образовавшихся нанотрубок и нановолокон, обнаружены плотные агрегаты и структуры со следами фазовых переходов. При пиролизе метана на Ni(Mo)/бентонитовом катализаторе образуются преимущественно трубчато-волокнистые наноразмерные частицы.

В Казахстане накоплен определенный экспериментальный материал в нанотехнологии по успешному применению металл-углеродных композиций в качестве адсорбентов и носителей для катализаторов ряда химических реакций [1].

Академиком Мансуровым З.А и его сотрудниками проводятся работы по получению зауглероженных материалов на основе местных глин, отходах горнорудной промышленности, сельского хозяйства и использованию их как адсорбционно-каталитических систем для очистки нефтяных фракций, сточных вод, воздуха от вредных веществ [2].

Проблема закоксования катализаторов решалась в направлении поиска путей подавления этих вредных вторичных реакций. В последние годы внимание специалистов по углеродным материалам (УГМ) обращено к процессу каталитического крекинга углеводородов, где наиболее эффективными катализаторами коксообразования являются Fe, Ni, Co и их оксиды. В результате каталитической реакции наблюдается образование углеродных отложений на дисперсных металлических частицах. Эти отложения имеют специфические формы и свойства, которые позволяют рассматривать их как перспективные ультрадисперсные системы, используемые в различных областях химии.

При разложении углеводородов и диспропорционировании монооксида углерода на поверхности катализатора происходит образование кокса – важное явление, возникающее при каталитической конверсии углеводородов, цементации сталей и т.д. [3,4]. За последние годы значительная часть исследований направлено на изучение механизма образования, структуры, свойств и возможностей дальнейшего использования этих углеродных отложений. Во многих случаях такие отложения имеют форму нитей или волокон и весьма перспективны для применения в науке и технике и стали предметом многочисленных исследований [1].

Катализаторами синтеза нанотрубок и нановолокон служат железо, кобальт или никель. Частицы металла обладают высокой поверхностной энергией и стремятся к коалесценции при температурах синтеза 700-1000 °С. Для предотвращения коалесценции используют неорганические пористые материалы — носители, которыми являются нелетучие и не восстанавливающиеся в условиях пиролиза оксиды металлов (магния, алюминия, лантана, циркония, кальция), очень широко используют оксид кремния, цеолиты. Наиболее перспективным для крупномасштабного получения катализаторов синтеза нанотрубок и нановолокон является MgO. Помимо того, что он

образует твердые растворы с CoO и NiO , он легко удаляется из продукта растворением в относительно слабых растворах кислот. Промоторами процесса образования нанотрубок выступают молибден, вольфрам или хром.

В бентонитах Казахстана породообразующим минералом является монтмориллонит. В работах Батталовой Ш.Б отмечается, что бентониты Казахстана в естественном виде не проявляют заметной каталитической активности в реакциях углеводородов, отбеливающих свойств при очистке нефтяных дистиллятов. Оказалось, что при термообработке каталитические и отбеливающие свойства не повышаются. Только после кислотной активации бентониты становятся активными.

Учитывая богатый опыт по активации бентонитовых глин Батталовой Ш.Б и других исследователей, активацию бентонитовых глин Кынгракского месторождения проводили горячей кислотой. Обработка бентонитов при комнатной температуре не приводит к заметному повышению их каталитических свойств.

После проведения процесса зауглероживания Ni /бентонита определялись изменение веса и объема образцов, содержание в них углерода, насыпная плотность и удельная поверхность. Полученные данные показали, что в зависимости от проведения процесса зауглероживания насыпная плотность образцов меняется от 0,45 до 0,70 г/см³, содержание углерода от 0,062 до 17,68%, а величина удельной поверхности колеблется в интервале 87–160 м²/г.

Для проведения зауглероживания образцов использовали метан, содержащий в своем составе меркаптаны. Методами рентгенофазового анализа изучали зауглероживание бентонитового сорбента Кынгракского месторождения. Условия съемки $I_{\text{тр}} \approx 20$ ма, $U - 30$ кв, $U_{\text{сг}} = 8^0$ мин., $C_{\text{п}} : K\alpha$, фильтр – Ni .

По данным рентгенофазового анализа в некоторых синтезированных образцах обнаружены фазы: $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (1,83–3,37 нм), SiO_2 (1,69–4,32 нм). Получение снимки

показывают, что адсорбция активного углерода на кремнии увеличивает интенсивность полос, соответствует карбидоподобным соединениям углерода (SiC).

В качестве сорбента в данной работе использовались аморфные алюмосиликаты – бентонитовые глины Кынгракского месторождения РК. Бентониты представляют собой, в основном, минералы монтмориллонитовой группы, имеющий состав $4,2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,4\text{H}_2\text{O}$.

Активацию бентонитовых глин Кынгракского месторождения проводили горячей кислотой. На эффективность активации влияет концентрация, расход кислоты, температура и время контакта. При активации монтмориллонитовых глин горячей кислотой происходит не только замещение обменно-способных катионов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) на ионы водорода кислоты, но и удаляется шестикоординационный ион алюминия октаэдрического (центрального) слоя вместе с двумя ОН-группами.

Получение сорбента на основе бентонитовых глин Кынгракского месторождения проводилось по следующей технологии: бентонитовая глина, измельченная и просеянная через сито (0,25 мм), заливалась 5,10,15,20% серной кислотой или азотной кислотой, выдерживалась при температуре 90-950С в течение 6 часов при постоянном перемешивании. Далее глина промывалась дистиллированной водой до полного удаления сульфат-ионов или нитрат-ионов. Затем глина подвергалась сушке при температуре 95–1000 °С в течение 1 часа. Полученную массу формовали в гранулы размером 2,5x4,5 мм в экструдере. Гранулы после сушки и прокалки при температуре 450–5000 °С в течение 6 часов использовали как сорбент для очистки фосфорсодержащих сточных вод. Расход кислоты 0,20–0,25 г на 1 г глины.

В сконструированном полупромышленном лабораторном реакторе непрерывного действия [5] получены экспериментальные данные. При этом выявлены оптимальные

параметры и кинетические закономерности процесса получения на межмолекулярном уровне нанотрубок и нановолокон путем пиролиза из метана.

Исследование структуры образовавшихся углеродных материалов проводилось на растровых электронных микроскопах фирмы JEOL JSM-6490LV и JSM-6510LV, находящихся в региональной лаборатории ЮКГУ им. М.Ауезова «Конструкционные и биохимические материалы» и на заводе JEOL (г. Акишима, Япония).

