

# НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Сборник научных статей



Минск 2016



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

**НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2016

---

УДК 531.4:621.3

Представлены наиболее значимые результаты исследований ученых стран СНГ по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, ультрадисперсные порошки).

Сборник может быть полезен специалистам в области наноструктурных материалов: 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 О. Г. Пенязьков  
канд. техн. наук С. А. Филатов  
канд. физ.-мат. наук Э. М. Шпилевский

Рецензенты:

чл.-корр. НАН Беларуси В. А. Бородуля  
доктор техн. наук В. И. Жорник

ISBN 978-985-7138-06-7

© Институт тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2016



## **РАЗВИТИЕ НАУКИ О НАНОМАТЕРИАЛАХ В БЕЛАРУСИ**

### **К 80-летию академика П. А. Витязя**

Отражены основные достижения академика П. А. Витязя в исследовании наноматериалов, его организационная деятельность по формированию научной школы и инновационной среды в Республике Беларусь.

Важнейшая особенность наноструктур – проявление размера как кинетического и термодинамического параметра свойств. В Республике Беларусь, как и во всем мире, большая наука о наноматериалах выросла из ряда обогащающих друг друга научных направлений: физики тонких пленок, физической и коллоидной химии, физической оптики и физики лазеров, прикладной математики и порошковой металлургии. Научные успехи в этих направлениях, а также создание техники, позволяющей изучать объекты субмикронных размеров и наносекундные процессы, обеспечили формирование мультипредметной отрасли науки и технологии, за которой закрепилось название «Наноматериалы и нанотехнологии».

Школа исследователей по физике тонких пленок в Беларуси сформировалась на материаловедческих работах академиков Н. С. Акулова, В. П. Северденко, Н. Н. Сироты. Ее развитие стимулировалось созданием в нашей республике производств микроэлектроники и вычислительной техники, а также специализированных кафедр в минских вузах.

Оба раздела химии – физическая и коллоидная – в соединении с физикой твердого тела обеспечили фундаментальную основу для понимания взаимодействий разных веществ на уровне атомов и молекул. В Беларуси в этом направлении наиболее значимыми оказались школы академиков

В. В. Свиридова, Ф. Н. Кагуцкого, А. И. Лесниковича (БГУ) и В. С. Комарова, И. Н. Ермоленко (НАН Беларуси).

Всемирно известная оптическая школа с научными, учебными и производственными площадками в Академии наук Республики Беларусь и Белорусском государственном университете была создана академиками Б. И. Степановым, А. Н. Севченко, Н. А. Борисевичем. Оптические методы изучения наноструктур оказались наиболее надежными, так как они из-за малых энергий квантов не вносят существенных изменений в наночастицах, а лазеры дополнительно обеспечивают ультрамалые времена воздействий.

В области прикладная математики были разработаны методы математического моделирования новых материалов, принципы размещения нанокластеров в различных кристаллах и аморфных средах. В этом направлении получили известность работы академиков В. И. Крылова, Н. П. Еругина, И. В. Гайшуна и В. И. Корзюка.

Основателями научной школы порошкового материаловедения и порошковой металлургии Беларуси являются О. В. Роман и П. А. Витязь. Под их руководством осуществлялись исследования, готовились кадры и создавались производственные участки, а затем достаточно мощные заводы. Развитие данного направления возникло из задачи: разработать методы экономного использования металлов, которые отличались бы от токарного производства. Метод порошковой металлургии как никакой другой сочетал высокую точность в повторении нужной конфигурации изделий, сведение до минимума расхода материала, избавление от затрат на дорогостоящее токарное производство, давал колоссальную экономическую выгоду. Однако на пути применения этого метода в то время стояли серьезные нерешенные задачи: создать нужные составы порошков и заставить их прочно соединяться в изделиях.

Увлеченный этими задачами академик О. В. Роман привлек к участию творчески способного молодого мастера ремонтно-механического цеха завода «Ударник» П. А. Витязя. Казалось, что это инженерно-технические задачи, но постепенно стали возникать вопросы по структуре, зарождению и росту фаз,

особенностях объемной и поверхностной диффузии, термической обработки и многие другие.

Работая в отраслевой лаборатории порошковой металлургии, Петр Александрович много времени проводит в библиотеке, посещает семинары кафедры порошковой металлургии Белорусского политехнического института, подолгу задерживается в лаборатории после окончания рабочего дня. Глубина погружения в проблему формировала в П. А. Витязе ученого.

Уже к середине 1980-х гг. научной группой под руководством П. А. Витязя в сотрудничестве с Институтом структурной макрокинетики АН СССР разработана технология получения широкого ассортимента композиционных порошков типа «металлический сплав – тугоплавкое соединение». Некоторые из полученных материалов обладали уникальными свойствами и не имели аналогов в мире и вскоре нашли применение в специальных технических изделиях. В последующие годы под руководством и при непосредственном участии Петра Александровича разработан ряд технологических процессов восстановления и упрочнения деталей узлов трения, конструкций и технологического оборудования, используемого в автомобильном транспорте, химической промышленности, в строительной, дорожной и сельскохозяйственной технике, в электронике.

Новые решения П. А. Витязя по нанесению износостойких антифрикционных покрытий на полимерной основе, содержащих добавки порошка ультрадисперсного алмаза, обеспечили деталям определенных машин и механизмов высокую стойкость к коррозии и абразивному износу.

Обнаруженный в физике тонких пленок эффект зависимости физических свойств от толщины образца вдохновил научную группу П. А. Витязя на исследования порошков с размером частиц ультрамалого диаметра, а также на изучение пленок и покрытий. Использование порошка ультрадисперсного алмаза с диаметром частиц 4–6 нм в качестве добавки в различные материалы привело к положительным эффектам: в маслах и смазках – снижение износа деталей и увеличение их рабочего ресурса; в смазочно-охлаждающих жидкостях – снижение времени и повышение качества обработки деталей; в полимерных и

металлических покрытиях – повышение износостойкости; в клеях – повышение прочности [1–3].

Значимый импульс в исследовании и разработке наноструктурированных материалов придало открытие углеродных наночастиц – фуллеренов и углеродных нанотрубок. Было показано, что введение фуллеренов в металлы даже в небольших долях (до 1,0 мас.%) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяет их физические свойства. Так, установлено, что нанотвердость фуллеренсодержащих пленок выше нанотвердости пленок чистых металлов, что объясняется высокими внутренними напряжениями. При определенных соотношениях компонентов фуллерены выступают не только как компоненты композиционных материалов, но и как реагенты химических реакций в получении новых веществ. Например, получены соединения  $Me_xC_{60}$  для меди и олова. Металлы при допировании фуллеренами и углеродными нанотрубками характеризуются значительным повышением механической прочности и электрического сопротивления, что связывается с наноразмерностью структуры и возникновением значительных механических напряжений и искажениями решетки [1, 4]. Для таких материалов наблюдается снижение коэффициентов трения и повышение износостойкости [5]. Необычными свойствами обладают керамические и ферромагнитные материалы, допированные фуллеренами и углеродными нанотрубками [6].

Привлечение научных работ физики тонких пленок (объектов с нанометровыми размерами в одном направлении), а также методик структурных исследований, включая оптическую и электронную спектроскопию, спектроскопию вторичных и Оже-электронов способствовало комплексному подходу к изучаемым объектам, что обеспечило глубину понимания процессов, происходящие в материалах, а затем выход на конструирование новых материалов. Разветвленные научные группы, состоящие из специалистов разного профиля, дополняли друг друга, постепенно складываясь в научную школу академика П. А. Витязя. Участие специалистов разного профиля обеспечивало глубину исследования размерных эффектов, процессов молекулярной самоорганизации в сочетании с химическими реакциями, а также взаимодействий в ансамблях наночастиц.

Под руководством П. А. Витязя разработаны основы технологии получения сверхтвердых материалов на базе нанопорошков алмаза и кубического нитрида бора [7]. Изучены особенности структурных и фазовых превращений в углеродных материалах. Проведены исследования режимов модификации алюминиевых и титановых сплавов методом микроплазменной обработки. При модифицировании оксидокерамических покрытий углеродными наночастицами (фуллеренами или нанотрубками) достигнуто увеличение несущей способности в 3–4 раза, снижение сухого коэффициента трения на 10–15%, а в паре «оксидокерамика-оксидокерамика» на 40–45%, увеличение износостойкости полкрытий в 2,5–3,0 раза [8].

Разработанные методы модифицирования оксидокерамических покрытий углеродными наночастицами обеспечили высокоэффективное упрочнение рабочих поверхностей трибосопряжений различного назначения, в частности, деталей штамповой оснастки для изготовления изделий из пластмасс, деталей тормозных систем, гидроаппаратуры, цилиндров двигателей внутреннего сгорания, фильтр для протяжки нитей и волокон. Во всех случаях достигнуто значительное (в 3–5 раз) увеличение ресурса работы деталей с модифицированным покрытием.

Спектр применения наноструктурных материалов широк: это уникальные покрытия (упрочняющие, антикоррозионные, антифрикционные, светозащитные), оптоэлектронные устройства (сенсоры, эмиттеры, фотоприемники, фоторезисторы, волноводы, нагревательные элементы), биомедицинские изделия (эндопротезы, контейнеры для адресной доставки лекарственных препаратов в организме, молекулярные фильтры, мембраны), лекарственные препараты. Для созданных наноструктурных материалов П. А. Витязь сразу пытается найти практическое применение, о чем свидетельствуют его многочисленные патенты и конкретные детали в тракторах «Беларусь», холодильниках «Атлант», различных станках и механизмах, а также в смазках [8, 9].

Поняв, что развитие человеческой цивилизации в XXI в. будет осуществляться на основе наноматериалов, нанотехнологий и новой энергетики, в 2000 г. П. А. Витязь инициировал и

организовал проведение ряда научных мероприятий. Первым из них был Международный научный симпозиум «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», который затем перешел в регулярную проводимую Международную конференцию «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах» на базе ИТМО имени А.В. Лыкова НАН Беларуси (см. фото). С 2002 г. начал проводиться семинар «Наноматериалы: Беларусь–Россия–Украина», который с 2008 г. также расширил свой формат до международной конференции.



*Во время посещения ИТМО имени А.В. Лыкова НАН Беларуси: академики С. А. Жданок, П. А. Витязь, Нобелевский лауреат академик РАН Ж. И. Алферов, академик А. П. Достако, Председатель Президиума НАН Беларуси М. В. Мясникович*

В 2002 г. по инициативе Петра Александровича впервые была разработана концепция пятилетней белорусской программы по наноматериалам и нанотехнологиям, на основе которой была сформирована ГПОФИ «Наноматериалы и нанотехнологии». В рамках этой программы стал работать ежегодный Республиканский семинар. Следующая программа по наноматериалам и нанотехнологиям выполнялась под руководством П. А. Витязя в 2006–2010 гг. ГПНИ «Новые материалы», которой также руководил П. А. Витязь выполнялась в 2011–2013 гг. и 2014–2015 гг.

Многие разработки фундаментального и прикладного характера – это итоги успешного выполнения этих программ. На основе научных данных получены многие патенты, опубликованы

десятки монографий, сотни научных статей, на их основании которых защищены докторские, кандидатские и магистрантские диссертации. Часть научных разработок была внедрена в производство в виде инновационных продуктов, а часть перешла для дальнейших прикладных исследований в государственные научно-технические программы.

Большая заслуга П. А. Витязя не только в создании инновационных продуктов, которые прошли свой путь из лабораторий в заводские цеха, но и в формировании инновационной среды в Республике Беларусь. Здесь следует отметить созданные по инициативе и при всесторонней поддержке Петра Александровича инновационные учреждения (производственные участки, технопарки, частные фирмы при государственных научных учреждениях), научные проекты и программы, которыми руководит лично он или его ученики. Большая организационная работа Петра Александровича как руководителя государственных программ по наноматериалам, которые уже перешли в четвертую пятилетку, его высокая требовательность к исполнителям проектов создают творческую атмосферу и нацеленность на инновации. На формирование инновационной среды работают его монографии, учебники и учебные пособия. Его учебное пособие «Наноматериаловедение», вышедшее в издательстве «Вышэйшая школа» в 2015 г. [10], рекомендовано Министерством образования Республики Беларусь студентам учреждений высшего образования по техническим специальностям. Это пособие стало настольной книгой не только студентов, но аспирантов и состоявшихся научных сотрудников, так как в нем систематизированы достижения и проблемы современного наноматериаловедения, сочетаются широта охвата процессов и явлений, происходящих в наноматериалах, глубина анализа, часто на атомарно-молекулярном уровне, и доступность изложения.

Возможностью общаться с известными учеными других стран во многом мы также обязаны П. А. Витязю, так как, являясь председателем или членом оргкомитетов многих научных конференций, он приглашает интересных докладчиков. Так, неоднократно мы могли слушать содержательные выступления Нобелевского лауреата вице-президента РАН академика Жореса



Алфёрова (г. Москва), вице-президента НАН Украины академика Антона Наумовца (г. Киев), директора ИФПМ СО РАН (г. Томск) академика Виктора Панина, директора ИМЕТ РАН академика Константина Солнцева, академика-секретаря Сибирского отделения РАН (г. Новосибирск) академика Николая Ляхова, директора ИХС РАН (г. Санкт-Петербург) академика Владимира Шевченко и многих других известных ученых.

Для создания инновационной среды в стране П. А. Витязь привлекает не только созданный им Институт подготовки научных кадров НАН Беларуси, работающий с магистрантами, аспирантами, руководителями аспирантов и подразделений академических институтов, но и все вузы страны.

Петр Александрович воспитал большую когорту научных работников, педагогов, производственников и руководителей, достойно продолжающих главное дело его жизни – служение Отечеству.

Алгоритм успеха Петра Александровича Витязя безукоризнен и действенен: Идея – Исследование – Осмысленное понимание (Познание тайн Природы) – Воплощение (реальное производство, книги, подготовка кадров для науки и производства). Тот, кто усвоил этот алгоритм, добивается эффективности в работе и, в итоге, общественного признания. Становится успешным и счастливым человеком.

**Краткие сведения из биографии.** Петр Александрович Витязь родился 6 августа 1936 г. в деревне Первомайская Березовского района Брестской области.

В 1960 г. окончил Белорусский лесотехнический институт имени С. М. Кирова (г. Минск). С 1961 г. – старший инженер, главный инженер, старший научный сотрудник, заведующий сектором лаборатории порошковой металлургии Белорусского политехнического института (БПИ), с 1970 г. – старший преподаватель БПИ и одновременно – руководитель отдела физико-химических исследований НИИ порошковой металлургии. С 1977 г. – заместитель директора НИИ порошковой металлургии БПИ, с 1980 г. – первый заместитель генерального директора Белорусского республиканского научно-производственного объединения порошковой металлургии и одновременно – руководитель филиала кафедры БПИ. С 1992 г. – директор НИИ

порошковой металлургии Белорусского государственного научно-производственного концерна порошковой металлургии и одновременно руководитель филиала кафедры порошковой металлургии и технологии материалов Белорусской государственной политехнической академии (БГПА). С 1997 г. – вице-президент, с 2002 г. – первый вице-президент НАН Беларуси, а с 2004 г. – первый заместитель Председателя Президиума НАН Беларуси, с 2012 г. – руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси.

Трудовой стаж Петра Александровича Витязя превышает 65 лет. При его личном участии разработано более 60 новых технологий и материалов, по которым освоено опытное и промышленное производство изделий для строительной, автомобильной и сельскохозяйственной техники, машиностроения, станкостроения и специальной техники.

За разработку и внедрение в народное хозяйство новых пористых материалов и изделий на основе металлических порошков П. А. Витязю присуждена Государственная премия БССР (1980 г.). В 1987 г. – премия Совета Министров СССР за разработку и внедрение в народное хозяйство новых порошковых материалов и изделий. В 2002 г. ему присвоена премия НАН Беларуси и СО РАН им. академика В. А. Коптюга, в 2007 г. – премия Президентов Академий наук Украины, Беларуси и Молдовы, в 2012 г. – премия РАН и НАН Беларуси, в 2014 г. – премия НАН Беларуси.

Академик П. А. Витязь награжден орденами Дружбы народов (1986 г.), медалью Франциска Скорины (1996 г.), Отечества III степени (2001 г.), Отечества II степени (2009 г.), золотой медалью Международной академии наук Евразии (IEAS) (2014 г.), медалью «За вклад в создание Евразийского экономического союза» (2015 г.), золотой медалью НАН Беларуси (2016 г.), другими медалями и почетными знаками.

Свое 80-летие Петр Александрович Витязь встречает полным энергией и творческих сил. Мудрости, новых идей и умения подставить свое плечо у него хватает на всех. Он всегда доброжелателен, внимателен к собеседнику, умеет вселить уверенность и оптимизм. Петр Александрович часто выступает на

телевидении, принимает делегации из других стран, выступает с докладами на семинарах и конференциях, открывает выставки.

Как и прежде, Петр Александрович следует своему главному лозунгу: «Познать и воплотить!» Он изо дня в день кропотливо и скрупулезно познает тайны природы и старается воплотить эти тайны в жизнь конкретными разработками.

В день славного юбилея желаем Петру Александровичу Витязю дальнейших творческих успехов, самого крепкого здоровья, талантливых учеников, ярких экспериментов, осуществления его многочисленных идей и планов, счастья и благополучия родным и близким.

*О. Г. Пенязков, Э. М. Шпилевский*

#### **Литература**

1. Витязь, П. А. Наноматериалы и нанотехнологии: достижения и проблемы / П. А. Витязь // Наноструктурные материалы: получение, свойства, применение. – Минск : Беларус. навука, – 2009. – С. 5–51.
2. Витязь, П. А. Основы нанотехнологий и наноматериалов: учеб. пособие / П. А. Витязь, Н. А. Свидунович. – Минск : Вышэйш. шк., 2010. – 302 с.
3. Витязь, П. А. Фуллерены в матрицах различных веществ / П. А. Витязь, Э. М. Шпилевский // ИФЖ. – 2012. – Т. 85, № 4. – С. 718–724.
4. Витязь, П. А. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П. А. Витязь, В. И. Жорник, В. А. Кукареко [и др.] – Минск : Беларус. навука, 2011. – 527 с.
5. Витязь, П. А., Новые наноструктурированные углеродсодержащие материалы. / П. А. Витязь, Э. М. Шпилевский, В. И. Жорник [и др.] / Наноструктуры в конденсированных средах. – Минск : ИТМО имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 3–18.
6. Витязь, П. А. Повышение ресурса трибосопряжений активированными методами инженерии поверхности /

П. А. Витязь, В. И. Жорник, М. А. Белоцерковский [и др.] – Минск : Беларус. навука, 2012. – 452 с.

7. Витязь, П. А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь, В. И. Жорник, А. Ф. Ильющенко [и др.]; под общ. ред. П. А. Витязя – Минск : Беларус. навука, 2013. – 381 с.

8. Витязь, П. А. Наноматериалы: от научных разработок к широкомасштабным инновациям / П. А. Витязь, Э. М. Шпилевский, В. И. Жорник [и др.] // Наноструктурные материалы Беларусь – Россия – Украина. НАНО-2014: сб. пленарных докл. – Минск : Беларус. навука, 2015. – С. 19–35.

9. Витязь, П. А. Под ред. А. А. Ковалени, А. Ф. Ильющенко, С. П. Витязя. – Минск: Бел. наука, 2011. – 128 с.

10. Витязь, П. А. Наноматериаловедение: учеб. пособие / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич, Д. В. Куис / – Минск: Вышэйш. шк., 2010. – 511 с.

**ПОВЫШЕНИЕ ТОЛЩИНЫ И МИКРОТВЕРДОСТИ  
МДО-ПОКРЫТИЙ НА СИЛУМИНЕ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ  
С ДОБАВКАМИ ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА**

**А. И. Комаров<sup>1</sup>, П. А. Витязь<sup>1</sup>, В. И. Комарова<sup>1</sup>, Н. Н. Рожкова<sup>2</sup>,  
Ц. С. Золотая<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, al\_kom@tut.by

<sup>2</sup>Институт геологии Карельского НЦ РАН,  
г. Петрозаводск, Россия, rozhkova@krc.karelia.ru

Исследовано влияние шунгитового наноуглерода (ШУ) на процесс МДО, структурные характеристики и микротвердость керамических покрытий, созданных на эвтектическом силумине. Установлено, что ШУ интенсифицирует микроплазменные процессы, приводит к увеличению толщины покрытия в 1,5 раза, содержания корунда в 4 раза, росту микротвердости до 23 ГПа.

**Введение.** Благодаря низкой плотности и более высокой, чем у стали, удельной прочности, алюминиевые сплавы нашли применение в различных областях техники. Несмотря на постоянно возрастающие требования снижения массы деталей и конструкций, более широкое использование алюминиевых сплавов часто ограничивается их невысокой твердостью и износостойкостью. Наиболее эффективным решением задачи повышения этих характеристик является модифицирование рабочей поверхности электрохимической микроплазменной обработкой, приводящей к формированию износостойких керамических покрытий (КП). Обладая рядом преимуществ (высокая твердость, износостойкость, адгезия с основой, тепловая и антикоррозионная стойкость, возможность получать покрытия на деталях сложной формы), технология получила достаточно широкое распространение.

Однако достигнутый уровень технологических характеристик процесса и свойств покрытий в ряде случаев не

удовлетворяет предъявляемым требованиям. Кроме того, не на всех типах алюминиевых сплавов возможно формирование покрытий с высоким содержанием корунда. Это, прежде всего, относится к силуминам, которые при содержании в них кремния более 8 % некоторыми компаниями вообще не рассматриваются в качестве объекта для микроплазменной обработки. В ряде работ, например [1–6], эти задачи решены использованием в МДО-процессе углеродных наноматериалов (УНМ) – наноалмазов [1, 2], фуллеренов [3, 4], саж, являющихся продуктами их производства [5], аморфного наноуглерода, полученного электроразрядной обработкой углеводородных жидкостей [6].

Наряду с искусственно синтезируемыми УНМ большой научно-практический интерес вызывает природный материал – шунгитовый углерод (ШУ) [7–9], главной характеристической особенностью которого является дифильность, что обусловлено наличием дипольного момента у непланарного графенового компонента. Поэтому в электролитах для МДО шунгитовый углерод может проявлять свойства, подобные ПАВам, что является важным фактором для этого процесса. Цель настоящей работы – выявление и исследование степени воздействия наноуглерода шунгита на процесс микродугового оксидирования и получение покрытий на силуминах с повышенными характеристиками.

**Методика эксперимента.** Исследование выполнялось на поршневом эвтектическом силумине АК12М2МгН (11–13 % Si; 0,8–1,3 % Mg; 0,3–0,6 % Mn; 0,8–1,3 % Ni; 0,8 % Fe; 0,2 % Cr; 0,05–0,20 % Ti; 1,5–3,0 % Cu; 0,1 % Pb; 0,5 % Zn; 0,02 % Sn, Al – ост., здесь и далее мас.%). Микроплазменная обработка этого сплава проводилась в анодно-катодном режиме на разработанной в Объединенном институте машиностроения установке УЭМПО в силикатно-щелочном электролите – базовом (4 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 2 г/л KOH) и модифицированном ШУ. Содержание добавок ШУ в растворе составляло 125, 250, 500 мг/л.

Структурно-фазовое состояние КП изучалось на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного и металлографического анализов. Рентгеноструктурные исследования проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с применением вторичной монохроматизации

рентгеновского пучка посредством пошагового механического удаления слоев покрытия. Морфология структурных составляющих образцов КП изучалась на микроскопе МИМ-8, JX-200E. ДюрOMETрический анализ поперечных шлифов КП проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,20; 0,49 Н в зависимости от исследуемого участка.

**Результаты и их обсуждение.** Сплав АК12М2МгН, который выбран в качестве основы для образования КП, имеет кубическую гранцентрированную решетку с постоянной  $a = 0,4052$  нм. Он характеризуется гетерогенной структурой (рис. 1), включающей дендриты  $\alpha$ -твердого раствора, эвтектику и интерметаллиды (железо- и медьсодержащие). Частицы кремния и интерметаллиды оказывают тормозящее действие на процесс образования покрытий [1, 2]. Обращаясь к микроструктуре полученных керамических покрытий, следует отметить, что модифицирование базового электролита ШУ приводит к росту его толщины  $\delta$  (таблица). При концентрации добавки ШУ  $c = 125$  мг/л происходит заметное (в  $\sim 1,5$  раза) увеличение толщины КП.

Особенностью микроструктуры КП является повышенная пористость его поверхностного слоя. Однако по мере продвижения к основе микроструктура становится более плотной и однородной. Из приведенных микроструктур видно, что отличительной чертой покрытий, полученных на силумине АК12М2МгН, является неравномерность толщины в различных структурных составляющих сплава. При этом в зонах твердого раствора регистрируется эффект прорастания КП вглубь основы по сравнению с зонами эвтектики. Следствием этого является формирование развитой границы раздела основа-КП, что способствует повышению адгезионной прочности покрытия. Подобный эффект ранее был зарегистрирован для покрытий, полученных на доэвтектических силуминах, в частности на сплаве АК5М2 [10]. Из анализа микроструктур КП следует также, что наибольшая степень развитости границы раздела с основой наблюдается для концентраций ШУ, равных 125, 250 мг/л (рис. 1, б, в). Относительно невысокая степень развитости границы раздела КП с основой для  $c = 500$  мг/л (рис. 1, г) следует связывать с существенным измельчением структурных составляющих сплава АК12М2МгН по сравнению с другими образцами (рис. 1, а-в).



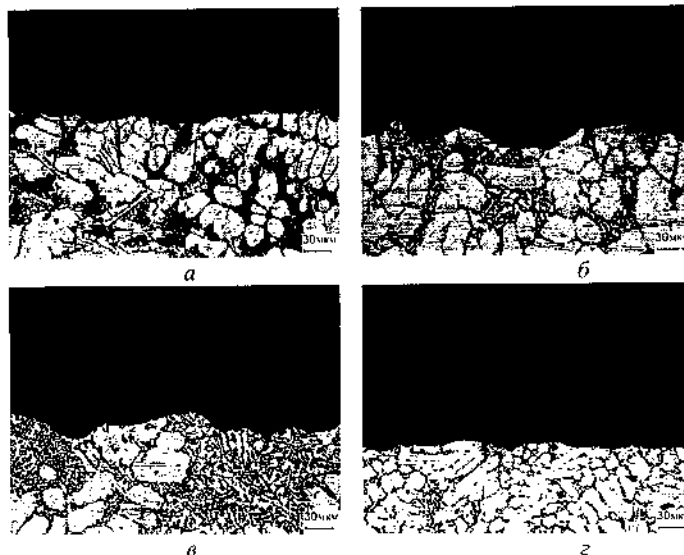


Рис. 1. Микроструктура силумина АК12М2МгН и созданного на его поверхности КП в электролите с различной степенью насыщения ШУ: *а* – без добавок, *б* – 125 мг/л, *в* – 250 мг/л, *г* – 500 мг/л)

#### Зависимость толщины покрытия от концентрации добавки ШУ

<i>c</i> , мг/л	0	125	250	500
<i>δ</i> , мкм	100	145	160	180

С целью определения фазового состава керамических покрытий был проведен рентгеноструктурный анализ. Из рис. 2 видно, что фазовый состав КП в рассматриваемом слое представлен высокотемпературным оксидом  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд), низкотемпературным  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и шпинелью  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ , муллит). Корунд представлен тригональной системой с периодами  $a = 0,4758$  нм,  $c = 1,2991$  нм. Фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  имеет гранцентрированную кубическую решетку с периодом  $a = 0,79326$  нм. Муллит относится к орторомбической сингонии, периоды которой равны:  $a = 0,75456$  нм,  $b = 0,76898$  нм,  $c = 0,28542$  нм.

Проведенные комплексные исследования показали, что подобный фазовый состав наблюдается во всех слоях

анализируемых КП. Различие состоит лишь в изменении соотношения между содержанием этих фаз. Для образцов с различным содержанием ШУ был проведен сравнительный анализ содержания преобладающих модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 3, а–в).

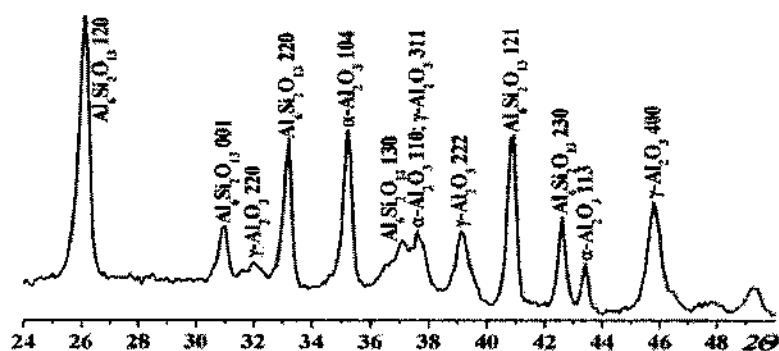


Рис. 2. Фрагмент дифрактограммы слоя КП на глубине 115 мкм от основы, сформированного в электролите-суспензии с концентрацией ШУ 500 мг/л

Наличие большего количества фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  в модифицированных КП по сравнению с покрытием без добавок ШУ свидетельствует о повышенной энергии микроплазменных процессов. Например, в приграничном слое немодифицированного покрытия содержание  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  составляет 11 об.%, а для модифицированного покрытия при концентрации ШУ 500 мг/л достигает 48 об.% (рис. 3, а). Таким образом, введение ШУ в микроплазменный процесс обеспечивает формирование покрытия с высоким содержанием корунда, что повышает значение микротвердости до  $H_{\mu} = 23$  ГПа в слое 30–70 мкм (рис. 3, з). Вместе с тем значение  $H_{\mu}$  покрытия, сформированного в базовом электролите, в этих слоях изменяется от 9 до 16 ГПа, при этом максимальное значение микротвердости в этом покрытии в  $\sim 1,5$  раза ниже по сравнению с модифицированным. Наблюдаемое снижение значения микротвердости по мере продвижения к поверхности КП объясняется увеличением его пористости и содержания низкотемпературных модификаций оксида алюминия.

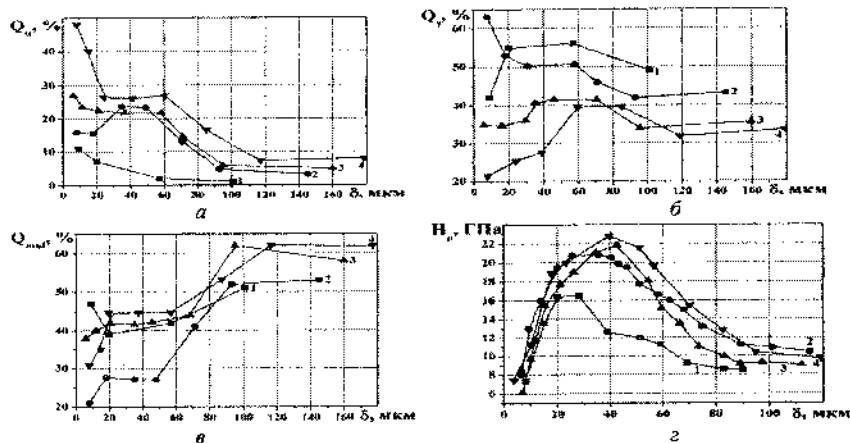


Рис. 3. Распределение содержания  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (а),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (б),  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (в) в КП АК12М2МгН с различной степенью насыщения ШУ, распределение микротвердости по толщине покрытий (г) (1 – без добавок, 2 – 125 мг/л, 3 – 250 мг/л, 4 – 500 мг/л)

**Заключение.** В результате проведенных исследований выявлено, что введение шунгитового углерода в рабочий раствор приводит к интенсификации процесса микродугового оксидирования и повышению прочностных свойств керамических покрытий. Добавление ШУ обеспечивает увеличение толщины модифицированных покрытий на сплаве АК12М2МгН в 1,5–1,8 раз по сравнению с немодифицированными. Наряду с этим достигается повышение содержания высокотемпературной модификации оксида алюминия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и вследствие этого рост значения микротвердости с 16 ГПа для покрытия без добавок до 23 ГПа с добавлением ШУ. Наибольшее количество корунда и, как следствие, повышенные прочностные свойства КП достигаются при концентрации ШУ, равной 500 мг/л.

#### Литература

1. Комаров, А. И. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами (монография) / А. И. Комаров, П. А. Витязь, В. И. Комарова // Перспективные технологии / под ред. В. В. Клубовича. – Витебск; 2011. – Гл. 6. – С. 114–148.

2. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.]; под ред. П. А. Витязя. - Минск: Беларус. навука, 2013. - 381 с.

3. Komarov, A.I. The role of fullerene soot in structure formation of MAO-coatings / A.I. Komarov, P.A. Vityaz, V. I. Komarova // Nanomechanics Science and Technology: An Intern. J. – 2013. - Vol. 4, № 4. - Pp. 289–297.

4. Витязь, П. А. Особенности формирования износостойких слоев на поверхности модифицированного фуллеренами МДО-покрытия при трении / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова, Т. А. Кузнецова // Трение и износ. – Минск, 2011. – Т. 32, № 4. – С. 313–325.

5. Витязь, П. А. Роль фуллеренсодержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова, и др. // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. / ИТМО НАН Беларуси. – Минск, 2014. - С. 3–12.

6. Витязь, П. А. Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова // Докл. НАН Беларуси. – Минск, 2013. - Т. 57, № 2. - С. 96–101.

7. Рожкова, Н. Н. Нанокристаллы шунгитов / Н. Н. Рожкова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.

8. Комаров, А. И. Синтез композита керамика–шунгитовый нанокристалл / А. И. Комаров, В. И. Комарова, Н. Н. Рожкова, и др. // Наноструктурные материалы: III Междунар. науч. конф. – СПб., 2012. – С. 298.

9. Комаров, А. И. Интенсифицирование микроплазменных процессов под воздействием шунгитового нанокристалла в процессе формирования керамических покрытий на сплавах алюминия / А. И. Комаров, В. И. Комарова, Н. Н. Рожкова, П. С. Золотая // Графен: молекула и 2d-кристалл: I Рос. конф. – Новосибирск, 2015. – С. 139.

10. Комаров, А. И. Особенности формирования покрытий на алюминиевых сплавах с гетерогенной структурой методом микродугового оксидирования / А. И. Комаров // Материалы, технологии, инструменты. – Гомель, 2003. – Т. 8, № 1. – С. 97–101.

**ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЦЕНТРОБЕЖНОГО ЛИТЬЯ  
ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

**П. А. Витязь<sup>1</sup>, В. Т. Сенюць<sup>1</sup>, М. Л. Хейфец<sup>2</sup>, А. Г. Колмаков<sup>3</sup>,  
И. Е. Калашников<sup>3</sup>, Л. И. Кобелева<sup>3</sup>, Ю. С. Алексеева<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Государственное научное учреждение «Объединенный институт  
машиностроения НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Государственное научно-производственное объединение «Центр»  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН», г. Москва, Россия

Сформированы технологические основы управления свойствами при синтезе композиционных наноструктурированных материалов на основе алюминиевых сплавов. Разработаны технологии синтеза конструкционных материалов на основе алюминия методами модифицирования и центробежного литья.

**Введение.** Градиентные композиционные материалы (ГКМ) отличаются от традиционных изотропных композиционных материалов (КМ) наличием пространственно неоднородных структур, благодаря которым они приобретают новые свойства и способны выполнять новые функции. Поиск и разработка новых технологических процессов синтеза ГКМ для моделирования их строения, определяемого параметрами нагружения изделия, представляют собой актуальную задачу при проектировании и изготовлении конструкций, работающих в экстремальных условиях [1, 2].

ГКМ изготавливают чаще всего методами порошковой металлургии, спеканием градиентных порошковых смесей или инфильтрацией специально собранных порошковых каркасов переменного состава. Изготовление анизотропных структур

центробежным литьем известно давно, однако возможности получения заданного молекулярного дизайна в дисперсно-наполненных КМ изучены слабо, а влияние градиента распределения наполнителя на работоспособность литых ГКМ осталось практически неизученным [3–5].

**Цель работы** – апробировать центробежное литье для получения ГКМ на базе алюминиевых сплавов армированием керамическими частицами различной природы и состава, а поверхностные слои с повышенной концентрацией армирующей фазы сформировать за счет направленного перемещения дисперсных частиц в жидкой металлической суспензии.

**Анализ движения армирующих частиц в центробежном поле.** Перемещение дисперсных частиц в поле действия центробежных сил определяется их плотностью. Твердые дисперсные частицы, имеющие плотность большую, чем матричный алюминиевый сплав, перемещаются к наружной стенке формы (изложницы), менее плотные – к оси вращения, на свободную поверхность (во внутреннюю часть отливки).

Центробежная сила, действующая на частицу, описывается уравнением

$$P_{ц} = \omega^2 r V (\rho_{ч} - \rho_{м}),$$

где  $\omega$  – угловая скорость вращения,  $c^{-1}$ ;  $r$  – радиус центра сил инерции частицы или радиус центра сил инерции вытесненного объема жидкого металла в случае, когда тело имеет однородную плотность, см;  $V$  – объем дисперсной частицы,  $см^3$ ;  $\rho_{ч}$  и  $\rho_{м}$  – плотность частицы и жидкого металла,  $г/см^3$ .

Из уравнения видно, что силы, действующие на частицу, погруженную во вращающийся расплав, возрастают в  $\omega^2 r/g$  раз (где  $g$  – ускорение свободного падения,  $см/с^2$ ). Видно также, что сила, действующая на частицы при центробежном литье, увеличивается с увеличением плотности частиц, помещенных в расплав.

В табл. 1 приведены значения  $(\rho_{ч} - \rho_{м})$  для алюминиевого сплава АК12 (удельный вес  $\rho_{м} = 2,67 г/см^3$ ) и различных частиц, используемых для армирования КМ. Из табл. 1 следует, что подъемная сила частиц графита,  $SiO_2$ ,  $B_4C$  имеет отрицательный

знак, что объясняет их всплывание и перемещение к свободной внутренней поверхности при вращении жидкого расплава.

Таблица 1

Значения  $(\rho_{ч}-\rho_{м})$  для различных армирующих частиц в алюминиевом расплаве

Дисперсные частицы	$\rho_{ч}$ , г/см <sup>3</sup>	$(\rho_{ч}-\rho_{м})$ , г/см <sup>3</sup>
SiC	3,2	0,54
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,99	1,33
Графит	1,7	-0,96
SiO <sub>2</sub>	2,65	-0,01
B <sub>4</sub> C	2,5	-0,16
Базальт	2,75	0,09

Основная часть армирующих частиц, находящихся во вращающемся расплаве, согласно табл. 1, будет стремиться к перемещению в сторону стенок изложницы. Известно также, что если инородное включение в момент заливки жидкого металла касается стенки формы, то оно прижимается жидким металлом к ней и не всплывает, несмотря на меньшую плотность. Необходимо также учитывать транспортные функции частиц разной плотности. Это в совокупности создает возможности для синтезирования ГKM методами литья с различной степенью армирования.

**Методика исследований и аппаратура.** Технологией центробежного литья были изготовлены образцы градиентных KM различных составов (табл. 2).

Образцы ГKM имели форму втулок с наружным диаметром 90 мм, внутренним диаметром 60 мм, высотой 60 мм. Цилиндры разрезали на сектора по образующей и анализировали их боковую поверхность с наружной и внутренней сторон.

Режим центробежного литья был одинаков для всех образцов: температура нагрева оснастки  $T = 210 \pm 10$  °C, расплава  $T = 750 \pm 10$  °C, скорость вращения  $n = 1200$  об/мин, длительность обработки 3 мин.

Изучались структуры и распределение частиц в градиентных слоях на трех уровнях по высоте отливок. Исследования проводили на микроскопе Leica. Измерения твердости образцов



производились при помощи твердомера ультразвукового МЕТ-У1 (ТУ 4271-001-18606393-00).

Таблица 2

Составы образцов, изготовленных методом центробежного

литья

№№ составов	Композиции
1	AK12-10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (средний размер частиц $\bar{\varnothing}_{\text{cp}} = 40$ мкм)
2	AK12+10%C ( $\bar{\varnothing}_{\text{cp}} = 200-400$ мкм)
3	AK12+2%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +3%C
4	AK12+10%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +2%C
5	AK12+10%B <sub>4</sub> C ( $\bar{\varnothing} \leq 60$ мкм)
6	AK12 + 5% базальта (короткие волокна $\bar{\varnothing}_{\text{cp}} = 12$ мкм, длина $\leq 3$ мм)

**Результаты и их обсуждение.** Структура градиентных композиционных материалов показана на рисунке. Выявлено, что ширина градиентных слоев и распределение частиц в них меняются с изменением удельного веса частиц, а также по высоте втулок.

В образце состава 1 в верхней части втулки содержание частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> заметно меньше, чем в центральной и нижней части образца.

В образце состава 2 градиентный слой не обнаружен. В верхней части втулки наблюдается возрастание объемной доли графита, а в нижней части – ее снижение. Это можно объяснить, во-первых, величиной и объемным содержанием частиц, а также тем, что плотность частиц графита меньше, чем алюминия, что влечет за собой снижение центробежной силы.