Основная доля синтезированного вещества Ni-углеродных материалов представлена многофазным композитом содержащим наноразмерные частицы углерода. Некоторые фазы полученных материалов обладают выраженными магнитными свойствами.

Синтез материалов на основе Ni привёл к образованию значительного количества различных соединений. При наблюдении образцов под электронным микроскопом заметны изменения, происходящие под воздействием электронного пучка. При этом наблюдается поглощение аморфного углерода из подложки, на которой находится препарат при исследовании. Следовательно, материал не достиг равновесного состояния. В образце присутствуют волокнистые и трубчатые образования.

По данным электронной микроскопии, образовались плотные агрегаты и структуры со следами фазовых переходов. В образце, содержащем Ni(Mo) фазы, основная масса углеродных частиц имеет округлую форму. Они состоят из металлсодержащей фазы окруженной слоем углеродистого вещества с графитоподобной структурной упорядоченностью. Кроме того, в образце много различного вида многослойных, однослойных нанотрубок. В случае материала, полученного с использованием Ni(Mo)/бентонита, установлено существенно большое разнообразие морфоструктур. Среди них наиболее интересны – одно- и многослойные нанотрубки. При пиролизе метана на Ni(Mo)/бентонит катализаторе в описанных условиях

образуются преимущественно трубчато-волокнистые наноразмерные частицы.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что углеродные отложения на трубчатых частицах углерода менее выражены, по сравнению с металл-углеродными частицами.

Таким образом, нами изучен процесс образования каталитического углерода в композициях на основе Ni(Mo)/бентонита, активированной кислотой и глины, пропитанной солями никеля в зависимости от температуры, времени, скорости подачи газа и предлагается опытно-промышленная технология получения углеродных композиционных материалов (сорбентов и катализаторов). В процессе получения углеродминеральных никелевых катализаторов повышение удельной поверхности наблюдается до 700⁰С и ее уменьшение при дальнейшем росте температуры, связанное с образованием плотного графитированного углерода.

Литература

1. Mansurov Z.A. Overcarbonized adsorption-catalytic systems // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2000. Vol. 2, No.1. Pp. 59–68.
2. Мансурова Р.М. Физико-химические основы синтеза углеродсодержащих композиции, Алматы: XXI век, 2001.–180 с.
3. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок // Успехи химии. 2000. №69 (1). С.41–59.
4. Буянов Р.А., Чесноков В.В. Закономерности каталитического образования углеродных нитей в процессе синтеза новых композиционных материалов // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. №3. С.177–186.
5. Сатаева Г.Е., Мирзаев А.А., Дауренбек Н.М., Ауельбеков А. Математическое моделирование реактора синтеза углеродных нанотрубок / Труды Международной научно-практической конференции «Современные проблемы

ИННОВАЦИОННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В ОБРАЗОВАНИИ И НАУКЕ». – ШЫМКЕНТ: АИУ, 2009. С. 416–421.

CARBON NANOMATERIALS PRODUCTION BY NI-MO-BENTONITE CATALYST

¹Sataeva G.E., ²Daurenbek N.M., ¹Myrzakhmet M.K.

¹ L.N.Gumilev Eurasian National University,
Astana, Kazakhstan

² M.Auezov South-Kazakhstan State University,
Shymkent, Kazakhstan

The research for obtaining granular sorbents based on bentonite of kyngrak field. Found that the efficiency of activation affects concentration, acid consumption, temperature and contact time. The process of formation of the catalytic carbon compositions based on Ni (Mo) / bentonite. The optimal parameters and the kinetics of the process for obtaining intermolecular level of nanotubes and nanofibers. The structure of the resulting nanotubes and nanofibers, revealed dense aggregates and structure with the following phase transitions. Pyrolysis of methane on Ni (Mo) / bentonite catalyst formed mainly fin-fibrous nanoparticles.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА

**А.А. Мечай¹, М.П. Мисник¹, В.Л. Колпащиков²,
В.С. Завойчинский²**

¹ Белорусский государственный технологический университет,
г. Минск, Беларусь; aa_m@tut.by

² Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ,
г. Минск, Беларусь; vlk@hmti.ac.by

В работе рассмотрены возможности использования углеродных нанотрубок в производстве автоклавного ячеистого бетона пониженной плотности. Исследованы различные варианты ввода углеродных нанотрубок в ячеистобетонную смесь. Установлена возможность формирования плотной мелкокристаллической структуры межпоровых перегородок при использовании углеродных нанотрубок в качестве центров направленной кристаллизации. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона с плотностью 300 кг/м^3 превышает уровень обычного образца в 1,9 раза, что является предпосылкой для энерго- и ресурсосбережения в производстве данного материала и его применении в строительстве.

В настоящее время перспективы использования углеродных нанотрубок в промышленности строительных материалов вызывают огромный интерес. Это объясняется тем, что углеродные наноматериалы в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик строительных материалов: повышению прочности и величины модуля упругости, повышению водонепроницаемости и морозостойкости, снижению значений деформации усадки.

Использование нанотехнологий дает возможность получения заданных свойств цементных бетонов и других строительных материалов [1].

По данным агентства по сбору информации Fredonia Group, в 2006 году 1% всех строительных материалов в мире был создан с применением нанотехнологий. В 2011 году доля строительных наномодифицированных материалов составила уже 7%, в 2016 году этот показатель дойдет до 19%, а в 2025 году за ними уже будет большая часть рынка стройматериалов (54%) [2].

Стоимость углеродных нанотрубок зависит от степени очистки, поэтому может отличаться в сотни раз. Для строительных материалов чаще используют углеродные нанотрубки, полученные первичным синтезом без дорогостоящей операции очистки, стоимостью около 100 евро за 1 кг, что при их дозировке в пределах 0,001–0,015% является экономически оправданным.

В настоящее время проводятся многочисленные исследования по изучению влияния углеродных наноматериалов на структуру и свойства цементных вяжущих композиций (тяжелых цементных бетонов и растворов, неавтоклавных газобетонов). Нанотехнологии весьма эффективно используются при изготовлении тяжелого цементного бетона для улучшения его физико-механических свойств и долговечности.