Для армированных образцов состава 3 и 4 градиентный слой формируется более заметно в образце состава 4, содержание частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в котором в пять раз больше. Распределение частиц по высоте примерно одинаково, всплыванию графита препятствуют частицы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

В образце состава 5, армированном частицами B<sub>4</sub>C, градиентный слой обнаружен и у внутренней стенки втулки, что естественно, так как значение ( $\rho_{\text{г}} - \rho_{\text{м}}$ ) для этих частиц (табл. 1)

отрицательно, а также, вероятно, в результате завершения кристаллизации композиционного расплава после прекращения вращения формы.

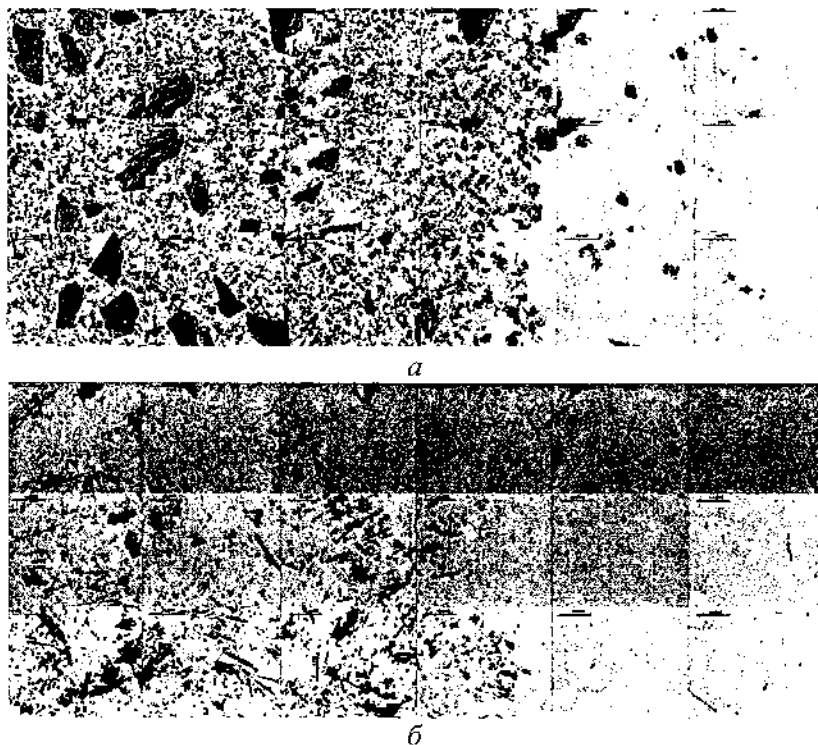


Рисунок. Панорамный вид микроструктуры образцов (x500)  
AK12 + 10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2%С (а); AK12 + 5% базальта (б)

В образце состава б, армированном базальтом, градиентный слой ярко выражен в верхней и средней части втулки, в нижней же ее части градиентный слой практически не наблюдается.

В результате исследований установлено, что введение относительно мягких графитовых частиц в матрицу АК12 (образец состава 2) не повышает твердости КМ по сравнению с исходной матрицей. Введение базальтовых волокон (образец состава б) повышает твердость в поверхностном слое от 362 до 433 у.е. Наиболее высокую твердость в поверхностных слоях имеют

образцы (составы 1, 3 и 4), армированные частицами  $Al_2O_3$  (430–464 у.е.).

**Заключение.** Показана возможность и перспективность получения градиентного слоя у дисперсно армированных алюмоматричных композиционных материалов методом центробежного литья.

Выявлена выполняемая легирующими частицами транспортная функция при изготовлении КМ методом центробежного литья, заключающаяся в том, что частицы с большей плотностью ( $Al_2O_3$ ) увлекают за собой к внешней стенке изложницы менее плотные частицы (графита).

Установлено, что методом центробежного литья можно изготавливать градиентные КМ с твердым поверхностным слоем, обладающим повышенной износостойкостью.

Исследования поддержаны белорусско-российским грантом БРФФИ-РФФИ по проекту Т14Р-198.

### **Литература**

1. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / Под общ. ред. П. А. Витязя и К. А. Солнцева. – Минск : Бел. навука, 2011. – 283с.
2. Хейфец, М. Л. Проектирование процессов комбинированной обработки / М. Л. Хейфец. – М. : Машиностроение, 2005. – 272 с.
3. Гусев, С. С. Использование методов центробежного литья для получения изделий из композиционных материалов с упрочненной поверхностью / С. С. Гусев, Д. Н. Лобков, С. С. Казачков // *Материаловедение*, 1999, №5, С. 50.
4. Kevorkijan, V. Functionally graded aluminum–matrix composites / V. Kevorkijan // *American ceramic Society Bulletin*, 2003, V. 82, Is. 2. – P. 60.
5. Анисимов, О. В. Создание металлокомпозитов на основе алюминия путем кристаллизации жидкого металла в поле центрифуг / О. В. Анисимов, Ю. В. Штанкин // *Перспективные материалы*, 2010, № 2, С. 5.

**ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  
БИОМАТЕРИАЛА С ЭФФЕКТОМ ПАМЯТИ ФОРМЫ  
В МАЛОИНВАЗИВНОЙ ХИРУРГИИ**

**Е. О. Насакина<sup>1</sup>, А. С. Байкин<sup>1</sup>, К. В. Сергиенко<sup>1</sup>, А. В. Леонов<sup>1</sup>,  
М. А. Каплян<sup>1</sup>, Ю. О. Леонова<sup>1</sup>, С. В. Конушкин<sup>1</sup>,  
М. А. Севостьянов<sup>1</sup>, А. Г. Колмаков<sup>1</sup>, С. В. Сямаков<sup>1</sup>,  
П. А. Витязь<sup>2</sup>, М. Л. Хейфец<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт металлургии и материаловедения  
им. А. А. Байкова РАН», Россия, г. Москва, nasakina@mail.ru

<sup>2</sup>Государственное научное учреждение «Объединенный институт  
машиностроения НАН Беларуси», г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Государственное научно-производственное объединение «Центр»  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Исследован наноструктурированный сплав с эффектом памяти формы медицинского назначения. Показано значительное повышение статических механических свойств, микротвердости и коррозионной стойкости материала по сравнению с микроструктурным сплавом.

В настоящий момент существует широкий ряд социально значимых заболеваний, в том числе онкологических, связанных с сужением или полной закупоркой полостей организма, по которым осуществляется передвижение физиологических потоков – дыхательной, пищеварительной, выделительной и сердечно-сосудистой систем. В современном мире появилась возможность справляться с этими проблемами без полостного хирургического вмешательства. Для улавливания тромбов, несомых током крови, при свободном пропускании самой крови используют имплантируемые медицинские изделия типа кава-фильтр [1]. Для раздвижения и поддержания в заданном положении стенок протоков (т. е. восстановления нормального (исходного) диаметра просвета) применяются медицинские изделия типа «стент» [2].

Поскольку доставка и установка в необходимом участке организма этих имплантатов производится с помощью катетера, они подвергаются значительному сжатию до и расширению после установки и к ним предъявляются особо высокие требования стойкости к переменным динамическим нагрузкам.

Также для таких имплантатов большое значение имеет соотношение механических характеристик используемых в их производстве материалов и живых тканей, которым предстоит взаимодействовать с изделием. С одной стороны, эти материалы должны обеспечивать функционирование изделия без разрушения под нагрузкой тканей, а с другой – и без повреждения самих тканей инородным материалом.

Сплавы с эффектом памяти формы (ЭПФ) являются наилучшими кандидатами для создания нового класса медицинских имплантатов, пластично деформируемых в охлажденном состоянии до крайне компактного состояния, способствующего более легкой и менее травматичной доставке до необходимого участка организма, и принимающих функциональную форму в заданных эксплуатационных условиях без дополнительного воздействия. Наиболее известным медицинским материалом из этого класса является нитинол, к тому же наделенный механическими характеристиками, подобными поведению живых тканей, что помогает ему подстраиваться под физиологические нагрузки, обеспечивая необходимые условия [3–5].

Контролируемое повышение свойств материала, в том числе коррозионной стойкости и биосовместимости, обрабатываемости при производстве изделий, и уменьшение сечения в транспортном положении при доставке возможно путем придания материалу наноструктуры. Поэтому целью данной работы являлось исследование свойств проволочных образцов наноструктурированного нитинола.

Статические механические испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3382.

Коррозионные испытания проводились методом погружения в растворы, моделирующие кислотность и/или состав физиологических сред (стандартные буферные растворы с рН 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, нейтральный 0,9 мас. % раствор хлорида натрия и

искусственная плазма для воспроизведения 1,53–1,67 норма желудочного сока; 3,8–4 в пристеночной области кишечника; 7,34–7,43 норма крови; 8,5–9 в толстом кишечнике). Проволочные образцы массой по 32,6 мг (отдельно друг от друга) помещались в плоскодонные колбы из термостойкого лабораторного стекла (кислые и нейтральная среды) или полипропилена (щелочная среда) со 100 мл выбранного раствора. Плотную закрытую притертой/завинчивающейся крышкой колбу держали в темном месте. Образцы подвергались долгосрочным испытаниям. По истечении выбранного срока из колб производился отбор проб для анализа. Исходные буферные растворы использовались в качестве растворов сравнения. Анализ проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой «ULTIMA 2» фирмы «HORIBA Jobin Yvon» с целью использования метода АЭС с ИСП (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой).

Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора WOLPERT GROUP 401/402 – MVD с компьютерным управлением. Испытания проводили по схеме «микро-Виккерс», используя алмазный индентор размером 10 мкм и нагрузки в размере 100–200 гс. Проволочные образцы фиксировали специальной твердеющей смесью.

Для экспериментов использовались проволоки наноструктурного никелида титана в трех состояниях: после поставки (волокна), после отжига (450 °С, 15 мин выдержки) и шлифовки.

Исследования показали, что предел прочности с уменьшением диаметра проволоки со 280 до 100 мкм снижается на 27,2%, пластические свойства с уменьшением диаметра проволоки со 280 до 100 мкм улучшаются более чем в 3 раза. Установлено, что характер разрушения не зависит от диаметра проволоки.

После изменения структуры TiNi происходит увеличение прочностных и пластических характеристик на 4–16 %. По результатам механической обработки проволок статические свойства наноструктурированного никелида титана увеличиваются на 8–15 %, а после механической обработки поверхности и отжига проволок они возрастают на 14–17 %.

По результатам длительного (2 года) измерения выхода ионов металлов из наноструктурного нитинола в кислых и нейтральных средах видно, что наблюдается незначительная коррозия, причем концентрация никеля меньше усредненных величин, приведенных в литературе по микроструктурному нитинолу, но он содержится во всех растворах титана. В растворе с рН 9,18 выхода металлов не наблюдалось за все время исследования.

При сравнении влияния обработки на коррозионную стойкость можно сделать вывод, что наиболее коррозии подвержены образцы после отжига: по сравнению с исходными выход ионов и никеля, и титана из них больше в ~3 раза; а механическая обработка, как и ожидалось, сильно увеличивает коррозионную стойкость исходного никелида титана.

Наибольшая глубина поверхностного оксидного слоя, служащего защитным барьером против коррозии, наблюдается у отшлифованных проволок после выдержки в хлорид-содержащей среде – около 25 нм. При этом было найдено распределение титана в элементарном и связанном виде, и обнаружено, что элементарный титан не встречается до глубины 17 нм.

Наблюдается повышение микротвердости наноструктурного материала по сравнению с микроструктурным аналогом на величину порядка 38%. При удалении неоднородности поверхности, на которой перемежаются участки микронного размера, состоящие то из оксидной фазы, то из углеродной, в результате механической обработки поверхности образуется тонкий равномерный оксидный слой с малой долей примесей и микротвердость возрастает на ~17,5 %. Отжиг никелида титана способствует утолщению оксидного слоя и 15 мин выдержки при 450 °С приводит к повышению микротвердости еще на ~2,3%.

Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 15-33-70006 «мол\_а\_мос» и 14-29-10208 «офи\_м».

#### **Литература**

1. Заболотный, В. Т. Разработка и изготовление принципиально новых конструкций медицинских устройств типа кова-фильтра из наноструктурного нитинола / Заболотный В. Т., Колмаков А. Г., Гончаренко Б. А. [и др.] // *Фундаментальные науки*



– медицине: Тезисы докладов на конференциях и семинарах, проведенных в рамках научных подпрограмм в 2012 году. М.: Фирма «Слово», 2012. – 272 с. – С. 182–183.

2. Заболотный, В. Т. Совершенствование медицинских изделий для эндоваскулярных операций / Заболотный В. Т., Колмаков А. Г., Севостьянов М. А. [и др.] // Интеграл, 2013. – № 4 (72). – С. 42–45.

3. Гюнтер, В. О. Нитинол. Медицинский материал нового поколения / Гюнтер В. О., Ходоренко В. Н., Ясенчук Ю. Ф. [и др.] // – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

4. Насакина, Е. О. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Исследование коррозионной стойкости и биосовместимости нитинола / Насакина Е. О., Севостьянов М. А., Гончаренко Б. А. [и др.] // Перспективные материалы, 2014. – № 7. – С. 37–49.

5. Насакина, Е. О. Методы исследования и повышения коррозионной стойкости медицинского сплава с эффектом памяти формы NiTi. Способы изменения коррозионной стойкости нитинола / Насакина Е. О., Севостьянов М. А., Гончаренко Б. А. // Перспективные материалы, 2014. – № 9. – С. 19–33.

## ПАРАМАГНИТНЫЙ РЕЗОНАНС УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Г. Шилагарди<sup>1</sup>, П. Тувшинтур<sup>1</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>2</sup>,  
С. А. Филатов<sup>2</sup>, С. В. Адашкевич<sup>3</sup>, В. Ф. Стельмах<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Монгольский государственный университет,  
г. Улан-Батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

<sup>3</sup>Белорусский государственный университет,  
г. Минск, Беларусь, stelmach@bsu.by

Обобщены ранее опубликованные работы по исследованию углеродных материалов методами спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Представленный материал является основой для постановки лабораторной работы для студентов старших курсов материаловедческих специальностей.

**Введение.** Метод ЭПР основан на известном эффекте Зеемана, заключающемся в том, что при введении парамагнитной частицы, характеризующейся квантовым числом  $S$ , в постоянное магнитное поле ее основной энергетический уровень расщепится на  $2S + 1$  подуровней, отделенных друг от друга интервалами энергии. Резонансное поглощение электромагнитного излучения неспаренными электронами, позволяет определить концентрацию парамагнитных центров в областях кристалла с разной структурой.

**Физический принцип и общие положения.** Электрон, обладая собственным моментом количества движения (спином) и являясь электрически заряженной частицей, имеет магнитный момент:

$\mu_s = \mu \cdot v \cdot S$ , где  $S$  – вектор спинового углового момента (в единицах  $\hbar = h/2\pi$ );  $\mu v$  – магнетон Бора,

$(\mu_b = e\hbar/(2mc) = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м} \cdot \text{Т}); e$  – заряд электрона;  $m$  – масса покоя электрона;  $c$  – скорость света);  $g$  – безразмерная

величина (g-фактор Ланде), равная для свободного электрона 2,00232.

В отсутствии внешнего поля спиновые векторы ориентированы беспорядочно, т. е. спиновые состояния вырождены. При наложении внешнего магнитного поля В гамильтониан взаимодействия с ним

$$H = \mu_e \cdot B \quad (1)$$

запишется в виде

$$H = g \cdot \mu \cdot B \cdot S_z \quad (2)$$

Ось z совпадает с направлением поля. В общем случае парамагнитной частицей (при одном или нескольких неспаренных электронах) суммарный вектор S связан со спиновым квантовым числом S известным соотношением:

$$|S| = \sqrt{S(S+1)}, \quad (3)$$

а его проекция, входящая в выражение (3),

$$S_z = \hbar \cdot m_s, \quad (4)$$

где  $m_s$  – квантовое число, которое может принимать значение от -S до +S (как и проекция  $S_z$  в единицах  $\hbar$ ), т. е. всего  $(2S+1)$  значений.

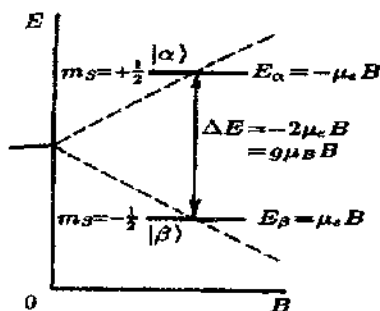


Рис. 1. Расщепление спиновых энергетических уровней электрона в зависимости от индукции внешнего магнитного поля и индуцируемый радиочастотным полем переход

Поскольку при отрицательном заряде  $\mu_e$  отрицателен,  $\mu_e$  выбирается в уравнении (1) положительным.

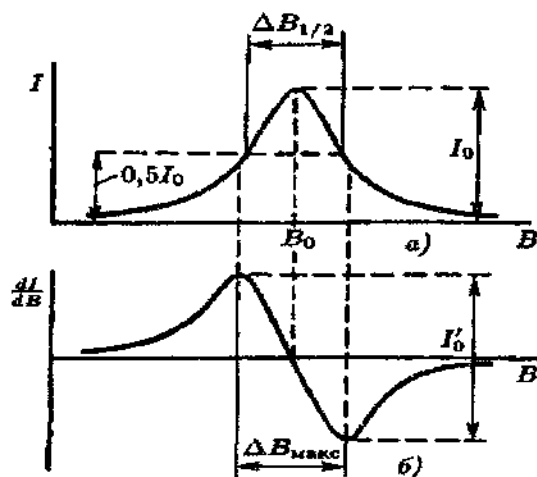


Рис. 2. Линия спектра поглощения ЭПР (а) и кривая первой производной спектра ЭПР (б) для лоренцевой формы линии

Для одного электрона  $S = 1/2$  и возможны только две ориентации спинового вектора – по полю и против поля, т. е. его проекции на направление поля характеризуются двумя значениями квантового числа  $m_s = \pm 1/2$ .

Соответствующие энергетические состояния, или зеемановские уровни, записываются в виде

$$E = g \cdot \mu_B \cdot B \cdot m_s \quad (5)$$

Из-за разных знаков  $\mu_e$  и  $\mu_n$  состояние с более низкой энергией взаимодействия с полем у электрона в отличие от протона соответствует  $m_s = 1/2$  и обозначается волновой функцией состояния  $|\beta\rangle$ . Состоянию с более высоким значением энергии соответствует  $m_s = +1/2$  и оно описывается волновой функцией  $|\alpha\rangle$ . Эти уровни показаны на рис. 1. Переходы между ними могут индуцироваться, как и в ЯМР, переменным радиочастотным полем, направленным перпендикулярно постоянному внешнему

магнитному полю, но в частотном диапазоне на три порядка выше, чем в ЯМР, то есть в сантиметровом (миллиметровом) диапазоне длин волн.

Условием магнитного резонанса является совпадение разности энергий уровней, между которыми происходит переход, зависящий от внешнего поля  $B$ , с энергией кванта электромагнитного излучения, то есть

$$\Delta E = 2\mu_B B = g \cdot \mu_B \cdot B = h \cdot \nu \quad (6)$$

Для достижения этого условия используют обычно развертку по полю, т. е. варьирование  $B$  при постоянной частоте излучения  $\nu = \text{const}$ . Резонансный сигнал в спектре ЭПР обычно регистрируется в виде зависимости от напряженности поля первой производной интенсивности спектра поглощения, как это показано на рис. 2, а, б, что позволяет лучше выявить особенности и разрешить структуру спектра.

В качестве параметра, определяющего положение линии резонансного поглощения в спектре ЭПР, можно рассматривать так называемый спектроскопический фактор расщепления Ланде или  $g$ -фактор, равный отношению электронного магнитного момента к полному угловому моменту.

В теоретической спектроскопии для свободных атомов (в газовой фазе) получено следующее выражение этого фактора:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

где  $S$  – суммарный спин (спиновое число);  $L$  – суммарный орбитальный момент;  $J$  – полный угловой момент. При рассел-саундерской спин-орбитальной ( $LS$ ) связи он принимает значения от  $|L+S|$  до  $|L-S|$ .

Чисто спиновое значение  $g$ -фактора для свободного электрона ( $S=1/2$ ,  $L=0$ ,  $J=1/2$ ) по формуле (7) получается равным  $g_0=2$ , а приведенное выше более точное значение 2,00232 содержит релятивистскую поправку. Для неспаренного электрона во многих свободных радикалах  $g$ -фактор также близок к этому значению и

может отличаться от него только во втором или даже третьем знаке после запятой, но вообще, например, у соединений переходных металлов и других парамагнитных систем, значения g-фактора меняются довольно в широких пределах (до нескольких единиц).

Отклонение g-фактора  $\Delta g$  от чисто спинового значения, обусловленное спин-орбитальной связью, может быть как отрицательным, так и положительным. Оно тем больше по абсолютной величине, чем сильнее спин-орбитальное взаимодействие: возрастает, например, с увеличением порядкового номера элемента и уменьшением  $\Delta E$  уровней, между которыми происходит переход. Приложенное внешнее магнитное поле  $B_{\text{внеш}}$  индуцирует дополнительный орбитальный момент количества движения, а орбитальное движение электрона создает в свою очередь магнитное поле  $B_{\text{лок}}$ , равное сумме приложенного и наведенного полей  $B_{\text{лок}} = B_{\text{внеш}} + B_{\text{навед}}$ ; в этом и заключается спин-орбитальная связь. Чем больше наведенное поле, тем меньше локальное поле на спиновой системе и меньше g-фактор, а напряженность внешнего поля  $B_{\text{внеш}}$  для достижения условия резонанса должно быть выше – это соответствует отрицательному отклонению ( $-g$ ) от чисто спинового значения g-фактора.

Возможна другая ситуация, например, такого распределения неспаренных электронов по разным орбиталям, что локальное поле оказывается увеличенным, то есть  $g_i$  выше чисто спинового значения  $g_0$ , и резонанс происходит при более низком значении  $B_{\text{внеш}}$ , это соответствует положительному отклонению ( $+\Delta g$ ), как для  $g_2$  (рис. 3).

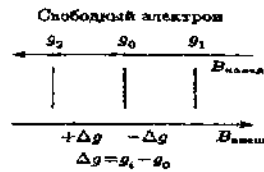


Рис.3. Схема изменения g-фактора в результате спин-орбитальной связи

Таким образом, появление резонансных пиков при разных значениях индукции внешнего магнитного поля, когда развертка спектра проводится по полю при частоте, зависит, прежде всего, от  $g$ -фактора. Поскольку это так и поскольку  $g$ -фактор отражает характер спин-орбитального взаимодействия в системе, чисто формально и условно этот параметр можно сравнивать с химическим сдвигом в спектрах ЯМР, хотя информативность  $g$ -фактора ниже.

До сих пор  $g$ -фактор рассматривался как скалярная величина, но это справедливо только при рассмотрении спектров ЭПР изотропных образцов, например растворов. В общем случае  $g$ -фактор – величина тензорная, и условия резонанса зависят от ориентации парамагнитного объекта относительно поля. При свободном движении парамагнитных частиц в газе или растворе все ориентации равновероятны и происходит в усреднении, так что тензор становится сферически симметричным, то есть характеризуется единственным параметром  $g$ . То же относится к другим изотропным системам. На практике, однако, часто исследуют спектры ЭПР анизотропных систем, таких как замороженные растворы, парамагнитные центры в монокристаллах, объекты в матрицах, различные твердые образцы и другие. Во всех этих случаях  $g$ -фактор должен рассматриваться как симметричный (имеющий осевую симметрию) или асимметричный (неаксеальный) тензор. Его при соответствующем выборе системы координат всегда можно диагонализировать и получить три главных значения  $g$ -фактора:  $g_{xx}$ ,  $g_{yy}$ ,  $g_{zz}$ .

**Описание образцов.** Исследовались два типа очищенных одностенных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных декомпозицией СО и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (а), лазерным распылением графита (б) [2] (рис. 4) и многостенных углеродных нанотрубок, полученных из метана при высоковольтном разряде (рис. 5).

Углеродные нанотрубки представляют собой графеновые сетки, свернутые в трубки, и могут быть открытыми и закрытыми, одностенными и многостенными с расстоянием между стенками около 0,35 нм. На концах закрытых нанотрубок помимо шестиугольных ячеек, характерных для структуры графита, присутствуют пятиугольные ячейки.

Зонная структура одностенных нанотрубок определяется их диаметром и углом между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону.

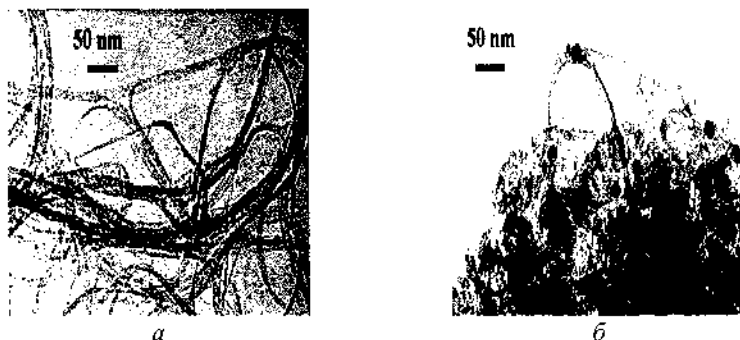


Рис. 4. Светлопольное ПЭМ-изображение очищенных одностенных УНТ, сформированных декомпозицией СО и  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  (а) и лазерным распылением (б)

Углеродные нанотрубки проявляют проводниковые или полупроводниковые свойства. Внешнее магнитное поле способно изменять ширину запрещенной зоны полупроводниковой трубки и даже переводить ее в проводящее состояние. Проводимость углеродных нанотрубок, легированных калием или бромом, при 300К превышает проводимость чистых нанотрубок более чем в 30 раз [1].

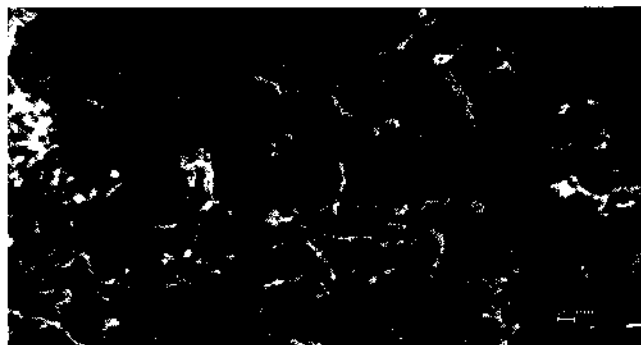


Рис. 5. Изображение многостенных углеродных нанотрубок в растровом электронном микроскопе



### Моделирование условий проявления селективных свойств измеряемого образца

Как правило, при регистрации спектров электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) реализуют режимы измерений автоподстройки частоты (АПЧ) генератора СВЧ и линейной развертки магнитного поля, что обеспечивает регистрацию первой производной сигнала парамагнитного поглощения [1].

В отличие от ферромагнитного резонанса, в спектроскопии ЭПР типичной ситуацией является исследование образцов, для которых характерны невысокие концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), приводящие к значениям поглощения энергии СВЧ намного меньшим, нежели поглощение энергии самим измерительным резонатором, а типичные значения ширины спектральных линий  $\Delta H > 0.1$  мТл.

Однако при диагностике свойств новых материалов (фуллеренов, фуллереносодержащих и фуллереноподобных материалов) нередки случаи, при которых необходима корректная регистрация интенсивных сигналов поглощения ПМЦ с большими концентрациями ( $>1020$  сп/г) при значениях  $\Delta H < 0.1$  мТл. Более того, указанные условия могут сочетаться со значительным нерезонансным поглощением энергии генератора СВЧ делокализованными носителями заряда, а также с диэлектрическими потерями, вносимыми образцом в измерительный резонатор.

Сочетание экстремальных свойств измеряемого образца с традиционными режимами регистрации создают вполне вероятные ситуации, приводящие к искажению и даже потере информации о свойствах объекта исследования, к некорректной регистрации основных параметров ПМЦ (g-фактора, ширины и интенсивности спектральных линий, а также к искажению их формы), и, в конечном счете, – к некорректной трактовке экспериментальных данных.

Корректный учет в спектроскопии ЭПР вкладов аппаратного и физического факторов, приводящих к искажению спектральной информации, может позволить избежать ошибок и даже получить дополнительную информацию о физических свойствах исследуемого объекта (например, о свойствах

пространственно-временной локализации и делокализации зарядов, развить неразрушающие методы диагностики).

В качестве контрольного экспериментального объекта исследования можно выбрать фуллереноподобные образцы каменного угля предельной стадии метаморфизма – антрацита, поскольку он при своей доступности обеспечивает возможность создания различных и контролируемых спектроскопических ситуаций, относящихся к количеству ПМЦ, диапазону значений ширины линии ЭПР, различных сочетаний концентраций локализованных спинов и делокализованных носителей зарядов и т.п. [2, 3].

В основе процесса моделирования лежит модель взаимодействия двух связанных резонаторов: собственно измерительного объемного резонатора СВЧ и «резонатора образца», перестраиваемого магнитным полем. В основу модели также положена эквивалентность по отношению к конечному результату изменения частоты и индукции магнитного поля, что позволяет представить частотную характеристику измерительного резонатора в единицах индукции магнитного поля. При этом проявление зависимости «резонансной частоты» образца от индукции магнитного поля выражается в перемещении линии «резонатора образца» по кривой резонатора (рис. 6). В данной модели положение экстремума результирующей функции контролирует отклонение частоты генератора СВЧ от собственной частоты измерительного резонатора.

При моделировании следует учесть, что в условиях конкуренции селективных параметров образца (интенсивность, ширина и форма спектральной линии) с соответствующими параметрами измерительного резонатора (нагруженная добротность, коэффициент связи) в стандартном режиме АПЧ при магнитном сканировании спектра ЭПР проявляется дополнительное воздействие на электронную систему АПЧ резонансного поглощения образца, зависящего одновременно от текущего значения магнитного поля.

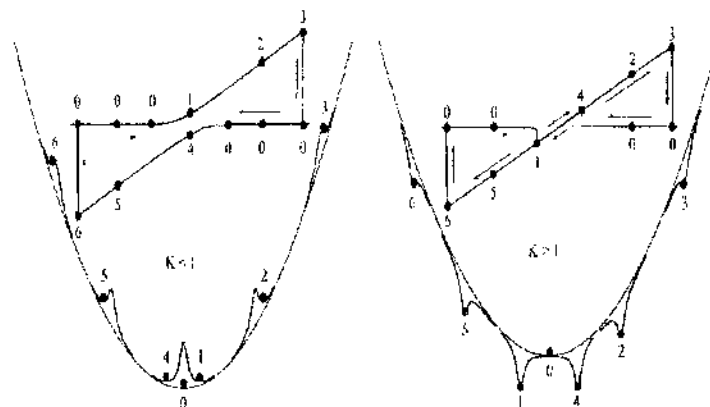


Рис. 6. Модель взаимодействия парамагнитного образца с симметричной линией поглощения и измерительного резонатора спектрометра ЭПР при коэффициентах связи  $K < 1$  и  $K > 1$  в режиме АПЧ

Комбинируя линии поглощения и дисперсии, варьируя фазой сигнала, связанной со значением коэффициента связи, успешно промоделированы сигналы большого количества реальных образцов.

Магниторезонансные свойства образцов рассматриваются нами на основе модели, учитывающей наличие в реальных образцах нанотрубок совокупности магниторезонансных центров нескольких типов с различными степенями взаимодействия между собой. При этом мы полагаем, в соответствии с известными литературными данными и данными, полученными нами, что:

- в идеальной бездефектной углеродной структуре вследствие слабого спин-орбитального взаимодействия диссипация спиновой энергии (спин-решеточная релаксация) существенно меньше, нежели для других атомных структур с большими значениями  $Z$ . Это является предпосылкой формирования в таких углеродных системах сравнительно узких линий магнитного резонанса (МР) [3];

- существенным фактором усиления диссипации энергии из системы углеродных спинов является спин-спиновое взаимодействие их с парамагнитными центрами соседних атомов

(молекул) с повышенной спин-решеточной релаксацией энергии (молекулярный кислород, магнитные атомы металлов);

– характер структурной организации углеродных атомов (размерность элементов 0-, 1-, 2-мерные) может влиять на особенности спин-спиновой и спин-решеточной релаксации в связи с особенностями низкоразмерной делокализации в них электронов [4, 5];

– в системе реальных углеродных нанотрубок содержатся нанотрубки с различной степенью структурной дефектности: идеальные одномерные; сложные связки трубок с различной хиральностью; трубки с наружными и внутренними кластерами магнитных металлов-катализаторов (Fe, Ni и др.) с различным атомным составом и с различным характером связи с углеродными структурами, с 0-мерными магнитными кластерами из углеродных атомов, с различной степенью упорядочения и разными размерами, с различным характером взаимодействия с 1-мерными углеродными структурами;

– парамагнитные молекулы атмосферного кислорода эффективно взаимодействуют с парамагнитными центрами углеродной системы (кислородный эффект) [4, 6].

Образцы нанотрубок исследованы при помощи спектрометра ЭПР RadioPAN SE/X-2543 в 3-см диапазоне. В идентичных условиях измерялись спектры магнитного резонанса углеродных нанотрубок на воздухе и в вакууме при синфазном и квадратурном детектировании при частоте модуляции магнитного поля 100 кГц.

Измерения выполнены при максимальной мощности СВЧ в вакууме и на воздухе для синфазной и квадратурной регистрации атмосферного кислорода.

#### **Результаты эксперимента и их обсуждение**

Учитывая, что спектрометр ЭПР регистрирует первую производную линии ЭПР образца, можно установить искажение формы регистрируемой линии под действием системы АПЧ (рис. 7, рис. 8).

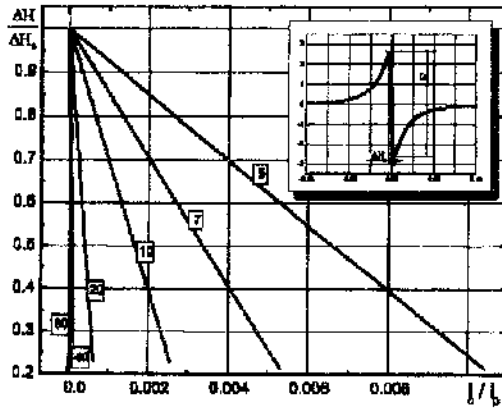


Рис.7. Изменение нормированной ширины первой производной линии ЭПР ( $\Delta H / \Delta H_0$ ) при изменении нормированных параметров образца ( $I_0 / I_p$ ) при  $K < 1$  (режим АПЧ)

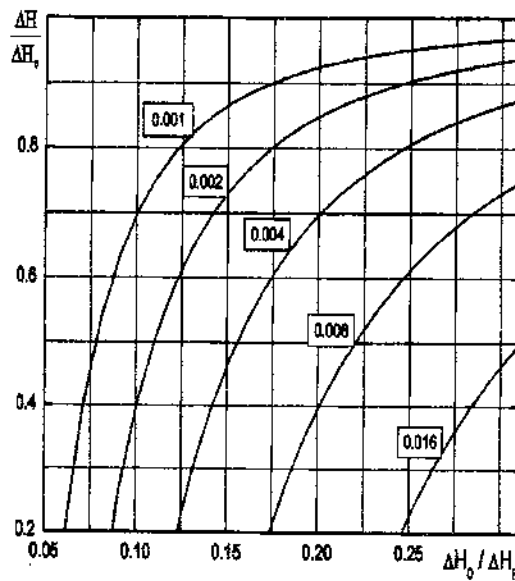


Рис. 8. Изменение нормированной ширины первой производной линии ЭПР ( $\Delta H / \Delta H_0$ ) при изменении нормированных параметров и измерительного резонатора ( $\Delta H_0 / \Delta H_p$ ) для симметричной линии поглощения при  $K < 1$  (режим АПЧ)

Анализ спектров МР (рис. 9, 10) показывает, что для обеих технологий получения образцов действительно характерно формирование весьма интенсивных сигналов МР с широкими спектральными линиями сложной формы, типичных для неоднородно уширенных спектров от разнотипных центров. Вместе с тем для образцов обоих типов существенно проявление «кислородного эффекта» в широком интервале магнитных полей, т.е., обратимое увеличение сигнала МР, измеряемого после удаления. Существенно, что в широком интервале магнитных полей образцы проявляют эффект парамагнитного насыщения; сигналы МР содержат также квадратурную составляющую.

Указанный характер спектров магнитного резонанса систем реальных нанотрубок подтверждает общие закономерности спинового взаимодействия в неоднородных системах, но позволяет также выявить и некоторые важные особенности, характерные только для данных углеродных систем.

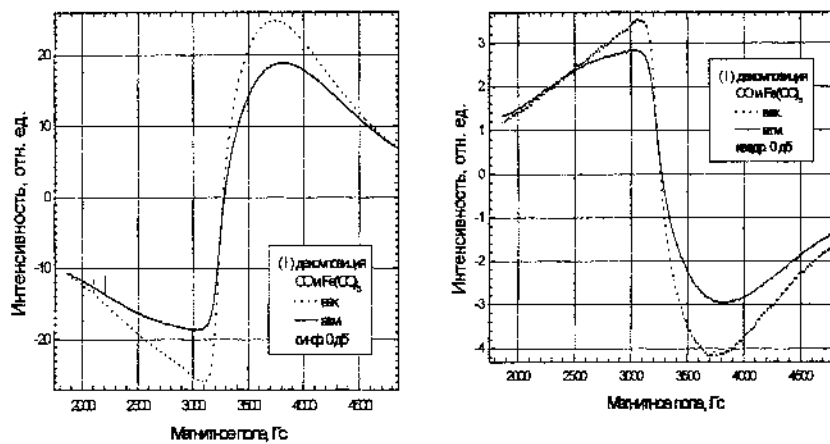


Рис. 9. Спектры магнитного резонанса нанотрубок, полученных декомпозицией CO и Fe(CO)<sub>5</sub>. Измерения выполнены при максимальной мощности СВЧ в вакууме и на воздухе для синфазной и квадратурной регистрации

Известно, что явление обратимого подавления сигнала парамагнитного резонанса молекулярным кислородом обычно проявляется для углеродных парамагнитных центров со значениями  $g$ -фактора  $g=2,0027\pm 0,0003$  и  $\Delta H$  в пределах  $0,3\dots 5$  Гс [5,6].

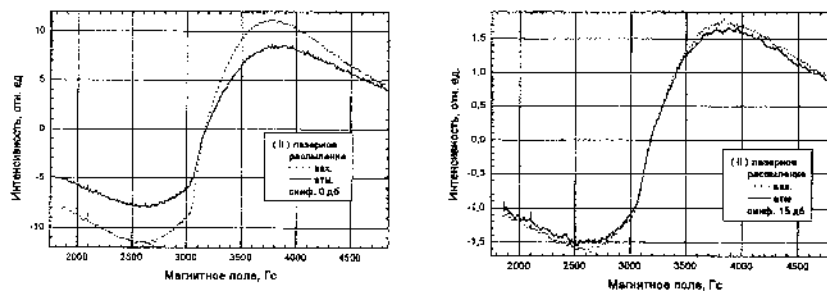


Рис. 10. Спектры ЭПР нанотрубок, полученных лазерным распылением. Измерения выполнены в вакууме и на воздухе при синфазной регистрации при максимальной мощности СВЧ и ослаблении 15 дБ

Парамагнитные центры систем с широкими линиями ЭПР, как правило, характеризуются короткими временами парамагнитной релаксации, не проявляют явления заметного магнитного насыщения и обычно не имеют квадратурных сигналов при измерениях на частотах модуляции магнитного поля 100 кГц.

Регистрация сигналов магнитного резонанса с указанными особенностями может свидетельствовать о том, что в 1-мерной спиновой системе углеродных нанотрубок проявляются особые механизмы неоднородного уширения, связанные с особенностями реальной структуры этой магнитной системы. Возможным механизмом такого специфического «кислородного эффекта» может быть (кроме проявления эстафетного механизма диссипации спиновой энергии при наличии разнотипных взаимодействующих магнитных комплексов  $C_1-O_2$ ) проявление дополнительных локальных дальнедействующих магнитных полей от кластеров металлов-катализаторов с ферро- или антиферромагнитным типом упорядочения или проявление эффекта спиновой диффузии вдоль одномерной системы УНГ. Такие воздействия могут обеспечивать существенные флуктуации эффективных магнитных полей у углеродных парамагнитных центров, не приводящие к усилению

диссипации их спиновой энергии, т. е. линии МР уширяются неоднородно, но отдельные спиновые пакеты могут иметь большие времена релаксации.

Как видно из рис. 9–11 для исследуемых образцов характерны сигналы магнитного резонанса с суперлоренцевой формой спектральной линии (пологие крылья при сравнительно крутом спаде при  $g=2$ ) [4 – 6].

Показано, что при экстремальных значениях селективных параметров образца и резонатора проявляется захват частоты генератора СВЧ «резонатором образца», что приводит к дополнительной частотной развертке спектра ЭПР. Такое совокупное сканирование спектра ЭПР проявляется в существенном изменении формы регистрируемой спектральной линии.

В пользу наличия вариантов магнитного упорядочения в исследуемых системах, формирующихся на основе частиц металлов-катализаторов, свидетельствуют электронно-микроскопические исследования.

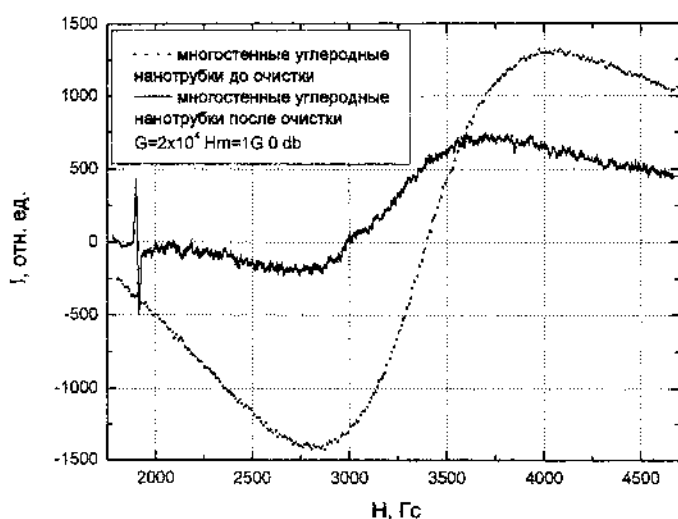


Рис. 11. Спектры ЭПР многостенных углеродных нанотрубок до и после очистки. Измерения выполнены на воздухе при синфазной регистрации и максимальной мощности СВЧ



Однако следует подчеркнуть, что вклад в общий широкий сигнал магнитного резонанса вносят как магнитно-резонансное поглощение указанными кластерами металлов-катализаторов, так и специфические неоднородно уширенные резонансные линии парамагнитных центров упорядоченных углеродных структур, неупорядоченных углеродных кластеров, а также их ассоциатов с кластерами металлов-катализаторов.

#### **Выводы**

Спектры ЭПР нанотрубок разного типа и структуры (полученных различным способом) существенно различаются как по интенсивности, так и по ширине сигналов. Интенсивные и широкие сигналы ЭПР для исследуемых образцов свидетельствуют о высокой удельной концентрации разнотипных магнитных центров. Высокая интенсивность сигналов ЭПР свидетельствует о влиянии локальных магнитных полей металлов-катализаторов на находящиеся в их окрестности магнитные моменты углеродных структур.

#### **Литература**

1. Золотухин, И. В. Новые направления физического материаловедения: учеб. пособие / И. В. Золотухин, Ю. Е. Калинин, О. В. Стогней. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2000. – 360 с.
2. Стельмах, В. Ф. Малогабаритные специализированные анализаторы электронного парамагнитного резонанса // В. Ф. Стельмах, С. В. Адашкевич, В. В. Акунец / Материалы 8-й международной крымской конференции «СВЧ техника и телекоммуникационные технологии». – Севастополь. 1998. – С. 659.
3. Адашкевич, С. В. Фуллереноподобные структуры в каменных углях // С. В. Адашкевич / Сборник научных трудов «Фуллерены и фуллереноподобные структуры». – Мн.: БГУ, 2000. – С. 106–113.
4. Адашкевич, С. В. Особенности радиоспектроскопии одномерных углеродных структур / С. В. Адашкевич [и др.] // IV International Conference «New electrical and electronic technologies and their industrial implementation». – Zakopane, 2005. – P. 326 – 329.

5. Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. / Минск : Изд-во БГУ, 2000. – 209 с.

6. Stelmakh, V. Oxygen influence on EPR spectra of carbon materials / V. Stelmakh, et. al. // Polish Journal of applied chemistry, 2000. – XLIV, №. 4. Pp. 227–234.

**FUNCTIONAL NANOSCALE MATERIALS  
AND STRUCTURES IN TECHNOLOGIES  
OF ADDITIVE MANUFACTURING**

S. A. Filatov, S. A. Chizhik, V. A. Labunov, M. L. Kheifets,  
M. N. Dolgikh, E. V. Baturev, O. S. Filatova

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

Additive technologies (AM – Additive Manufacturing) are layer-by-layer synthesis technologies providing almost waste less, power efficient manufacture of metal, polymer and composite materials. According to Wohlers Associates data, global market of additive production was increased per more than 27% every years, as a result its volume reached more than 3,07 billion \$ (40% for equipment and materials, 60% for rendering of service) since 2010 year. The technologies of additive manufacturing provide high coefficient of materials use as well as reduction of production expenses and cost price at small lots, decreasing of power inputs, exception of row of technological operations, and a possibility of conversion from bulk production to bespoke production is also ensures. The development of these technologies is essential for the development of modern industry in the country.

Processes used in additive manufacturing are determined by state of applying materials and can be realized in liquid phase (polymers, photopolymers) in stereolithography, layer-by-layer welding, FDM and jet printing, in powdery state (polymers, ceramic, metal) in selective laser sintering, selective laser melting, in direct laser metal sintering, electron-beam melting, in direct metal application, accurate plasma laser forming, in solid phase at layer-by-layer object making. Our experiments and researches show that best results are appeared when all stages of realization of the project are in united by one CAE-CAD-CAM technological media providing product conformity to the project digital model as well as possibility of rapid modification of the product.

Additive technologies of production present power efficient approach to design and fabrication of products comparing to traditional methods. Main advantages of replacement of traditional technologies by additive production include significant reduction of production cycle time for small branch production, decreasing and simplification of delivery chains, localization of production at squares of one enterprise and use of essentially novel approaches to design of items providing creation of components with complex profile and facilitated constructions of metals and polymer materials while manufacturing of last described is impossible by means of traditional technological methods.

For creation of necessary infrastructure and industry adaptation for AM technology a set of seminars and conferences are held in the Republic of Belarus. The current research tasks were determined in the area of mechatronics and fine mechanics, and additive material science. Several steps on development of technologies of 3D printing for industrial applications are outlined. In the country there is a reasonability of formation of scientific, scientific and technical programs combining efforts of workers of instrument making, material engineers and IT-specialists for intensification of developments and learning in production of additive technologies.

Complex approach is required for additive technologies implementation, including specialists training, creation of integrated design environment and preproduction, development of systems of computerized manufacturing (CAM). One of the possible directions of the development of additive manufacturing can be a foundation of regional centers of additive manufacturing, providing access of small and medium enterprises to modern high-tech equipment in order to increase a quality and competitive ability of output, to minimize terms of R&D and terms of new goods output to the market.

In order to create novel high effective composite materials by 3D printing and to analyse thermal characteristics of printed polymer and composite materials, a laboratory prototypes of module setup of additive manufacturing were developed, fig. 1.

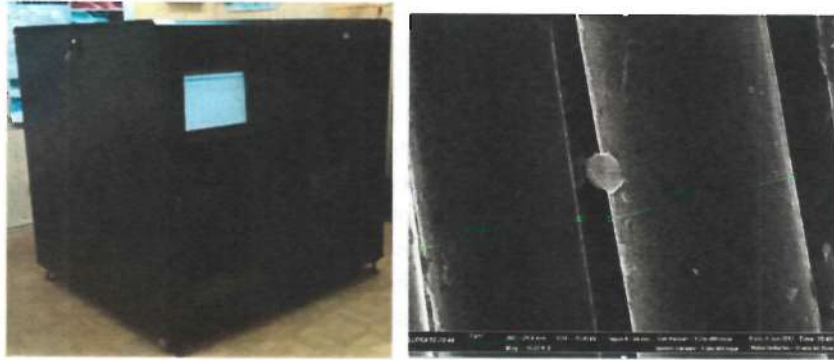


Fig. 1. Experimental setups for prototyping of smart heat interface materials with microfiber additives

Experimental setups provide making items of materials with nanoscale additives such as  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$ , carbon fibers and carbon nanotubes. Using of nanoscale additives allows formation of reinforced materials including 3D structures which possess various electrical conductivities, specified mechanical, thermal and optical properties, thus realizing principles of so-called 4D printing. To improve the properties of 3D printing original specialized controllers, materials and software were created, fig. 2, 3.

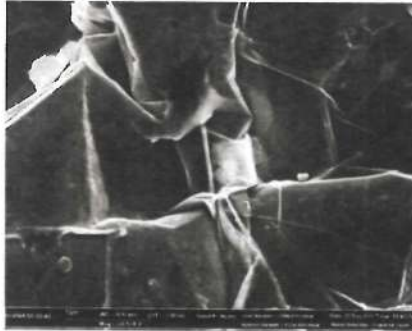


Fig. 2. Graphene additives for 3D printing

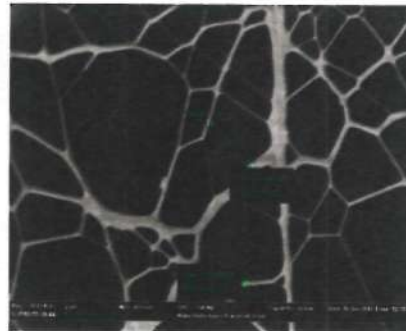


Fig. 3. Polymer nanofibers built in 3D composite of thermal spread materials

For example, special extruders were developed specially to provide a possibility of working with materials having temperature of softening up to  $400^\circ\text{C}$ , and additional modules will allow formation of

3D constructions with use of low-temperature solidificated suspensions and nanofibers. The construction of the setup allows realization of main advantages of production additive technologies, namely a possibility of computer design of products and creation of functionally finished products during one cycle of «printing».

Industrial application of AM technologies gives us a possibility to create novel materials with new properties, the use of which provides the ability to create a highly efficient engineering systems for heat exchangers, thermal insulation and thermal bridges in microelectronic devices, creating a polymeric high stress materials for UAV, fig. 4, composite materials for the thermal interface and biology compatible materials with nanoscale additives.

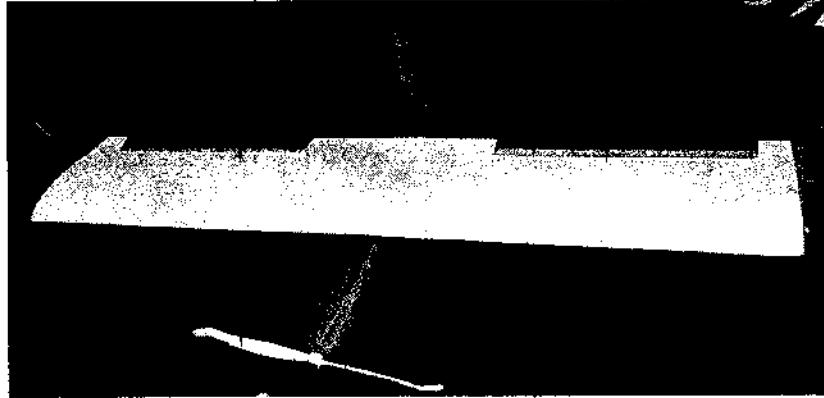


Fig. 4. Image of first UAV produced by additive technology with nano additives reinforced PLA

For nanoscale additives using modified FDM printers been used to extrude polymer or hydrogels. Hydrogel using also give possibility for direct bioprinting with nanoparticles and living cells. In the focus of current research is the development of process for creations organelles, and study of their structure and their operation by AFM and SEM.

**ВЛИЯНИЕ БОРА НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
СВЕРХТВЕРДОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ  
НАНОУГЛЕРОДА С ДОБАВКОЙ ЖЕЛЕЗА, СПЕЧЕННОГО  
ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

**Д. В. Куис<sup>1</sup>, Г. П. Окатова<sup>1</sup>, Н. А. Свидунович<sup>1</sup>,  
В. С. Урбанович<sup>2</sup>, В. М. Ойченко<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь, dmitrykuis@mail.ru

<sup>2</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
г. Минск, Беларусь, urban@ifftp.bas-net.by

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
г. Санкт-Петербург, Россия, oychenko@mail.ioffe.ru

Методом высокоэнергетической консолидации путем легирования бором ранее полученного композита [1] на основе экстрагированной фуллереновой сажи  $C_{\text{эфс}}-10\%Fe$  получен новый сверхлегкий, изотропно высокотвердый углеродный аморфнонанокристаллический композиционный материал с высокой трещиностойкостью и упругостью, имеющий аморфную углеродную основу, заполненную упрочняющими ее кристаллитами карбидов и боридов Fe и карбоборидов различной степени дисперсности, включения распределенных в основе супертвердых частиц углеродной фазы и частиц на основе Fe-C. В лучших образцах композита микротвердость включений супертвердых частиц – до 100 ГПа, аморфной углеродной фазы-основы в пределах 29,3–89,1 ГПа, частиц на основе Fe-C – 9,2–10,8 ГПа. Удельный вес высокотвердого углеродного композита 2,13–2,168 г/см<sup>3</sup>.

**Введение.** Проблема поиска новых материалов на основе нанодисперсных компонентов системы В-С остается актуальной. Свойства нанокерамики на основе системы В-С, полученной методом спекания, при высоких давлениях практически не изучены, и исследование особенностей структурообразования

таких материалов в условиях высоких давлений является актуальным. В частности, изучение фазовых соотношений в системе бор-углерод связано с перспективами синтеза новых керамических материалов с уникальными физико-механическими свойствами.

Физико-механические свойства керамики на основе системы В-С являются структурно чувствительными, поэтому создание необходимой структуры в процессе получения является важным этапом разработки новых керамических материалов.

Цель настоящего исследования – продолжение поиска путей создания композитного углеродного наноматериала инструментального и конструкционного назначения на основе наноразмерного углерода с легированием Fe и В.

Ранее [1] нами методом спекания под высоким давлением 4 ГПа экстрагированной фуллереновой сажи после исчерпывающей экстракции из нее фуллеренов с добавлением 10% Fe были получены образцы углеродного нанокompозита  $C_{эфе}-10\%Fe$  с включениями сверхтвердой фазы, суперлегкого – удельный вес 2,14–2,18 г/см<sup>3</sup>. Полученный композит на ~90% является сплошным углеродным материалом с аморфной связующей «фазой-основой» из нанокристаллитов различной морфологии и степени дисперсности (1,5–14,5 нм) с включениями частиц сверхтвердой фазы и фазы на основе карбида  $FeC_n$ . Микротвердость связующей «фазы-основы» – до ~24 ГПа (изотропная), включений сверхтвердых частиц – до ~107 ГПа, частиц карбида  $FeC_n$  – ~9,2–10,8 ГПа. Композит не имеет зеренной структуры: поверхность излома «фазы-основа» имеет вид, характерный для стеклообразного аморфного углерода, дифракция рентгеновских лучей которого показывает только «аморфное гало», что характерно для аморфного состояния.

Легирование бором нанокompозита  $C_{эфе}-10\%Fe$  явилось продолжением работы по поиску путей создания композитного углеродного наноматериала с повышенными физико-химическими свойствами.

Введение бора в композит проведено с целью использования его уникальных свойств: сходство с обыкновенным углем в аморфном и с алмазом в кристаллическом состояниях; высокая



твёрдость (по Моосу 9,3, микротвёрдость 30,4 ГПа); высокая абразивная способность, весьма сложная кристаллическая структура подобно атомам углерода в алмазе; высокая температура плавления ромбоздрического бора  $T_{пл} = 2074$  °С; однозначная связь между формированием в композитах наноструктурного состояния, деформационным растворением фаз при интенсивной пластической деформации; добавка бора до 10% значительно повышает механические свойства стали; бор – упрочнитель композиционных материалов.

При работе над новым композитом принималось в расчет, что разрабатываемый материал при определенных технологических условиях может быть взят за основу создания сверхлегкого изотропного углеродного композита для рабочих лопаток турбины авиационного двигателя, не боящийся развития микротрещин ползучести по границам зерен [2, 3].

#### Материалы, технология и результаты эксперимента.

В качестве исходных компонентов использовались порошки:

– 80 % экстрагированная фуллереновая сажа – нанодисперсный углерод производства фирмы ООО НПК «НеоТекПродакт», г. Санкт-Петербург, Россия;

– 10 % аморфный бор марки «А»;

– 10 % микropорошок карбонильного железа.

Данные по параметрам технологии, плотности и микротвёрдости полученных образцов композита на основе  $80\%C_{фс}+10\%Fe+10\%B$  приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики образцов композита

№	Образец	$T_{сп}$ , °С	$\tau_{сп}$ , с	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$H\mu$ фазы-основы P = 300 г*	$H\mu$ Fe <sub>част</sub>
1	ЭфсVFe-29	1100	140	2,131	15,61–59,70	942
2	ЭфсVFe-30	1200	120	2,145	25,95–46,63	1195–1288
3	ЭфсVFe-34	1200	90	2,141	23,01–78,50	1454–1575
4	ЭфсVFe-33	1250	120	2,145	29,54–69,57	1142
5	ЭфсVFe-32	1250	60	2,139	29,27–89,13	1416–1217
6	ЭфсVFe-31	1300	120	2,143	26,90–59,39	1416
7	ЭфсVFe-28	1500	30	2,163	21,77–67,15	

\*P = 2,942 N

Получение образцов выполнялось методом термобарической обработки – спекания под высоким давлением на прессовой установке DO137A.

Для определения оптимальных условий получения образцы спекались при постоянном давлении ( $P = 4$  ГПа), различных температурах (1100–1500 °С) и времени спекания (30–140 с).

**Микроструктура.** Микроструктура образцов композита имеет сложное гетерофазное строение (рис. 1): углеродная фаза-основа, заполненная упрочняющими ее дисперсными частицами карбидов и боридов Fe и карбоборидов (рис. 1, б, в); супертвердые частицы с «глобулярным» рельефом (рис. 1, а – по стр. 1) [1]; частицы карбида Fe (много достаточно крупных – до 100 мкм, рис. 1, а – по стр. 2) с переходным углеродным слоем на поверхности (рис. 2, а); частицы темносерой гладкой фазы (рис. 1, а – по стр. 3).

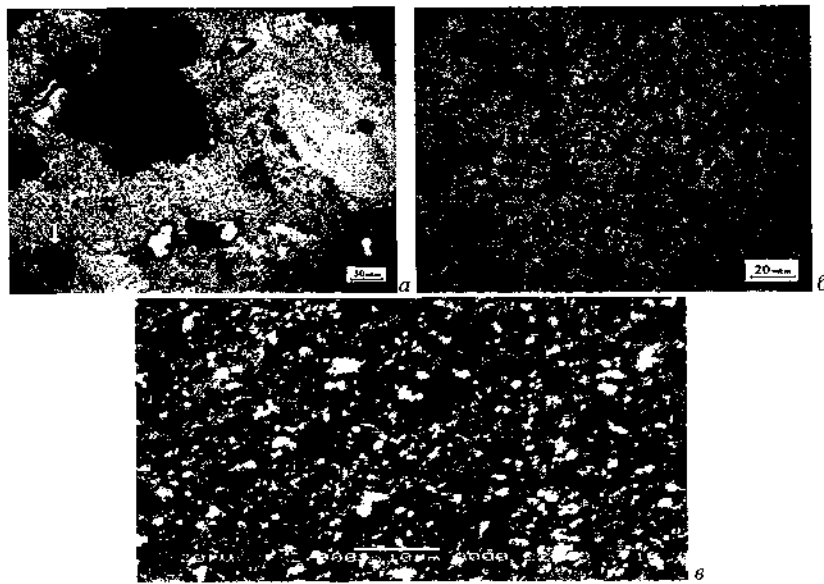


Рис. 1. Микроструктура образца  $\Delta fсVFe-32$ . Режим спекания:  $T_{сп} = 1250^\circ\text{C}$ ,  $\tau_{сп} = 60$  с. Плотность  $\rho = 2,139$  г/см<sup>3</sup> (а, б – СМ, в – Scan)

Частица Fe-C (рис. 2) твердая ( $H_{\mu} = 12,88$  ГПа), трещиностойкая – трещина остановилась перед частицей и обошла ее с продолжением после.

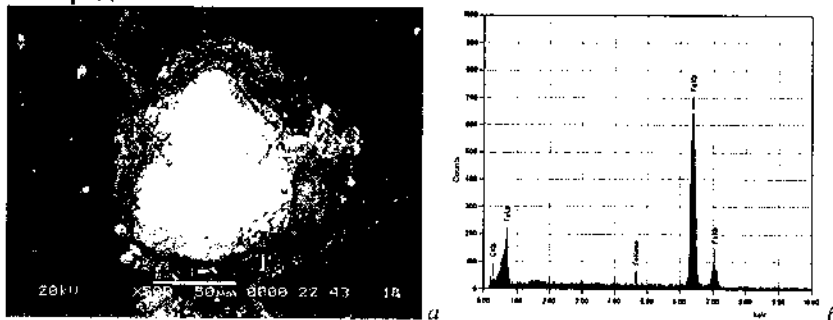


Рис. 2. Микроструктура (а) и результаты EDS анализа – 3,88% С, 96,12% Fe (б) частицы Fe-C

**Микротвердость.** Микротвердость определялась на микротвердомере Dugamín, фирмы Struers с нагрузками 50–500 г (490,3 мН – 4,903 Н). Сводные результаты замеров приведены в табл. 1.

Отпечатки индентора (рис. 3) практически полностью восстановились, видны только слабые следы перекрестий от ребер пирамиды индентора +, без контуров квадрата отпечатка, отсутствуют радиальные трещины. Это указывает на высокую трещиностойкость и упругость полученных образцов углеродно-боридного композита, что хорошо согласуется с данными О. П. Черногоровой [4].



Рис. 3. Микроструктура фазы-основы с отпечатками индентора (по стр.) при нагрузке  $P = 300$  г (а, б), значения микротвердости: а –  $H_{\mu} = 85,51$  ГПа, б –  $89,13$

По результатам анализа замеров микротвердости связующей «фазы-основы» лучшими являются образцы, полученные при температурах 1200, 1250 °С и времени спекания 60 и 90 с.

В лучших образцах композита микротвердость включений супертвердых частиц – до 100 ГПа, аморфной углеродной фазы-основы в пределах 29,3–89,1 ГПа, частиц на основе Fe-C – 9,2–10,8 ГПа.

**Рентгеноструктурный анализ.** Сложный дифракционный профиль образцов нанокompозита C+10%B+10%Fe для углов  $2\theta \approx 5-40^\circ$  содержит несколько наложенных рентгеновских линий с широкими, размытыми пиками – «аморфные гало» (рис. 4, а, синглеты 2–4); пик синглета 1 – линия (002) графита соответствует нанокристаллическому состоянию, размер кристаллитов 6,0–11,9 нм (табл. 2).

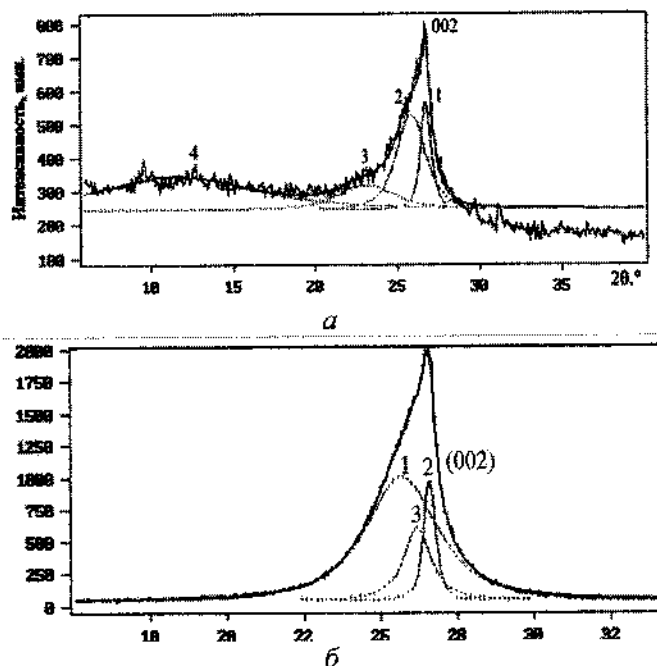


Рис. 4. Дифрактограмма образцов ЭфсВFe-32 на основе C-10%B-10%Fe с разложением на синглеты 1, 2, 3, 4 (а), ЭфсFe-18 на основе C-10%Fe – 1, 2, 3 (б)

При этом наименьший размер кристаллитов – 6,0–6,3 нм также имеют образцы, полученные при температурах 1200, 1250°C и времени спекания 60 и 90 с.

Размер кристаллитов, рассчитанный по синглетам 2–4 – размытых «аморфных гало» 0,5–4,2 нм (табл. 2), что соответствует (до 2,0 нм) аморфному состоянию.

Таблица 2  
Результаты определения размера кристаллитов образцов композита на основе C-10%B-10%Fe

Выделенные синглеты наложенных линий	ОКР, нм при температуре спекания, °С				
	1100	1200	1250	1300	1500
Синглет-1 (002)	8,70	6,00	6,30	8,30	11,90
Синглет-2	3,00	2,30	2,50	3,60	4,20
Синглет-3	2,20	1,30	1,10	2,60	3,20
Синглет-4 (боридный)	0,70	0,50	0,60	0,80	1,10

Дифракционный профиль нанокompозита  $C_{эфс}+10\%B+10\%Fe$  в интервале углов  $2\theta \approx 5-40^\circ$  содержит дополнительное «аморфное гало» – синглет 4 (рис. 4 а) боридный, который отсутствует в композите без бора (рис. 4 б). Размер кристаллитов синглета 4, равный 0,5–1,1 нм, соответствует аморфному состоянию.

Полученный композит по структурному состоянию, изотропности, твердости, трещиностойкости, низкой плотности может иметь широкое применение как износостойкий, абразивный и конструкционный материал.

При определенных технологических условиях полученный материал может быть взят за основу создания сверхлегкого изотропного углеродного композита для рабочих лопаток турбины авиационного двигателя, не боящийся развития микротрещин ползучести по границам зерен [2, 3], учитывая положительный опыт применения и работы в авиастроении над перспективными углеродстеклокерамическими композитами [5].

**Заключение.** Полученный углеродный нанокompозит  $C+10\%B+10\%Fe$  является изотропно высокотвердым, с высокой

трещиностойкостью и упругостью рентгеноаморфнонанокристаллическим материалом.

Легирование 10% В привело к существенным положительным изменениям структуры и свойств композита: структура основы стала гетерофазной с высокой дисперсностью нанокристаллической и аморфной фаз, микротвердость углеродной фазы-основы возросла в ~2–4 раза, достигнув в лучших образцах 29–89 ГПа, образцы приобрели трещиностойкость и упругость – при измерении микротвердости под нагрузкой 300 г, практически не происходило образование микротрещин, в отличие от образцов без бора, которые без растрескивания можно было индентировать только при нагрузках 50, 100 г.

Полученные данные по аморфности фазы-основы в структуре нанокompозита  $C_{зфс}+10\%B+10\%Fe$  и микротвердости включений частиц сверхтвердой фазы >100 ГПа согласуются с данными ученых Геофизической лаборатории института Карнеги, Вашингтон, США [6] о новой аллотропной модификации углерода с *аморфной* структурой и подобной алмазу прочностью.

#### Литература

1. Урбанович, В. С. Влияние условий термобарической обработки наноуглерода под высоким давлением на образование и тонкую структуру сверхтвердой фазы / В. С. Урбанович, Д. В. Куис, Г. П. Окатова [и др.] // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф. Московская область, г. Троицк. 25–28 сент. 2012 г. Изд-во «Тровант». 2012 г. – С. 500–510.

2. Захарова, Т. П. Расчетно-экспериментальное определение остаточной долговечности лопаток турбин / Т. П. Захарова, Г. П. Пименова // Вибрационная прочность и надежность двигателей и систем летательных аппаратов. – КуАИ, 1981. Вып. 8. – С. 47–57.

3. Окатова, Г. П. (Пименова) Высокотвердый углеродный аморфнонанокристаллический композит как основа для разработки материала деталей газотурбинного двигателя: Сб. тезисов докладов Всероссийской научно-технической конференции «Авиадвигатели XXI века», 24–27 ноября 2015 г. в

ЦИАМ / Окатова Г. П., Урбанович В. С., Куис Д. В. [и др.] // – М. : ЦИАМ, 2015. – С. 719–722.

4. Черногорова, О. П. Структура и свойства сверхупругих и твердых углеродных частиц, армирующих износостойкие композиционные материалы, полученные из смеси порошков железа и фуллеренов под давлением / О. П. Черногорова, Е. И. Дроздова, В. М. Блинов [и др.] // Российские нанотехнологии: Статьи. Т. 3. №5–6. 2008. – С. 150–157. [Электронный ресурс] режим доступа: [www.nanorfi.ru](http://www.nanorfi.ru).

5. Шалин, Р. Е. Предугадать опасность и избежать разрушения. Приближая будущее – 70 лет ВИАМ / Р. Е. Шалин // Индустрия-инженерная газета. Союз научных и инженерных сообществ. Российский союз промышленников и предпринимателей. Инженерная академия. Июнь, № 21 (1152), 2002, с. 2.

6. Carnegie Institution for Science. News. New form of superhard carbon observed. October 11, 2011. Washington, D.C. [Электронный ресурс] режим доступа: [www.carnegiescience.edu](http://www.carnegiescience.edu).

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ НАНОАЛМАЗОВ.  
ЭКСПЕРИМЕНТ. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ**

**А. П. Возняковский<sup>1</sup>, А. В. Калинин<sup>1</sup>, А. О. Поздняков<sup>2,3</sup>,  
А. Л. Пушкарчук<sup>4,5</sup>, А. П. Низовцев<sup>6</sup>, С. Я. Килин<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>НИИСК им. С. В. Лебедева,

г. Санкт-Петербург, Россия, shotputter@yandex.ru

<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,

г. Санкт-Петербург, Россия, ao.pozd@mail.ioffe.ru

<sup>3</sup>Институт проблем машиноведения РАН,

г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup>Институт физико-органической химии НАНБ,

г. Минск, Беларусь, alexp51@bk.ru

<sup>5</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного

университета, г. Минск, Беларусь, arniz@ifanbel.bas-net.by

<sup>6</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАНБ, г. Минск, Беларусь,

kilin@dragon.bas-net.by

В настоящее время эффективным путем деагломерации детонационных наноалмазов (ДНА) является функционализация их поверхности. Нами исследована возможность получения высокодисперсных суспензий в малополярных средах из порошков ДНА марок АСУД-99, АСУД-95 и АСУД-75 (Институт сверхтвердых материалов НАН Украины, г. Киев). В качестве модифицирующего агента использовали перфторированный спирт (ПФС). Возможная структурная модель функционализации показана на рис. 1. Для подготовки поверхности исходных ДНА использованы методики: 1 – вакуумной сушки (3 ч;  $T = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ); 2 – криогенной вакуумной сушки (температура жидкого азота); 3 – криогенной сушки (1 ч) + вакуумной сушки (3 ч).

Количество групп с лабильным протоном определяли методом Чугаева–Церевитинова, регистрирующим только



стерически доступные группы с лабильным протоном. Исходя из полученных данных (рис. 2), в качестве методики подготовки поверхности выбрали методику сочетания криогенных и высоких температур (методика 3). Дальнейшие эксперименты проводили с ДНА марки АСУД-99. Эксперимент показал (рис. 3), что используемый прием функционализации ДНА действительно позволяет разрушить рыхлые агрегаты и получить суспензию высокодисперсных агрегатов ДНА (максимум распределения 40 нм).

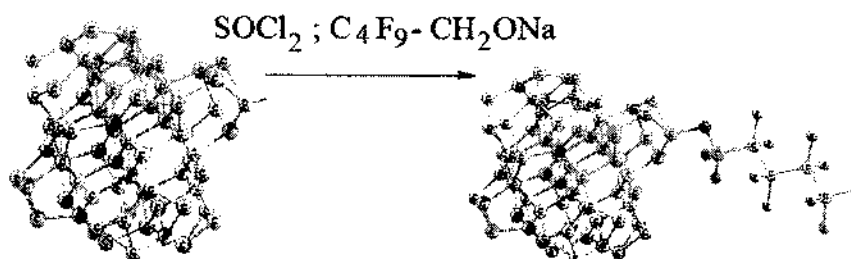


Рис. 1. Структурная модель модификации по оборванной связи в системе наноалмаз-ПФС

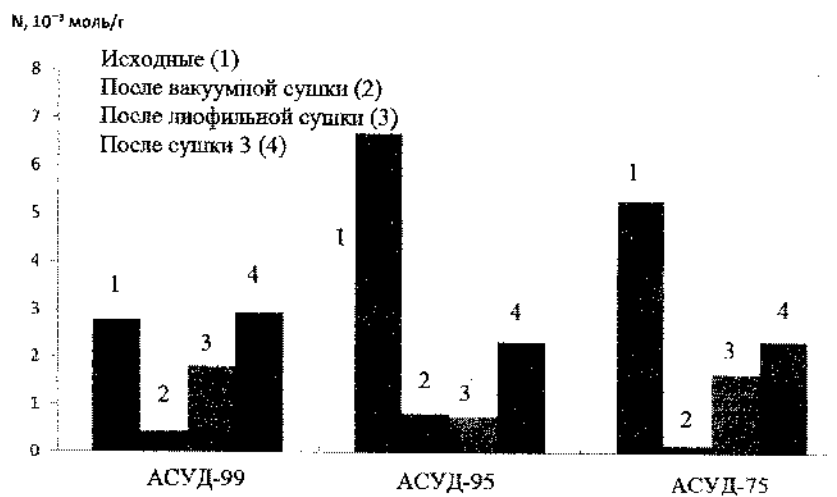


Рис. 2. Влияние различных методов сушки на количество групп с лабильным протоном ДНА марки АСУД

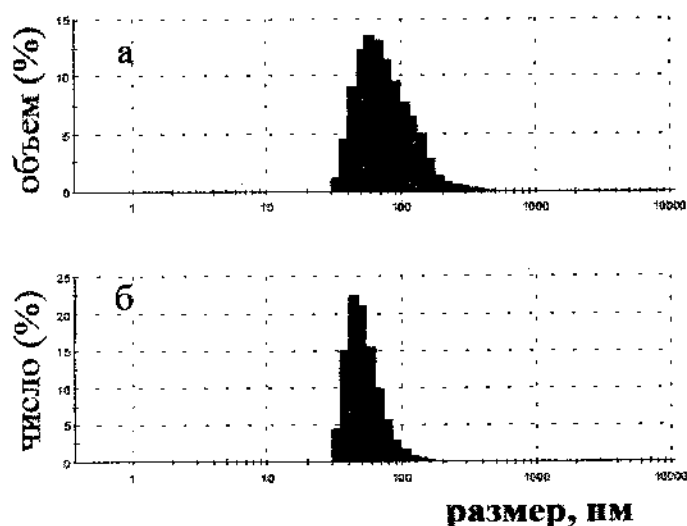


Рис. 3. Среднемассовое (а) и среднечисленное (б) распределение функционализированных частиц ДНА в среде этилацетата

Квантово-химические расчеты показали вероятность формирования как ковалентной, так и водородной связи. Энергии взаимодействия ПФС для структур (рис. 4):  $C_{78}H_{62} + 2$  ОН группы + 2 фторрадикала (а) и  $C_{78}H_{62} + 2$  ОН группы + 2СООН группы + 1 ПФС (б) были рассчитаны программой Gamess/Firefly [1] в приближении DFT/B3LYP/3-21G с полной оптимизацией геометрии для кластеров, моделирующих ожидаемые структуры. Расчет показал, что для структуры (а) энергия связи составляет 411,6 кДж/моль, а для структуры (б) 65,3 кДж/моль, которые характерны для ковалентной и водородной связи соответственно.

Метод термодесорбционной масс-спектрометрии [2] показал, что масс-спектры продуктов десорбции при нагревании образцов ДНА-ПФС содержат линии масс-спектра исходного ПФС и диоксида углерода  $CO_2$ . Характерные зависимости скорости десорбции этих молекул от температуры показаны на рис. 5. Десорбция ПФС происходит в две разрешенные стадии. Энергии активации этих стадий отрыва ПФС составляют ~50 кДж/моль

(низкотемпературная стадия) и  $\sim 140$  кДж/моль (высокотемпературная стадия). Наблюдаемые стадии выхода продуктов естественно связать с местами слабой (низкотемпературная стадия) и более прочной химической связи (высокотемпературная стадия) ПФС с поверхностью нанотрубок, что находится в согласии с данными [3] по десорбции спиртов с поверхности активированных углеродов. Выход  $\text{CO}_2$ , наблюдаемый одновременно с выходом ПФС на высокотемпературной стадии, может указывать на разложение карбоксильных, ангидридных или лактонных групп, которые могут участвовать в формировании связи ПФС-ДНА.

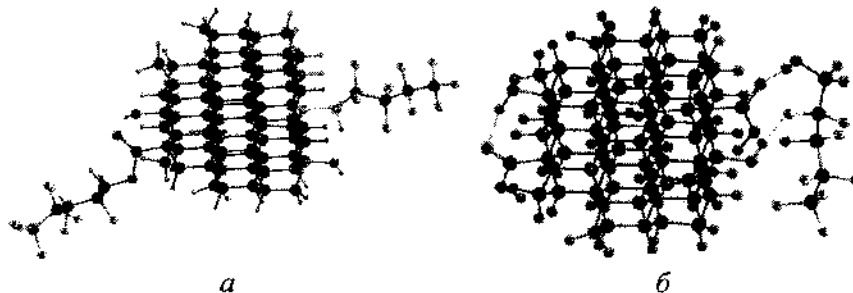


Рис. 4. Кластеры для моделирования взаимодействия ПФС. Белым цветом выделены атомы углерода и связь, по которой проходит разрыв при отрыве радикала. Пунктиром обозначены водородные связи

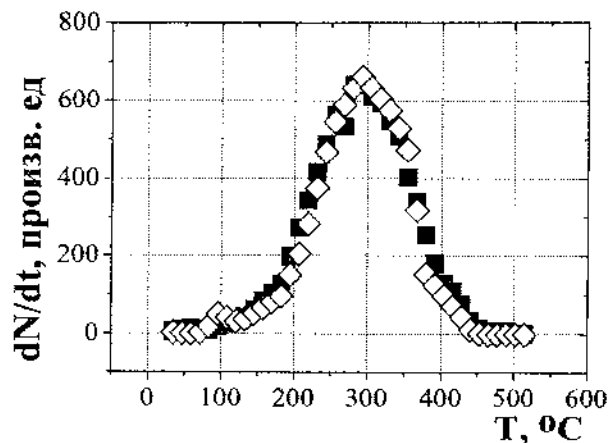


Рис. 5. Зависимости скорости десорбции ПФС (светлые значки) и  $\text{CO}_2$  (темные значки) при нагревании системы ПФС-ДНА. Скорость нагревания  $\sim 5$  К/с

## **Выводы**

1. Предложен способ модификации поверхности ДНА перфторированными радикалами с целью улучшения их дисперсности.

2. Методами квантовой химии построены модели кластеров ПФС-наноалмаз, оценены их энергетические параметры.

3. Методом масс-спектрометрии определен состав летучих продуктов, образующихся при нагревании модифицированных ДНА, определены энергии активации десорбции этих продуктов.

Пушкарчук А. Л., Низовцев А. П., Килин С. Я. благодарят «ГПНИ «Конвергенция 2020» (Беларусь) за финансовую поддержку.

## **Литература**

1. Granovsky A. A., Firefly version 8.0. [Электронный ресурс] режим доступа: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>.

2. Pozdnyakov, A. O. Mass-Spectrometric Analysis of Water Desorption upon Polyurethane Wear in Vacuum / A. O. Pozdnyakov, A. P. Voznyakovskii, B. M. Ginzburg // Key Engineering Materials, 2016. Vol. 674, pp. 115–120.

3. Ghimbeu, C. M. Influence of Surface Chemistry on the Adsorption of Oxygenated Hydrocarbons on Activated Carbons / C. M. Ghimbeu, R. Gadiou, J. Dentzer [et al.] // Langmuir, 2010. Vol. 26 (24). Pp. 18824–18833.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ЭСТРОНСОДЕРЖАЩИХ БИСФУЛЛЕРЕНОЛОВЫХ  
РАДИОНУКЛИДНЫХ АГЕНТОВ ТЕРАПИИ  
ОНКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАБОЛЕВАНИЙ**

**Дикусар Е. А.<sup>1</sup>, Поткин В. И.<sup>1</sup>, Пушкарчук А. Л.<sup>1,3</sup>,  
Безъязычная Т. В.<sup>1</sup>, Солдатов А. Г.<sup>1,2</sup>,  
Кутень С. А.<sup>3</sup>, Килин С. Я.<sup>4</sup>, Низовцев А. П.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАНБ, г. Минск, Беларусь  
dikusar@ifoch.bas-net.by, alexp51@bk.ru,  
potkin@ifoch.bas-net.by, tbezyazychnaya@gmail.com

<sup>2</sup>Научно-практический центр материаловедения НАНБ, г. Минск,  
Беларусь, ansoldatov@yandex.by

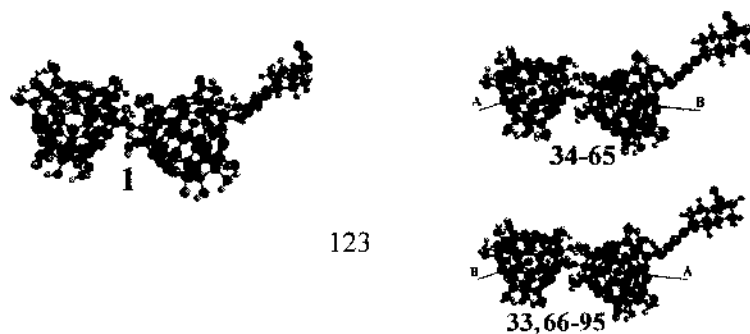
<sup>3</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, г. Минск, Беларусь, kuten@inp.bsu.by

<sup>4</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАНБ, г. Минск, Беларусь,  
kilin@dragon.bas-net.by

Проведено DFT-моделирование строения и электронной структуры, эстронсодержащих бисфуллереноловых радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний.