Данные по модифицированию углеродными наноматериалами структуры продуктов гидросиликатного твердения автоклавного ячеистого бетона в доступных литературных источниках отсутствуют. Тем не менее, общие физико-химические закономерности, лежащие в основе процессов твердения указанных вяжущих систем, является предпосылкой к эффективному использованию углеродных нанотрубок для улучшения свойств данного материала за счет качественного изменения процессов кристаллизации.

Одной из актуальных проблем в производстве ячеистого бетона является необходимость снижения его плотности при

сохранении достаточной прочности. Производство высокопрочного ячеистого бетона с плотностью 200–350 кг/м³ позволит на 20–30% снизить расход цемента и извести, на 30–40% сократить энергозатраты на помол сырья за счет снижения его удельного расхода, обеспечить сохранность изделий при транспортировке и снизить нагрузку на фундамент при строительстве [4]. Главным препятствием в производстве и применении ячеистого бетона пониженной плотности является его недостаточная прочность. Таким образом, совершенствование технологии ячеистого бетона в этом направлении является важной задачей, решение которой обеспечит энерго- и ресурсосбережение в производстве данного вида материала, а также при его использовании в строительстве.

На основании вышеизложенного были проведены поисковые исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения. С учетом опыта модифицирования структуры тяжелого цементного бетона на начальном этапе работы углеродные нанотрубки вводились в ячеистобетонную смесь в виде суспензии, что не привело к повышению прочности ячеистого бетона. В связи с этим была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона и невысокий прирост прочности тяжелого цементного бетона. Ячеистобетонная смесь содержит значительную долю воды (водотвердое отношение составляет 0,4–0,6), что предопределяет присутствие нанотрубок в основном в поровой жидкости. Для эффективной работы углеродных нанотрубок в качестве центров направленной кристаллизации при гидросиликатном твердении необходимо обеспечить присутствие нанотрубок не в порах, а непосредственно в области взаимодействия кварца и Ca(OH)₂. Известен эффект механоактивации при совместном помолу извести и кварцевого песка с получением известково-песчаного вяжущего, в том числе и за счет проникновения частиц извести

в микро- и макродефекты частиц кварца, образующихся при их измельчении. В связи с этим были изучены несколько вариантов ввода углеродных нанотрубок в ячеистобетонную смесь: при сухом и мокром помоле песка и при помоле известково-песчаного вяжущего. Предположительно измельчение данных материалов в мельнице могло способствовать проникновению нанотрубок в микро- и макротрещины зерен кварца и обеспечить образование центров направленной кристаллизации гидросиликатов кальция различной основности непосредственно в области формирования цементирующего вещества.

Результаты проведенных экспериментов по получению наномодифицированного автоклавного ячеистого бетона представлены для плотности 300 кг/м^3 . Дозировка углеродных нанотрубок была выбрана на основании результатов собственных поисковых исследований и составила 0,01% от массы сухих компонентов ячеистобетонной смеси. Запаривание образцов проводилось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и времени выдержки при рабочем давлении 6 часов.

На рис. 1 представлены зависимости коэффициента конструктивного качества (ККК)¹ бетона от времени помола сырья при введении углеродных нанотрубок (УНТ) с сухим песком, песчаным шламом и известково-песчаным вяжущим.

Анализ полученных зависимостей показал, что наиболее эффективным является ввод углеродных нанотрубок в состав известково-песчаного вяжущего при совместном помоле кварцевого песка и известки. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличился в 1,5–1,9 раза в зависимости от времени помола. В то же время введение углеродных нанотрубок в состав песка при его помоле по

¹ Коэффициент конструктивного качества (ККК) – это отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [5].

сухому и мокрому способам является неэффективным либо приводит к незначительному увеличению прочности.

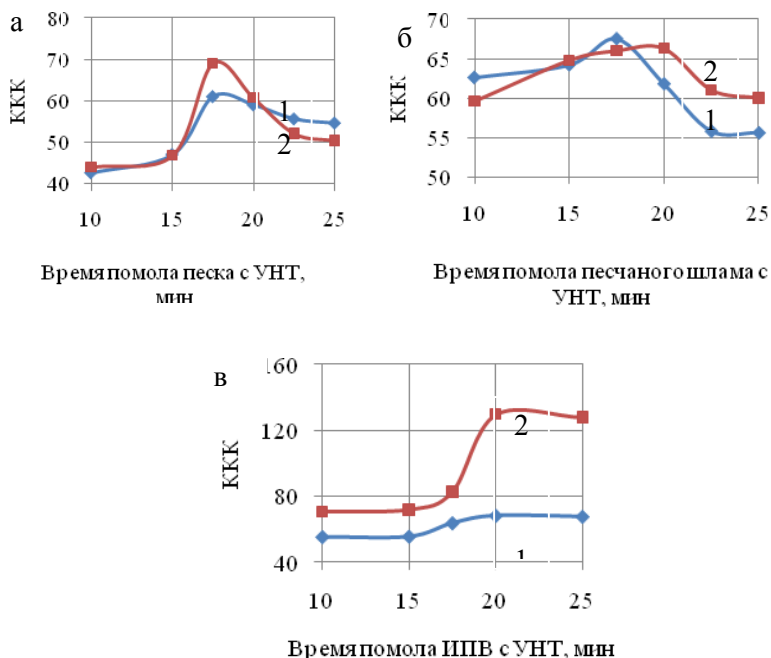


Рис. 1. Зависимости ККК ячеистого бетона от времени помола сырья с УНТ: а) – с песком; б) – с песчаным шламом; в) – с известково-песчаным вяжущим. 1 – контрольный образец; 2 – наномодифицированный образец

На основании анализа электронно-микроскопических снимков (рис. 2) установлено, что макроструктура наномодифицированного образца отличается меньшей степенью дефектности по сравнению с контрольным образцом.

Микроструктура межпоровых перегородок контрольного образца характеризуется наличием длинных волокнистых кристаллов и высокой пористостью. Межпоровые перегородки наномодифицированного образца ячеистого бетона представлены более плотной микроструктурой, в которой невозможно

идентифицировать кристаллы при увеличении $\times 5000$. По-видимому, это вызвано образованием более мелких кристаллов за счет изменения механизма формирования структуры цементирующего вещества в присутствии наноразмерных центров направленной кристаллизации.