Кроме традиционной лучевой терапии (строго дозированных пучков нейтронов или протонов) [1] в практику клинической радиационной онкологии интенсивно внедряются новые современные технологии лечения опухолевых заболеваний, таких, в частности, как триадная – последовательное введение в организм комбинации из двух и более по отдельности неактивных и безвредных компонентов, тропных к опухолевым тканям и способных в них селективно накапливаться или вступать друг с другом в химическое взаимодействие и уничтожать опухолевые новообразования под действием определенных сенсibiliзирующих внешних воздействий [2].

В данном сообщении представлены результаты квантово-химического [3] строения и электронной структуры бисфуллереноловых эндоэдрических радионуклидных кластерных систем, изучаемых с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований [3–5]. Для повышения эффективности данных препаратов перспективным является введение в состав их молекул структурных фрагментов природного происхождения, например, эстрогена [6, 7] (рис. 1, 2).



A – отсутствует, B = Rn (2, 33); A – отсутствует, B = Rn (2, 34); A = B = Rn (2, 35); AB = LiF (3, 36, 66); LiCl (4, 37, 67); LiBr (5, 38, 68); LiI (6, 39, 69); LiAt (7, 40, 70); NaF (8, 41, 71); NaCl (9, 42, 72); NaBr (10, 43, 73); NaI (11, 44, 74); NaAt (12, 45, 75); KF (13, 46, 76); KCl (14, 47, 77); KBr (15, 48, 78); KI (16, 49, 79); KAt (17, 50, 80); RbF (18, 51, 81); RbCl (19, 52, 82); RbBr (20, 53, 83); RbI (21, 54, 84); RbAt (22, 55, 85); CsF (23, 56, 86); CsCl (24, 57, 87); CsBr (25, 58, 88); CsI (26, 59, 89); CsAt (27, 60, 90); FrF (28, 61, 91); FrCl (29, 62, 92); FrBr (30, 63, 93); FrI (31, 64, 94); FrAt (32, 65, 95) (A – металл, B – галоген).

Рис. 1. Схема построения эндоэдрических фуллереноловых кластеров  $A@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstroin@B$  (34-65) и  $B@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstroin@A$  (33, 66-95)

Расчеты соединений (1-27, 33-60, 66-90) были проведены методом DFT/B3LYP1/MIDI с использованием программного пакета GAMESS [8]. В процессе расчетов проводили полную оптимизацию всех геометрических параметров. Для соединений (1-27, 33-60, 66-90) были рассчитаны полные энергии систем и

приведены дипольные моменты. Необходимость предварительных исследований по моделированию такого рода объектов (33-95) обусловлена очень высокими трудоемкостью, стоимостью и сложностью их практического синтеза [9].

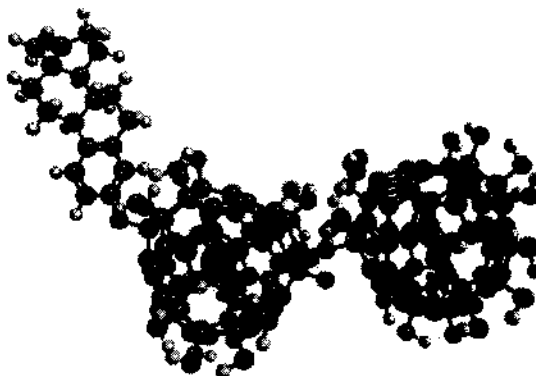


Рис. 2. Модель эндоэдрического эстронсодержащего кластера  $At@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstro@Rb$  (85)

Квантово-химическое моделирование позволяет сделать выводы об устойчивости и возможности существования фуллереноловых кластеров  $A@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstro@B$  (34-65) и  $B@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstro@A$  (33-60, 66-90), распределении в них электронной плотности. Из данных квантово-химических расчетов следует, что энергия взаимодействия ( $\Delta E_{Взаим.}$ ) эндоэдрических кластеров (32-56), полученная по формуле (1):

$$\Delta E_{Взаим.}(33, 34, \dots, 90) = E_{(33, 34, \dots, 90)} - [E_{(1)} + E_{(2, 3, \dots, 27)}],$$

показывает, что термодинамическая устойчивость [9-12] эндоэдрических фуллереноловых кластерных систем  $C_{60}$  (37-40, 42-45, 47-50, 52-55, 57-60, 67-70, 72-75, 77-80, 82-85, 87-90) на  $\sim 140-345$  кДж/моль ниже, чем устойчивость систем, состоящих из «пустых» фуллереноловых кластеров  $C_{60}$  (1) и изолированных недиссоциированных молекул галогенидов щелочных металлов

MHal (4-7, 9-12, 14-17, 19-22, 24-27). Для фторидов  $A@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstro@F$  (36, 41, 46, 51, 56) и  $F@C_{60}(OH)_{23}OC_{60}(OH)_{22}OEstro@A$  (66, 71, 76, 81, 86) полученные данные не столь однозначны, что связано с возникновением ковалентных связей C-F внутри фуллереноловых сфер этих соединений.

Работа выполнена в рамках «ГПНИ «Конвергенция 2020» (Беларусь).

#### Литература

1. Mayles, P. Handbook of Radiation Therapy Physics: Theory and Practice / P. Mayles, A. Nahum, J. C. Rosenwald. – Taylon & Francis, 2007. – 1450 p.

2. Vorst, A. V. RF/Microwave Interaction with Biological Tissues / A. V. Vorst, A. Rosen, Y. Kotsuka. – IEEE Press, Wiley Interscience, A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 346 p.

3. Dikumar, E. A. Quantum chemical designing of endohedral containing  $Po^{210}$  derivatives of buckminsterfullerene  $C_{60} - C_{80}$  for development of radionuclide nanosized agents for cancer therapy / E. A. Dikumar, V. M. Zelenkovskii, A. L. Pushkarchuk [et al.] // Nonlinear Dynamics and Applications: Proceedings of the 21-th Annual Seminar (NPCS'2014) / Ed. by Babichev L. F., Kuvshinov V. I., Shaparau V. V. – Minsk, May 20–23, 2014. – Vol. 20. – P. 50–55.

4. Dikumar, E. Quantum Chemical Simulation of the Structure of the Endohedral Buckminsterfullerene Derivatives / E. Dikumar, V. Potkin, V. Zelenkovskii [et al.] // Fundamental and Applied NanoElectroMagnetics (FANEM'12). 25<sup>th</sup> anniversary of the Research Institute for Nuclear Problems BSU. Conference Proceedings – May 22–25, 2012. – Minsk, Belarus : Belarussian State University, 2012. – P. 15.

5. Dikumar, E. A. Quantum-chemical modeling of endohedral derivatives of fullerenes  $Gd@C_{60}(CHR)_2$  and  $Gd@C_{80}(CHR)_2$  / E. A. Dikumar, V. M. Zelenkovski, V. I. Potkin et al. // Theoret. and Experiment. Chem. – 2010. Vol. 46. – № 4. – P. 213–217.

6. Grimes, R.N. Carboranes / R. N. Grimes. – 2th Ed. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London, New York, Oxford, Paris,



San Diego, San Francisco, Singapore, Sydney, Tokyo : Acad. Press is an imprint of Elsevier Inc., 2011. – 1139 p.

7. Estrogens: Biochemistry, Therapeutic Uses and Physiological Effects / Ed. V. J. Thompson and E. Watson. USA-Texas : Nova Science Publishers, 2012. – 153 p.

8. Schmidt, M. W. General Atomic and Molecular Electronic-Structure System / M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz et al. // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14. – N 7. – Pp. 1347–1363.

9. Orlova, M. A. Perspective of Fullerene Derivatives in PDT and Radiotherapy of Cancers / M. A. Orlova, T. P. Trofimova, A. P. Orlov et al. // British Journal of Medicine & Medical Research. – 2013. – Vol. 3. – № 4. – Pp. 1731–1756.

10. Sandler, S. I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics / S. I. Sandler. – A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 760 p.

11. Demerel, Y. Nonequilibrium Thermodynamics/ Y. Demerel. – 3rd Ed. Elsevier Science, 2014. – 792 p.

12. Хельтье, Х.-Д. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтье, В. Зиппель, Д. Роньян [и др.] – М. : Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT ЭЛЕКТРОННЫХ И  
СПИНОВЫХ СВОЙСТВ КОНЬЮГАТОВ  $C_{60}(OH)_{24}$   
( $Ni(CR_2O_4)_2$ )<sub>2</sub> С РАЗЛИЧНОЙ МУЛЬТИПЛЕТНОСТЬЮ  
И С УЧЕТОМ РАСТВОРИТЕЛЯ**

**Пушкарчук А. Л.<sup>1,3</sup>, Солдатов А. Г.<sup>1,4</sup>, Килин С. Я.<sup>2</sup>,  
Низовцев А. П.<sup>2</sup>, Кутень С. А.<sup>3</sup>, Поткин В. И.<sup>1</sup>,  
Шпилевский Э. М.<sup>5</sup>, Пушкарчук В. А.<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАНБ, г. Минск, Беларусь,  
alexp51@bk.ru, potkin@ifoch.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАНБ, г. Минск, Беларусь,  
kilin@dragon.bas-net.by, apniz@ifanbel.bas-net.by

<sup>3</sup>Институт ядерных проблем, Белорусского государственного  
университета, г. Минск, Беларусь, kuten@inr.bsu.by

<sup>4</sup>Научно-практический центр материаловедения НАНБ,  
г. Минск, Беларусь, ansoldatov@yandex.by

<sup>5</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАНБ,  
г. Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

<sup>6</sup>Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, vadim@nv-center.com

Приводятся результаты моделирования методом DFT атомной и спиновой структуры водорастворимых производных фуллерена, а также возможных механизмов формирования ферромагнитных свойств у комплексов на основе данных структур.

Направленная доставка водорастворимых производных фуллерена (ВПФ) в определенные области организма может, в частности, осуществляться с помощью внешнего магнитного поля, что предполагает наличие ферромагнетизма у таких комплексов. В

связи с этим в данной работе изложены результаты изучения методами компьютерной квантовой химии структурных и спиновых характеристик конъюгатов на основе ВПФ, а также возможных механизмов формирования ферромагнитных свойств у данных комплексов.

Поскольку исследование биологической активности и возможная доставка ВПФ в экспериментах (*in vitro* и *in vivo*) имеет место в водном растворе, то при моделировании таких структур надо учитывать и наличие растворителя – воды.

В наших расчетах для учета растворителя использовался метод COSMO [1]. Данный метод реализован в пакете квантовохимических программ ORCA [2]. Результаты расчета структурных параметров конъюгата  $C_{60}(OH)_{24}(Ni(CrCOOH)_2)_2$  методом DFT без учета и с учетом растворителя приведены на рис. 1.

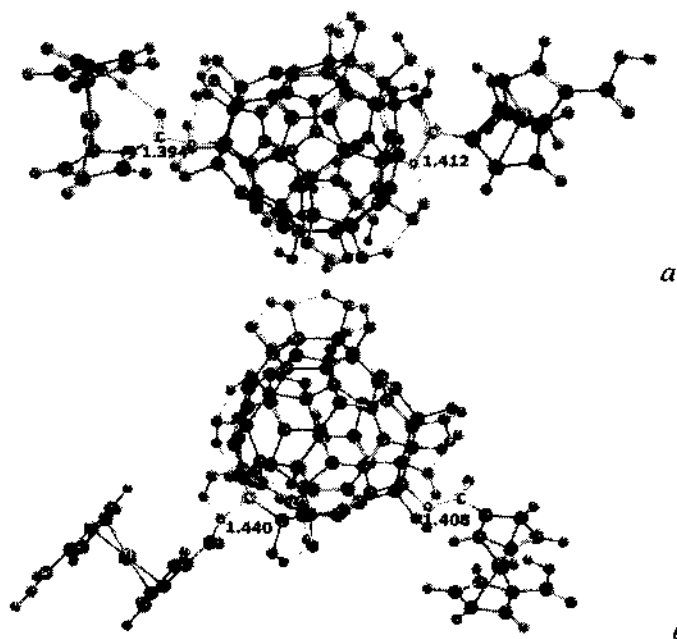


Рис. 1. Комплекс  $C_{60}(OH)_{24}(NiCr_2(COOH)_2)_2$  после расчета методом DFT *а* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды). Расстояния приведены в Å

Как видно из рис. 1, в случае учета эффекта сольватации расстояние С-О в месте соединения фуллеренола с никелоценом увеличивается. В связи с этим рассмотрим вопрос, как влияют данные структурные изменения на изменения спиновых параметров данного конъюгата.

В качестве основных характеристик спиновой структуры изучаемого комплекса рассматривались такие величины, как локализация спиновой плотности и константа  $J$ , где  $J$  – обменный интеграл. У ферромагнетиков  $J > 0$ , в случае  $J < 0$  вещество является антиферромагнетиком, а при  $J = 0$  – парамагнетиком.

В соответствии с методикой, изложенной в [3] для комплексов переходных металлов, геометрическая структура рассчитывалась в приближении DFT/UKS/B3LYP/3-21G/TZVP для максимального значения спиновой мультиплетности. Затем с полученной геометрией в приближении DFT/UKS/ BP86/ RI/ SV были выполнены расчеты константы  $J$  и спиновой плотности в данных комплексах для нескольких высокоспиновых состояний. Константа  $J$  была рассчитана с использованием подхода Broken-Symmetry (BS) [4]:  $J = -(E[HS] - E[BS]) / S_{2max}$

Результаты расчетов для несольватированных комплексов приведены в табл. 1, а для сольватированных – в табл. 2.

Таблица 1

Рассчитанные значения константы обменного взаимодействия  $J(1)$  ( $\text{см}^{-1}$ ) для различных  $S_{max}$ , энергии несольватированного конъюгата в различных спиновых состояниях ( $E_{HS}$ ) и состоянии с нарушенной симметрией BS ( $E_{BS}$ ) (a.e.)

$S_{max}$	$E_{HS}$	$E_{BS}$	$J(1)$
5	-8493,212172	-8493,212131	2,26
11	-8493,212172	-8493,212131	-2009,78

Таблица 2

Рассчитанные значения константы обменного взаимодействия  $J$  (см<sup>-1</sup>) для различных  $S_{\text{max}}$ , энергии сольватированного конъюгата с учетом растворителя (воды) комплекса в различных спиновых состояниях ( $E_{\text{HS}}$ ) и состоянии с нарушенной симметрией BS ( $E_{\text{BS}}$ ) (а.е.)

$S_{\text{max}}$	$E_{\text{HS}}$	$E_{\text{BS}}$	$J$
5	-8493,308880	-8493,308816	3,52
11	-8492,865493	-8493,333718	-1605,53

**Выводы.** Таким образом, в рамках метода DFT/UKS/BP86/RI/SV установлено, что ковалентно связанные конъюгаты  $C_{60}(\text{OH})_{24}(\text{NiCr}_2(\text{COOH})_2)_2$  в спиновом состоянии  $S_{\text{max}}=5$  имеют положительную величину обменного взаимодействия металл — металл ( $J$ ) независимо от наличия растворителя (воды), и обладают ферромагнитными свойствами. Следовательно, возможно управление биологически активными наноструктурами, сформированными на основе данных комплексов с помощью внешнего магнитного поля. В то же время ковалентно связанные конъюгаты  $C_{60}(\text{OH})_{24}(\text{NiCr}_2(\text{COOH})_2)_2$  в спиновом состоянии  $S_{\text{max}}=11$  имеют отрицательную величину обменного взаимодействия металл — металл ( $J$ ) независимо от наличия растворителя (воды) и, как следствие, являются антиферромагнетиками. Причем наличие растворителя и удлинение связей С-О не влияет на данные свойства, однако величина  $J$  для  $S_{\text{max}}=5$ , при наличии растворителя увеличивается по абсолютной величине, а для  $S_{\text{max}}=11$  — уменьшается.

Изучение распределения зарядовой плотности показало, что происходит небольшой перенос электронной плотности на молекулу фуллеренола, что совпадает с данными полученными в экспериментах.

Анализ спиновой структуры позволил установить, что спиновая плотность локализована в основном на d-орбиталях атомов Ni, принадлежащих молекулам Ni(CpCOOH)<sub>2</sub>.

Работа выполнена в рамках «ГПНИ «Конвергенция 2020».

#### Литература

1. Klamt, A. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient / A. Klamt, G. Schüürmann // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1993. – Vol. 2. – Pp. 799–805. DOI: 10.1039/P29930000799.
2. Neese, F. The ORCA program system / F. Neese // Computational Molecular Science 2012. Vol. 2, No 1. Pp. 73–78.
3. Pantazis, D. A. Theoretical magnetochemistry of dinuclear manganese complexes: broken symmetry density functional theory investigation on the influence of bridging motifs on structure and magnetism / D. A. Pantzis, V. Krewald, M. Orio, F. Neese // Dalton Trans. – 2010. – Vol. 39. – Pp. 4959–4967.
4. Mouesca, J. M. Density functional theory-broken symmetry (DFT-BS) methodology applied to electronic and magnetic properties of bioinorganic prosthetic groups / Mouesca J. M. // Methods Mol Biol. – 2014. – Vol. 1122. – Pp. 269–296. DOI: 10.1007/978-1-62703-794-5\_15.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОСАЖДЕНИЯ  
НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУРНЫХ  
ПОКРЫТИЙ Ti-Al-N**

**И. М. Климович<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров, В. А. Зайков,  
В. В. Пилько**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет,  
г. Минск, Беларусь, imklimovich@gmail.com

Исследовано влияние температуры подложки на механические свойства покрытий Ti-Al-N в процессе осаждения реактивным магнетронным распылением. Определен элементный состав, проанализирована структура, измерены механические характеристики покрытий.

**Введение.** Для получения наноструктурных покрытий с улучшенными механическими свойствами часто используют метод реактивного магнетронного распыления [1]. При этом следует понимать, что получение покрытий с заданными свойствами является основной проблемой при их осаждении, так как существует большое количество факторов, влияющих на процесс их формирования. Некоторые из этих факторов сложно варьировать (геометрия магнетрона и вакуумной камеры; материал, размер и способ изготовления мишени и тому подобное [2]). Однако такие параметры процесса как давление смеси газов и ее компонентный состав, мощность разряда, напряжение смещения на подложке, температура подложки и ряд других [3-5] могут быть легко изменены оператором. По мнению многих авторов, температура подложки является одним из основных параметров процесса формирования покрытий, оказывающих влияние на структурные, механические и другие свойства покрытий [6, 7].

Целью данной работы являлось исследование зависимости механических свойств покрытий Ti-Al-N, получаемых методом

реактивного магнетронного нанесения, от температуры подложки во время осаждения.

**Методика получения наноструктурированных покрытий.** Нанесение покрытий Ti-Al-N методом реактивного магнетронного распыления производилось на модернизированной установке УВН-2М, оснащенной магнетронным распылителем, ионным источником типа «Радикал», системой нагрева подложек, системой подачи смещения на подложку и системой контроля расхода газов [8], которая позволяет автоматически регулировать подачу инертного и реактивного газов, используя сигналы обратной связи с оптического датчика и вакуумметра, и тем самым стационарно поддерживать неравновесное состояние магнетронного разряда и обеспечивать высокую воспроизводимость процесса. Напуск азота контролировался по интенсивности спектральной линии титана Ti I 506,5 нм, величина которой связана со степенью реактивности  $\alpha$  [9].

Для очистки и активации поверхности подложек перед осаждением проводилась ионная обработка, позволяющая значительно увеличить адгезию покрытий к подложке. Режим работы ионного источника задавался следующими параметрами: давление аргона  $P = 6,0 \cdot 10^{-2}$  Па; ток разряда  $I = 20$  мА; напряжение разряда  $U = 2,4$  кВ; время очистки  $t = 5$  мин.

Процесс осаждения покрытий проводили с использованием составной мишени на основе титана (110 мм) с цилиндрическими алюминиевыми вставками (10 мм), расположенными по среднему диаметру зоны эрозии (67 мм). Расстояние мишень-подложка выбиралось равным 80 мм. Мощность разряда поддерживалась постоянной и задавалась в диапазоне 400 - 600 Вт. Режимы реактивного магнетронного распыления: давление  $P = 7,0 \cdot 10^{-2}$  Па; напряжение на источнике питания  $U = 300 - 320$  В; ток разряда  $I = 1,3 - 1,75$  А; степень реактивности  $\alpha = 0,6$ ; потенциал смещения  $U_{см} = -90$  В; температура подложки  $T$  задавалась равной 220, 340 и 440 °С. Время нанесения выбиралось в соответствии с предъявляемыми требованиями к толщине покрытия. Данный метод осаждения позволяет получать покрытия толщиной от 50 до 2000 нм. В некоторых случаях требовалось нанесение адгезионного подслоя TiAl.



Элементный состав покрытий Ti-Al-N на углеродных подложках был определен методом резерфордского обратного рассеяния (ROP) с использованием ускоренных ионов гелия с энергией 1,4 МэВ на ускорительном комплексе AN-2500 фирмы NVEE. Обработка спектров ROP выполнялась в программном комплексе SIMNRA.

В табл. 1 приведены количественные соотношения элементов в покрытиях Ti-Al-N, полученных в режимах нанесения с различными температурами подложки. Для расчета реальной толщины пленки необходимо полученное из спектров ROP значение глубины в атомных монослоях разделить на атомную плотность покрытия.

В литературе отсутствуют достоверные данные по атомной плотности Ti-Al-N покрытий. Для оценочных расчетов, дающих нижнюю границу, можно использовать значение атомной плотности нитрида титана, равное  $5,3 \cdot 10^{22}$  ат/см<sup>3</sup>.

Таблица 1.

Элементный состав покрытий Ti-Al-N, сформированных при  $U_{см} = -90$  В,  $\alpha = 0,6$  и различных температурах подложки, определенный методом резерфордского обратного рассеяния

T, °C	Глубина, $\cdot 10^{15}$ ат/см <sup>2</sup>	N, ат.%	O, ат.%	Al, ат.%	Ti, ат.%	(Al+Ti)/N
220	100	32,70	1,00	31,61	34,69	2,03
	1700	33,03	0,00	31,95	35,02	2,03
340	100	45,84	1,00	26,36	26,80	1,16
	1800	46,17	0,00	26,69	27,14	1,16
440	100	35,70	1,00	29,11	34,19	1,77
	1800	36,03	0,00	29,44	34,53	1,77

Из табл. 1 видно, что на поверхности покрытий Ti-Al-N присутствует небольшое количество кислорода, что может быть связано с окислением поверхности пленок после выгрузки из вакуумной камеры. При этом в самих покрытиях наличие кислорода, который может значительно ухудшить механические характеристики покрытий, не обнаружено. Также следует

отметить, что спектры РОР покрытий Ti-Al-N показали однородность распределения концентрации титана, алюминия и азота по глубине.

Анализ морфологии Ti-Al-N покрытий на кремниевых подложках проводили методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа Hitachi S-4800. На рис. 1 представлены РЭМ-изображения сечений покрытий Ti-Al-N. Все исследуемые пленки имеют плотную столбчатую структуру и гладкую поверхность без видимых дефектов. Средний диаметр столбцов для покрытий, представленных на рис 1, *a*-*в* равен 48,50, 26,33 и 58,90 нм соответственно.

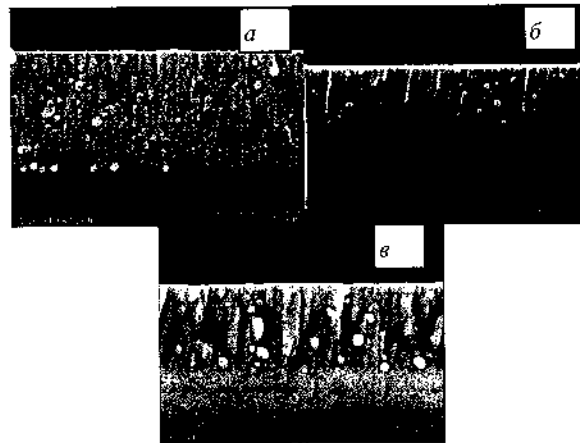


Рис. 1. Сечения Ti-Al-N покрытий, полученных при различных температурах на подложке во время осаждения: *a* -  $T = 220$  °C; *б* -  $T = 340$  °C; *в* -  $T = 440$  °C

Микротвердость системы покрытие-подложка измерялась на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 0,5 Н. Для изготовления подложек использовался твердосплавный материал ВК-20. Толщина исследуемых покрытий  $d \approx 1500$  нм.

Покрытие Ti-Al-N, полученное при 220 °C на подложке во время осаждения, имело наилучшую твердость 24,86 ГПа, при 340 °C твердость составляла 19,22 ГПа, при 440 °C - 20,11 ГПа.

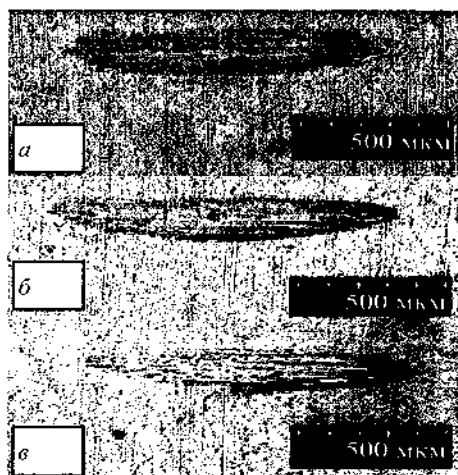


Рис. 2. Следы износа Ti-Al-N покрытий, полученных при различных температурах на подложке во время осаждения: *a* – 220 °С; *б* – 340; *в* – 440

Процесс изнашивания покрытий Ti-Al-N толщиной ~1500 нм на подложке из нержавеющей стали 12Х18Н10Т проводили на воздухе в условиях сухого скольжения вращающегося контртела (сталь 3) со скоростью 0,33 об/с относительно неподвижного образца при нагрузке 700 мН, приложенной по нормали к поверхности пленки. Диаметр вращающегося диска равен 60 мм, время испытания составляло 18 мин. Фотографии поверхности покрытий Ti-Al-N после проведения испытаний на износ представлены на рис. 2.

На всех образцах наблюдается сохранение текстуры покрытий, что можно трактовать как пятно контакта со следами катастрофического износа. Контртело при вращении изнашивается, поэтому по краям канавки накапливаются продукты износа в виде черного порошка. Следует также отметить, что наибольшее по площади пятно контакта наблюдается на покрытии Ti-Al-N, сформированном при температуре подложки 220 °С, а наименьшее по площади пятно – на покрытии, сформированном при температуре подложки 440 °С.

Для количественного измерения объемного износа требуется использование другого материала контртела, при котором будет наблюдаться истирание покрытия.

**Заключение.** Результаты исследования показали, что температура подложки во время осаждения покрытий оказывает влияние на элементный состав, размер элементов структуры и механические свойства покрытий.

Установлено, что во время осаждения при наименьшей задаваемой температуре подложки 220 °С покрытие имеет наибольшее значение твердости 24,86 ГПа.

При проведении испытаний на износ обнаружено, что сформированные наноструктурные покрытия практически не изнашиваются и на всех образцах после испытаний наблюдаются следы контакта покрытий с вращающимся контртелом. При этом площадь следа контакта уменьшается с увеличением температуры подложки во время осаждения покрытий.

### Литература

1. Решетняк, Е. Н. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий / Е. Н. Решетняк, В. Е. Стрельницкий // Вопросы атомной науки и техники. – 2008. – № 2. – С. 119–130.
2. Каменева, А. Л. Эволюция представлений о структурных зонах поликристаллических наноструктурированных пленок, формируемых методами вакуумных технологий / А. Л. Каменева. – Пермь : ПНИПУ, 2012.
3. Аракелова, Э. Р. Оптимизация процесса магнетронного осаждения для формирования качественных, ориентированных пленок ZnO / Э. Р. Аракелова [и др.] // Известия НАН Армении, Физика. – 2012. – Т. 47. – № 4. – С. 277–287.
4. Wurher, R. A study on the microstructure and property development of d.c. magnetron cosputtered ternary titanium aluminium nitride coatings / R. Wurher, W. Y. Yeung // Journal of materials science. – 2002. – № 37. – Pp. 1993–2004.
5. Каменева, А. Л. Выявление количественных соотношений трибологических свойств пленок ZrN с технологическими условиями их формирования методом магнетронного распыления

/ А. Л. Каменева, Д. М. Караваев, Т. О. Сошина. // Вестник МГТУ им. Г.И. Носова. – 2012. – № 2. – С. 46–49.

6. Wurher, R. A study on the microstructure and property development of d.c. magnetron cosputtered ternary titanium aluminium nitride coatings / R. Wurher, W. Y. Yeung // Journal of materials science. – 2002. – No 37. – Pp. 1993–2004.

7. Барвинок, В. А. Управление напряженным состоянием и свойствами плазменных покрытий / В. А. Барвинок. – М.: Машиностроение, 1990. – 384 с.

8. Климович, И. М. Система контроля расхода газов для применения в технологии реактивного магнетронного распыления / И. М. Климович [и др.] // Приборы и методы измерений. – 2015. – Т.6. – № 2. – С. 139–147.

9. Burmakov, A.P. Spectroscopic system for controlling gas flow and impurity content during magnetron deposition of films / A. P. Burmakov, V. N. Kuleshov // Journal of Applied Spectroscopy. – 2007. – Vol. 74. – No 3. – Pp. 459–463.

## ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ КАК СИСТЕМ ДОСТАВКИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Р. Ю. Яковлев<sup>1,2</sup>, И. И. Кулакова<sup>1</sup>, Г. В. Лисичкин<sup>1</sup>,  
Н. Б. Леонидов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

<sup>2</sup>Рязанский государственный медицинский университет  
имени акад. И. П. Павлова, Рязань, Россия  
inna-kulakova@yandex.ru; yarules@yandex.ru

Освещены основные вопросы создания систем доставки лекарств: выбор наночастички, способ иммобилизации на нем лекарственных веществ. Показано повышение эффективности антигипоксического действия конъюгата НА-глицин по сравнению с нативным глицином и препаратом сравнения мексидолом.

**Введение.** Одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений медицины и биофармации является создание систем доставки лекарственных веществ (ЛВ) [1]. Такие системы позволяют повысить эффективность ЛВ и понизить токсические эффекты за счет уменьшения дозировки. В качестве платформ для ЛВ рассматривают наноконтейнеры и наночастицы. На сегодняшний день наибольшее развитие в этом направлении получили липосомы. Однако их применение сопряжено с низкой стабильностью и малым сроком хранения. Поэтому интерес исследователей смещается в сторону наночастиц, на поверхности которых могут быть зафиксированы ЛВ. Среди предложенных на роль носителей особое место занимают углеродные наноструктуры – фуллерены, нанотрубки, графен и детонационный наноалмаз. Методы синтеза этих наночастиц хорошо разработаны и их физико-химические свойства достаточно изучены [2, 3]. Однако

фуллерены и нанотрубки обладают существенной токсичностью и широким спектром побочных эффектов [4]. Поэтому в настоящее время одним из наиболее перспективных и безопасных углеродных наноматериалов для применения в качестве носителя ЛВ признается детонационный наноалмаз (НА). В ряде работ была показана нетоксичность и биосовместимость НА наряду с его способностью проникать через биобарьеры, включая гематоэнцефалический. В отличие от других углеродных наноматериалов в настоящее время только НА получают в промышленных масштабах (тонны в год). Поэтому целью работы стала разработка физико-химических подходов к созданию эффективных систем доставки ЛВ на основе НА.

**Унифицирование образцов НА.** До этого времени использование НА в биомедицинских приложениях ограничено из-за отсутствия стандартизации промышленно выпускаемых образцов. Физико-химические характеристики НА могут различаться не только у разных торговых марок, но и у разных партий одной торговой марки. В связи с этим предложена методика высокотемпературной обработки НА водородом, приводящей к унифицированию поверхности и способности НА в одинаковых условиях образовывать стабильные гидрозоли с близкими размерами агрегатов. Дополнительно разработан способ кислотно-щелочной доочистки промышленных НА, позволяющий удалять примеси железа, серосодержащих соединений и нитрат-анионов.

**Изменение химического состояния поверхности НА.** Известно, что химический состав поверхностных групп может влиять на взаимодействие НА с клетками, его токсичность и способность иммобилизовать ЛВ. Поэтому были разработаны новые или оптимизированы имеющиеся методики получения НА с различной химией поверхности (рис. 1). Также были предложены методики ковалентной прививки антибиотика амикацина и аминокислоты глицина к поверхности хлорированного НА.

**Подготовка НА для медико-биологических исследований.** Для успешного использования НА в фармако-биологических исследованиях предложен способ получения стабильных гидрозолей с определенным размером частиц, заключающийся в чередовании циклов ультразвуковой обработки

и центрифугирования, что открыло возможность применения методов спектрофотометрии и флуориметрии для определения концентрации гидрозолей НА. На этой основе впервые разработан подход к определению концентрации НА в воде от 1 нг с использованием комплекса четырех физико-химических методов (гравиметрии, спектрофотометрии, флуориметрии и пьезокварцевого взвешивания).

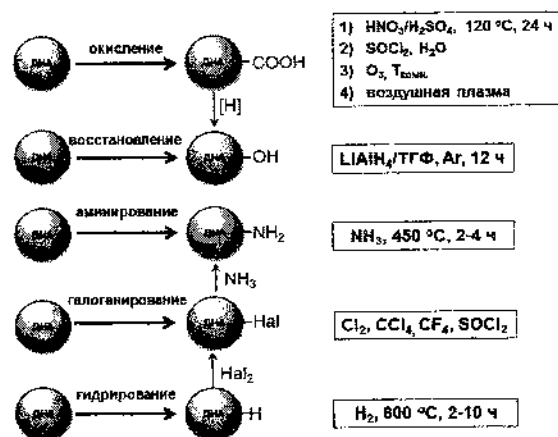


Рис. 1. Схема функционализации поверхности НА

Создание систем доставки ЛВ на основе НА невозможно без выяснения его токсичности, способности проникать в клетки, органы и ткани, динамики накопления в организме и выведения из него. Были разработаны способы визуализации НА – использование собственной или приобретенной люминесценции, введение на поверхность НА йодсодержащего рентгеноконтрастного вещества и радиоактивной тритиевой метки. Показано, что использование наноалмаза с тритиевой меткой перспективно в любых экспериментах *in vitro* и *ex vivo*. На сегодняшний день этот метод визуализации НА является лучшим по своим характеристикам.

**Проникновение НА в клетки.** Изучение проникновения НА в клетки HeLa показало, что НА проникают в клетки уже через



15 мин инкубации. Скорость проникновения НА в клетки уменьшается в ряду НА > НА-амикацин > НА-глицин. Следовательно, ковалентное связывание НА с глицином не препятствует связыванию с мембраной клетки частиц НА, но осложняет проникновение конъюгата внутрь клетки. Показано, что частицы НА, находясь внутри клеток, сформированы в цепочечные агрегаты, свободно лежащие в цитозоле. При этом НА не проникают в ядро или митохондрии при коротких временах инкубации. Однако через 24 ч НА были обнаружены в ядре, что может быть связано с митозом (делением клетки).

**Острая токсичность НА.** Установлено, что при однократном внутрибрюшинном введении мышам линии BALB/c показатели LD<sub>50</sub> составляют для НА – 3420± 414 мг/кг, глицина – 4100±300 мг/кг и конъюгата НА-глицин – 2730±250 мг/кг. При этом токсичность конъюгата НА-глицин превышает токсичность НА на 25,3% и глицина – на 50%. Все эти вещества относятся к IV классу малотоксичных веществ.

**Биораспределение НА.** Распределение НА в органах кролика определяли по изменению концентрации йода с течением времени методом ИСП-МС после введения конъюгата НА с йодной меткой (3,4,6-трийодбензиловый спирт). Для этого органы переводили в жидкую фазу нагреванием в 1 М растворе едкого натра и непосредственно перед измерением проводили ультразвуковую обработку образцов. Результаты анализа биораспределения представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Распределение НА с йодной меткой в организме крыс в зависимости от времени (внутривенное введение в бедренную вену; среднее по 5 животным).

Органы	Концентрация йода, мкг/кг					Контроль
	1 ч	6 ч	24 ч	15 сут	30 сут	
Легкие	<b>29,7</b>	15,2	11,7	8,2	8,9	1,7
Печень	9,5	8,6	<b>10,5</b>	4,5	3,2	0,5
Почки	1,6	1,0	2,0	<b>5,0</b>	1,4	0,4
Селезенка	<b>22,0</b>	18,0	4,1	4,3	3,3	0,3
Сердце	1,7	0,7	1,4	3,7	<b>6,7</b>	1,1
Мозг	0,5	0,4	<b>6,8</b>	5,3	1,7	0,4

Установлено, что достаточно быстрое (уже через 1 ч после введения) и максимальное кумулирование НА происходит в легких и селезенке. Максимальное содержание НА в других органах достигается медленнее: в печени и головном мозге через сутки, а в почках и сердце – на 15-е сутки. При этом в сердце и головном мозге накапливается до 6,5 мкг/г. Прослеживается тенденция к постепенному выведению НА из организма в течение месяца (за исключением сердца). Это открывает дополнительные возможности применения ДНА в фармацевтической практике для разработки пролонгированных лекарственных форм.

**Синтез и свойства конъюгатов НА-ЛВ.** Изучение ковалентной иммобилизации фермента неорганической пирофосфатазы (РРазы) на НА показало, что максимальное количество пришитого фермента составило  $0,81 \pm 0,05$  мг на 1 мг НА, а его каталитическая активность равна  $95 \pm 1\%$  от активности нативного фермента [5].

В ИК-спектре полученного конъюгата НА-глицин в области  $1100-1400$   $\text{см}^{-1}$  имеются полосы поглощения при 1383, 1306, 1212 и  $1154$   $\text{см}^{-1}$ , соответствующие характеристическим полосам поглощения глицина, которые из-за образования ковалентной связи с поверхностью наноалмаза сместились в область более низких волновых чисел (рис. 2). Эти максимумы оказались наиболее близки спектру супрамолекулярного комплекса конъюгата фуллерен-глицин [6].

Изучение специфической активности конъюгата НА-глицин в тесте гемической гипоксии показало существенное превосходство как над нативным глицином, так и препаратом сравнения мексидолом (табл. 2). Изучение конъюгата НА-глицин на моделях экспериментальной психофармакологии позволило выявить практически в каждом случае изменение фармакологической активности по сравнению с нативным глицином. Кроме того, показано, что конъюгат НА-глицин обладает рядом эффектов, которые сам глицин не проявляет. Это позволяет предположить, что обнаружено фундаментальное явление – изменение спектра фармакологической активности лекарственного вещества при его иммобилизации на НА.

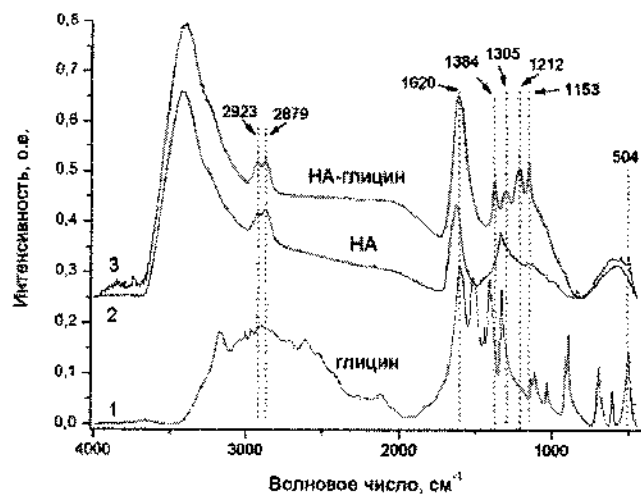


Рис. 2. ИК-спектры поглощения: 1 – глицина; 2 – НА; 3 – конъюгата НА-глицин

Таким образом, проведенные исследования открывают возможности создания нового класса высокоэффективных лекарственных средств на основе НА.

Таблица 2.  
Противогипоксическая активность конъюгата НА-глицин в сравнении с глицином и мексидолом в тестегемической гипоксии (мышь, вн/в, n = 10)

Вещества	Доза, мг/кг	Продолжительность жизни, мин
Контроль (фон – NaNO <sub>2</sub> )	–	17,58±0,75
Конъюгат НА-глицин	10	30,49±2,4*
Глицин	10	25,50±3,57*
Мексидол	100	20,5±3,45

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 14-03-00423 и 16-08-01156).

### Литература

1. Нанолечение. Концепции доставки лекарств в нанонауке / Под ред. Алф Лампрехт. – М.: Научный мир, 2010. – 232 с.
2. Jana, M. S. Luminescent nanodiamonds for biomedical applications / M. S. Jana, C. Vreden, D. J. Reilly, L. J. Brown, J. R. Rabeau, N. J. King // *Biophys Rev.* 2011, 3:171–184.
3. Zhang, X. A comparative study of cellular uptake and cytotoxicity of multi-walled carbon nanotubes, graphene oxide, and nanodiamond / X. Zhang, W. Hu, J. Li, L. Tao, Y. Wei // *Toxicol. Res.* 2012;1:62–68.
4. Cheng L. C. Jiang X., Wang J. Nano-bio effects: interaction of nanomaterials with cells / L. C. Cheng, X. Jiang, J. Wang // *Nanoscale.* 2013, 5(9):3547–3569.
5. Rodina E. V. Immobilization of inorganic pyrophosphatase on nanodiamond particles retaining its high enzymatic activity / E. V. Rodina, A. V. Valueva, R. Y. Yakovlev, N. N. Vorobyeva, I. I. Kulakova, G. V. Lisichkin, N. B. Leonidov // *Biointerphases.* 2015, 10(4):041005-1 041005–12.
6. Zhou, D. J. Gan L.B., Xu L.B., Luo C.P., Huang C.H. Glycine C<sub>60</sub> adduct and its rare earth complexes / D. J. Zhou, L. B. Gan, L. B. Xu, C. P. Luo, C. H. Huang // *Fullerene Sci. Technol.* – 1995, 3 (2):127–131.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА  
ГРАФИТА НА АКТИВНОСТЬ ОСАЖДЕННОГО НА НЕМ  
ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА В ГИДРИРОВАНИИ**

**С. Д. Куш, Н. С. Куюнко, А. А. Арбузов**

Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия, ksd@icp.ac.ru

Изучено влияние способа восстановления оксида графита на активность осажденных на нем платиновых катализаторов в гидрировании нитробензола в анилин и децена-1 в декан. Платиновые катализаторы были приготовлены одновременным восстановлением оксида графита и  $H_2PtCl_6$ ; осаждением платины на оксид графита, предварительно восстановленный химически (тетрагидроборатом натрия или гидразингидратом) или термически (при 1000 и 1050 °С). Показано, что при одинаковом размере частиц платины ~2 нм осажденные на термически восстановленном оксиде графита катализаторы активнее катализаторов, осажденных на химически восстановленном оксиде графита или приготовленных одновременным восстановлением.

Работы по использованию углеродных материалов как носителей в катализе не утратили своей актуальности. В качестве носителей были изучены углеродные нанотрубки, нановолокна [1], фуллереновая чернь [2]. Последние годы в ИПХФ РАН проводятся работы по использованию в качестве носителя платиновых катализаторов оксида графита (ОГ), как одного из предшественников графеноподобного материала. Известный уже более 170 лет бертоллид имеет в своем составе многочисленные кислородные функциональные группы, рассматриваемые как «якорные» для сорбции и закрепления ионов металла [3]. После осаждения частиц металла ОГ необходимо восстановить, т. е. удалить кислородные группы, однако полное удаление кислородных групп и возврат к ароматической  $sp^2$ -гибридной

структуре не достигаются ни химическими, ни термическими методами [4].

В настоящей работе обобщены результаты предыдущих исследований по приготовлению платиновых катализаторов активации водорода на основе оксида графита [5-7]. Все полученные образцы катализаторов были использованы в гидрировании нитробензола и децена-1 при атмосферном давлении  $H_2$ .

Платиносодержащие композиции были приготовлены совместным восстановлением  $H_2PtCl_6$  и ОГ [5] формиат-ионом, этиленгликолем, гидразингидратом или тетрагидроборатом натрия в присутствии пиридина. Многочисленные кислородные (гидроксильные, эпоксидные, карбонильные и карбоксильные) группы в строении ОГ позволяют сначала закрепить Pt на поверхности с образованием ковалентной связи, причем  $H_2PtCl_6$  в результате взаимодействия с пиридином превращается в катионный гидроксокомплекс. Только гидразингидратом и тетрагидроборатом натрия удается одновременно восстановить ОГ и комплекс платины. Однако кислородные группы сохраняются и их наличие создает отклонения (дефекты) от  $sp^2$ -гибридной структуры графена [5].

Предварительное восстановление ОГ гидразингидратом или тетрагидроборатом натрия снижает в 2,5 раза содержание кислорода в ОГ, но количество дефектов, оцениваемое по соотношению D- и G-пиков в спектре КР, сохраняется на том же уровне, что и в случае исходного ОГ. Активность катализаторов, осажденных на химически восстановленном ОГ, на порядок выше активности катализаторов, полученных совместным восстановлением [6].

Термическое восстановление существенно уменьшает содержание кислорода в ОГ, но сопровождается взрывом из-за интенсивного выделения  $CO_2$ ,  $CO$  и  $H_2O$  [7]. Термогравиметрическое исследование показывает, что основная потеря массы наблюдается при температурах  $\sim 200$  °С. При скорости нагрева  $\leq 4$  град/мин она сопровождается одним экзоэффектом (рис. 1, кривая 2), при более высокой ( $\geq 8$  град/мин) – двумя экзоэффектами, один из которых – узкий

интенсивный при  $\sim 200$  °С, второй – уширенный, возможно, состоящий из двух, при  $\sim 600-900$  °С (рис. 1, кривая 3).

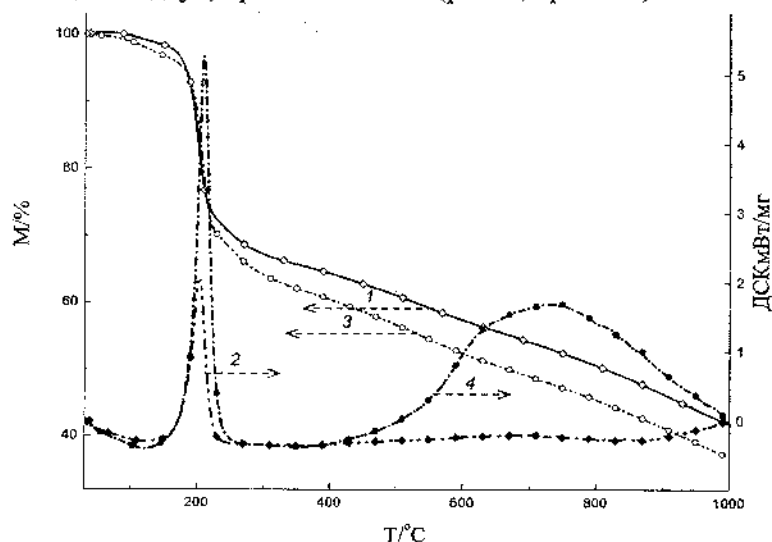


Рис. 1. Термограмма ОГ в токе аргона при скорости нагрева 4 (1) и 8 (3) град/мин и кривые ДСК при скорости нагрева 4 (2) и 8 (4) град/мин

В отличие от исходного ОГ, термическое восстановление терморасширенного ОГ и образцов ОГ, восстановленных  $N_2H_4 \cdot H_2O$  или  $NaBH_4$ , протекает с постоянной скоростью и экзоэффектом при  $\sim 700-900$  °С.

Обработка результатов по уравнению Киссинджера, связывающему энергию активации термического восстановления с температурой и скоростью нагрева, показывает, что энергия активации термического восстановления увеличивается в ряду исходный ОГ – терморасширенный ОГ – химически восстановленный ОГ (рис. 2).

Дополнительное термическое восстановление химически восстановленного или терморасширенного ОГ способствует дальнейшему удалению кислорода, однако количество дефектов по соотношению D- и G-пииков в спектрах КР по сравнению с исходным ОГ изменяется мало. Содержание кислорода в образцах ОГ после термического восстановления при 900, 1000 и 1050 °С,

как и в образцах химически восстановленного ОГ после термического восстановления при 900 °С, невелико, поэтому для осаждения платины требуется нековалентная модификация носителя, что достигается наличием пиридина.

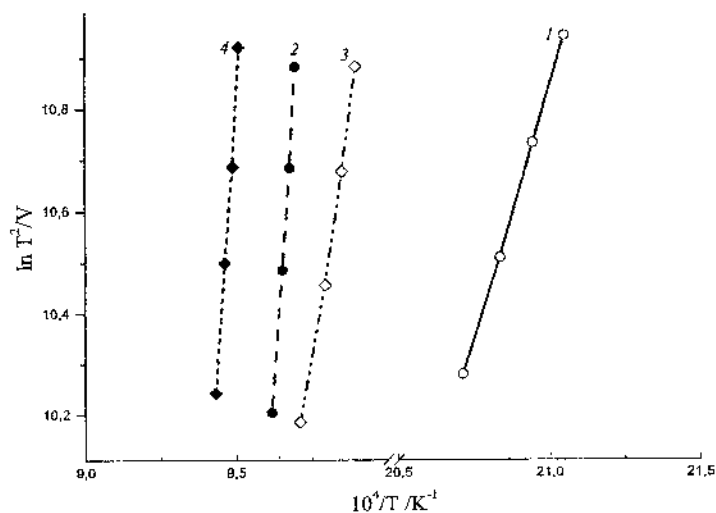


Рис. 2. Данные термического восстановления ОГ (1), терморасширенного ОГ (2) и ОГ, восстановленного  $N_2H_4 \cdot H_2O$  (3) и  $NaBH_4$  (4), обработанные по уравнению Киссинджера

Активность катализаторов, осажденных на термически восстановленных носителях (рис. 3, кривые 6, 7), значительно выше активности катализаторов, осажденных на химически восстановленных носителях (рис. 3, кривые 1, 2) [7] и катализаторов на термически восстановленных после химического восстановления носителях (рис. 3, кривые 3, 5).

Таким образом, термическое восстановление ОГ как носителя повышает активность платиновых катализаторов активации водорода. Однако различные способы обработки ОГ, включая дополнительное термическое восстановление, не позволяют приготовить графеноподобный носитель. Получение подобного графену углеродного носителя требует дальнейшей разработки.



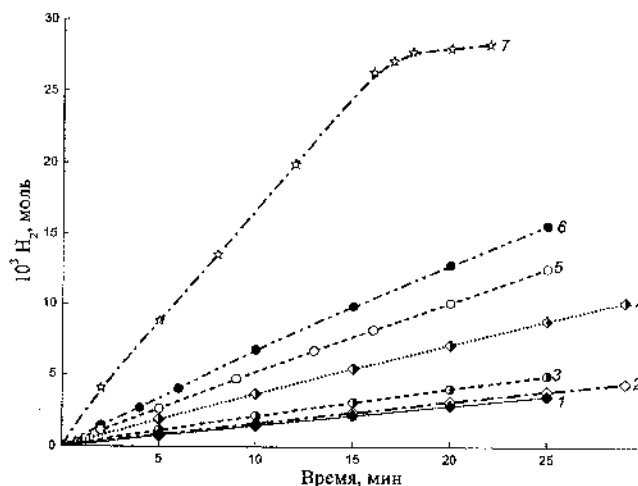


Рис. 3. Фрагменты кривых поглощения водорода при гидрировании  $\text{PhNO}_2$  в присутствии Pt (0,867 мг), осажденной на ОГ, восстановленном  $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  (1),  $\text{NaBH}_4$  (2), ОГ, термически восстановленном при 900 °С после химического восстановления (3, 5), терморасширенном ОГ (4) и ОГ, термически восстановленном при 900 (6) и 1000 °С (7)

#### Литература

1. Куц, С. Д. Наночастицы платины на углеродных наноматериалах графеновой структуры как катализаторы гидрирования / С. Д. Куц, Н. С. Куюнко, Б. П. Тарасов // ЖОХ. 2009. – Т. 79. – Вып. 4. – С. 542.
2. Куц, С. Д. Наночастицы платины на фуллереновой черни как эффективные катализаторы гидрирования / С.Д. Куц, Н.С. Куюнко, Б. П. Тарасов // ЖОХ. 2009. – Т. 79. – Вып. 6. – С. 934.
3. Graphene nanosheets as novel adsorbents in adsorption, preconcentration and removal of gases, organic compounds and metal ions / Yu J.-G., Yu L.-Yan, Yang H. [et al.] // Sci. Total Envir. 2015. – Vol. 502. – P. 70.

4. Structures of thermally and chemically reduced graphene / Ju H.-Mi, Huh S.H., Choi S.-Ho [et al.] // *Mat. Lett.* 2010. – Vol. 64. – N 3. – P. 357.

5. Куш, С. Д. Получение катализаторов гидрирования совместным восстановлением оксида графита и платины (IV) / С. Д. Куш, Н. С. Куюнко, В. Е. Мурадян [и др.] // *ЖФХ.* 2013. – Т. 87. – № 11. – С. 1824.

6. Куш, С. Д. Приготовление закрепленных на восстановленном оксиде графита платиновых композиций и их каталитические свойства в процессах жидкофазного гидрирования / С. Д. Куш, Н. С. Куюнко, Н. Н. Дремова [и др.] // *Кинетика и катализ.* 2015. – Т. 56. – № 5. – С. 592.

7. Куш, С. Д. Приготовление содержащих платину катализаторов гидрирования на термически восстановленном оксиде графита как носителя / С. Д. Куш, Н. С. Куюнко, А. А. Арбузов [и др.] // *Кинетика и катализ.* 2015. – Т. 56. – № 6. – С. 808.

**ФОРМИРОВАНИЕ ДЕФЕКТОВ СТРУКТУРЫ  
В ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  
И ВОЗМОЖНОСТЬ СОЗДАНИЯ  
МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ  
ДЛЯ ХРАНЕНИЯ ВОДОРОДА**

**А. В. Звягинцева**

Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия, zvygincevaav@mail.ru

Рассмотрены вопросы наводороживания металлов и сплавов в процессе их электрокристаллизации. Представлены экспериментальные результаты поведения водорода в композитах на основе никеля. Показано, что формирование мелкокристаллической структуры композита с оптимальной степенью дефектности может быть осуществлено электрохимическим методом с использованием в качестве нанообразующих добавок – бора. Впервые рассмотрена возможность дополнительного введения изотопа водорода дейтерия в электрохимическую систему с последующей термодесорбцией водорода. Установлено, что водородная проницаемость никеля уменьшается при наличии интерметаллидов индия в никеле, а также за счет создаваемых структурных и примесных ловушек изотопов водорода в металле.

**Введение.** Вопросам диффузии водорода в металлах – полученных методом электрокристаллизации, уделяется серьезное внимание в работах ряда авторов [1–8]. Одной из особенностей структуры металлов, полученных электролизом, является их большая неоднородность на макро – и микроуровнях [2, 4, 6–8]. В связи с этим неоднородности играют роль дефектов структуры, по которым в основном осуществляется взаимодействие водорода с металлом.

**Теория процесса.** Взаимодействие металлов с водородом при их катодном восстановлении отличаются рядом характерных

признаков. Вероятность образования водородных соединений на катоде должно в определенной мере зависеть и от такого параметра как перенапряжение выделенного водорода. Значение  $\eta_{H_2}$  связано линейной зависимостью с величиной плотности тока (i) известным уравнением Тафеля [2, 5]:

$$\eta_{H_2} = a + blqi \quad (1)$$

или

$$i = k \exp\left(\frac{\eta}{b}\right), \quad (2)$$

где a, b, k – константы,  $k = \exp\left(-\frac{a}{b}\right)$ .

Постоянная a характеризует степень необратимости процесса на электроде. В работах [2, 5] была установлена зависимость между постоянной a и коэффициентом сжимаемости металла  $\chi$  (рис. 1):

$$a = 2 - \frac{1}{\sqrt{\chi \times 10^{-6}}}$$

(3)

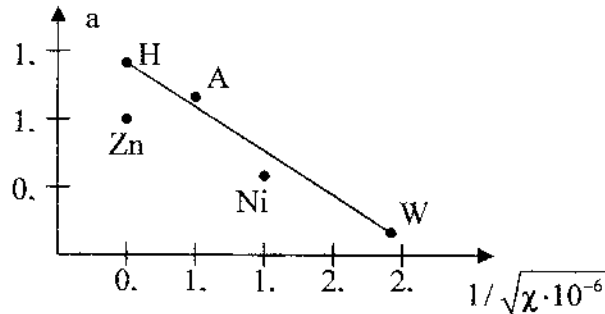


Рис. 1. Значение перенапряжения выделения  $H_2$  ( $\eta_{H_2}$ ) для различных металлов при плотности тока  $i = 1 \text{ A/cm}^2$

Анализ этой зависимости дает возможность осуществить оптимальный выбор материала электрода с точки зрения водородного перенапряжения. При сопоставлении величины  $\eta_{H_2}$  с

минимальным межатомным расстоянием  $r$  установлено [2], что минимальное значение  $\eta_{H_2}$  соответствует расстоянию  $2,7 \text{ \AA}$ , у металлов с большим или меньшим значением  $r$  она возрастает. Поскольку температура электрода значительно отличается от температуры электролита в объеме за счет различных тепловых эффектов, то необходимо учитывать влияние температуры на  $\eta_{H_2}$ . Количественная оценка этого влияния может быть выражена формулой

$$\left(\frac{\eta}{t}\right)_i = \frac{da}{dt} + \frac{R}{\lambda F} \ln i, \quad (4)$$

где  $F = 96\,500 \text{ Кл}$  – число Фарадея;  $\lambda$  – доля тока;  $R = 8,31 \text{ Дж/(град)(моль)}$  – универсальная газовая постоянная.

К числу указанного выше ряда особенностей выделения водорода на катоде следует указать на наличие эффектов тепловыделения, являющихся следствием протекающих на катоде химических и электрохимических реакций [5]. Что же касается взаимодействия водорода с металлами, то здесь необходимо отметить еще одну особенность водорода, а именно: высокую подвижность катионов  $H^+$  и большую теплоемкость молекулярного водорода. Анализируя зависимость перенапряжения от природы металла, нетрудно установить, что Ni, имея незначительную величину перенапряжения, может активно взаимодействовать с атомарным водородом, образуя гидридные соединения. Кроме того, протонированный водород, имея весьма ограниченные размеры  $\sim 10^{-5} \text{ \AA}$ , способен проникать внутрь кристаллической решетки на относительно большие расстояния и восстанавливаться на любом из возможных дефектов с высоким энергетическим уровнем.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Химическое соединение водорода в форме металлических гидридов представляет привлекательную альтернативу традиционным способам хранения (криогенный и балонный), которые небезопасны и энергоемки.

Научная новизна нашего проекта заключается в том, что мы впервые проводили исследования возможности

электрохимических систем к поглощению водорода по двум направлениям:

1. Формирование структуры металла и сплава с определенной степенью дефектности. Показана возможность получения электрохимическим способом системы Ni-B-H, в которой, варьируя содержанием бора, можно увеличить содержание включаемого водорода. Получены композиты  $Ni_xByHz$ , где  $y = 0,5-1$ , имеющие порядка 3 вес.% водорода, без допирования их изотопом водорода дейтерием.

2. Дополнительное введение изотопа водорода дейтерия в металлическую никелевую матрицу методом ионной имплантации. Синтезированы композиты с фазовым составом –  $Ni_{70}In_{30}$ , имеющие структуру, способную удерживать допированный водород. Получены образцы с содержанием водорода порядка 8–10 вес.% [6–8].

Подбирали состав электролита по данным исследований структуры формируемого композита. На их основании подобран состав электролита с оптимальным содержанием сульфата индия  $In_2(SO_4)_3$  в электролите, который позволяет получать мелкокристаллические и равнозернистые Ni-In композиты с фазовым составом -  $Ni_{70}In_{30}$ . Увеличение концентрации индия в композитах (более 30 мас.% In) сопровождается образованием интерметаллидов  $Ni_3In$  и  $In_2Ni$ . Далее в электрохимический композит методом ионной имплантации вводили изотоп водорода – дейтерий. На рис. 2 видно, что структура спектра ТДС дейтерия является функцией имплантационной дозы. При низких дозах имплантированного дейтерия в спектре присутствует один пик с температурой максимума ~530 К.

Повышение дозы приводит к появлению нового низкотемпературного пика с температурой максимума ~ 420 К. Рост концентрации дейтерия приводит к образованию как твердого раствора дейтерия в композите  $Ni_{70}In_{30}$ , температура распада которого в вакууме ~ 530 К, так и гидрида температура распада которого ~ 350 К. Увеличение концентрации индия приводит к росту количества удерживаемого дейтерия в композите, в настоящее время получено ~8–10 вес.%.

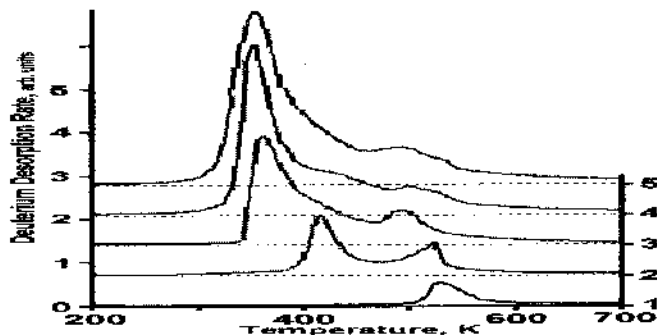


Рис. 2. Спектры термодесорбции дейтерия, имплантированного в образцы композита  $Ni_{70}In_{30}$ :  
 (1) -  $3 \cdot 10^{17}$  D/cm<sup>2</sup>; (2) -  $7.5 \cdot 10^{17}$ ; (3) -  $1.3 \cdot 10^{18}$ ;  
 (4) -  $2 \cdot 10^{18}$ ; (5) -  $3 \cdot 10^{18}$

Рассмотрено влияние структуры на окклюдирующую способность металла. Эта способность оценивается с возможностью изменения дефектности структуры металла. Для гипотетического металла при переходе от чистого монокристалла к аморфной структуре увеличивается степень дефектности структуры и повышается вероятность к поглощению водорода (рис. 3, кривая 1) [4].

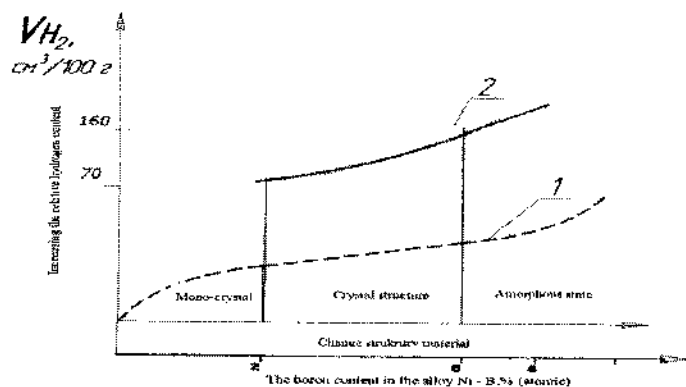


Рис. 3. Закономерность изменения способности окклюзии водорода для электрохимических систем (металлы и сплавы):  
 1 - гипотетический металл; 2 - электрохимическая система (Ni-B-H)

При введении от 2 до 10 ат.% бора в никель происходит переход от кристаллической структуры (до 5 ат.%) к неявно выраженной кристаллической структуре (6 – 9 ат.%) с переходом к аморфной, что сопровождается увеличением экстрагируемого водорода из образца, определяемое методом вакуумной экстракции. В отличие от чистого никеля особенностью формирования композитов никель–бор является то, что скорость возникновения зародышей превалирует над скоростью их роста, и это свидетельствует о возможности формирования структур с наибольшим числом дефектов в единицу объема металла за счет наличия в них структурных и примесных ловушек. Таким образом, повышение концентрации бора в композите Ni-B вызывает увеличение содержания водорода по сравнению с никелем.

**Заключение.** Полученные результаты исследований внесут важный вклад в понимание процессов структурообразования наноматериалов, позволят сформировать стратегию получения новых многофункциональных наноматериалов. Второе направление исследований – введение дополнительного количества водорода в электрохимическую систему методом ионной имплантации – открывает новые возможности и перспективы развития альтернативных источников энергии.

Работа выполнена на основе гранта по программе У.М.Н.И.К. 2015, полученного от Федерального государственного бюджетного учреждения «Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям).

#### **Литература**

1. Водород в металлах. Прикладные аспекты / Под ред. Г. Амфельда и И. Фелькля. – М.: Изд-во «Мир», 1981. – Т.2 –430 с.
2. Фрумкин, А. Н. Электродные процессы: Избранные труды / А. Н. Фруман. – М.: Наука, 1987. – 336 с.
3. Левич, В. Г. Физико-химическая гидродинамика / В. Г. Левич. – М.: Изд-во АН СССР, 1952. – 538 с.
4. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы / Под ред. Ц. Масумото; пер. с японского Е. И. Поляка / Под ред. И. Б. – Кекало. М: Металлургия, 1987. – 328 с.



5. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий. – М. : Наука, 1987. – 502 с.

6. Zvyagintseva, A.V., Shalimov Yu.N. On the Stability of Defects in the Structure of Electrochemical Coatings / A. V. Zvyagintseva, Yu. N Shalimov. – Surface Engineering and Applied Electrochemistry, 2014. – Vol. 50. – No. 6. – Pp. 466–477.

7. Звягинцева, А. В. Определение водородной емкости структурных дефектов / А. В. Звягинцева // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – Саров – НТЦ «ТАТА», 2015. № 21 (185). – С. 145–149.

8. Звягинцева, А. В. Способность материалов на основе никеля наноразмерного диапазона к аккумулярованию водорода / А. В. Звягинцева // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». – Саров – НТЦ «ТАТА», 2015. № 21 (185). – С. 150–155.

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ  
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО  
ПОЛИЭТИЛЕНА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫМ  
ПОРОШКОМ КАРБИДА КРЕМНИЯ**

**В. И. Дубкова<sup>1</sup>, Л. В. Судник<sup>1</sup>, Л. М. Виноградов<sup>2</sup>,  
В. А. Бородуля<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> НИИ импульсных процессов НАН Беларуси,

<sup>2</sup> Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, dubkovav52@gmail.com;  
lsudnik@tut.by

Показано, что наночастицы мелкодисперсного карбида кремния активно участвуют в процессе структурообразования композиции на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, что приводит к повышению теплостойкости, твердости, динамического модуля упругости, теплопроводности и износостойкости прессованных композиционных материалов.

**Введение.** Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), обладающий уникальными техническими характеристиками, относится к числу наиболее востребованных термопластичных полимеров. СВМПЭ используется в самых разнообразных сферах, в том числе в жестких и суровых условиях эксплуатации. Для направленного изменения физико-механических и функциональных свойств полимер подвергают модифицированию путем введения в матрицу дисперсных материалов различной природы [1, 2].

Целью работы является исследование влияния наноструктурированного мелкодисперсного карбида кремния, полученного в электротермическом кипящем слое, на морфологию и свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

**Эксперимент.** Для исследований использовали СВМПЭ фирмы «Ticona» (марка Hostalen GUR 4120) и мелкодисперсный карбид кремния (SiC), разработанный и изготовленный в электротермическом кипящем слое в ИТМО НАН Беларуси [3].

Применяли фракцию SiC, в которой большая часть частиц (63,1 мас.%) имела размеры до 30 мкм, включая частицы размером до 1 мкм в количестве 1,6 мас.%. Удельная поверхность исследуемого порошка SiC составляла 2544 см<sup>2</sup>/г. Карбид кремния вводили в СВМПЭ в количестве 0,5–60 мас.%. Образцы композитов получали по порошковой технологии: предварительно готовили сухие смеси SiC с СВМПЭ в лабораторной зерновой мельнице, затем проводили монолитизацию по методу термокомпрессионного прессования. Исследование морфологии образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Исследование элементного состава проводилось с помощью микрорентгеноспектрального анализатора «INCA 350» фирмы «Oxford Instruments» (Англия). Рентгеновскую съемку отдельных компонентов (SiC и СВМПЭ), их механических смесей и монолитизированных нанокомпозитов выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием CuK  $\gamma$  излучения. Использовали также стандартные методы испытаний физико-механических и теплофизических свойств полимерных композитов.

**Результаты и их обсуждение.** Электронно-микроскопические снимки с поверхности зерен используемого в работе карбида кремния показывают, что частицы отличаются многообразием как по размерам, так и по форме: от глобул, слоистых образований, наложенных друг на друга, до многогранных агломератов (рис. 1, а). В то же время наряду с крупными агломератами просматриваются и чрезвычайно мелкие глобулы SiC размером – 50–70 нм. Более того, на отдельных поверхностях слоистых и агломерированных структур глобулярные наночастицы, объединяясь, выстраиваются в нитевидные образования с соотношением длины цепочки к диаметру 5~10 (рис. 1, б).

Развитая поверхность мелких зерен SiC с размещенными на всех их поверхностях частицами SiC нанометрового порядка обуславливает достаточно равномерное распределение их по всему объему СВМПЭ при формировании полимерного композиционного материала даже при небольших содержаниях

функционального наполнителя. Это подтверждается данными электронно-микроскопических исследований и микрорентгено-спектрального анализа композиции СВМПЭ, содержащей 0,5 мас.% SiC (рис. 2).

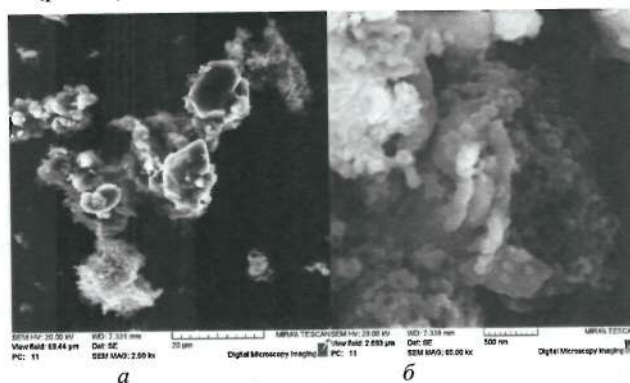


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки мелкодисперсного карбида кремния. Увеличение 2500 (а), 60 000 (б)

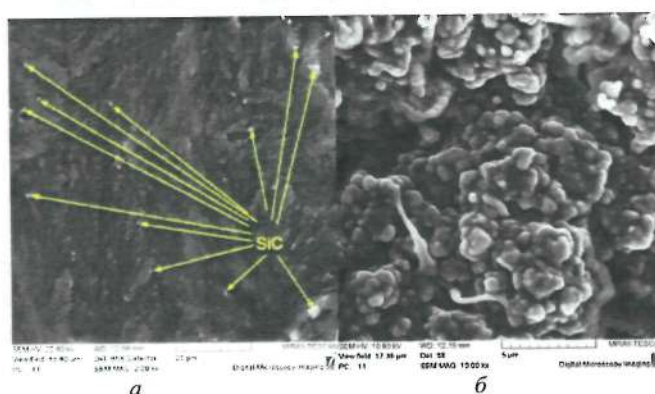


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки поверхности сколов СВМПЭ, содержащего 0,5 (а) и 60 (б) мас.% SiC. Увеличение 2000 (а) и 10 000 (б)

Наночастицы SiC концентрируются на поверхностях и гранях удлиненных ламелей СВМПЭ и даже встраиваются в волоконную его структуру, не изменяя в целом характер морфологических образований полимера (рис. 3).

Диэлектрические характеристики композиционного материала при содержании SiC в СВМПЭ 0,5–10 мас.% улучшаются.

Возрастают времена диэлектрической релаксации и динамический модуль упругости, что свидетельствует об образовании более жестко связанной структуры полимера. Как следствие этому, теплостойкость композитов повышается на 10–30 °С.

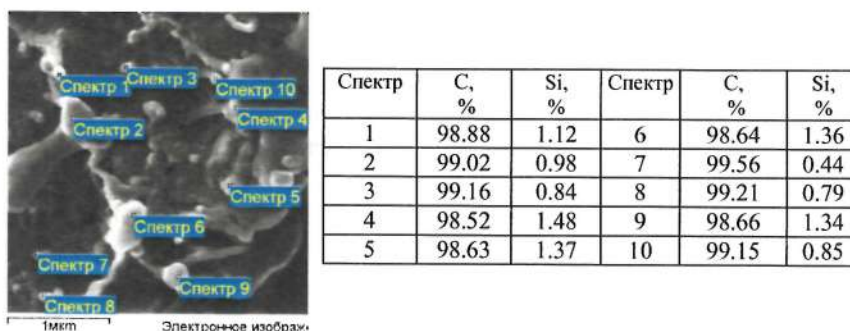


Рис. 3. Микрорентгеноспектральный анализ СВМПЭ, содержащего 0,5 мас.% мелкодисперсного карбида кремния. Увеличение 60 000

При введении больших количеств карбида кремния в полимер морфология изменяется существенно (рис. 2, б). Из рисунка видно, что практически все мелкие и крупные частицы карбида кремния закапсулированы в полимере. Выделить четкую границу раздела фаз и отделить полимерную составляющую от наполнителя из-за очень плотного сцепления поверхностей не представляется возможным. Надмолекулярная структура видимых областей самого полимера, показанная на рис. 4, представляется бесструктурной или мелкоглобулярной, не характерной для полимеров полиэтиленового ряда.

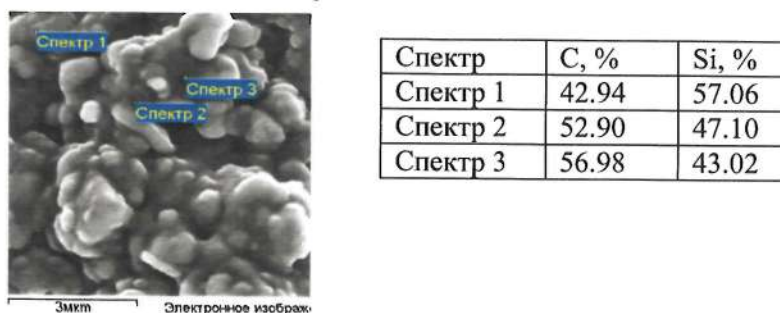


Рис. 4. Микрорентгеноспектральный анализ СВМПЭ, содержащего 60 мас.% мелкодисперсного карбида кремния. Увеличение 25 000

Данные рентгенофазового анализа также показывают, что мелкодисперсный SiC в композиции с СВМПЭ проявляет себя как структурно-активный компонент и, претерпевая изменения, непосредственно влияет на процесс кристаллизации СВМПЭ из расплава при формировании композиционного материала. Наблюдаются концентрационные зависимости изменения рентгеновской степени кристалличности, областей когерентного рассеяния, изменения объема элементарной ячейки кристаллической фазы СВМПЭ и структурных параметров аморфной фазы полимера.

Рентгеновская степень кристалличности полимера с увеличением содержания карбида кремния в композиции последовательно и достаточно интенсивно понижается (при 60 мас.% наполнении – на 11,6% (рис. 5, *a*). Размеры кристаллитов СВМПЭ для всех его составов с SiC, кроме композиции с наполнением 0,5 мас.%, увеличиваются в 1,5–1,9 раз (рис. 5, *б*, кривая 1).

Что касается самого дисперсного наполнителя SiC, то исследования показали, что также как и для полимера СВМПЭ, размеры ОКР карбида кремния при формировании композиции изменяются существенно. Причем при малых его концентрациях в композите наблюдается незначительное повышение значений этого показателя, тогда как при введении его в количестве  $\geq 20$  мас.% происходит, в отличие от СВМПЭ, значительное понижение размеров областей когерентного рассеяния кристаллов SiC (рис. 5, *б*, кривая 2). Наблюдается также тенденция к изменению и фазового состава SiC: увеличивается доля ромбоэдрической модификации карбида кремния.

Исследование технических характеристик высоконаполненного СВМПЭ мелкодисперсным SiC показало, что вследствие взаимного влияния компонентов композиции в условиях переработки композиционной смеси методом горячего прессования формируется жестко связанная система, обуславливающая увеличение теплостойкости, динамического модуля упругости и твердости композитов. При этом теплопроводность композиционных материалов повышается в два раза. Наблюдается понижение коэффициента трения композитов

СВМПЭ с SiC и повышение их износостойкости при работе в условиях сухого трения.

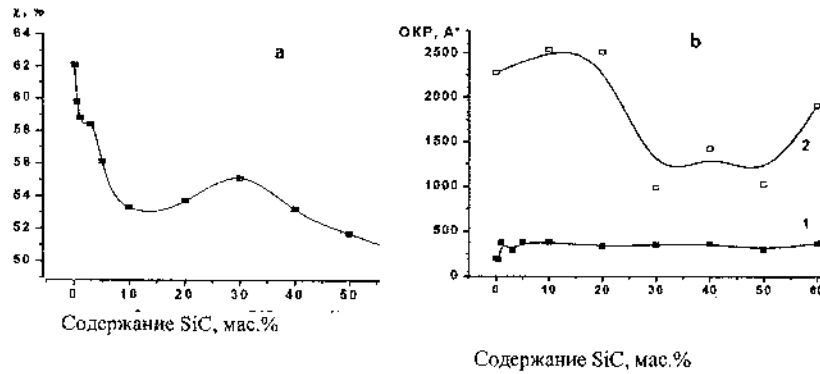


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности СВМПЭ (а) и областей когерентного рассеяния кристаллитов СВМПЭ (5, а, кривая 1) и SiC (5, б, кривая 2) от концентрации карбида кремния в полимерной композиции

**Заключение.** Разработаны новые полимерные термопластичные композиции на основе – сверхвысокомолекулярного полиэтилена и наноструктурированного мелкодисперсного карбида кремния, получаемого в электротермическом кипящем слое.

Установлено, что наночастицы мелкодисперсного карбида кремния встраиваются в надмолекулярные образования СВМПЭ при кристаллизации полимера из расплава, что приводит к дополнительному структурированию полимера при переработке композиции. При высоких степенях наполнения формируется физическая сетка самого дисперсного наполнителя, обуславливая значительное повышение прочностных показателей, износостойкости и теплопроводности композиционных материалов.

Полученные теплопроводные термопластичные композиты перспективны для применения в энергетике и электронике, а также в автомобилестроении и машиностроении в узлах трения скольжения, где требуется интенсивный отвод тепла для повышения эффективности работы изделий и конструкций.

## Литература

1. Тимошенко, В. В. Дисперсные наполнители для термопластов (Обзор) / В. В. Тимошенко, В. М. Шаповалов, М. Г. Таврогинская // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2007. – Т. 12, № 3. – С. 16–26.

2. Дубкова, В. И. Исследование физико-химического взаимодействия сверхвысокомолекулярного полиэтилена с моногидратом оксида алюминия (бемитом) в высоконаполненных композициях / В. И. Дубкова, Н. П. Крутько, Л. В. Судник [и др.] // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2009. – Т. 14, № 3. – С. 14–21.

3. Бородуля, В. А. Разработка и исследование метода получения мелкодисперсного карбида кремния в электротермическом кипящем слое / В. А. Бородуля, Л. М. Виноградов, А. Ж. Гребеньков [и др.] // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии: Материалы X Междунар. науч.-техн. конф. – Минск, 2014. – С. 122–130.



**КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВЫСШЕГО ФУЛЛЕРЕНА C<sub>94</sub>  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

**Н. М. Барбин<sup>1,2</sup>, В. П. Дан<sup>1</sup>, Д. И. Терентьев<sup>1</sup>, С. Г. Алексеев<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup>Уральский институт ГПС МЧС России,

<sup>2</sup>Уральский государственный аграрный университет,

<sup>3</sup>НИИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН  
г. Екатеринбург, Россия, NMBarbin@mail.ru, danvp\_92@mail.ru

Проведено компьютерное моделирование термических свойств высшего фуллера C<sub>94</sub> при нагреве в атмосфере аргона, определены константы равновесия реакций, протекающих в системе C<sub>94</sub>-Ar. Построен график зависимости состава конденсированной фазы от температуры в системе.

В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода C<sub>n</sub>, где n=60 и более, и твердым телам на их основе. Наиболее эффективный способ получения фуллеренов – термическое разложение графита [1].

Углеродные материалы могут быть получены различными способами, каждый из которых связан с высокотемпературной обработкой углеродсодержащих веществ как в конденсированной, так и в газовой фазах. Нанюглерод C<sub>94</sub> является представителем высших фуллеренов. В работе изучалось поведение высшего фуллера C<sub>94</sub> при нагревании в атмосфере аргона при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования, которое заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [2, 3]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [4].

Термодинамическое моделирование успешно применяется при изучении поведения радиоактивного графита при нагреве в различных средах [5–8]. Также термодинамическое моделирование успешно применялось нами в физике и материаловедении [9, 10].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ [11, 12]. Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе  $C_{94}$ -Ag на всем рассматриваемом температурном интервале. Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе  $C_{94}$ -Ag представлена на рис. 1.