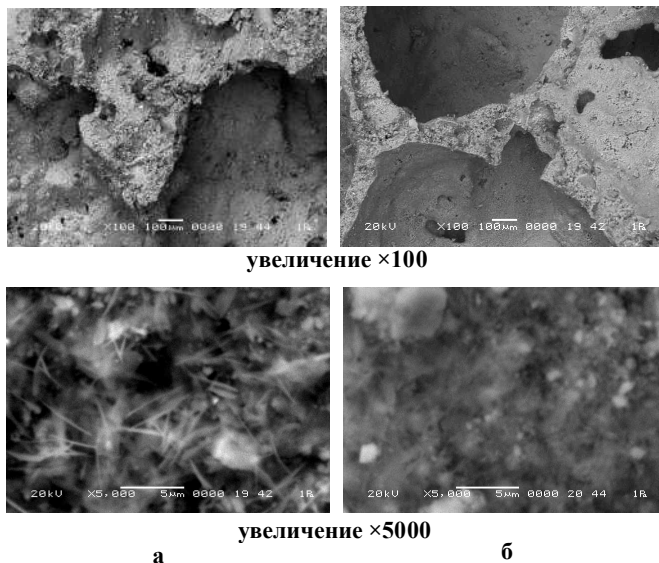


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки ячеистого бетона а) – контрольный образец; б) – наномодифицированный образец.

Результаты исследования структуры материала с помощью электронной микроскопии согласуются с данными рентгенофазового анализа, представленными на рис. 3. На рентгенограмме наномодифицированного образца фиксируются дифракционные отражения следующих соединений: β -кварца ($d = 0,426; 0,334; 0,246; 0,228; 0,182, 0,138$ нм), низкоосновных гидросиликатов кальция группы CSH(I) (общепринятое обозначение в химии цемента гидросиликатов кальция с молярным соотношением Ca:Si равным 0,8–1,5 по классификации Х.Тейлора [6]) ($d = 0,319; 0,304; 0,297; 0,213; 0,188; 0,167$ нм), тоберморита

($d = 0,325; 0,308; 0,297; 0,281; 0,188; 0,182; 0,167$ нм), ксонотлита ($d = 0,427; 0,325; 0,319; 0,281; 0,246; 0,184$ нм).

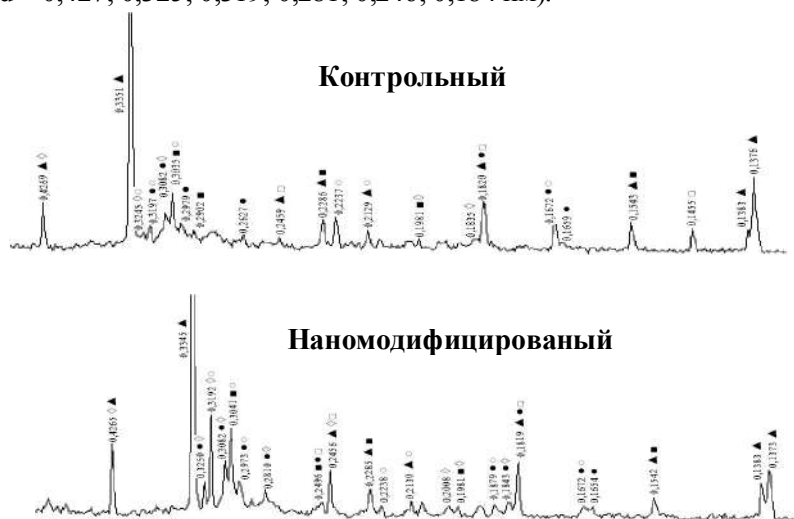


Рис. 3. Рентгенограммы ячеистого бетона ▲ – β -кварц; □ – $4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$; ○ – CSH(I); ● – тоберморит $5\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot 5\text{H}_2\text{O}$; ■ – кальцит CaCO_3 ; ◇ – ксонотлит $6\text{CaO}\cdot 6\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$

На рентгенограмме наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличивается интенсивность дифракционных отражений низкоосновных гидросиликатов кальция, в том числе тоберморита и ксонотлита, что обуславливает упрочнение межпоровых перегородок и, следовательно, повышение прочности готовых изделий.

Таким образом увеличение прочностных свойств обеспечивается за счет целенаправленного изменения состава цементирующего вещества в присутствии углеродных нанотрубок, выполняющих функцию центров кристаллизации, что способствует формированию плотной мелкокристаллической структуры межпоровых перегородок. При этом эффект механоактивации известково-песчаного вяжущего при помолу усиливается за счет проникновения

нанотрубок вместе с известью в микро- и макродефекты частиц кварца, что позволяет более полно задействовать потенциал углеродных нанотрубок как кристаллической затравки.

На основании проведенных исследований установлено положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения, что позволяет получить автоклавный ячеистый бетон нового качества.

Литература

1. Гиритель, Г. Б. Перспективы применения наноструктурированного бетона в строительстве / Г. Б. Гиритель, С. В. Глазкова // Бетон и железобетон. – 2011. – № 6. – С. 40–44.

2. Нанотехнология [электронный ресурс] / Доля наноматериалов в строительстве. – Режим доступа: <http://nanotechnology.ru>. – Дата доступа: 7.08.2012.

3. Батяновский, Э. И. Особенности технологии высокопрочного бетона на отечественных материалах, включая наноуглеродные добавки / Э. И. Батяновский, В. Д. Якимович // Проблемы современного бетона и железобетона. Т. 2, Технология бетона. – Минск: Минсктиппроект, 2011. – С. 53–68.

4. Соколовский Л.В. Энергосбережение в строительстве. – Минск: Стринко, 2000. – 46 с.

5. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: справочник / В.В. Шарков [и др.]. – Днепрпетровск: ПГАСА, 2009. – 192 с.

6. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

USAGE OF CARBONIC NANOTUBES FOR MODIFICATION OF THE AUTOCLAVED AERATED CONCRETE STRUCTURE

**¹Miachai A.A., ¹Misnik M.P., ²Kolpashchikov V.L.,
²Zavoychinsky V.S.**

¹Belarusian state technological university, Minsk, Belarus

²A.V. Lykov heat and mass transfer institute, Minsk, Belarus

Resources of using carbonic nanotubes in the production of autoclaved aerated concrete with decreased density were considered in this work. Different variants of carbonic nanotubes introduction in the aerated concrete mix were explored. The capacity of forming of dense fine-crystalline structure of interpore partitions using carbonic nanotubes in the capacity of oriented crystallization centers was determined. The coefficient of constructive quality of nanomodified aerated concrete with density 300 kg/m^3 exceeds the level of control sample in 1,9 times that is the premise for energy- and resource-saving in the production of this particular material and its application in the building industry.