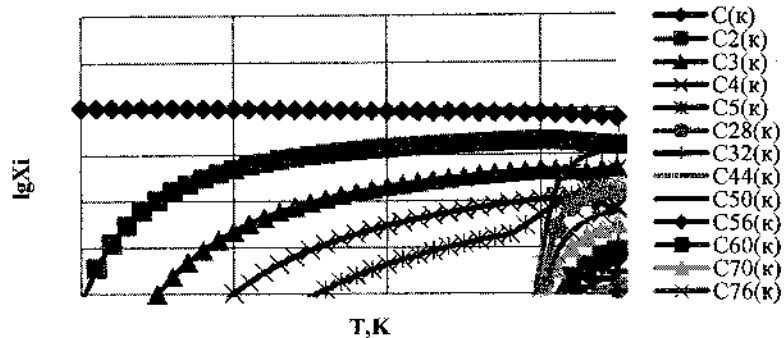


Рис. 1. Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе  $C_{94}$ -Ag

В состав конденсированной фазы системы  $C_{94}$ -Ag входят следующие компоненты:

– конденсированный C, концентрации которого в рассматриваемом температурном диапазоне 473–3973 К практически линейно уменьшаются с  $1,07 \cdot 10^{-2}$  мол. долей до  $6,31 \cdot 10^{-3}$  мол. долей;

– конденсированный  $C_2$ , в температурном диапазоне от 473 до 1973 К концентрация которого увеличивается параболически до  $9,84 \cdot 10^{-4}$  мол. долей; при увеличении температуры 1973–3473 К концентрация возрастает линейно и достигает  $2,05 \cdot 10^{-3}$  мол. долей; в интервале температур 3473–3973 К происходит снижение концентрации конденсированного  $C_2$  до  $1,56 \cdot 10^{-3}$  мол. долей;

– конденсированный  $C_3$ , концентрация которого до температуры 2073 К увеличивается параболически и достигает  $1,14 \cdot 10^{-4}$  мол. долей; при температурах 2073–3573 К концентрация  $C_3$  увеличивается практически линейно и достигает значения  $4,66 \cdot 10^{-4}$  мол. долей; при дальнейшем повышении температуры до 3773 К концентрация уменьшается до  $4,10 \cdot 10^{-4}$  мол. долей; в интервале температур 3773–3973 К вновь наблюдается повышение концентрации до  $5,01 \cdot 10^{-4}$  мол. долей;

– конденсированный  $C_4$ , в температурном интервале 973–3573 К концентрация которого увеличивается до  $1,07 \cdot 10^{-4}$  мол. долей; при увеличении температуры от 3573 до 3973 К концентрация конденсированного компонента линейно уменьшается до  $7,41 \cdot 10^{-5}$  мол. долей;

– конденсированный  $C_5$ , концентрация которого в интервале температур от 1373 К до 3273 К увеличивается до  $1,95 \cdot 10^{-5}$  мол. долей, а при увеличении температуры до 3973 К – линейно возрастает до  $4,47 \cdot 10^{-4}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{94}$ , в температурном диапазоне 3373–3573 К концентрация которого возрастает линейно и достигает  $1,78 \cdot 10^{-4}$  мол. долей. При дальнейшем увеличении температуры до 3973 К концентрация возрастает параболически и достигает  $1,26 \cdot 10^{-3}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{84}$ , концентрация которого при достижении температуры 3973 К составляет  $2,29 \cdot 10^{-3}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{90}$ , в температурном интервале 3373–3973 К концентрация которого достигает  $1,58 \cdot 10^{-4}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{76}$  с концентрацией  $6,46 \cdot 10^{-5}$  мол. долей при достижении температурным показателем значения 3973 К;

– конденсированного  $C_{70}$ , в температурном интервале 3373–3973 К концентрация которого достигает  $3,09 \cdot 10^{-5}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{60}$ , концентрация которого в интервале температур 3373–3973 К достигает  $8,32 \cdot 10^{-6}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{56}$ , который при температурах 3473–3973 К достигает концентрации  $5,37 \cdot 10^{-6}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{50}$ , концентрация которого в температурном диапазоне 3473–3973 К достигает  $2,82 \cdot 10^{-6}$  мол. долей;

– конденсированного  $C_{44}$ , концентрация которого в температурном интервале 3473–3973 К достигает значения  $1,82 \cdot 10^{-6}$  мол. долей;

– конденсированных  $C_{32}$  и  $C_{28}$ , в температурном интервале 3473–3973 К концентрация которых аналогичны с составляют  $1,12 \cdot 10^{-6}$  мол. долей.

Описание реакций проводилось на основе графика распределения баланса с выделением температурных интервалов протекания реакций. В рассматриваемой системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на 4 группы (табл. 1).

Таблица 1.

Реакции, протекающие в системе  $C_{94}$ -Ar

Группа	Реакция	Температурный интервал реакции, К
Реакции молизации, протекающие в конденсированной фазе	$2C_{(к)} = C_{2(к)}$	773–3373
	$3C_{(к)} = C_{3(к)}$	1273–3373
	$4C_{(к)} = C_{4(к)}$	1973–3373
	$3C_{(к)} = C_3$	2673–3473
	$76C_{3(к)} = 3C_{76(к)}$	3473–3773
	$35C_{2(к)} = C_{70(к)}$	3473–3873
	$42C_{2(к)} = C_{84(к)}$	3473–3673
	$45C_{2(к)} = C_{90(к)}$	3473–3673
Реакция термической диссоциации, протекающая в конденсированной фазе	$3C_{94(к)} = 94C_{3(к)}$	3673–3973
Реакция испарения с молизацией	$5C_{3(к)} = 3C_5$	3473–3773
Реакции испарения с термической диссоциацией	$5C_{84(к)} = 84C_5$	3673–3873
	$C_{94(к)} = 94C$	3573–3973
	$C_{94(к)} = 47C_2$	3373–3973

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия. Для наиболее значимых реакций они представлены аналитическими уравнениями вида

$$\ln K_i = A_i + B_i(1/T).$$

Коэффициенты (A) и (B) реакций рассчитаны методом наименьших квадратов (табл. 2).

Таблица 2.

Коэффициенты констант реакций

Реакция	$\Delta T, ^\circ\text{K}$	A	B	$R^2$
$2C_{(к)} = C_{2(к)}$	773–3373	-5016,2	-6,816	0,9983
$3C_{(к)} = C_{3(к)}$	1273–3373	-10512	-8,9619	0,998
$4C_{(к)} = C_{4(к)}$	1973–3373	-17081	-10,724	0,9983
$3C_{94(к)} = 94C_{3(к)}$	3673–3873	$7 \cdot 10^{-6}$	-2253,8	0,994
$3C_{(к)} = C_3$	3473–3873	-398 555	102,48	0,996
$5C_{3(к)} = 3C_5$	3473–3773	-410 807	108,52	0,9991
$76C_{3(к)} = 3C_{76(к)}$	3473–3773	$-9 \cdot 10^{-6}$	2562,7	0,9942
$35C_{2(к)} = C_{70(к)}$	3473–3873	$-4 \cdot 10^{-6}$	1060	0,9938
$42C_{2(к)} = C_{84(к)}$	3473–3673	$-5 \cdot 10^{-6}$	1459	1
$45C_{2(к)} = C_{90(к)}$	3473–3673	$-6 \cdot 10^{-6}$	1562,5	1
$5C_{84(к)} = 84C_5$	3673–3873	$2 \cdot 10^{-6}$	-799,62	0,9948
$C_{94(к)} = 94C$	3573–3973	$-8 \cdot 10^{-6}$	1964,2	0,9981
$C_{94(к)} = 47C_2$	3373–3973	$-4 \cdot 10^{-6}$	1013,6	0,9991
R – точность				

В результате проведенного компьютерного термодинамического моделирования термических свойств высшего фуллерена  $C_{94}$  при атмосферном давлении в среде инертного газа (аргона) определены процессы и температурные диапазоны, в которых они протекают. Построен график зависимости состава конденсированной фазы от температуры в рассматриваемой системе, позволяющий визуально анализировать состав фазы.

Рассчитаны константы реакций и построены графики зависимости их значений от температуры в системе.

#### Литература

1. Елисеев, А. А. Углеродные материалы: курс лекций / А. А. Елисеев, М. В. Чернышева – М., 2006. – 79 с.
2. Barbin, N. M. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts / N. M. Barbin, D. I. Terentiev, S. G. Alekseev [et al.] // Book of abstracts. The 33<sup>rd</sup> international symposium «Scientific basis for nuclear waste management». – St. Petersburg, 2009, – P. 133.
3. Barbin, N. M. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment / N. M. Barbin, D. I. Terentiev, S. G. Alekseev, et al. // Material research society symposium proceeding, 2009, – 1193, Pp. 359–366.
4. Ватолин, Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах / Н. А. Ватолин, Г. К. Моисеев, Б. Г. Трусов – М. : Металлургия, 1994. – 352 с.
5. Шавалеев, М. Р. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков, Д. И. Терентьев, С. Г. Алексеев // Техносферная безопасность: интернет-журнал 2014. № 2 (3). [Электронный ресурс] режим доступа : <http://www.uigps.ru/content/nauchnyu-zhurnal/>.
6. Барбин, Н. М. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере воздуха / Н. М. Барбин, Д. И. Терентьев, А. В. Пешков [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. – № 3. – С 57–65.
7. Барбин, Н. М. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в парах воды / Н. М. Барбин, А. М. Кобелев, Д. И. Терентьев [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. – 2014. – № 10. – С 38–47.
8. Шавалеев, М. Р. Расчет термодинамических свойств системы радиоактивный графит – азот при нагревании / М. Р. Шавалеев, Н. М. Барбин, М. П. Дальков [и др.] // Материалы

XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14): в 2 т. Казань – Изд-во «Отечество», 2014. – С. 206–208.

9. Дан, В. П. Нагревание наночастицы  $C_{94}$  при атмосферном давлении в среде аргона / В. П. Дан, Н. М. Барбин, Д. И. Терентьев [и др.] // Техносферная безопасность. 2015. – № 1. – С. 19–22. URL: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal>.

10. Kolbin, T.S. The behavior of Eu, Pu, Am radionuclide at burning radioactive graphite in an oxygen atmosphere / T. S. Kolbin, N. M. Barbin, D. I. Terentev [и др.] // Computer experiment. EPJ Web of Conferences 82, 01013 (2015). DOI: 10.1051/eplconf/20158201013.

11. Гуревич, Л. В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Л. В. Гуревич, И. В. Вейц, В. А. Медведев // М.: Наука, 1982. – 8540 с.

12. Алемасов, В. Е. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справочник / В. Е. Алемасов, А.Ф. Дергалин, А. П. Тишин // М.: ВНИИТИ, 1971. – 6350 с.

**ХВОСТЫ ПЛОТНОСТИ СОСТОЯНИЙ НА КРАЮ  
ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ ПЛЕНОК  
С ФУЛЛЕРЕНАМИ  $C_{60}$  И С ГРАФИТОПОДОБНОЙ ФАЗОЙ**

**Е. Ф. Венгер<sup>1</sup>, Е. Ю. Колядина<sup>1</sup>, Л. А. Матвеева<sup>1</sup>,  
П. Л. Нелюба<sup>1</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарева  
НАН Украины, г. Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua

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

Пленки с фуллеренами  $C_{60}$  и с графитоподобной фазой получены термической сублимацией порошка  $C_{60}$  в вакууме на не подогретые подложки слюды, покровного и кварцевого стекла. Для исследования пленок использованы методы классической и модуляционной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии и комбинационного рассеяния света. Появление графитоподобной фазы в пленках существенно изменяет их зонную структуру: уширяет и смещает край собственного поглощения.

**Введение.** В мировой науке появилось несколько новых перспективных направлений научных исследований, которые создают предпосылки для разработки новых нанокomпозитных материалов и гетероструктур на их основе. После открытия фуллеренов (новой аллотропной формы углерода) исследованию их универсальных фундаментальных свойств уделяется все большее внимание в связи с новыми возможностями использования наногетероструктур с ними в электронной и сенсорной технике, оптоэлектронике. Изменяя состав пленочного композитного материала на основе аллотропных форм углерода и подбором подложек, на которые наносятся пленки, можно управлять физическими свойствами наноматериалов и наноразмерных гетеросистем. При этом они могут объединять свойства разных компонентов в гетеросистеме или приобретать новые.



Введение чужеродных или углеродных атомов в фуллеритовую матрицу позволяет изменять электронную зонную структуру пленок и расширить функциональные возможности наноструктурных гетеросистем. Цель настоящей работы заключается в исследовании изменений зонной структуры  $C_{60}$  пленок при образовании в них графитоподобной фазы как в процессе роста пленки, так и после внешних воздействий.

**Получение гетероструктур и методика эксперимента.** Микросталлики  $C_{60}$  фуллеренов сублимируют при относительно низкой температуре (350 °С), что существенно упрощает процесс изготовления различных гетеросистем на их основе. Конденсация молекулярного пучка  $C_{60}$  в вакууме при давлении  $10^{-4}$  Па позволила получать пленки разного состава и кристаллической структуры в едином технологическом цикле, размещая одновременно различные подложки на разном расстоянии от источника фуллеренов [1]. Фуллерены осаждали на разные не подогретые подложки, прозрачные в области края поглощения пленки (покровное или кварцевое стекло, слюда).

Пленки толщиной 0,1 - 2 мкм получены в установке ВУП-5М. Порошок фуллеренов чистотой 99,9% помещали в танталовую эффузионную ячейку Кнудсена, которую нагревали резистивным методом. При исследовании использован комплекс экспериментальных методов: комбинационное рассеяние света (КРС), атомно-силовая микроскопия, поглощение и отражение света, модуляционная спектроскопия электроотражения света.

Спектры КРС записывали при комнатной температуре на автоматизированной установке с двойным монохроматором ДФС-24 в геометрии обратного рассеяния света. Их возбуждали аргоновым лазером с длиной волны 514,5 нм и регистрировали охлаждаемым фотоумножителем ФЭУ-16 в режиме счета фотонов. Для устранения разогрева образцов лазерным излучением оно фокусировалось на их поверхность цилиндрической линзой. Наноморфологию поверхности пленок исследовали на атомно-силовом микроскопе «Nanoscope IIIa» в режиме периодической моды.

Методы модуляционной спектроскопии имеют существенные преимущества в исследовании зонной структуры

полупроводников, особенно электроотражение света. Его сигнал существует только в особых точках зоны Бриллюэна для прямых переходов и пропадает при удалении от них. Он позволяет выявить тонкую структуру края поглощения полупроводника, скрытую обычно бесструктурным фоном. Электроотражение измеряли при комнатной температуре электролитическим методом на двойном монохроматоре с вычитанием дисперсии. Образец находился в кварцевой ячейке с 0,1N водным раствором хлористого калия.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** В зависимости от условий конденсации молекулярного пучка  $C_{60}$  (температуры испарителя, скорости роста пленки и типа подложки) были изготовлены пленки различной кристаллической структуры и состава: нанокристаллические  $C_{60}$ , композитные  $C_{60}:a-C$  и  $a-C:C_{60}$  или аморфные  $a-C$ . Скорость роста пленки (1-80 нм/мин) зависела от температуры фуллеритового порошка (650 - 850 К) и расстояния между подложкой и источником сублимации фуллеренов (3 - 10 см).

При низкой температуре источника сублимации, независимо от толщины пленки, типа и расположения подложек, поверхность пленок всегда была гладкой, с равномерным расположением на ней нанокристаллов размером не более 40 нм. С увеличением скорости роста морфология поверхности, состав и структура пленок изменялись. В них появлялись крупные агломераты с композитной или аморфной структурой, размер которых возрастал до 500 нм [1].

На рис. 1 приведены спектры КРС фуллеритовой  $C_{60}$  (а) и композитных пленок  $C_{60}:a-C$  (б),  $a-C:C_{60}$  (в). В пленках  $C_{60}$  регистрировались полосы при 1425, 1470 и 1575  $cm^{-1}$ , характерные для фуллеренов. Полосы 1425  $cm^{-1}$  и 1575  $cm^{-1}$  отвечают колебаниям пентагонов, а 1470  $cm^{-1}$  – гексагонов.

При образовании аморфной фазы в пленках в процессе их изготовления или при внешних воздействиях на гетеросистему полоса при 1470  $cm^{-1}$  уменьшалась, а при 1575  $cm^{-1}$  росла, уширялась и сдвигалась в высокочастотную область [2, 3]. Радиационную и термическую стойкость гетеросистем с фуллеренами удалось повысить, используя защитное покрытие пленки или проводя их обработку в вакуумной камере [4].

Фуллерены  $C_{60}$  образуют молекулярный кристалл. Это новый прямозонный полупроводник с шириной запрещенной зоны  $E_g$  вблизи 1,6 эВ. Ее величина зависит от внутренних механических напряжений  $\sigma$  в гетеросистеме и изменяется с коэффициентом  $dE_g/d\sigma (dE_g = 2,8 \cdot 10^{-11} \text{ эВ/Па})$  [5].

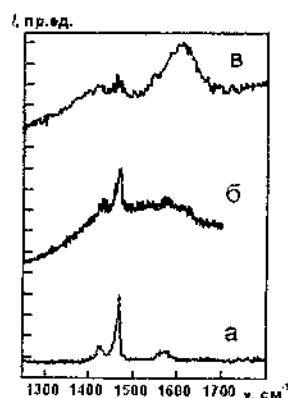


Рис. 1. Спектры КРС пленок: а - фуллеритовой  $C_{60}$ , б - композитной  $C_{60}:a-C$ , в - аморфной  $a-C:C_{60}$

На рис. 2, а приведена спектральная зависимость коэффициента поглощения пленки  $C_{60}$  толщиной 1,3 мкм на стеклянной подложке. Линейная зависимость  $k^2$  от энергии фотона указывает на прямые переходы с  $E_g = 1,65 \text{ эВ}$  (рис. 2, б).

Наличие прямых переходов в пленках с  $E_g = 1,65 \text{ эВ}$  подтвердили спектры электроотражения и наличие максимума при дифференцировании кривых поглощения.

При энергиях меньше  $E_g$  наблюдалась экспоненциальная зависимость  $k$  (рис. 2, в). Величина  $\Delta = dE/d \ln k$  характеризует размытие края поглощения, вызванное хвостами плотности состояний в запрещенной зоне пленки. Она увеличивается при понижении структурного совершенства материала и не превышает 140 мэВ для аморфного полупроводника [6]. Авторы [7] наблюдали хвосты плотности состояний в запрещенной зоне ( $E_g = 1,65 \text{ эВ}$ ) пленок  $C_{60}$  толщиной от 1 до 8,5 мкм и в

монокристаллах  $C_{60}$  размером  $1 \text{ мм}^3$ . При комнатной температуре  $\Delta = 43 \text{ мэВ}$  для кристаллов и  $36 \text{ мэВ}$  для пленок.

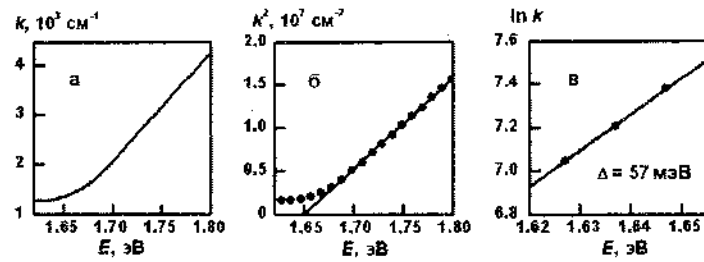


Рис. 2. Спектральная зависимость  $k$  (а),  $k^2$  (б) и  $\ln k$  (в) для пленки  $C_{60}$  на покровном стекле

В наших экспериментах  $\Delta$  изменялась от  $57 \text{ мэВ}$  для  $C_{60}$  пленок (рис. 2, в) до  $135 \text{ мэВ}$  (рис. 3). После образования а-С аморфной фазы край поглощения пленок не только размывался, он смещался в видимую область к  $2 \text{ эВ}$ . Одновременно изменялась форма края поглощения. Квадратичная зависимость больше не наблюдалась.

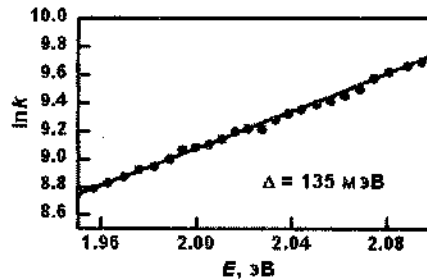


Рис. 3. Спектральная зависимость  $\ln k$  для аморфной а-С пленки на плавном кварце.

Вместо нее регистрировалась корневая зависимость  $k^{1/2}$  от энергии фотона. Эффект электроотражения света не появлялся, отсутствовал также максимум при дифференцировании края поглощения, что характерно для непрямого перехода в зоне Бриллюэна.

**Заключение.** Установлены причины увеличения ширины запрещенной зоны и природы края фундаментального поглощения пленок, полученных термическим осаждением молекулярного пучка фуллеренов  $C_{60}$  в вакууме на разные подложки. Они обусловлены образованием аморфной  $a$ - $C$  углеродной фазы в пленках при увеличении скорости осаждения фуллеренов.

#### **Литература**

1. Нелюба, П. Л. Особенности конденсации фуллеренов из молекулярного пучка в вакууме / П. Л. Нелюба // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре*. – 2011. – № 6. – С. 35–39.
2. Венгер Е. Ф. Радиационно-стимулированные эффекты в гетеросистемах с фуллеренами / Е. Ф. Венгер, Л. А. Матвеева, П. Л. Нелюба // *Оптоэлектроника и полупроводниковая техника*. – 2011. – вып. 46. – С. 43–48.
3. Kolyadina E. Yu. Physical properties of  $C_{60}$  fullerene nanostructures / E. Yu. Kolyadina, L. A. Matveeva, P. L. Neluba [et al] // *Materials Science and Engineering Technology*. – 2013. – Vol. 44. – № 2–3. – Pp. 144–149.
4. Венгер, Е. Ф. Повышение термической и радиационной стойкости твердотельных гетеросистем с фуллеренами / Е. Ф. Венгер, Е. Ю. Колядина, Л. А. Матвеева [и др.] // *Сборник научных статей Наноструктуры в конденсированных средах: 2014*. – С.183–189.
5. Kolyadina, E. Yu. Analysis of the fundamental absorption edge of the films obtained from the  $C_{60}$  fullerene molecular beam in vacuum and effect of internal mechanical stresses on it / E. Yu. Kolyadina, L. A. Matveeva, P. L. Neluba [et al.] / *Semicond. Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2015. – Vol. 18, № 3. – Pp. 349–353.
6. Lastovickova M. Some different in the exponential behaviour of the fundamental absorption edge in amorphous and crystalline materials / M. Lastovickova // *Czech. J. Phys. B*. – 1973. – Vol. 22. – Pp. 418–424.
7. Gotoh Tamihiro, Nonomura Shuichi, Watanabe Hideki, Nitta Shoji // *Temperature dependence of the optical-absorption edge in  $C_{60}$  films* // *Phys. Rev. B*. – 1998. – Vol. 58, № 15. – Pp. 10 060–10 063.

UDC 615.478.6: 681.784.84

**VISUALIZATION OF THE FUNCTIONAL  
NANOPARTICLE CONCENTRATION SPATIAL  
DISTRIBUTION IN THE BIOLOGICAL  
AND TECHNICAL SYSTEMS BY MULTISPECTRAL  
DIFFUSIVE OPTICAL TOMOGRAPHY**

**S. A. Filatov, M. N. Dolgikh, G. S. Kuchinski, E. V. Batyrev,  
O. S. Filatova, N. A. Gavrilenko**

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of National Academy  
of Sciences of Belarus, fil@hmti.ac.by, datad@hmti.ac.by

The problem of the creation new methods and systems for determining nanoparticles distributions in technical and biological media are actual now.

Currently, one of the most promising methods based on optical scattering and absorbing measurements by non-coherent optical tomography. Typically, the method of imaging the structure of the object based on the use of continuous low-power optical radiation and restores information about the spatial distribution of the absorption coefficient and the scattering of light in the near infrared (IR) range. However, the practical implementation of this method as applied to large objects is difficult because the mean free path of the quantum of light in biological tissues is typically less than a millimeter. Therefore, the propagation of photons in this case closer to the process of diffusion and recovery process is required diffuse optical tomography for the correct solution of the corresponding inverse problem. Currently, the method of diffusion optical tomography intensively developed and tested in US, UK, Germany research laboratories. Static or dynamical distribution of optical radiation on the surface of the object, obtained with different combinations of the spatial position of the source and the detector used to determine the local optical density. The resulting data is used computer reconstruction procedure for spatial distributions of the extinction coefficient determine. To achieve this, the most difficult

procedures required to develop optimal and approximate algorithms for solving the «direct» and «reverse» diffusion optical tomography problems, which can operate in real time.

Research on the subject of the project allowed the development of new approaches to the topographic reconstruction of the internal structures in strongly scattering media, including biological ones. Our algorithms are used to restore the spatial distribution of the macroscopic characteristics of scattering media, such as the absorption coefficient and the scattering coefficient of radiation. This determines the complexity of the tasks, because well-developed mathematical apparatus of conventional computerized tomography, based on the Radon transform is not applicable in the case of scattering media. Due to the complexity of the problem of the diffusion scattering of thermal and optical radiation research topics currently stands virtually independent direction in which the transition to the imaging is only implied. Despite the applicability of the theoretical description of the interaction of optical radiation with matter, Maxwell's equations, the direct transition from the Maxwell equations to scan is not currently possible. It is necessary to create a simpler mathematical model, not necessarily the most accurate, but be able to allow the transition to imaging - particularly when we use a statistical approach and the correlation functions of the unit, as was done during the sponsored contractual work. The problem of diffuse optical tomography can be described as follows: irradiating the object under study from different angles and measuring the radiation emanating from the object described by the transport equation, that is necessary to restore the spatial characteristics of the scattering medium, which includes both the phenomenological parameters in the equation of optical transfer - the so-called inverse problem [1-6]. The most important characteristics of the scattering medium, outside the transport equation are the absorption coefficient and the differential scattering coefficient of the radiation (the scattering of spatially inhomogeneous). Thus, in the most general formulation of the problem, we can talk about the restoration of two independent functions that depend on three or seven independent variables. Since, in this formulation, the problem becomes too difficult, not only for the decision, but also for the interpretation of the results of the restoration. It considered generally more simple models and, therefore, easier recovery facilities. These models include the random

walk model on a three-dimensional grid, the description using a Markov chain, as well as stationary Kubelka-Munk model. Numerical solution of the inverse problem, as well as modeling of propagation of radiation in the environment Monte-Carlo method is used, as a rule, to verify the analytical models. One possible solution is the linearization of non-linear operators and obtain a linear problem, which can already be solved by the diffusion approximation or an approach, based on a non-stationary two-stream optical transfer model in a strongly scattering medium, which reduces the scattering process, essentially to backscattering by redefining the absorption coefficients, scattering and extinction.

At the present time we carry out research on the experimental base, including the layout of the diffusive optical tomography with registration spectral information of the scattered optical radiation, the approved methods with metrological validation for research hardware and software (compatible with LabVIEW), fig. 1–2.



Fig. 1. Experimental setups for diffusive optical tomography algorithms study

It is expected that the developed diffusion optical tomography apparatus will be widely used in scientific research, implementation of non-destructive optical inspection, analysis of biological objects. Implementation of the work in its entirety will provide new means of diagnosis and imaging of optical radiation.



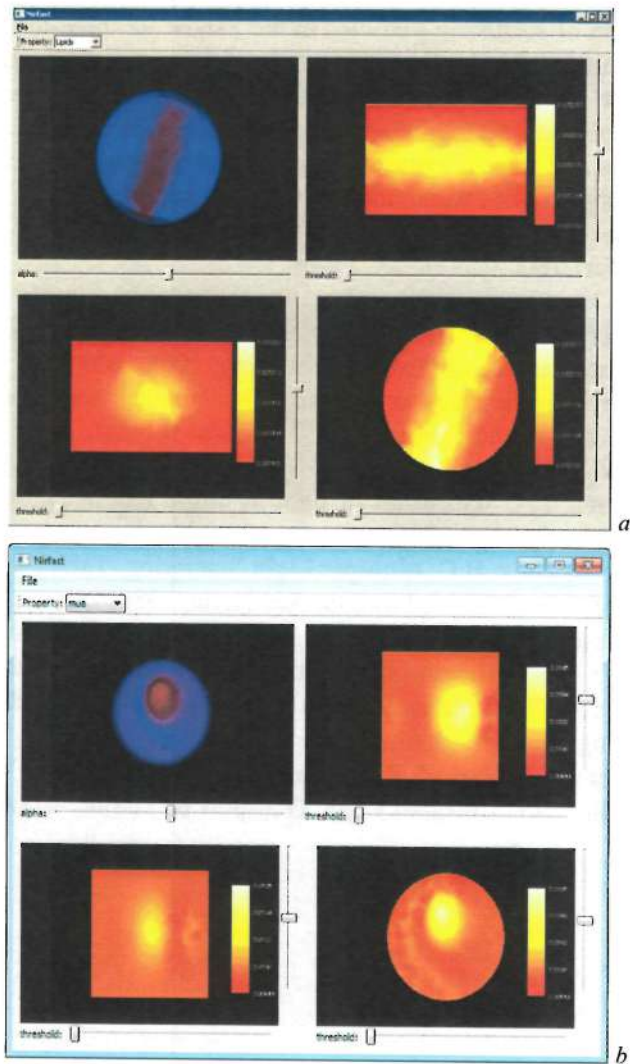


Fig. 2. Optical density (concentration of nanoparticles with plasmon resonance) visualisation during NIRFAST validation: *a* – cylindrical distribution, *b* – spherical distribution

Future research will suggest the development and research of new algorithms for reconstruction of the spatial distribution of the

concentration of scattering particles in the nanoscale three-dimensional extended objects, the development of the design and the prototype of the scanner diffusion optical tomography, software development diffusion optical tomography scanner, also by using additive technologies and experimental studies of the scattering of technical and biological objects with nanoscale and ultrafine particles.

### References

1. Webb S. The physics of medical imaging.- Philadelphia: Institute of Physics Publishing, 1998, - 633 p.
2. Srinivasan R., Kumar D., Singh M. "Optical tissue-equivalent phantoms for medical imaging". // Trends Biomat. Artif. Organs, Vol.15, No.2, 2002, pp.42-47.
3. Ishimaru A. "Diffusion of light in turbid media". // Appl. Opt, Vol.28, 1989, pp.2210-2215.
4. Van de Hulst H.C. Multiple Light Scattering, Tables, Formulas, and Applications. Vol.11, London: Academic, 1980.
5. Hamid Dehghani et al. "Near infrared optical tomography using NIRFAST: Algorithm for numerical model and image reconstruction," Communications in Numerical Methods in Engineering 2009.
6. Michael Jermyn et al. "A Seamless User-Enabling Workflow for Modeling Near-Infrared Light Transport in Tissue," OSA Biomed 2012.

**АМИНОФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ  
ГРАФЕНОПОДОБНЫЙ МАТЕРИАЛ КАК НОСИТЕЛЬ  
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГИДРИРОВАНИЯ**

**А. А. Арбузов<sup>1</sup>, П. А. Калмыков<sup>1,2</sup>, М. В. Клюев<sup>2</sup>, Б. П. Тарасов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики

Российской академии наук, г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Ивановский государственный университет, г. Иваново, Россия

arbuzov@icp.ac.ru

Описаны способы получения функционализированных алифатическими аминами графеноподобных материалов. Нанесением наночастиц палладия на такие графеноподобные материалы приготовлены и исследованы катализаторы гидрирования органических соединений.

Ранее нами в качестве носителей катализаторов гидрирования ароматических и ненасыщенных соединений были изучены разнообразные углеродные наноматериалы [1–4]. В последние годы наше внимание было сфокусировано на графеноподобных наноструктурах, представляющих собой слоистую структуру, образованную  $sp^2$ -гибридованными атомами углерода, соединенными в двумерную гексагональную кристаллическую решетку.

К настоящему времени предложено множество разных способов получения графеноподобных структур, но разработка масштабируемых методов их приготовления и выработка научно обоснованных рекомендаций для организации их производства остаются актуальными задачами. Многими исследователями отмечается, что одним из наиболее перспективных методов получения графеноподобных материалов является восстановление оксида графита (ОГ), получаемого действием сильных окислителей на графит. В процессе окисления атомы углерода частично переходят в  $sp^3$ -гибридованное состояние, связанное с

образованием карбоксильных, гидроксильных, кетонных, эпоксидных и других кислородсодержащих групп, находящихся по обе стороны графенового листа. Такие функциональные группы могут служить центрами роста металлсодержащих нанокристаллов, а ОГ может восстанавливаться в графеноподобный материал. В процессе восстановления ОГ происходит агрегация графеновых листов и уменьшение количества кислородсодержащих групп, что препятствует равномерному распределению каталитических наночастиц на поверхности носителя. Предварительная функционализация существенно снижает агрегацию графеновых листов, а также увеличивает количество центров роста металлических нанокристаллов за счет наличия поверхностных функциональных групп. Целью нашей работы было исследование влияния метода получения носителя палладийсодержащего катализатора – функционализированного алифатическими аминами ОГ (ФОГ) – на каталитическую активность в реакциях гидрирования органических нитросоединений и ненасыщенных углеводородов.

Оксид графита получали окислением природного графита  $\text{KMnO}_4$  в смеси концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaNO}_3$  [5]. Функционализация ОГ алифатическими аминами проводилась двумя методами.

I. Кипячение ОГ и алифатического амина в среде бутанола-1. Для этого порошок ОГ диспергировали в бутаноле-1 ультразвуковой обработкой до получения однородной суспензии. Затем в полученную суспензию добавляли необходимое количество амина и кипятили с обратным холодильником в течение 3 ч. Таким образом были получены графеноподобные материалы, функционализированные аминами с различной длиной цепи: этилендиамин (ФОГ1), диэтилентриамин (ФОГ2) и триэтилтетраамин (ФОГ3).

II. Термическое восстановление (термоудар) ОГ, предварительно насыщенного парами этилендиамина (ФОГ4). Навеску ОГ выдерживали в эксикаторе в парах этилендиамина в течение 1 ч. Затем полученный порошок подвергали термоудару при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке  $\text{Ar}$ , аналогично [6].

В процессе взаимодействия ОГ с аминами происходит частичное удаление кислородсодержащих групп и присоединение

аминных фрагментов, что подтверждается элементным анализом (таблица) и ИК-спектроскопией. Наличие в полученных ФОГ азота и появление широких полос валентных колебаний C–N ( $1180\text{ см}^{-1}$ ) и неплоских деформационных колебаний N–H ( $875\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствуют о присоединении аминов к поверхности ОГ. При этом ФОГ4 характеризуется бóльшим количеством кислорода и значительно меньшим количеством азота по сравнению с материалами, полученными по методу I.

Элементный состав полученных функционализацией ОГ графеноподобных материалов

Материал	Элементный состав, мас.%			
	C	H	N	O
ОГ	49,3	2,4	0,0	45,1
ФОГ1	74,1	2,6	13,6	7,4
ФОГ2	75,6	3,1	9,2	4,1
ФОГ3	68,3	3,9	14,1	12,3
ФОГ4	78,8	1,1	2,5	15,7

В процессе восстановления ОГ графеновые плоскости чаще всего объединяются в стопки толщиной до  $0,5\text{ мкм}$ , структура же полученных ФОГ значительно отличается от графеноподобных материалов, получаемых химическим и термическим восстановлением. На микрофотографиях ФОГ (рис. 1), полученных с помощью СЭМ, видны искривленные плоскости площадью несколько сотен  $\text{мкм}^2$ . Присоединившиеся к графеновой поверхности при функционализации ОГ алифатические фрагменты препятствуют слипанию графеновых листов в процессе восстановления.

Палладийсодержащие катализаторы были получены обработкой этанольной суспензии ФОГ и  $\text{PdCl}_2$  с последующим восстановлением действием  $\text{NaBH}_4$  в атмосфере водорода до  $\text{Pd}(0)$ . По данным элементного анализа полученные катализаторы содержат от 4,4 до 5,4 мас.% Pd, при этом атомарное соотношение C/O и C/N практически не изменяется. Анализ микрофотографий (рис. 2) показал, что нанесенные наночастицы Pd имеют размер от 3 до 6 нм и равномерно распределены на поверхности ФОГ.

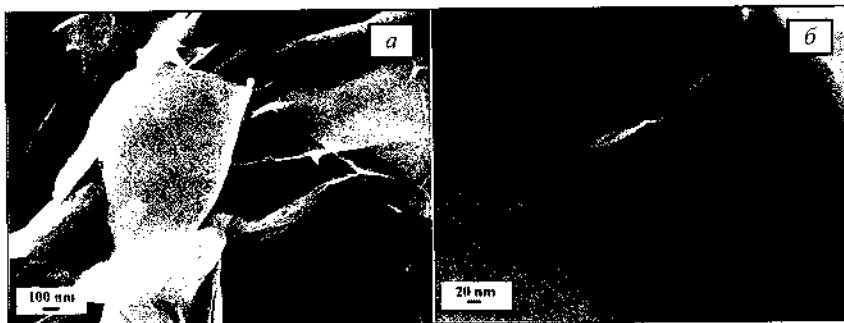


Рис. 1. СЭМ-изображения ФОГ1

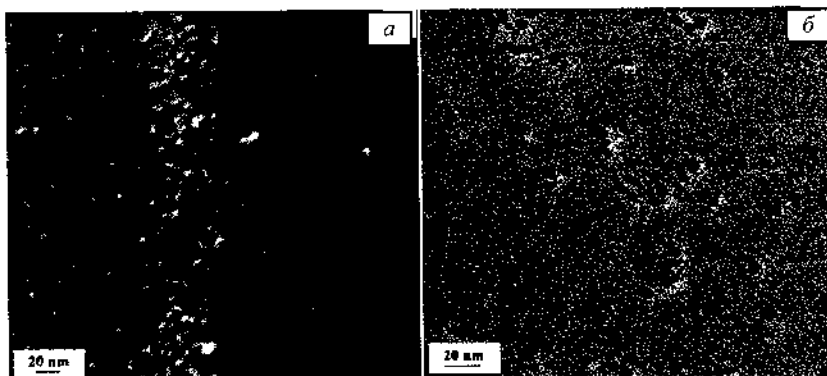


Рис. 2. СЭМ-изображение ФОГ1 (а) и ПЭМ изображение ФОГ4 (б)

Полученный катализатор был изучен в модельных реакциях гидрирования двух субстратов, часто используемых для тестирования новых катализаторов гидрирования, циклогексена и нитробензола. Гидрирование проводили в термостатируемом реакторе при температуре 25 °С и давлении  $H_2$  1 атм. Скорость реакции измеряли волюмометрическим методом по поглощению водорода. На рис. 3, а приведен пример полученных кривых гидрирования, по которым были рассчитаны кинетические характеристики реакции.

Изучена стабильность катализаторов, приготовленных по одинаковой методике, при гидрировании пяти порций субстрата. На рис. 3, б представлено сравнение скоростей реакции при гидрировании нитробензола. Показано, что активность

катализаторов, осажденных на ФОГ4, значительно выше активности катализаторов, осажденных на носителях, полученных по методу I. Однако после проведения пяти циклов гидрирования его активность незначительно уменьшается. Следует отметить, что выход целевых продуктов реакции гидрирования близок к количественному и составляет 96–98% для циклогексена и 98–99% для нитробензола (по данным хроматографии).

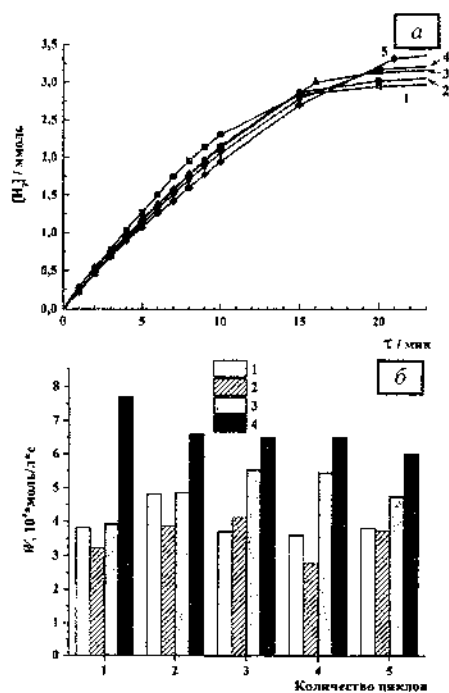


Рис. 3. Кривые гидрирования нитробензола при использовании в качестве катализатора Pd/ФОГ1 (цифры – количество циклов гидрирования) (а); сравнение скоростей реакции гидрирования нитробензола при использовании в качестве катализаторов Pd/ФОГ1 (1), Pd/ФОГ2 (2), Pd/ФОГ3 (3), Pd/ФОГ4 (4) (б)

Показано, что Pd/ФОГ существенно активнее аналога на основе активированного угля в изученных модельных реакциях гидрогенизации. Так, в гидрировании нитробензола скорость реакции на Pd/ФОГ по сравнению с Pd/C выше в 2,5 раза, в гидрировании циклогексена – на 30%. Еще одним преимуществом

Pd/ФОГ перед Pd/C является то, что в отличие от Pd/ФОГ скорость реакции на Pd/C плавно снижается при гидрировании каждой следующей порции субстрата. Например, при гидрировании пяти порций нитробензола общее снижение скорости составляет более 30%.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-29-06197-офи\_м).

### Литература

1. Куц, С. Д. Приготовление катализаторов гидрирования на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродные наноматериалы / С. Д. Куц, Н. С. Куюнко, Б. П. Тарасов // Кинетика и катализ. – 2009. – Т. 50. – С. 895–898.
2. Тарасов, Б. П. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов / Б. П. Тарасов, В. Е. Мурадян, А. А. Володин // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – № 7. – С. 1237–1249.
3. Платино- и палладийсодержащие углеродные наноматериалы как катализаторы гидрирования и гидрогенизационного аминирования / Н. А. Магдалинова, М. В. Клюев, Т. Г. Волкова, [и др.] // Изв. АН, Сер. хим. – 2011. – № 6. – С. 1060–1065.
4. Магдалинова, Н. А. Катализаторы гидрирования на основе платино- и палладийсодержащих наноалмазов / Н. А. Магдалинова, П. А. Калмыков, М. В. Клюев // Журн. общ. химии. – 2014. – Т. 84; № 1. – С. 35–42.
5. Арбузов, А. А. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита / А. А. Арбузов, В. Е. Мурадян, Б. П. Тарасов // Изв. АН, Сер. хим. – 2013. – № 9. – С. 1962–1966.
6. Эпоксидные композиты с термически восстановленным оксидом графита и их свойства / А. А. Арбузов, В. Е. Мурадян, Б. П. Тарасов [и др.] // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90. С. 663–667.



**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ  
МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЕ  
АГРЕГАТЫ УГЛЕРОДА, И ИХ СВОЙСТВА**

**А. А. Хмыль, Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь,  
khmyl@bsuir.by; kushner@bsuir.by

Обобщены результаты исследований электрохимических процессов формирования наноструктурированных тонкопленочных материалов на основе золота, серебра, никеля и олова, модифицированных ультрадисперсными агрегатами углерода (УДАУ).