СВОЙСТВА СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОАЛМАЗАМИ

**В.И. Дубкова¹, А.П. Корженевский², Л.В. Овсеенко¹,
В.Г. Комаревич¹, П.Н. Логвинович³**

¹Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси
г. Минск, Беларусь; e-mail: dubkova@igic.bas-net.by

²НП ЗАО «СИНТА», г. Минск, Беларусь; sinta92@mail.ru

³Белорусский государственный аграрный технический
университет, г. Минск, Беларусь

Показано, что введение 0,5–2,5 мас. % наноалмазов в сверхвысокомолекулярный полиэтилен приводит к повышению твёрдости, динамическому модулю упругости и электрической проводимости пресованных композиционных материалов.

Перспективным направлением, позволяющим создавать полимерные нанокомпозиты, обладающие комплексом улучшенных технических и эксплуатационных характеристик, является модифицирование полимерной матрицы наноуглеродными материалами. В последние годы все большее применение в качестве модификаторов полимеров находят наноалмазы, получаемые с использованием высокоэнергетических методов синтеза [1].

Целью работы является исследование влияния наноалмазов на термические, электрические и физико-механические свойства композиций на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ).

Для исследований использовали реакторный порошок СВМПЭ производства РФ с молекулярной массой >4,0 млн. и шихту алмазосодержащую (продукт ША), полученную детонационным методом, с массовой долей алмазного углерода

30–75 %. Образцы композиционных материалов получали по порошковой технологии: предварительно смешанные полимер и ША вручную в ступке (вариант 1) и в механоактиваторе (вариант 2), подвергали таблетированию по методу термокомпрессионного прессования. Содержание ША в композиции составляло 0,5–2,5 мас. %. Для корректной оценки вклада модифицирующей добавки в тех же условиях подготовки с использованием механических воздействий и монолитизации изготавливали блочный образец СВМПЭ ненаполненного.

Ранее нами было показано, что шихта алмазосодержащая, полученная по методу детонационного синтеза, является структурно-активным наполнителем СВМПЭ, изменяющим кристаллическую и надмолекулярную структуру полимера при кристаллизации его из расплава в условиях одноосной пластической деформации [2]. Эффективное воздействие шихты алмазосодержащей на процессы структурообразования СВМПЭ при переработке смесевых порошковых композиций должно находить своё отражение и в свойствах получаемых композиционных материалов, что подтверждается приводимыми ниже результатами термических и электрофизических исследований.

Термомеханические кривые композитов СВМПЭ с ША, полученные при нагревании в условиях одноосного сжатия в направлении, совпадающем с направлением приложения усилий при прессовании порошкообразных смесей приведены на рис. 1. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при введении в полимер исследуемого наномодификатора деформационно-прочностные свойства резко ухудшаются. Имеет место значительное понижение температур фазовых переходов и увеличение деформации всех составах (табл. 1). При этом наблюдается две области α -релаксации, обусловленные сегментальной подвижностью цепей в неупорядоченной (аморфной) составляющей полимера. Первая из них связана с проявлением сегментальной подвижности в адсорбционном (граничном слое) полимера на поверхностях

раздела фаз наноалмазы – СВМПЭ. Понижается также и теплоустойчивость материала (в большей степени для композитов, приготовленных по варианту 2).

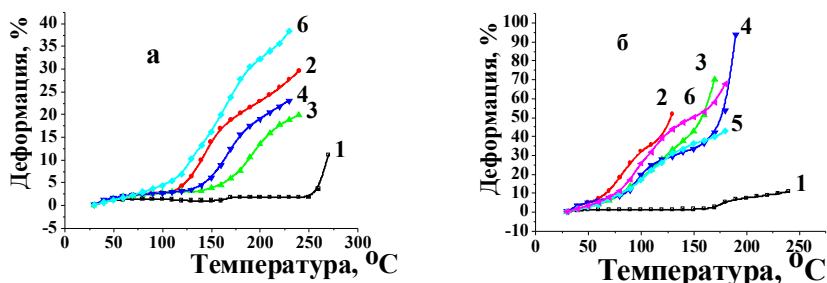


Рис. 1. Термомеханические кривые композитов на основе СВМПЭ ненаполненного (1) и содержащего 0,5 мас. % (2); 1,0 (3); 1,5 (4); 2,0 (5) и 2,5 мас. % ША (6): а – смесевые порошковые составы приготовлены по варианту 1; б – по варианту 2

Таблица 1

Деформационная устойчивость при нагревании пресованных композитов на основе СВМПЭ и наноалмазов

Температура, при которой достигается 10 % относительной деформации композитов с содержанием ША, мас. %					
Смешение компонентов по варианту 1					
–	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
268 °С	140 °С	188 °С	163 °С	142 °С	130 °С
Смешение компонентов по варианту 2					
232 °С	68 °С	82 °С	86 °С	83 °С	90 °С

Наблюдаемое согласуется с известными данными, согласно которым прочностные и деформационные характеристики в значительной степени определяются надмолекулярной структурой полимера. Как показано в [2], введение ША в СВМПЭ приводит к образованию сложной кристаллической структура полимера и сосуществованию различных по типам и размерам надмолекулярных образований. Наряду с формированием

сферолитов образуются анизодиаметрические хорошо очерченные структуры, разнообразные по форме и величине (вплоть до массивных пирамидальных). А как известно, более сложные надмолекулярные образования оказываются и более чувствительными к механическим воздействиям и с увеличением размеров сферолитов прочность и деформируемость полимеров, как правило, уменьшаются. В то же время такие композиции могут обладать улучшенными эксплуатационными характеристиками, например, повышенной износостойкостью, как отмечается в работе [3].

Повышение подвижности макромолекул сверхвысокомолекулярного полиэтилена в композициях с ША подтверждается данными электрофизических исследований пресованных композиционных материалов: с увеличением содержания наноалмазов в полимере повышается диэлектрическая проницаемость, зависимость тангенса угла диэлектрических потерь носит экстремальный характер, наибольшие значения наблюдаются при введении 1,5 мас. % ША в СВМПЭ (табл. 2, 3).