Интерес к покрытиям, содержащим включения ультрадисперсных частиц с размером порядка нескольких нанометров, обусловлен возможностью получения тонкопленочных материалов с повышенными физико-механическими и коррозионными характеристиками [1–3]. К ультрадисперсным агрегатам углерода относятся частицы ультрадисперсного алмаза (УДА), фуллерены, углеродные нанотрубки и нановолокна.

Установлен механизм формирования, изучены начальные стадии зародышеобразования, структура, состав, физико-механические и функциональные свойства наноструктурированных тонкопленочных материалов, модифицированных УДАУ.

Диспергированные в электролите частицы непрерывно контактируют с электродами вследствие естественного или искусственного перемешивания, электрофореза и диффузии, активируют поверхности анода и катода, оказывают деполяризующее воздействие на электродные процессы, удаляют пузырьки водорода с катода, сглаживают поверхность, способствует обмену электролита в прикатодном слое. Встречаясь с катодной поверхностью, твердые частицы задерживаются на ней вследствие адгезии или адсорбции и постепенно зарастают электролитически осаждаемым металлом.

Наночастицы из-за приближенности их размера к величине диффузионного прикатодного слоя удерживаются у поверхности катода и выталкиваются растущим осадком. Поэтому, как показали Оже-спектральные исследования, частицы распределяются не равномерно по объему осадка, а концентрируются преимущественно в верхних слоях. Дисперсные частицы встраиваются в ступени роста металлической матрицы, а коагулированные агломераты адсорбируются вблизи кристаллитов с последующим зарастанием осадком. Введение в электролит дисперсных частиц ультрадисперсного алмаза изменяет механизм электрокристаллизации покрытий: увеличивается количество центров зародышеобразования и уменьшается их радиус  $R_z$ , повышается средство осаждаемого покрытия с подложкой  $\bar{\sigma}$  (табл. 1).

Таблица 1  
 Параметры зародышеобразования при электроосаждении  
 металлических покрытий, модифицированных агрегатами  
 углерода

Электролит	Вид покрытия	$i_k$ , А/дм <sup>2</sup>	$E_z$ , В	$\bar{\sigma}$ , Н/м <sup>2</sup>	$R_z$ , нм	УДАУ, мас. %
Цитратный	золото	0,5	1,807	0,084	0,413	0,42
	с 1 г/л УДА		1,842	0,087	0,419	
Дициано-аргентатный	серебро	1,0	5,065	0,469	0,818	0,14
	с 5 г/л УДА		4,310	0,359	0,734	
Сульфатный	олово	1,0	5,373	0,479	0,992	0,18
	с 5 г/л УДА		3,686	0,256	0,772	
Сульфатный	никель	2,0	2,743	0,116	1,159	1,02
	с 5 г/л УДА		2,647	0,109	1,132	
	с 0,1 г/л фуллеренов		2,624	0,107	1,125	0,60

В состав композиционных покрытий (КП) включается до 1,2 мас.% углерода. Включение УДАУ оказывает разориентирующее влияние на структуру покрытий (наблюдается снижение степени текстурированности) и приводит к изменению величины внутренних напряжений, уменьшению параметра решетки и размера блоков мозаики. Введение в электролит наночастиц способствует получению более мелкокристаллических

покрытий (рис. 1), снижению разнородности и повышению износостойкости.

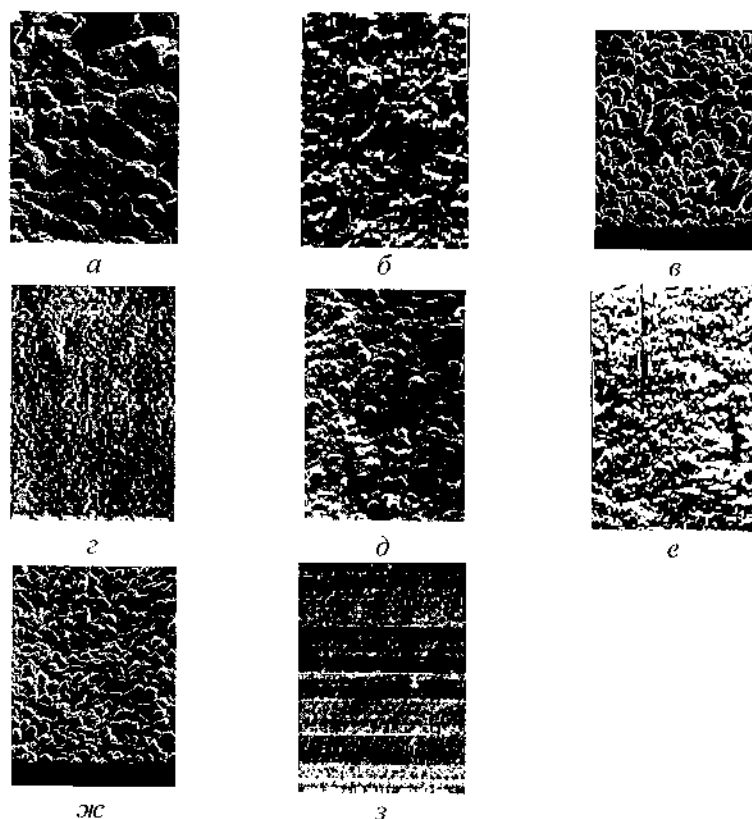


Рис. 1. Структура тонкопленочных материалов, содержащих УДА (д-з – с УДА):  
 а, д – цитратный электролит золочения,  $i_k=0,5 \text{ A/дм}^2$ ; б, е – дицианоаргентатный  
 электролит серебрения,  $i_k=1,0 \text{ A/дм}^2$ ; в, ж – сульфатный электролит  
 оловянирования,  $i_k=1,0 \text{ A/дм}^2$ ; г, з – сульфатный электролит никелирования,  
 $i_k=2 \text{ A/дм}^2$

Свойства электроосаждаемых металлов зависят от их структуры, т. е. формы, размеров и взаимного расположения отдельных кристаллитов, которые, в свою очередь, определяются физико-химическими условиями процесса, созданными составом электролита и режимом электролиза.

Введение в электролит УДА позволяет значительно повысить микротвердость и износостойкость покрытий без ухудшения их электрофизических и эксплуатационных свойств (рис. 2-5).

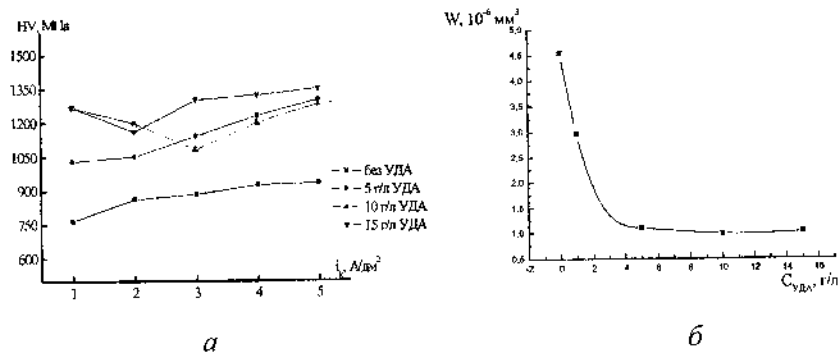


Рис. 2. Влияние концентрации УДА в электролите на микротвердость (а) и износостойкость (б) КЭП серебро-УДА

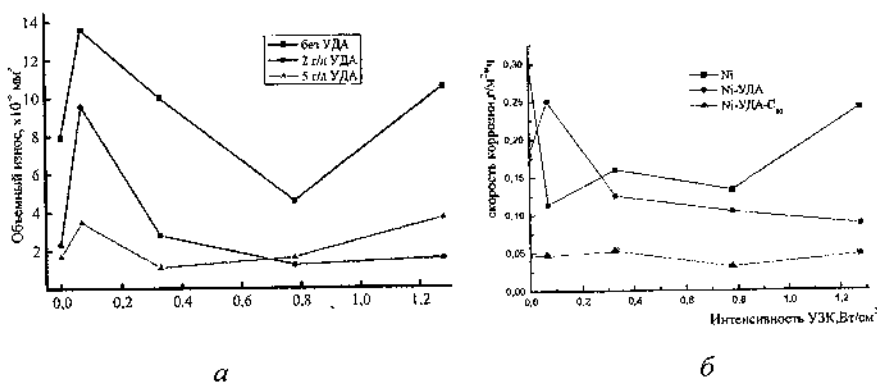


Рис. 3. Влияние условий формирования на износостойкость (а) и коррозионную стойкость (б) покрытий на основе никеля

Одним из существенных недостатков оловянных покрытий на медной подложке является их старение вследствие роста интерметаллида  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  вглубь осадка или окисления покрытия. Это приводит к повышению контактного электросопротивления и

ухудшению паяемости. Использование ультрадисперсных частиц алмаза позволяет замедлить процесс старения оловянных покрытий и формировать КП олово-УДА с улучшенными функциональными и защитными свойствами, повышающими надежность работы изделий. Важной особенностью КП является сохранение паяемости и низкого контактного электросопротивления при длительном хранении (рис. 4).

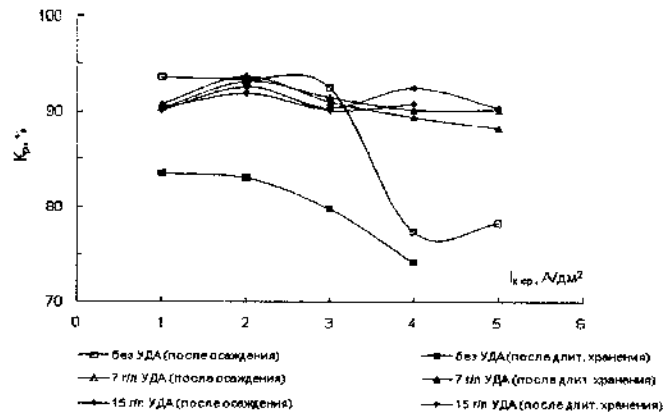


Рис. 4. Влияние условий получения и длительного хранения на паяемость оловянных покрытий

Наряду с соосаждением ультрадисперсных частиц с металлом, перспективным путем, позволяющим в широких пределах воздействовать на морфологию, субструктуру и физические свойства получаемых покрытий, является применение нестационарного электролиза [1]. Использование для электролиза периодического тока различных форм и параметров позволяет повысить скорость осаждения металлов, исключить водородную хрупкость осадков, получать блестящие покрытия без специальных добавок, повысить коррозионную стойкость из-за снижения пористости, снизить пассивирование анодов, сделать технологические процессы экономичными, легко управлять качеством наносимых осадков (рис. 5, табл. 2).

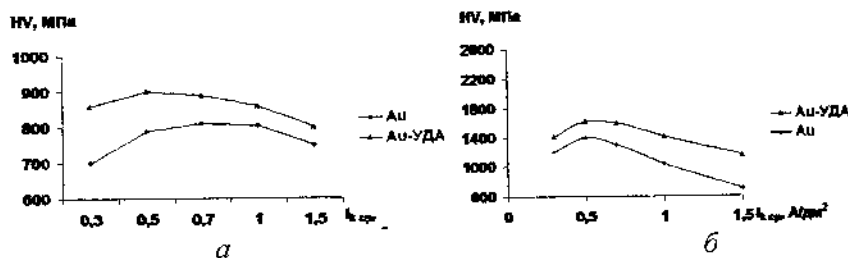


Рис. 5. Микротвердость золотых покрытий, полученных на постоянном (а) и реверсированном (б) токах

Таблица 2

Влияние частиц дисперсной фазы и режима электролиза на микротвердость композиционных покрытий на основе никеля

Тип покрытия	Микротвердость, МПа		
	постоянный ток	импульсный ток	реверсированный ток
никель	2500		
никель-УДА	4000	6500–8000	4000–5000
никель-фуллерены	3020	4500	3100–1880
никель-УДА-фуллерены	4800–5050	7000	3600–6100

### Литература

1. Хмыль, А. А. Формирование тонкопленочных систем металлизации в нестационарных условиях электролиза: Дис. ... д-ра техн. наук. / А. А. Хмыль // БГУИР, Минск. – 2001. – 405 с.
2. Влияние ультрадисперсного алмаза и условий формирования на защитные свойства никелевых покрытий / А. А. Хмыль, Л. К. Кушнер, И. И. Кузьмар [и др.] // «Углеродные наночастицы в конденсированных средах»: сб. научн. ст. – Минск: Институт тепло-и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 9–14.
3. Формирование композиционных покрытий при воздействии ультразвука / А. А. Хмыль, Л. К. Кушнер, Н. В. Дежкунов [и др.] // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка = Powder Metallurgy: Surface Engineering, New Powder Composite Materials, Welding : сб. докл. Междунар. симп. Минск, 10–12 апр. 2013 г.: В 2 ч. Ч 2– Минск: Беларус. навука, 2013. – С. 319–324.

## ГРАФЕНОПОДОБНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ИХ ОСНОВЕ

**Б. П. Тарасов, А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, А. А. Володин**

Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия,  
tarasov@icp.ac.ru

Восстановлением оксида графита получены графеноподобные наноматериалы, определены оптимальные методики их синтеза и функционализации. Предложены новые подходы к приготовлению металл-графеновых композитов и изучена каталитическая активность в реакциях гидрирования различных соединений. Путем выращивания углеродных нановолокон на поверхности металл-графеновых композитов каталитическим разложением углеводородов сформированы углерод-графеновые структуры. Разработаны новые водород-аккумулирующие магний-графеновые композиты и обнаружен синергетический эффект влияния на скорость гидрирования магния Ni-графеновых катализаторов.

Ранее были подробно изучены углеродные нанотрубки и нановолокна как перспективные материалы для водородной энергетики: сорбенты водорода, компоненты водород-аккумулирующих композитов, носители электрокатализаторов для топливных элементов и катализаторов гидрирования [1]. В последние годы больше внимания уделяется графеноподобным материалам (ГПМ), представляющим собой слоистую структуру, образованную  $sp^2$ -гибридованными атомами углерода, соединенными в двумерную гексагональную кристаллическую решетку [2–5].

Одним из наиболее перспективных и масштабируемых методов получения графеноподобных материалов является восстановление оксида графита (ОГ). Наиболее часто ОГ

получают окислением природного графита воздействием  $\text{KMnO}_4$  в смеси концентрированных  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  с последующей обработкой  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Образующийся ОГ имеет брутто-формулу  $\text{C}_x\text{O}_y(\text{OH})_z$ , в которой атомы углерода в  $sp^3$ -гибризованном состоянии связаны с карбоксильными, гидроксильными, кетонными, эпоксидными и другими кислородсодержащими группами, находящимися по обе стороны графенового листа.

Графеноподобные структуры получают восстановлением оксида графита отжигом при высоких температурах, воздействием ультрафиолетового излучения и обработкой химическими реагентами. Восстановленный оксид графита (ВОГ) представляет собой графеноподобный материал, но не является идеальной 2D-размерной графеновой структурой: он содержит некоторое количество кислорода (степень восстановления оценивается соотношением  $\text{C}:\text{O}$ ), имеет много дефектов и состоит из одного или нескольких углеродных слоев. На рис. 1 представлены микрофотографии полученных различными способами ГПМ.

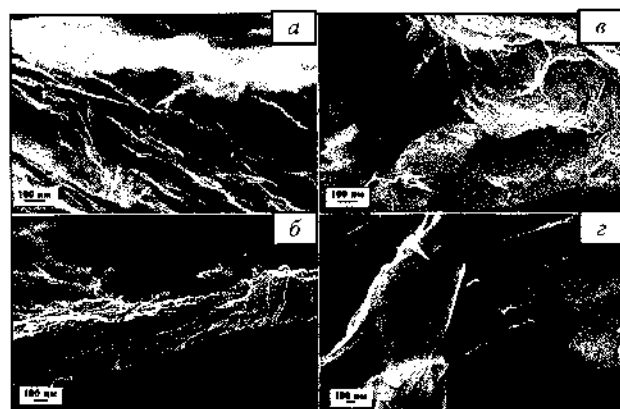


Рис. 1. СЭМ изображения оксида графита, восстановленного гидразином (а), термоударом (б) и этилендиаминном (в, г)

Благодаря большой удельной площади поверхности и наличию активных центров для закрепления наночастиц графеновые материалы часто рассматривают как перспективные носители металлических катализаторов. Однако часто в процессе восстановления ОГ происходит агрегация графеновых листов и



уменьшение количества кислородсодержащих групп, что препятствует равномерному распределению каталитических наночастиц на поверхности носителя. Предварительная функционализация существенно снижает агрегацию графеновых листов, а также увеличивает количество центров роста металлических нанокристаллов за счет наличия поверхностных функциональных групп.

С использованием функционализированного этилендиамином ОГ получены палладий-графеновые композиты, в которых наночастицы Pd размером от 3 до 6 нм равномерно закреплены на поверхности (рис. 2, а). Катализатор изучен в модельных реакциях гидрирования циклогексена и нитробензола. Кривые поглощения водорода циклогексеном представлены на рис. 2, б. Сопоставление изученных катализаторов с широко используемым Pd на активированном угле (Pd/C) показало, что Pd-графеносодержащий материал существенно активнее. Так, в гидрировании нитробензола скорость реакции на Pd-графеносодержащем материале по сравнению с Pd/C выше на 150%, а при гидрировании циклогексена – на 30%.

Синтез композитов NiO/ГПМ с массовым содержанием Ni 5% проводили в одну стадию гидротермальным методом. В процессе синтеза одновременно происходит частичное восстановление ОГ и гидролиз соли никеля  $Ni(CH_3COO)_2$ . Прогревание композита в токе  $H_2$  при 700 °C приводит к восстановлению NiO и  $Ni(OH)_2$  до Ni(0) и дополнительному восстановлению ОГ. Полученный композит содержит частицы Ni размером 45–60 нм. При синтезе Ni-содержащего композита совместным восстановлением Ni(II) и ОГ в токе водорода при 700 °C получают наночастицы размером 8–16 нм, равномерно покрывающие поверхность ВОГ, по сравнению с композитом, синтезированным гидротермальным методом (рис. 3).

Никельсодержащие графеновые композиты использованы в качестве катализаторов синтеза углеродных нановолокон (УНВ) (рис. 4). Образующиеся на частицах катализатора углеродные волокна имеют диаметр от 8 до 20 нм, а их длина увеличивается от 5 до 300 нм с возрастанием времени синтеза. Такие материалы, обладая высокой удельной поверхностью, могут являться перспективными носителями катализаторов.

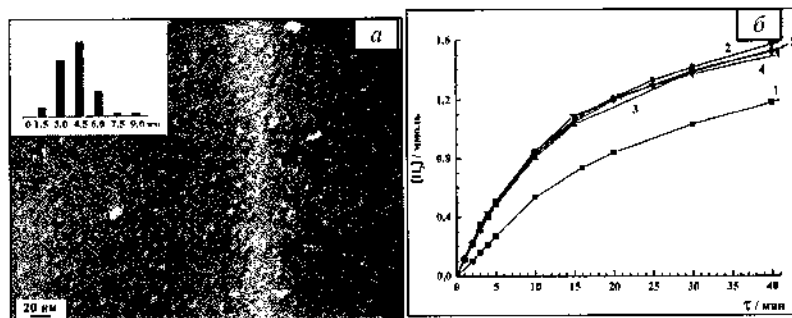


Рис. 2. СЭМ изображение Pd/ГПМ катализатора (вставка – гистограмма распределения частиц Pd) (а) и кривые гидрирования циклогексена (цифры – количество циклов гидрирования) (б)

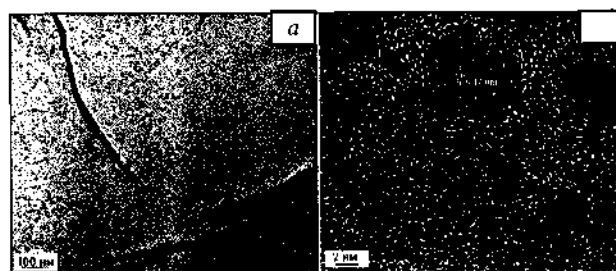


Рис. 3. ТЭМ-изображения Ni-графенового композита, полученного совместным восстановлением Ni(II) и ОГ в токе водорода

Исследовано влияние ГПМ и Ni-содержащих композитов на скорости гидрирования/дегидрирования и циклическую устойчивость магниевых водород-аккумулирующих материалов. Низкая скорость гидрирования магния связана с образованием на поверхности частиц слоя  $MgH_2$ , коэффициент диффузии водорода в котором намного ниже, чем в металлическом магнии. Механохимическая обработка позволяет увеличить скорость гидрирования из-за удаления  $MgH_2$  с поверхности Mg. При гидрировании композита магния с ГПМ скорость гидрирования магния резко возрастает, что связано с покрытием частиц Mg графеном в процессе механохимической обработки, который предотвращает их агломерацию и играет роль переносчика

водорода. К тому же теплопроводящий ВОГ обеспечивает эффективный отвод тепла, выделяющегося при гидрировании магния.

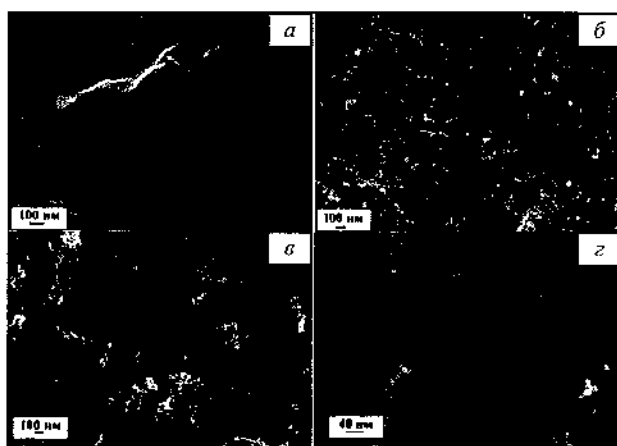


Рис. 4. ТЭМ изображения композита нановолокно-графен, полученного разложением этилена на Ni/ГПМ при длительности синтеза: *a* – 1 мин, *б* – 10 мин, *в* и *г* – 60 мин

В процессе механохимического синтеза также наблюдается образование метастабильной  $\gamma$ -фазы  $MgH_2$ , причем ее содержание увеличивается с количеством добавки графенового материала. Наличие метастабильной фазы примерно на  $50^\circ C$  уменьшает температуру, при которой начинается выделение водорода. Скорость поглощения водорода при проведении второго цикла гидрирования магния в композите, в отличие от чистого магния, остается высокой из-за покрытия частиц слоями графена. Нанесение наноразмерных частиц каталитически активного Ni на поверхность ГПМ увеличивает скорость гидрирования Mg в составе композита более чем в 2 раза по сравнению с добавкой ГПМ, при этом высокая циклическая стабильность сохраняется. Однако добавка к магнию такого же количества порошков Ni и ГПМ не приводит к высоким значениям скорости гидрирования композита Mg+Ni+ГПМ по сравнению с композитом Mg+Ni/ГПМ. Таким образом, можно утверждать о более высокой активности

никелевого катализатора, закрепленного на поверхности ГПМ, что свидетельствует о синергетическом эффекте (рис. 5).

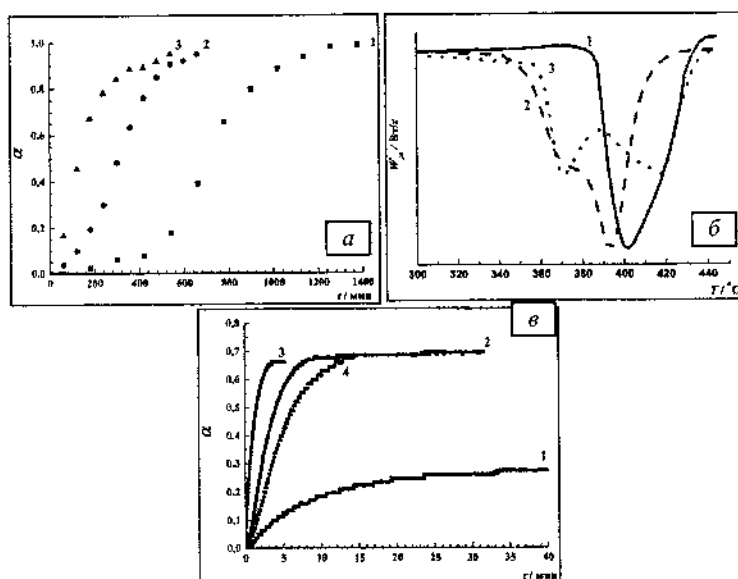


Рис. 5. Кривые механохимического гидрирования Mg (1) и композитов с 1 (2) и 5 мас.% ГПМ (3) – а; – термограмма разложения MgH<sub>2</sub> (1) и MgH<sub>2</sub>/ГПМ – б; абсорбция после дегидрирования MgH<sub>2</sub> (1) и MgH<sub>2</sub> с 10 мас.% ГПМ (2), Ni/ГПМ (3), ГПМ+Ni (4) – в

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 16-29-06197-офи\_м).

### Литература

1. Тарасов, Б. П. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов / Б. П. Тарасов, В. Е. Мурадян, А. А. Володин // Изв. АН, сер. хим. – 2011. – № 7. – С. 1237–1249.
2. Арбузов, А. А. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита / А. А. Арбузов, В. Е. Мурадян, Б. П. Тарасов // Изв. АН, сер. хим. – 2013. – № 9. – С. 1962–1966.
3. Получение катализаторов гидрирования совместным восстановлением оксида графита и платины (IV) / С. Д. Куц,

Н. С. Кузюкко, В. Е. Мурадян [и др.] // ЖФХ. – 2013. – Т. 87; № 11. – С. 1824–1830.

4. Арбузов, А. А. Графен: строение, свойства, методы получения, композиты на его основе / А. А. Арбузов, Б. П. Тарасов // Органические и гибридные наноматериалы: получение и перспективы применения / под ред. В. Ф. Разумова, М. В. Клюева. – Иваново: Иван. гос. ун-т, 2015. – С.51–64.

5. Патент RU 2551673 С1, В01J 23/44. Палладийсодержащий катализатор гидрирования и способ его получения / А. А. Арбузов, М. В. Клюев, П. А. Калмыков, Б. П. Тарасов [и др.]. // Изобретения. Полезные модели: Официальный Бюллетень. Заявл. 27.12.13. 2015. № 15.

**УГЛЕРОД-МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ КОМПОЗИТЫ  
ДЛЯ АККУМУЛЯТОРОВ ВОДОРОДА  
И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА  
МНОГОКРАТНОГО ДЕЙСТВИЯ**

**А. А. Володин, А. А. Арбузов, С. А. Можжухин, Б. П. Тарасов**

Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
г. Черноголовка, Россия,  
tarasov@icp.ac.ru

Синтезом углеродных нановолокон (УНВ) на поверхности графеноподобного материала (ГПМ) получены углеродные нанокомпозиты. Сформированы магний-углеродные композиты для обратимой сорбции водорода. Приготовлены углерод-металлогидридные композиты для электродов Ni-MH-аккумуляторов. Полученные материалы демонстрируют высокие функциональные характеристики и могут быть использованы для аккумуляторов водорода и электрохимических источников тока многократного действия.

В настоящее время интерметаллические соединения (ИМС) активно используются для компактного обратимого хранения водорода [1, 2]. Одним из примеров использования таких систем может служить создание установок резервного электроснабжения, состоящих из электролизера, генерирующего водород, аккумулятора водорода на основе ИМС и топливных элементов, преобразующих химическую энергию окисления водорода в электрическую [3]. К преимуществам таких систем можно отнести экологичность, бесшумность, высокий ресурс и относительно высокий КПД. С другой стороны, гидридообразующие интерметаллиды могут быть использованы для создания никель-металлогидридных (Ni-MH) источников тока, которые превосходят Ni-Cd-аккумуляторы по электрической емкости, сроку службы, устойчивости к перезаряду и экологичности [4].

Одной из проблем при создании аккумуляторов водорода является низкая теплопроводность металлгидридных материалов ( $\sim 1 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ ) [5]. Увеличение теплопроводности может быть достигнуто созданием композиционных материалов на основе металлгидридов и высокотеплопроводных связующих, например графита, углеродных нанотрубок или графеноподобных наноструктур. Для получения электродов Ni-MH-аккумуляторов наноразмерные порошки интерметаллидов прессуют с разными добавками на коллекторе. Такая процедура подготовки может привести к снижению эффективности использования активных материалов из-за плохого контакта между частицами. Введение дополнительных связующих материалов, таких как политетрафторэтилен, который является диэлектриком, также уменьшает удельную энергию электродов. Создание углерод-металлгидридных композитов с углеродными наноматериалами (нановолокна, нанотрубки или графеноподобные наноструктуры) позволит существенно повысить эффективность рабочих электродов. Такие композитные электродные материалы не только улучшат перенос заряда, но и уменьшат внутреннее сопротивление.

Ранее нами был накоплен большой опыт по получению интерметаллических соединений и изучению их водородсорбционных [6] и электрохимических [7] свойств, синтезу углеродных нанотрубок и нановолокон [8], графеноподобных материалов [9], формированию углерод-оксидных [10], углерод-металлгидридных [11] и углерод-полимерных [12] композитов. В настоящей работе приводятся результаты по формированию углерод-углеродных композитов на основе нановолокон, выращенных на поверхности графеноподобного материала, получению Ni/ГПМ-Mg композитов и исследованию их водородсорбционных свойств, а также приготовлению композитных электродов и изучению их электрохимических характеристик.

При синтезе углеродных нановолокон на поверхности ГПМ Ni-катализатор был получен одновременным восстановлением смеси оксида графита и ацетата никеля непосредственно в ходе пиролиза. Данный метод позволяет избежать образования пленки ОГ и осаждения больших кристаллов  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ . При

нагревании в токе водорода при 700 °С полученная смесь  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$  не подвергается взрывообразному выделению газов, свойственному пленкам ОГ, что позволяет проводить эффективное восстановление как ОГ, так и  $\text{Ni}(\text{II})$ . Равномерность распределения  $\text{Ni}$  в полученном композите ( $\text{Ni}/\text{ГПМ}$ ) подтверждается ПЭМ (рис. 1, а). Определено, что более 90% наночастиц  $\text{Ni}$  имеют размер в пределах от 2 до 10 нм. Углеродные нановолокна были синтезированы пиролизом этилена при 700°С кратковременным вводом катализатора (1–60 мин) в зону нагрева с последующим выведением и охлаждением в инертной ( $\text{Ar}$ ) атмосфере. На рис. 1, б представлена микрофотография композита УНВ/ГПМ, полученного пиролизом этилена в течение часа. В целом диаметр нановолокон изменяется от 10 до 20 нм, а длина – от 5 до 300 нм с увеличением времени синтеза от 1 до 60 мин. Удельная поверхность таких композитов составляет более 500 м<sup>2</sup>/г, что дает основание предполагать их высокую эффективность в качестве носителей разных катализаторов и является предметом дальнейших исследований.

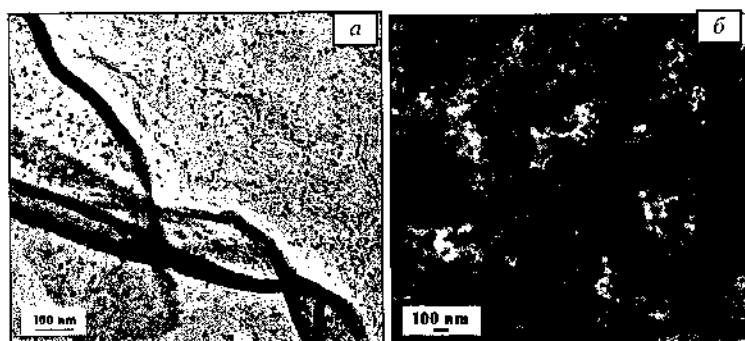


Рис. 1. ПЭМ изображение  $\text{Ni}/\text{ГПМ}$  катализатора (а) и СЭМ изображение композита УНВ/ГПМ, полученного пиролизом этилена в течение 60 мин (б).

Полученные по описанной выше методике композиты  $\text{Ni}/\text{ГПМ}$ , содержащие от 10 до 30 мас.% никеля, были исследованы в качестве каталитической добавки при гидрировании магния. Синтез гидрида магния проводили механохимическим методом в



атмосфере водорода под давлением 30 атм. На рис. 2, *a* представлены кривые зависимости степени превращения  $Mg \rightarrow MgH_2$  от времени механохимической обработки.

При гидрировании чистого магния степень превращения, равная 84%, достигается только после 10 ч механохимической обработки, что связано с образованием слоя  $MgH_2$ , который препятствует диффузии водорода в объем магниевых частиц (рис. 2, *a*, кривая 1). При добавлении ГПМ (рис. 2, *a*, кривая 2) скорость гидрирования магния возрастает (степень превращения 84% достигается в течение 6 ч). По-видимому, ГПМ предотвращает агломерацию частиц магния. Кроме того, более теплопроводящий ГПМ обеспечивает эффективный отвод тепла, выделяющегося в процессе гидрирования магния. Введение наноразмерного Ni в состав композита значительно увеличивает скорость гидрирования магния, а степень превращения 87–88 % достигается уже после 4 ч механохимического синтеза (рис. 2, *a*, кривые 3–5), что свидетельствует о наличии синергетического эффекта. Анализ материалов, получаемых в процессе гидрирования магния показал (рис. 2, *b*), что наряду со стабильной  $\alpha$ -фазой  $MgH_2$  образуется метастабильная  $\gamma$ -фаза  $MgH_2$ , что снижает начальную температуру десорбции водорода.

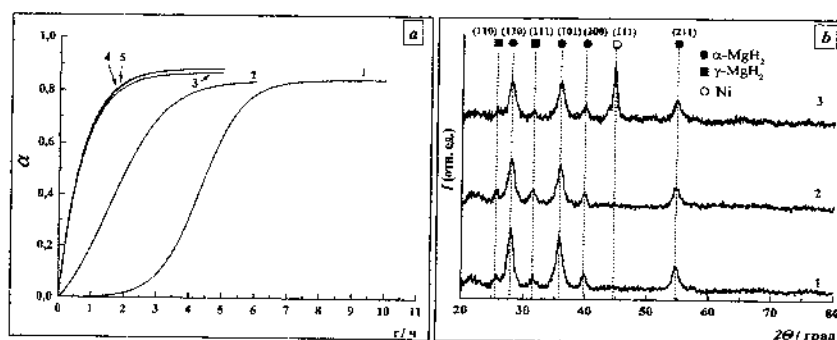


Рис. 2. Кривые гидрирования в условиях механохимической обработки  $Mg$  (1) и композитов  $Mg$  с ГПМ (2) и  $Ni$ /ГПМ, содержащих 9 (3), 17 (4) и 32 мас.% (5) никеля -- *a*; дифрактограммы материалов, получаемых в процессе механохимического синтеза  $MgH_2$  с добавками ГПМ (1) и композитов  $Ni$ /ГПМ, содержащих 9 (2) и 17 мас.% (3) никеля -- *b*

Для исследования электрохимических характеристик металлгидридных (МН) электродов были приготовлены композиты, содержащие 20 мас.% ИМС, 75 мас.% Ni и 3–5 мас.% углеродного материала. Измерения проводили при комнатной температуре в трехэлектродной ячейке с 9М раствором KOH в качестве электролита. Был использован Ni(OH)<sub>2</sub>/NiOOH противозлектрод и Hg/HgO электрод сравнения. Металлогидридные электроды демонстрируют высокую удельную емкость (рис. 3, а) и хорошую циклическую стабильность (рис. 3, б). Наибольшую емкость показал электрод со сплавом La<sub>1,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>MgNi<sub>9</sub>: 400 мАч/г при плотности тока разряда 60 мА/г, что на 30% выше по сравнению с используемым в коммерции сплавом LaNi<sub>5</sub>. Исследование циклической стабильности электродов при плотности тока 300 мА/г показывает, что падение удельной емкости составляет около 40% на протяжении 500 циклов.

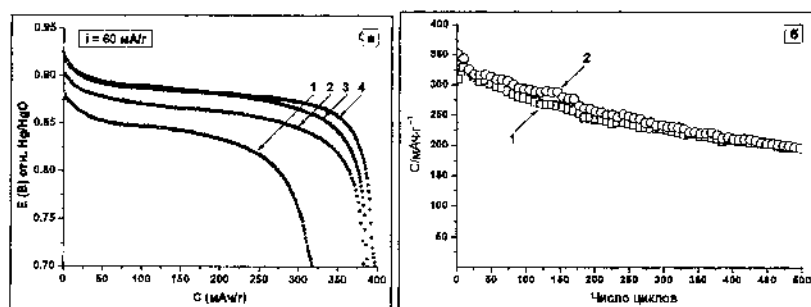


Рис. 3. Удельная емкость МН-электродов (а) при плотности тока разряда 60 мА/г: 1 – LaNi<sub>5</sub>, 2 – La<sub>1,9</sub>Mg<sub>1,1</sub>Ni<sub>9</sub>, 3 – La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>, 4 – La<sub>1,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>MgNi<sub>9</sub>; циклическая стабильность МН-электродов (*i* = 300 мА/г) (б): 1 – La<sub>2</sub>MgNi<sub>9</sub>, 2 – La<sub>1,5</sub>Nd<sub>0,5</sub>MgNi<sub>9</sub>

В заключение следует отметить, что разработанные методики формирования УНВ/ГПМ композитов позволяют получать материалы с высокой (> 500 м<sup>2</sup>/г) удельной поверхностью, которые могут являться перспективными носителями катализаторов. Ni/ГПМ–Mg композит значительно увеличивает скорость гидрирования магния, а введение никеля оказывает синергетический эффект. Композитные Ni–МН

электроды демонстрируют высокую удельную емкость и хорошую циклическую стабильность.

Работа выполнена при поддержке ФЦП Минобрнауки (соглашение № 14.604.21.0124, УИ RFMEFI60414X0124).

### Литература

1. Тарасов, Б. П. Проблема хранения водорода и перспективы использования гидридов для аккумуляции водорода / Б. П. Тарасов, М. В. Лотоцкий, В. А. Яртысь // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. L; № 6. – С. 34–48.
2. Tarasov, B. P. Metal-hydride accumulators and generators of hydrogen for feeding fuel cells// *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – Vol. 36; №. 1. – Pp. 1196–1199.
3. Системы аккумуляции энергии / Б. П. Тарасов, А. А. Володин, П. В. Фурсиков [и др.] // *Альтер. энергетика и экология*. – 2014. – № 22 (162). – С. 30–41.
4. Advanced hydrogen storage alloys for Ni/MH rechargeable batteries / Y. Liu, H. Pan, M. Gao [et al.] // *J. Mat. Chem.* – 2011. – V. 21. – Pp. 4743–4755.
5. Metal hydride hydrogen compressors: A review / M. V. Lototskyu, V. A. Yartys, B. G. Pollet [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2014. – Vol. 39. – Pp. 5818–5851.
6. Тарасов, Б. П. Синтез гидридов интерметаллических соединений / Б. П. Тарасов, Э. Э. Фокина, В. Н. Фокин // *Журнал общей химии*. – 2014. – Т. 84; № 2. – С. 199–203.
7. Phase-structural transformations in a metal hydride battery anode  $\text{La}_{1,5}\text{Nd}_{0,5}\text{MgNi}_9$  alloy and its electrochemical performance / A. A. Volodin, Ch. Wan, R. V. Denys [et al.] // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2016.
8. Тарасов, Б. П. Синтез, свойства и примеры использования углеродных наноматериалов / Б. П. Тарасов, В. Е. Мурадян, А. А. Володин // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2011. – № 7. – С. 1237–1249.
9. Арбузов, А. А. Синтез графеноподобных материалов восстановлением оксида графита / А. А. Арбузов, В. Е. Мурадян, Б. П. Тарасов // *Изв. АН, Сер. хим.* – 2013. – № 9. – С. 1962–1966.
10. Володин, А. А. Электропроводящие композиты на основе оксида титана и углеродных нанотрубок / А. А. Володин, А. А. Бельмесов, В. Б. Мурзин [и др.] // *Неорган. материалы*. – 2013. – Т. 49; № 7. – С. 702–708.

11. Можжухин, С. А. Влияние добавок восстановленного оксида графита и никеля на процесс обратимого гидрирования магния / Можжухин С. А., Арбузов А. А., Тарасов Б. П. // Альтер. энергетика и экология. – 2015. – № 23(187). – С. 78–86.

12. Эпоксидные композиты с термически восстановленным оксидом графита и их свойства / А. А. Арбузов, В. Е. Мурадян, Б. П. Тарасов [и др.] // Журн. физ. химии. – 2016. – Т. 90. – С. 663–667.

**ВОССТАНОВИТЕЛЬНОЕ АЛКИЛИРОВАНИЕ  
ГЕТЕРОАРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ В ПРИСУТСТВИИ  
ЦЕРИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОКАТАЛИЗАТОРОВ**

**Е. В. Логвинович, Ж. В. Игнатович, Е. В. Королёва,  
А. Н. Еремия**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, yan47@mail.ru

Предложены магнетит- и церийсодержащие нанокатализаторы (НК) восстановительного алкилирования 5-аминохинолина (2) или N-(3-аминофенил)-4-(пиридил-3-ил)пиримидин-2-амина (3) 4-карбметоксibenзальдегидом (1) и изучена их эффективность и селективность.