Таблица 2

Диэлектрическая проницаемость и удельное объемное электрическое сопротивление композитов СВМПЭ с ША, полученных по варианту 2

Содержание ША мас. %	Диэлектрическая проницаемость, ϵ			Удельное объемное электрическое сопротивление ρ_v , Ом·м·10 ⁶		
	100 Гц	1 кГц	10 кГц	100 Гц	1 кГц	10 кГц
–	15,75	14,93	12,82	0,693	0,299	0,0206
0,5	20,91	20,31	19,70	0,0767	0,00558	0,00053
1	23,1	22,41	21,71	0,0515	0,00451	0,00045
1,5	27,5	21,43	19,28	0,26	0,022	0,0012
2	34,71	31,85	28,57	0,106	0,00958	0,00138
2,5	30,37	28,3	25,98	0,117	0,0095	0,00144

Таблица 3

Тангенс угла диэлектрических потерь и время диэлектрической релаксации композитов СВМПЭ с ША, полученных по варианту 2

Содержание ША мас. %	Тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg } \delta \cdot 10^{-3}$			Время диэлектрической релаксации $\tau_p, \text{ c} \cdot 10^{-6}$		
	100 Гц	1 кГц	10 кГц	100 Гц	1 кГц	10 кГц
–	25,3	95,5	57,7	37,25	15,24	0,90
0,5	38,5	25,7	25,3	58,8	4,15	0,38
1	31,2	25,3	24,6	48,0	4,08	0,393
1,5	170	110	54,3	265,0	17,58	0,858
2	85,5	70,3	92	134,0	11,1	1,45
2,5	78,5	58,7	82	123,5	9,33	1,3

Удельное объёмное электрическое сопротивление композита уже при небольшой концентрации ША (0,5 мас. %) падает на порядок (табл. 2), после чего наблюдается постепенное его повышение с экстремумом при содержании добавки 1,5 мас. %. Такая же экстремальная зависимость в полимере проявляется и для времён диэлектрической релаксации (табл. 3). Значительное повышение данного показателя (в 17,4 раз при введении 1,5 мас. % ША) свидетельствует об образовании жестко связанной структуры вследствие упорядочения полимера и физико-химического взаимодействия ША с СВМПЭ, проявляющегося во включении активного наномодификатора в процесс кристаллизации полимера из расплава, что удовлетворительно согласуется с приведенными в работе [2] данными рентгенофазового анализа и электронной микроскопии композиций СВМПЭ с ША. О структурной реорганизации СВМПЭ под влиянием наноалмазов и об образовании более связанной структуры

полимера в их присутствии свидетельствует также наблюдаемое повышение на 10,6-19,8 % скорости распространения ультразвуковых колебаний в отпрессованных композитах, соответственно повышается и динамический модуль упругости .

Таблица 4

Динамический модуль упругости прессованных композитов на основе СВМПЭ и наноалмазов

Содержание ША в композиции, мас. %	Модуль упругости, Е, МПа, композитов из смесевых составов, приготовленных по вариантам	
	1	2
–	3628	4722
0,5%	5232	4878
1,0%	5099	5320
1,5%	5146	5260
2,0%	4692	5035
2,5%	5154	5822

Таблица 5

Технические характеристики прессованных композитов на основе СВМПЭ и наноалмазов

Содержание ША, мас. %	Плотность*, кг / см ³	Твёрдость*, МПа	Теплостойкость*, °С
СВМПЭ без ША для варианта смешения 1	1,12	145	250
СВМПЭ без ША для варианта смешения 2	1,13	183	200
0,5	1136 / 1133	201,5 / 145	160 / 90
1,0	1140 / 1135	215,5 / 153	210 / 105
1,5	1144 / 1141	177,5 / 161	185 / 115
2,0	1149 / 1145	177,5 / 162	172 / 107
2,5	1151 / 1145	162 / 162	160 / 115

* в числителе – показатели свойств для 1-го варианта смешения компонентов, в знаменателе – для варианта 2.

В таблице 5 приведены технические характеристики прессованных композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наноалмазов. Видно, что при введении ША в СВМПЭ в количестве 0,5 – 2,5 мас. % твердость получаемых материалов, изготовленных по варианту 1, повышается на 11,7 – 48,6 %, динамический модуль упругости на 29,3 – 44,2 % (вариант 1) и 6,6 – 23,2 % (вариант 2).

Таким образом, результаты проведенных исследований показывают, что несмотря на то, что введение наноалмазов в сверхвысокомолекулярный полиэтилен приводит к понижению деформационно-прочностных свойств при термических воздействиях, такие эксплуатационные показатели, как твердость и модуль упругости возрастают при сохранении достаточно высокой теплостойкости получаемых композиционных материалов. Наблюдается также повышение электрической проводимости материалов, проявляемое в более значительной степени в диапазоне частот 1 – 10 кГц.

Литература

1. Витязь П.А. Перспективные нанофазные материалы на основе ультрадисперсных алмазов / П. А. Витязь // Сб. Теоретические и технологические основы упрочнения и восстановления изделий машиностроения. Новополоцк, 2001. С. 4–8.

2. Дубкова В.И. Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования композиции сверхвысокомолекулярного полиэтилена с шихтой алмазосодержащей /В.И. Дубкова, Л.В. Судник, Л.В. Кульбицкая, Л.В. Маркова, В.Г. Комаревич // Материалы. Технологии. Инструменты. 2011. Т. 16, №3. С. 95–106.

3. Охлопова А.А. Пластики, наполненные ультрадисперсными неорганическими соединениями /

А.А. Охлопкова, А.В. Виноградов, Л.С. Пинчук – Гомель:
ИММС БССР, 1999. – 164 с.

PROPERTIES OF THE SUPERHIGH-MOLECULAR POLYETHYLENE MODIFIED BY NANODIAMOND

**¹Dubkova V.I., ²Korzhenevskiy A.P., ¹Ovseenko L.V.,
¹Komarevich V.G., ³Logvinovich P.N.**

¹Institute of General and Inorganic Chemistry of NAS Belarus,
Minsk, Belarus

²NP ZAO Sinta, Minsk, Belarus

³Belarusian State Agrarian Technical University,
Minsk, Belarus

It is shown, that introduction of the nanodiamond into superhigh-molecular polyethylene in quantity of the 0.5–2.5 weight % results in increasing of the hardness, the dynamic module of elasticity and electrical conductivity of the pressed composite materials.

Содержание

А.А. Хмыль, И.И. Кузьмар, Л.К. Кушнер, Н.В. Богуш. Оптимизация процесса формирования нанокomпозиционных покрытий.....	3
А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер, И.И. Кузьмар, Н.В. Богуш. Влияние ультрадисперсного алмаза и условий формирования на защитные свойства никелевых покрытий.....	9
А.М. Сафонова. Структура и свойства Cu-, Co-, Co-Ni-, Cr-содержащих углеродных волокнистых наполнителей.....	15
М.В. Кияшко, П.С. Гринчук. Синтез углеродных наноматериалов методом CVD в узком канале между каталитическими поверхностями.....	22
И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, Ш.К. Латыпов, А.Т. Губайдуллин, Н.Б. Мельникова, Г.М. Фазлеева, О.Г. Синяшин. Синтез и биологическая активность новых функционально замещенных производных фуллерена.....	29
Л. Н. Исламова, Г.М. Фазлеева, А.Т. Губайдуллин, В.П. Губская, Ш.К.Латыпов, И.А. Нуретдинов, О.Г. Синяшин. Синтез и строение аллильных производных фуллерена C ₆₀ и C ₇₀	36
Ф.Ф. Комаров, М.А. Ксенофонтов, Р.М. Кривошеев, А.Г. Ткачев, Л.Е. Островская, В.Н. Родионова, Х.А. Абдуллин, А.К. Тогамбаева. Структурные, оптические и электрофизические свойства полимеров с углеродными наноматериалами для систем защиты от электромагнитных излучений СВЧ-диапазона.....	42
Н.А. Захаров, Ж.А. Ежова, Е.М. Коваль, В.Т. Калинин. Нанокomпозиты гидроксипатит кальция /хитозан/ многостенные углеродные нанотрубки: синтез и физико-химические характеристики.....	49

А.А. Володин, А.А. Бельмесов, В.Б. Мурзин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов. Композиты оксиды металлов – углеродные нанотрубки.....	53
А.А. Арбузов, В.Е. Мурадян, Б.П. Тарасов. Синтез и исследование графеноподобных структур.....	59
Г.А. Базалий, Г.Д. Ильницкая, Н.А. Олейник. Формирование физико-химических характеристик нанопорошков углеродных материалов под влиянием химического модифицирования.....	65
А.А. Гильмутдинова, В.П. Губская, Ш.К. Латыпов, Д.Р. Шарфутдинова, Г.М. Фазлеева, И.А. Нуретдинов, О.Г. Сияшин. Новый подход к синтезу водорастворимых производных фуллерена.....	74
А.А. Гусев, Н.А. Захаров, И.А. Васюкова, Т.С. Пирожкова. Оценка биосовместимости <i>in vivo</i> нанокompозитов гидроксиапатит кальция/углеродные нанотрубки.....	81
В.А. Смирнов, Ю.М. Шульга, Н.Н. Денисов, Е.И. Кресова. Фотовосстановление оксида графита при низких температурах.....	87
Э.М. Шпилевский, Г.Г. Горох, В.П. Казаченко, С.А. Филатов, Д.В. Соловей. Формирование слоев углеродных наночастиц на пористых матрицах анодного оксида алюминия.....	91
Ю.М. Шульга, С.А. Баскаков, Е.И. Кнерельман, Г.И. Давыдова, Н.Н. Дремова, Н.Ю. Шульга, Е.А. Скрылева, А.Л. Агапов, Д.Н. Войлов, А.П. Соколов. Углеродный наноматериал, бразующийся при микроволновой эксфолиации оксида графита. Особенности синтеза и свойства.....	98
А.Р. Onanko, N.P. Kulish, O.V. Lyashenko, Y.A. Onanko. Defect structure changing and mechanical characteristics of nanocomposite based on multiwalled carbon nanotubes and polypropylene.....	105

П.А. Витязь, М.Л. Хейфец, В.Т. Сеньютъ, А.Г. Колмаков. Формирование поликристаллических материалов на основе детонационных наноалмазов.....	111
Д.В. Куис, А.Т. Волочко, Н.А. Свидунович, Г.П. Окатова, С.Н. Лежнев. Особенности структурного состояния лигатур Al–C.....	120
Э.М. Шпилевский, А.Г. Солдатов, Г. Шилагарди, Х. Дондог, Х. Цоохуу, Ж. Даваасамбуу, Д. Тимур- Батор. Фуллерены и фуллериды металлоценов в полимерной матрице.....	127
В.И. Жорник, А.В. Ивахник, В.П. Ивахник. Перспективы применения терморасширенного графита в пластичных смазках.....	133
Е.Л. Прудникова, И.В. Комиссаров, А.Л. Данилюк, В.А. Лабунев, Ф. Ле Норманд, С.Л. Прищепа. Магнитные свойства и параметры магнитной структуры нанокompозита Fe ₃ C-УНТ.....	140
В.А. Карпович, Н.В. Любецкий, Н.Р. Прокопчук, В.Н. Родионова, П.Г. Становой. Создание радиопоглощающих материалов с использованием наноструктурированного углерода.....	146
О.В. Алексеева, Н.А. Багровская, А.В. Носков. Исследование структуры и биологической активности фуллеренсодержащих композитов на основе полистирола.....	152
А.С. Бучельников, Т.А. Дерябина, Д.П. Воронин, Ю.И. Прилуцкий, М.П. Евстигнеев. Исследование агрегации фуллерена C ₆₀ в водном растворе.....	158
E.L. Pavlenko. Changes in the crystal structure of fullerite C ₆₀ under irradiation with Fe ions.....	164
Н.А. Поклонский, С.В. Раткевич, С.А. Вырко, Е.Ф. Кисляков. Магнитные моменты заряженной молекулы C ₁₀ в конформациях «звезда» и «кольцо».....	171

В.Л. Карбовский, Э.М. Шпилевский, Н.А. Курган. Электронное строение гидроксоапатита кальция, модифицированного углеродными наноматериалами.....	177
А.Д. Рудь, Н.И. Кускова, И.М. Кирьян, В.Н. Родионова, А.Н. Кириченко. Структура и электродинамические свойства углеродных наноматериалов, синтезированных методом электроразрядной обработки углеводородов.....	183
С.Д. Куш, Н.С. Куюнко. Получение катализаторов гидрирования совместным восстановлением оксида графита и платины (IV).....	189
А.И. Комаров, В.И. Комарова, Т.А. Кузнецова, Н.И. Кускова, А.Д. Рудь. Влияние микролегированного металлами аморфного углерода на триботехнические свойства МДО-покрытий.....	195
А.С. Панасюгин, С.В. Григорьев, Л.М. Гузова. Использование шунгита зажогинского месторождения (карелия) в качестве источника углеродного сырья.....	203
А.В. Петров, И.В. Мурин, И.А. Меньшиков. Компьютерное моделирование нанокompозитных материалов на основе нафiona и производных фуллерепа.....	209
И.Е. Галстян, Г.Ю. Михайлова, Ю.Ф. Бозбей, М.М. Нищенко. Электрические и термоэлектрические свойства композита политетрафторэтилен – многослойные углеродные нанотрубки.....	214
Ю.А. Соколовская, Г.П. Федина, В.И. Мостовой. Превращения фуллеренов и фуллеридов в конденсированных средах.....	220
Е.Ф. Венгер, Р.В. Конакова, Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба, В.В. Шинкаренко. О возможности получения наноструктур с фуллеренами без деформации изгиба.....	227

Ю.О. Смирнова, Е.В. Празднова, И.Б. Чистякова, В.А. Чистяков. Моделирование механизма антиоксидантного действия фуллерена C ₆₀ <i>in silico</i> и <i>in vivo</i>	234
В.Т. Сеньють. Наноалмазы как активатор фазовых превращений в углероде и нитриде бора.....	240
Е.А. Дикусар, В.М. Зеленковский, А.Л. Пушкарчук, В.И. Поткин, Д.А. Рудаков, А.Г. Солдатов, А.В. Холопцев. Эндоедрические радон-222-содержащие производные бакминстерфуллеренов C ₆₀ и C ₈₀	246
Н.Е. Корниенко, О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш В.В. Стрельчук. Сильные изменения полос A _g (2), H _g (7, 8) фуллеритов C ₆₀ в спектрах комбинационного рассеяния при взаимодействии с металлами, электронном и лазерном облучении.....	251
Н.Е. Корниенко, Л.Л. Саргинская, А.М. Куцай, Ц. Ястребский. Гигантская нелинейность и сочетание нанотрубок BN и алмазоподобного C-BN в дендритных наноструктурах нитрида бора.....	257
Н.Е. Корниенко, В.А. Брусенцов, Е.Л. Павленко. Расщепление частот колебаний и изменение колебательных резонансов при ¹³ C, B и N замещении в фуллерене C ₆₀	264
А.Л. Данилюк, Д.А. Подрябинкин. Плазменно-механические колебания в массиве углеродных нанотрубок.....	271
Ю.М. Шульга, Д.П. Кирюхин. Получение и исследование композита, образующегося при низкотемпературной пострадиационной полимеризации C ₂ F ₄ в присутствии графенового 3D материала.....	277
М.А. Брич, К.В. Доброго, Л.И.Красовская. Моделирование кинетики испарения фуллерита.....	284

А.А. Гильмутдинова, Г.М. Фазлеева, В.П. Губская, И.А. Нуретдинов. Синтез и свойства производных фуллерена C ₆₀ , содержащих диоксисалановый и диольный фрагменты.....	291
А.Л. Зайцев. Исследование стабильности объемных графеновых структур из первых принципов.....	297
Л.В. Баран. Комбинационное рассеяние света в пленках фуллерит-олово с различной атомной долей металла.....	302
С.А. Филатов, Дж. Матос Лале, Г.С. Ахремкова, Д.С. Соловей, М.Н. Долгих, Г.С. Кучинский, Е.В. Батырев. Допированные и декорированные углеродные наноматериалы для систем накопления энергии.....	308
А.П. Оласюк, М.А. Заболотный, Н.П. Кулиш, О.П. Дмитренко, Е.Л. Ефимов. Корреляция реологических и фотофизических характеристик слоев ПЭПК-C ₆₀	315
Н.А. Захаров, В.Т. Калинин, Т.В. Захарова. Нанокompозиты гидроксипатит кальция/углеродные нанотрубки (моделирование взаимодействия костной ткани и углеродных нанотрубок в ходе биоминерализации).....	321
В.С.Урбанович, Д.В. Куис, Г.П. Окатова, Н.А. Свидуневич, В.М. Ойченко. Особенности структурообразования аморфно-нанокристаллического высокотвердого композита на основе наноуглерода при высоком давлении.....	327
О.М. Perepelytsina, A.D. Rud, T.S. Gergeliuk, M.M. Biliy, M.V. Sydorenko, I.M. Kiryan. Biochemical and cytotoxic properties of ultra dispersed diamonds.....	334

С.А. Филатов, М.Н. Долгих, Д.С. Соловей, Г.С. Ахремкова, Г.С. Кучинский, О.В. Шишко. Синтез и исследование упорядоченных углеродных наноструктур.....	341
С.А. Филатов, Ван Хью Чун, Джао Минг, Г.С. Кучинский, Е.В. Батырев, М.Н. Долгих, А.С. Александронец. CVD-системы синтеза углеродных нанотрубок на углеродных подложках.....	347
С.А. Филатов, М.Н. Долгих, Е.В. Батырев, Г.С. Кучинский, П.А. Кумейша, Е.В. Писаревич, Е.И. Юринок. Синтез и функционализация металлических наночастиц с плазмонным резонансом для оптической диагностики биосистем.....	353
В.П. Казаченко, И.В. Рязанов, Г.Г. Горох. Тонкие пленки на основе полимерных форм фуллерена C ₆₀ на нано- и микро- структурированных подложках.....	364
Г.Е. Сатаева, Н.М. Дауренбек, М.К. Мырзахмет. Получение углеродных наноматериалов на Ni-Mo-бентонитовом катализаторе.....	370
А.А. Мечай, М.П. Мисник, В.Л. Колпащиков, В.С. Завойчинский. Использование углеродных нанотрубок для модифицирования структуры автоклавного ячеистого бетона.....	377
В.И. Дубкова, А.П. Корженевский, Л.В. Овсенко, В.Г. Комаревич, П.Н. Логвинович. Свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного наноалмазами.....	386

Научное издание

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

Подписано в печать 07.06.2013.
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.
Гарнитура Times New Roman.
Усл. печ. л. 21,56. Уч.-изд. л. 20,11.
Тираж 200 экз. Заказ 31.

Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова
НАН Беларуси. 220072, Минск, ул. П. Бровки, 15.
ЛИ № 02330/0549415 от 08.04.2009.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена
имени А.В. Лыкова НАН Беларуси.
220072, Минск, ул. П. Бровки, 15.

ISBN 978-985-6456-86-5