Получение высокоактивных и избирательных нанокатализаторов является перспективным направлением нанохимии. В настоящее время нанокатализаторы на основе диоксида церия используются в ряде каталитических процессов – крекинге, селективном окислении и дегидрогенизации. Диоксид церия входит в состав промышленных катализаторов, применяющихся для очистки сточных вод и атмосферного воздуха от выбросов автотранспорта и промышленных предприятий [1, 2].

Нами получены и исследованы новые магнетит- и церийсодержащие нанокатализаторы в реакции восстановительного алкилирования гетероароматических аминов.

В работе использовали как свободные НК на основе  $Fe_3O_4$  и  $SeO_2$ , так и связанные с полиэтиленгликолем (ПЭГ; 4 кДа), поливинилпирролидоном (ПВП; 24 кДа) или наноразмерным гидроксипатитом (ГА). Полимеры, как правило, уменьшают агрегацию НК, не влияя на их электронные и магнитные свойства. ГА как инертный носитель непористой структуры обладает высокой способностью ионного обмена и адсорбционной

емкостью, а его низкая поверхностная кислотность препятствует протеканию побочных реакций.

**Одностадийный синтез магнетит- и церийсодержащих НК.** Для получения НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  и  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  готовили два охлажденных водных раствора. Первый содержал 0,02 Н  $\text{HCl}$ , 75 мМ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 150 мМ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а второй – 120 мМ  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  и 2,667 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  (в случае  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  этот раствор дополнительно включал 1,0 мг/мл ГА). В 0,1 мл охлажденного водного раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавляли 0,4 мл раствора 1 и 1,5 мл раствора 2. Полученный золь обрабатывали ультразвуком (ванна «Elmasonik S30H», Германия) 3 ч. Начальные концентрации компонентов составляли 1,0, 3,5, 15 мМ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0,004 Н  $\text{HCl}$ , 15 мМ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 мМ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 90 мМ  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , 2,0 М  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 0,75 мг/мл ГА. Наночастицы (НЧ) магнетита и  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4$  формировали в среде без  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а НЧ  $\text{CeO}_2$  и  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$  получали в отсутствие раствора 1.

В случае гидротермальной обработки  $\text{CeO}_2$ ,  $(\text{CeO}_2)\text{ПЭГ}$ ,  $(\text{CeO}_2)\text{ПВП}$  и  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$ , в 1,1 мл охлажденного водного раствора  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  добавляли 3,3 мл раствора 2 без полимерной или гидроксипатитовой добавки или же с нею: 0,1 мг/мл ПЭГ (или ПВП), 0,75 мг/мл ГА. Полученный золь перемешивали 10 мин на магнитной мешалке в ледяной бане, а затем 6 ч кипятили под давлением (~80 кПа).

НК выделяли из среды получения методом магнитной сепарации или центрифугированием, осадок однократно промывали дистиллированной водой, двукратно метанолом, в котором затем и диспергировали НЧ.

В спектре поглощения золь  $\text{CeO}_2$  обнаруживается максимум при 290 нм (рис. 1, а, спектр 1), а в случае НК на основе магнетита – плечо при 230–370 нм (спектр 2). С ростом содержания цериевой компоненты увеличивается поглощение при 279 нм (спектры 3 и 4). Сдвиг максимума поглощения в синюю область спектра характерен и для композита  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$  (спектр 5).

В ИК-спектре композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , полученного в среде с 3,5 мМ раствором  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , присутствуют валентные связи колебаний  $\text{Fe-O}$  при  $596 \text{ см}^{-1}$  и деформационные колебания  $\text{Fe-O-H}$

при 798 и 895  $\text{см}^{-1}$ , максимумы которых сдвинуты в длинноволновую область по сравнению с магнетитом (рис. 1, б). Наличие  $\text{CeO}_2$  в НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  отражают колебания  $\text{Ce-O-Ce}$  связи при 1384  $\text{см}^{-1}$  и поверхностных  $\text{Ce-O}$  — при 1074  $\text{см}^{-1}$ , максимумы которых также сдвинуты в длинноволновую область. Вклад цериевой компоненты в ИК-спектр несущественен, если композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  получен в среде с 1,0 мМ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

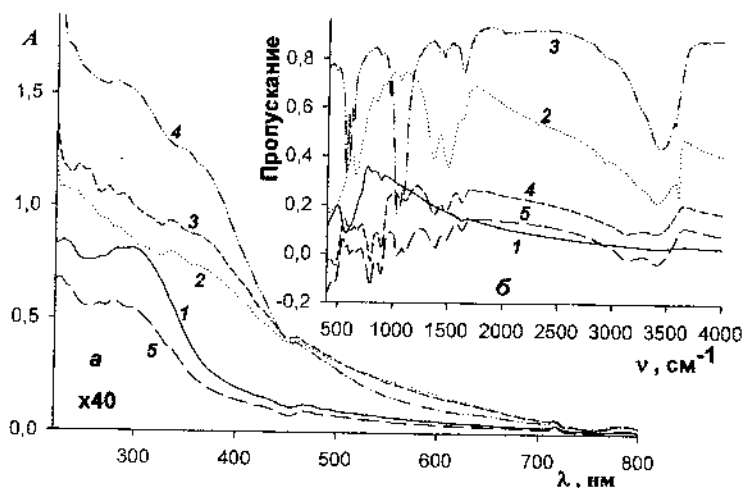


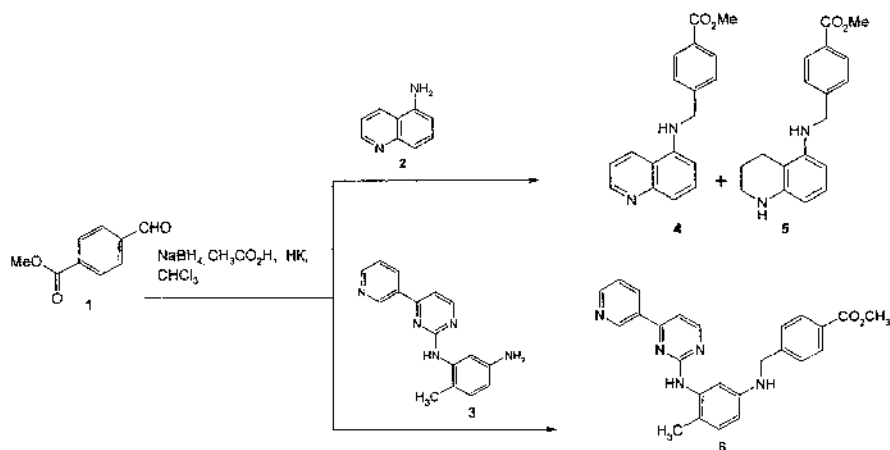
Рис. 1. Спектры поглощения НК (а): 1 —  $\text{CeO}_2$ , 2 —  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 3 —  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , 4 —  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$ , 5 —  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$ . Образцы 1, 3 — 5 получены в присутствии 1,0 (3), 3,5 (4) и 15,0 (1 и 5) мМ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ; ИК-спектры (б) НЧ магнетита (1),  $\text{CeO}_2$  (2), ГА (3) и цериевой компоненты (4 и 5) НК  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2$  (4) и  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$  (5), полученные вычитанием спектров  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{CeO}_2 - \text{Fe}_3\text{O}_4$  (4) или  $\text{CeO}_2(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4 - (\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4$  (5). НК сформированы в среде, содержащей 3,5 мМ  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ .

Наличие НЧ магнетита в композитах  $(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4$  и  $\text{CeO}_2(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4$  подтверждает присутствие колебаний связи  $\text{Fe-OH}$  при 890–894 и 797–807  $\text{см}^{-1}$ ; колебание  $\text{Ce-O-Ce}$  связи маскируется полосами поглощения ГА, но обнаруживается при вычитании спектров (рис. 1, б, спектр 5).

НК и НЧ  $\text{CeO}_2$  агломерируют в среде метанола. Большая часть агломератов  $\text{CeO}_2$  имеет диаметр, равный 217 нм. Введение

полимеров и ГА в состав композита предотвращает агломерацию НЧ  $\text{CeO}_2$ : в случае НК  $(\text{CeO}_2)$ ПЭГ большинство частиц имеет диаметр 76 нм,  $(\text{CeO}_2)$ ПВП – 85 нм и  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$  – 84 нм. В зависимости от среднего гидродинамического диаметра НК образуют ряд:  $\text{CeO}_2$  (1558 нм) >  $(\text{CeO}_2)$ ПЭГ (1270 нм) >  $(\text{CeO}_2)$ ПВП (814 нм) >  $(\text{ГА})\text{CeO}_2$  (249 нм).

Реакция восстановительного алкилирования 5-аминохинолина (2) или N-(3-аминофенил)-4-(пиридил-3-ил)пиримидин-2-амина (3) 4-карбметоксибензальдегидом (1) проходит по следующей схеме:



**Методика получения бензиламинов 4 и 6.** К охлажденной до  $0^\circ\text{C}$  суспензии  $\text{NaBH}_4$  (0,12 ммоль, 5 экв.) в 0,8 мл хлороформа прибавляли 0,2 мл уксусной кислоты (1,2 ммоль, 10 экв.) и перемешивали при охлаждении 1 ч. Затем к полученной суспензии  $\text{Na}[\text{BH}(\text{OAc})_3]$  добавляли 1,0 мл (или 2 мл в случае синтеза бензиламина 4) золь НК в метаноле и 1,0 мл раствора амина 2 или 3 (0,6 ммоль, 1 экв.) и бензальдегида 1 (0,6 ммоль, 1 экв.) в хлороформе; в контрольный опыт (без НК) добавляли 1 мл хлороформа). Реакционную смесь перемешивали 1 ч при охлаждении ( $0^\circ\text{C}$ ) и 5 ч при  $25\text{--}30^\circ\text{C}$ . По окончании реакции (контроль прохождения реакции проводили по данным тонкослойной хроматографии на пластинках DC-Plasticfolien



Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merk) в смеси хлороформ:метанол 95:5) к реакционной смеси добавили 2 мл 20 % NaOH до pH 8–9, экстрагировали целевой продукт этилацетатом (3×30 мл), экстракт Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> сушили и упаривали в вакууме. Полученный твердый осадок бензиламина (4 или 6) перекристаллизовали из смеси хлороформ – гексан, выход целевых бензиламинов достигал 69–92,6% (таблица).

Эффективность магнетит- и церийсодержащих НК в синтезе бензиламинов 4 и 6

Катализатор	Концентрация раствора Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> , мМ	Выход, %
<b>Бензиламин 4</b>		
Без катализатора		64,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	0	69,1
CeO <sub>2</sub> *	15,0	75,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub> *	1,0	70,0
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /CeO <sub>2</sub> *	3,5	70,0
(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	0	83,4
(ГА)CeO <sub>2</sub> *	15,0	91,2
CeO <sub>2</sub> (ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	1,0	75,0
CeO <sub>2</sub> (ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> *	3,5	90,0
<b>Бензиламин 6</b>		
Без катализатора		58,0-65,2
CeO <sub>2</sub> **	15,0	92,6
CeO <sub>2</sub> *	15,0	89,0-92,0
(CeO <sub>2</sub> )ПЭГ**	15,0	87,1
(CeO <sub>2</sub> )ПВП**	15,0	91,6
(ГА)CeO <sub>2</sub> **	15,0	86,0
(ГА)CeO <sub>2</sub> *	15,0	(73,0***)
(ГА)CeO <sub>2</sub> *	15,0	89,0-90,0

\* Ультразвуковой способ получения НК,

\*\* гидротермальный способы получения НК;

\*\*\*повторное использование (ГА)CeO<sub>2</sub>

Таким образом, применение НК позволяет сократить время протекания реакции в 1,7–2,0 раза [3], увеличить выход целевых продуктов до 89–92% и улучшить селективность, исключив образование побочных продуктов (1,2,3,4-тетрагидрохинолин-бензиламина в случае получения амина (4)). При проведении реакции без НК выход соединения 4 составлял 64%, а бензиламина 6 – 58–65%.

#### Литература

1. Trovarelli, A. Some recent developments in the characterization of ceria-based catalysts / A. Trovarelli, M. Boaro, E. Rocchini [et al.] // *J. Alloys and Compounds*. – 2001. – Vol. 323–324. – Pp. 584–591.
2. Vivier, L. Ceria-based solid catalysts for organic chemistry / L. Vivier, D. Duprez // *ChemSusChem*. – 2010. – Vol. 3. – Pp. 654–678.
3. Королева, Е. В. Препаративный метод получения бензилированных гетероциклических и ароматических аминов / Е. В. Королева, К. Н. Гусак, А. Л. Ермолинская // *Журн. органической химии*. – 2013. – Т. 49. – № 4. – С. 580–584.

**MESOPOROUS CARBON AND OXIDE SORBENTS FOR  
ELECTROCHEMICAL ENERGY STORAGE SYSTEMS**

**S. A. Filatov, G. S. Ahremkova, M. N. Dolgikh, G. S. Kuchinski,  
E. V. Batyrev, O. S. Filatova**

A.V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute  
of National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus  
fil@hmti.ac.by, datad@hmti.ac.by

Energy storage is one of most critical task in novel energy systems, smart grids and engineering practice. Growing race of portable and stationary electronic devices have revealed more extensive requirements for energy storage devices and power electrical supply. Typically electrochemical energy storage cells are more widely used for powering the most electronic gadgets and equipment. Comparison of these energy sources showed that supercapacitors or ionistors (electric double layer capacitors) have the biggest power, charge rate, the number of charge-discharge cycles, as well as maximum lifetime (up to 20 years).

One way to improve the efficiency of electrochemical energy sources is design new electrode materials with a large and well-developed active surface area for the electrochemical reaction and exchange charge. Therefore more nanostructured materials applied in the fabrications of electrodes for electrochemical energy storage devices. One of the most popular materials for producing nanostructured electrodes are carbon nanomaterials, transition conductive metal oxides and conductive polymers, as well as composites of these materials. Commercial attractiveness for using of nanostructured materials is based on the low cost production of these materials and the safety for the environment.

High interest to nanoporous carbon aerogels are observed last decades. Large specific surface of carbon nanopores framework with hierarchical structure are extremely useful for wide area technology application like natural gas storage for transportation and as carrier for catalysts.

Generally, suitable carbon aerogels are fabricated through the sol-gel polymerization of resorcinol (or phenol) with formaldehyde in aqueous solution with small amount of catalyst, and drying under CO<sub>2</sub> supercritical conditions and finally carbonizing at elevated temperatures 850–950 °C in a N<sub>2</sub> atmosphere. In our case when carbon aerogel are formed from the sol-gel polymerization of resorcinol and formaldehyde, or when it formed from the sol-gel polymerization of phenol and formaldehyde, after pyrolysis in an inert atmosphere resulting carbon aerogels are electrically-conductive in contrast to all other types of organic and inorganic aerogels which are generally insulating materials. It give also possibility use it as effective porous electrode materials.

In our research, monolithic RF carbon aerogels were synthesized by aqueous polycondensation of resorcinol with formaldehyde in a molar ratio of 1:2, with small amount of sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium carbonate and sodium carbonate were used as catalysts. During synthesis, reagents were dissolved in water and catalyst solution was added to prepared solutions, than placing in glass vials in water bath at a room temperature for gelation (2–4 h, depending on catalyst amount). After gelation gels were obtained by curing (cross-linking) at a temperature of 70 °C for 24–72 h. During this period gels change colors from light pink to deep red. After finishing cross-linking periods gels placed in flow reactor and slowly dried in CO<sub>2</sub> atmosphere by heating up to 200 °C. Carbonization takes place in same flow reactor by heating up to 950 °C in CO<sub>2</sub> flow at atmosphere pressure. We are not use acetone or CO<sub>2</sub> supercritical drying in our experiments. The fabrication conditions, such as the mass content of RF, the content of the added catalyst, and the gelation temperature, were explored. The textures and pore structures of the carbon aerogel thus obtained were characterized using scanning electron microscopy, surface area analyzer and thermal analysis. The mechanical properties of the samples were assessed primarily through compressive tests.

We analyze the carbon aerogels structure by SEM SUPRA 55 (Carl Zeiss, Germany) and EDS INCA 350 (Oxford Instruments, England). For specific surface area study we use ASAP 2020 (Micromeritics, USA) with N<sub>2</sub> physisorption experiments performed using volumetric adsorption at 77 K. The BET (Brunauer–Emmett–Teller) specific surface area was calculated applying the nitrogen

adsorption isotherm in the relative pressure range of 0,05 to 0,25. The total pore volume was estimated from the volume adsorbed at a relative pressure of 0,99. Samples were evacuated at 300 °C before adsorption measurements. The BET surface area ( $S_{\text{BET}}$ ), micropore volume ( $V_{\text{mic}}$ ) and mesopore volume ( $V_{\text{mes}}$ ) of the samples were analyzed by BET theory, the micropore area, micropore volume, and external surface area were calculated by t-plot theory, the median pore diameter and micropore size distribution were analyzed by the Horvath–Kawazoe theory, micropore theory, and desorption cumulative pore volume, average pore diameter, and mesopore size distributions were analyzed by Barrett–Johner–Halenda theory (BJH) respectively (typical surface area (700–1100  $\text{m}^2/\text{g}$ ), typical pore size 2–3 nm electrical conductivity (25–100 S/cm).

The carbon aerogel network can control by the water/resorcinol ratio and catalyst concentration in the precursor mixture. The nano-networks without large macropores collapse to some extent during ambient pressure drying, as a result, these samples possess higher density, fig. 1.

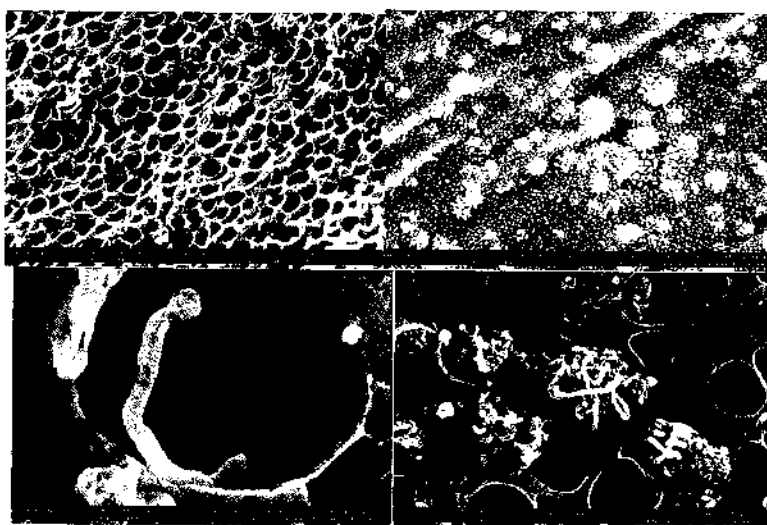


Fig. 1. Carbon aerogel structures with embedded carbon nanotubes and NiO catalyst network

Increasing the ratio leads to the colloidal samples predominantly containing large macropores (resulting in low drying shrinkage and low density).

The obtained results indicated that the type of the used catalyst essentially influences both the effective gelation time of resorcinol-formaldehyde system as well as textural parameters of final carbon aerogels and the physicochemical properties. The highest surface was found for carbon aerogels prepared with  $\text{CaCO}_3$  ( $S_{\text{BET}} = 853 \text{ m}^2/\text{g}$ ), and the lowest one with NaOH as catalyst ( $S_{\text{BET}} = 680\text{--}850 \text{ m}^2/\text{g}$ ). The micropore sizes of all the composites were sharply concentrated at about 2 nm. These parameters are good for natural gas storage, fig. 2.



*a*



*b*

Fig. 2. Experimental units (*a*) and IR image (Fluke Ti25) (*b*) during test of methane and natural gas storage in carbon aerogel

Experimental tests, fig. 2, demonstrate that this materials are effective sorbents for methane storage with a specific surface of 700–800 m<sup>2</sup>/g and possibility to accumulate 0,08 g methane per gram of sorbent, which allows for the storage density 75,38 g of methane per liter of sorbent. This allows to accumulate developed laboratory storage vessel for adsorption of methane (300 ml) to 37 l of methane at STP, providing the ratio V|V at 120–125 depending on the type of sorbent and the methane pressure. This value is near the DOE target level for natural gas storage unit for automobile transport and also give possibility look to this material as cost effective sorbent for sea transportation of natural gas.

On this basis the most promising candidate for use as a nanostructured electrode for electrochemical energy sources are transition valve metal oxides obtained by the electrochemical methods. The thin film layers of a metallic tin were formed by using thermal vacuum evaporation on a preliminarily cleaned glass substrate with size 26×76 mm. Chemically clean granulated tin were used as the metal source. Thermal sputtering was performed by using vacuum chamber providing vacuum  $3 \cdot 10^{-3}$  Pa and a tungsten boat for evaporation. The thickness of the deposited tin layers was about 1,5 μm. To improve the adhesion of the metallic tin films to the glass substrate vacuum annealing was applied at 200 °C for 2 h.

Nanoporous tin oxide matrixes were formed by one-step by deposited metallic thin-film layers electrochemical anodization in two electrodes electrochemical cell with platinum foil comparable in size with the anode was used as the counter electrode. The process carried out in aqueous solutions of 0,4 M oxalic acid in galvanostatic mode at ambient temperature (8 mA/cm<sup>2</sup> current density with 4,7–4,8 V anodizing potential). The samples of anodically formed nanoporous tin oxide films were annealed at 240 °C for 2 h for removing water molecules incorporated inside porous matrixes and for complete oxidation.

Samples surface morphology and cross section were investigated by the scanning electron microscope Supra 55 and by Inca 350 EDX microanalysis system.

The charge-discharge behavior of the tin oxide thin films was investigated using cyclic voltammetry and galvanic chronopotentiometry in a three electrode electrochemical system

comprising Pt electrode as counter, Ag/AgCl as a reference and nanoporous tin oxide films as working electrode. All electrochemical investigations were performed by using 0,5 M KCl aqueous electrolyte and IPC-Compact potentiostat with specialized software installed.

Fig. 3 shows the scanning electron microscopy (SEM) images of the surface (Fig. 3, *a*) and cross section (Fig. 3, *b*) of porous tin oxide matrixes obtained after electrochemical process and thermal annealing at 240 °C. As seen from the Fig. 3, *a*, nanopores have an average diameter 40–60 nm and are not strictly round shapes, more over pore walls don't have continuous morphology of the tin oxide material. Pore walls with average diameter of about 10–20 nm are connected together. Such nano spherical structure differs considerably from the morphology of unannealed nanoporous matrixes described in previous works. These phenomena associated with the water molecules loss embedded in the tin oxide nanoporous matrix structure during the thermal annealing process. Investigation of the pores walls structure in the depth of the films shows transformation of the morphology from continuous walls to merged nano spheres like on the film surface and as a result increasing of the film porosity up to 60% as well.

Electrochemical measurements were performed at 0,5 M KCl aqueous electrolyte. For limiting of the current level the size of samples for measurements was 3 cm<sup>2</sup>. Fig. 4, *a* shows the cyclic voltammograms obtained in the interval -400 – -800 mV with scan rate from 10 to 400 mV·s<sup>-1</sup>. The shape of the voltammograms corresponds to the supercapacitors behavior of nanoporous tin oxide film in the investigated range of potentials. In this Faraday charge transfer specifically adsorbed potassium ions takes part in the redox reaction and can be cause of the capacitance increasing. The maximum of specific capacitance 210 F·g<sup>-1</sup> was obtained at 10 mV·s<sup>-1</sup>, subsequent sweep rate increasing leads to decreasing of the capacitance.

Analysis of samples demonstrate, that technological process for formation of tin oxide nanoporous matrixes give possibility achieve an average pore diameter 35–40 nm and walls about 10 nm on a glass substrates. Thermal annealing in air at 400 °C provides transformation of an amorphous tin oxide to a stoichiometric phase SnO with detection of a Raman peak at 211 cm<sup>-1</sup>.



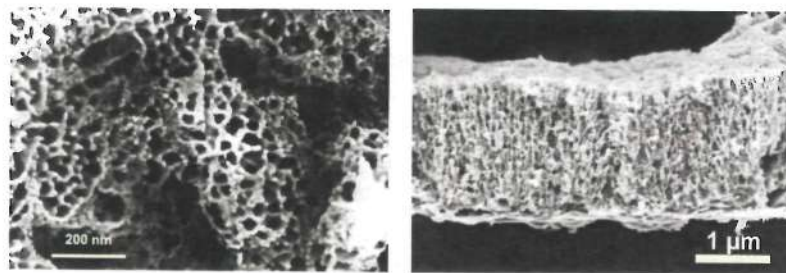


Fig. 3. SEM images of the tin oxide nanoporous matrix fabricated by electrochemical  $\mu\text{m}$  anodizing process in 0,4 M oxalic acid electrolyte and thermal annealed at 240 °C: the surface view (a) and cross section (b)

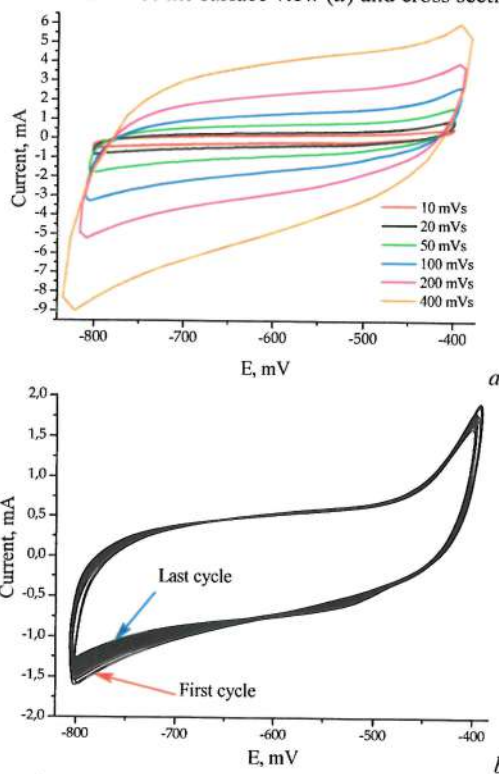


Fig. 4. Electrochemical performance of the anodic thin films nanoporous tin oxide matrix measured in 0,5 M KCl aqueous electrolyte: cyclic voltammograms at various scan speed ( $10 - 400 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (a) and voltammograms stability test at  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  under 1000 cycles (b)

Increasing of the annealing temperature till 700 °C leads to the oxidation of the SnO monoxide phase and transition of the oxide film to dioxide phase SnO<sub>2</sub> with atomic rutile configuration and appearance of the Raman peaks at 638 cm<sup>-1</sup>, 476 cm<sup>-1</sup> and 780 cm<sup>-1</sup>. The open pores morphology with continuous high surface area demonstrates supercapacitors behavior with the maximum of specific capacitance 210 F·g<sup>-1</sup> reached at 10 mV·s<sup>-1</sup>.

The ion charge mobility and adsorption on the surface of pores walls inside oxide matrix provides uniform distribution of the electric double layer on the wall-electrolyte interface. The stability of the planar thin film nanoporous tin oxide matrix for charge-discharge process was confirmed by 500 cycles obtained in potassium chloride electrolyte.

The obtained nanoporous matrixes may be applied for creation of low cost planar thin films electrodes with high surface area for application in electrochemical energy sources.

#### References.

1. Amaral-Labat G., Szczurek A., Fierro V., Pizzi A., Masson E. & Celzard A. 2012. "Blue glue": A New Precursor of Carbon Aerogels. *Microporous and mesoporous materials*, 158, 272-280.
2. Chen F., Li J., 2010. Synthesis and structural characteristics of organic aerogels with different content of lignin. *Advanced materials Research, Environment Materials and Environment Management*, 1837-1840.
3. Chen Y., Zhu Y., Wang Z., Li Y., Wang L., Ding L., Gao X., Ma Y. & Guo, Y. 2011. Application Studies Of Activated Carbon Derived From Rice Husks Produced By Chemical-Thermal Process—A Review. *Advances In Colloid And Interface Science*, 163, 39-52.

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛАЗМОННОГО  
РЕЗОНАНСА НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА  
И НАНОКОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/СЕРЕБРО  
НА СТЕКЛЯННОЙ ПОДЛОЖКЕ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ  
ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ**

**А. Ю. Панарин<sup>1</sup>, А. Н. Еремин<sup>2</sup>, С. Н. Терехов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики имени Б.И. Степанова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, terekhov@imaph.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, yan47@mail.ru

Повышение температуры до 60 °С приводит к длинноволновому сдвигу на 4–6 нм и уменьшению интенсивности полосы поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра и композита гидроксиапатит/серебро, адсорбированных на стеклянной подложке, модифицированной полиэтиленимином.

Температурные зависимости оптических свойств плазмонных наноматериалов исследовались в ряде теоретических [1, 2] и экспериментальных работ [3, 4]. Такого рода исследования актуальны вследствие использования явления поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наночастиц (НЧ) благородных металлов в сенсорных устройствах [5], спектроскопии ГКР [6], компьютерных чипах [7], термической обработке опухолей [8]. Применение сенсоров в условиях изменяющейся температуры может повлиять на их чувствительность, так как характеристики ППР существенным образом зависят от температуры [9]. В случае ГКР под действием лазерного возбуждения наноструктуры подвергаются локальному разогреву, что может приводить к изменению положения полосы ППР и, следовательно, флуктуациям интенсивности спектральных линий. В работе [4] показано, что при повышении температуры от 17 до 1700 °С происходит значительное длинноволновое смещение и уширение

полосы ППР сферических НЧ серебра, внедренных в кварцевую матрицу. Однако для НЧ золота размером 9–99 нм при повышении температуры до 72 °С такого эффекта не наблюдалось [3].

Мы исследовали воздействие температуры на оптические свойства наноразмерного гидроксиапатита (ГА), модифицированного серебром ((ГА)Ag), и НЧ серебра, осажденных на стеклянные подложки, модифицированные полиэтиленгликолем (ПЭГ). Для композита (ГА)Ag ранее был обнаружен необычный рост интенсивности линий при регистрации спектров ГКР [10], в то время как для большинства ГКР-активных субстратов при этом наблюдается деградация сигнала. Было сделано предположение, что рост интенсивности сигнала ГКР связан с изменением структуры (ГА)Ag и, следовательно, смещением полосы ППР которое происходит из-за локального разогрева плазмонного покрытия под действием лазерного излучения. В данной работе приводятся результаты сравнительного анализа температурных зависимостей ППР композита (ГА)Ag и НЧ серебра с целью выяснения природы необычного поведения ГКР-активных субстратов на основе (ГА)Ag.

Композит (ГА)Ag получали, восстанавливая 1,0 мМ AgNO<sub>3</sub> 20 мМ глюкозой в водном растворе 10 мМ NaHCO<sub>3</sub>, содержащем 0,5 мг/мл ГА и 1,0 мМ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> в условиях ультразвуковой (УЗ) (Elmasonic S 30 Н, Германия) обработки (3 ч, 20–65 °С). (ГА)Ag выделяли методом центрифугирования (12000 об/мин, 10 мин), промывали дистиллированной водой, водным раствором 1,0 мМ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> и в нем же диспергировали осадки. НЧ серебра формировали при УЗ обработке (3 ч, 20–63 °С) в водном растворе 10 мМ NaHCO<sub>3</sub>, включающем 0,3 мМ AgNO<sub>3</sub>, 1,0 мМ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> и 50 мМ глюкозу. НЧ Ag осаждали (20 000 об/мин, 30 мин), промывали водным раствором 0,5 мМ Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> и в нем же диспергировали.

Плазмонные наноструктуры формировали на очищенных раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (7:4) стеклянных подложках, промытых, а затем прокаленных при ~130 °С (3 ч). Для получения однородных пленок (ГА)Ag стеклянную поверхность предварительно модифицировали путем обработки водным раствором ПЭГ

(молекулярная масса 2 кДа (ПЭИ-2000)). Таким образом на стеклянных подложках были сформированы сравнительно однородные покрытия при осаждении (ГА)Ag из водного и водно-этанольного (40 – 50 об.%) растворов.

На рис. 1 показано влияние модификации поверхности стеклянных подложек на спектры экстинкции ППР композита (ГА)Ag. Образцы получали путем равномерного распределения золя композита по поверхности стекла, после чего подложку сушили несколько часов на воздухе при комнатной температуре. Спектры регистрировали в трех различных участках пленки каждого образца. Сплошная линия представляет среднее значение полос экстинкции, а серый фон показывает стандартное отклонение. Видно, что величина оптической плотности пленок, осажденных на разные подложки из растворов с одной концентрацией (ГА)Ag, имеет одинаковый порядок. Для пленок на немодифицированном стекле наблюдается существенное различие интенсивности спектров, зарегистрированных с разных участков образца (рис. 1, а), в то время как пленки (ГА)Ag, сформированные на поверхности, предварительно покрытой ПЭИ-2000, являются однородными.

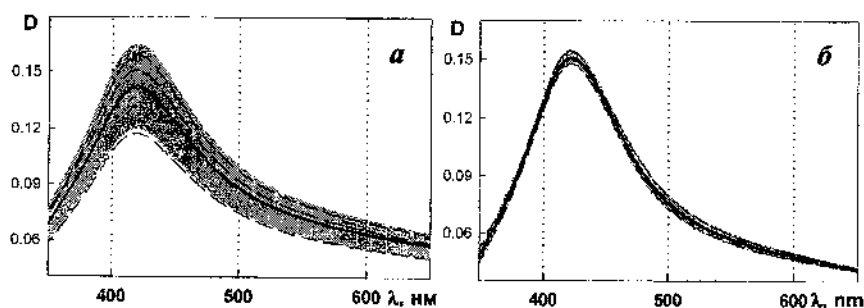


Рис. 1. Спектры экстинкции композита (ГА)Ag, осажденного на немодифицированную (а) и покрытую ПЭИ-2000 стеклянную подложку (б)

Для определения влияния температуры на положение максимума ППР покрытий из НЧ серебра и (ГА)Ag был сконструирован специальный держатель образцов, в котором в

качестве нагревателя использовался термоэлемент ЭН-120. Температуру образцов в области падения света контролировали с помощью термопарного измерителя. Держатель позволял проводить измерение спектров экстинкции при постепенном нагревании образца до 60 °С.

На рис. 2 показаны полосы ППР при изменении температуры пленки (ГА)Ag. При повышении температуры с 25 до 50 °С наблюдается длинноволновый сдвиг максимума полосы ППР на 6 нм и небольшое уменьшение ее интенсивности. При этом заметного изменения ширины контура полосы не происходит. Охлаждение образца до 25 °С сопровождается возрастанием интенсивности полосы ППР практически до исходного уровня, однако положение ее максимума при этом не изменяется (рис. 2, б).

Аналогичное поведение полосы ППР при изменении температуры наблюдалось для других образцов композита (ГА)Ag (рис. 3, кривые 1–3), а также НЧ серебра (зависимость 4).

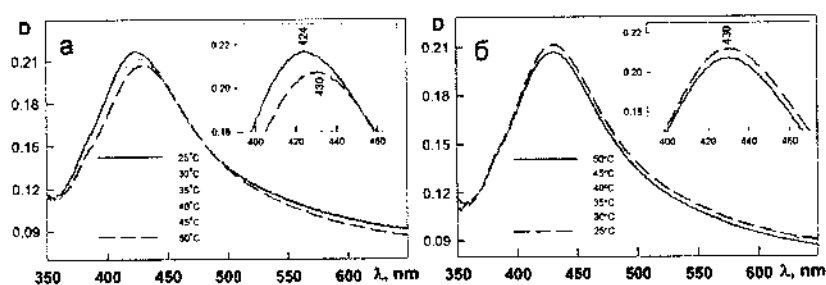


Рис. 2. Спектры экстинкции (ГА)Ag на поверхности стеклянной подложки при ее нагревании (а) и охлаждении (б)

Длинноволновое смещение ППР при повышении температуры может быть вызвано: уменьшением плотности электронного облака; изменением диэлектрических свойств матрицы; термическим расширением наночастиц. Используя теоретические расчеты для НЧ серебра, внедренных в кварцевую матрицу, было показано, что изменение плотности электронного облака не приводит к существенному сдвигу полосы ППР [4].

Вероятно, это справедливо и в случае исследуемых нами наноструктур.

Изменение свойств микроокружения наночастиц серебра также не может быть причиной смещения максимума ППР, так как показатель преломления стеклянной подложки и слоя частиц ГА в исследованном температурном интервале меняется в малой степени. Подтверждением этому служит примерно одинаковая величина изменения спектра свободных НЧ серебра и частиц, включенных в состав композита ГА. Наиболее вероятной причиной влияния температуры на полосу ППР может быть термическое расширение НЧ серебра. Увеличение их объема с ростом температуры приводит к уменьшению в них плотности электронов, понижению плазменной частоты и, следовательно, «красному» сдвигу максимума ППР.

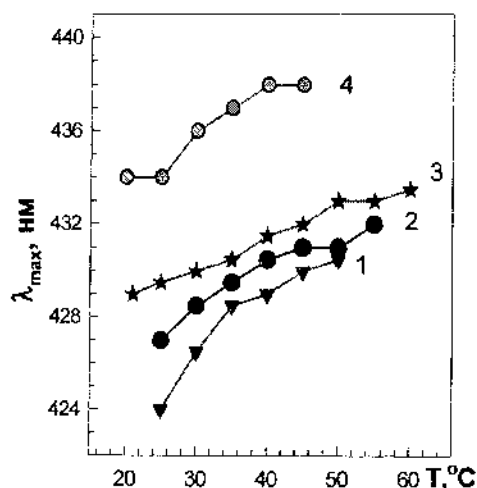


Рис. 3. Температурная зависимость положения ППР для разных образцов композита (ГА)Ag (1–3), и НЧ серебра (4)

Обращает на себя внимание нелинейный характер зависимостей пика ППР от температуры (рис. 3). В некоторых случаях это может свидетельствовать о двухфазном процессе структурных изменений: для (ГА)Ag скорость в первой фазе

больше, чем во второй (рис. 3, кривые 1 и 2) и, наоборот, для НЧ серебра наблюдаются медленные начальные изменения и ускорение процесса на втором этапе (рис. 3, зависимость 4). Эти различия обусловлены размером НЧ серебра, связанных с ГА: чем меньше диаметр частиц (рис. 3, кривая 1), тем отчетливее проявляется двухфазность процесса. Для больших частиц металла на ГА изменение положения максимума ППР является однофазным (рис. 3, зависимость 3). В случае свободных НЧ серебра на температурную зависимость полосы ППР влияет агломерация частиц, которая уменьшается с ростом температуры.

Контроль спектров экстинкции образцов через сутки показал, что максимум полосы ППР возвращается практически к исходному значению, т. е. наблюдаемый температурный эффект является частично обратимым. Сдвиг ППР к исходному положению во времени при охлаждении плазмонного покрытия, по-видимому, обусловлен медленной структурной перестройкой ПЭИ-2000 на стекле и вокруг частиц, что влияет на их упаковку.

На основании подобия эффекта температуры на ППР композита (ГА)Ag и НЧ серебра (рис. 3) можно заключить, что наблюдаемое при регистрации спектров ГКР «разгорание» интенсивности сигнала для субстратов на основе композита (ГА)Ag [10] не связано с нагреванием плазмонного покрытия. Однако для полного объяснения температурных эффектов ППР композита (ГА)Ag, а также необычного поведения спектров ГКР при его использовании, требуются дальнейшие исследования с привлечением теоретических расчетов, учитывающих локальный разогрев частиц ГА и стеклянной подложки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной комплексной программы научных исследований «Фотоника опто- и микроэлектроника» (задание 1.4.01), программы «Конвергенция» (задание 3.05) и проекта БРФФИ (Ф16-096).

#### **Литература**

1. Temperature dependence of enhanced optical absorption and Raman spectroscopy from metallic nanoparticles / Chen C. W., Chiang H. P., Leung P. T., Tsai D. P. // *Solid State Commun.* – 2008. – Vol. 148. – Pp. 413–416.



2. Optical properties of metallic nanoshell composites: effects of temperature and particle-clustering / Chung H. Y., Xie H. Y., Leung P. T. [и др.] // *Solid State Commun.* – 2009. – Vol. 149. – Pp. 2151–2155.
3. Link, S. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles / S. Link, M. A. El-Sayed // *J. Phys. Chem. B.* – 1999. – Vol. 103. – Pp. 4212–4217.
4. Size and temperature effects on the surface plasmon resonance in silver nanoparticles / Yeshchenko O. A., Dmitriuk I. M., Alexcenko A. A., et al. // *Plasmonics.* – 2012. – Vol. 7. – Pp. 685–694.
5. Homola, J. Surface plasmon resonance sensors: review / J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz // *Sensors and Actuators B.* – 1999. – Vol. 54. – Pp. 3–15.
6. Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy.* – J. Wiley & Sons: Chichester, 2006. – 260 p.
7. Cai, W. High-speed and power-efficient electrooptic plasmonic modulators / W. Cai, J. S. White, M. L. Brongersma // *Nano Lett.* – 2009. – Vol. 9. – Pp. 4403–4411.
8. Immunonanoshells for targeted photothermal ablation of tumor cells / Lowery A., Gobin A., Day E., et al. // *Int. J. Nanomedicine.* – 2006. – Vol. 1. – Pp. 149–154.
9. Numerical and experimental investigation of temperature effects on the surface plasmon resonance sensor / Lin K., Lu Y., Luo Z. [et al.] // *Chin. Optics Lett.* – 2009. – Vol. 7. – Pp. 428–431.
10. Exposure-robust SERS-active substrates based on silvered hydroxyapatite templates / Terkhov S. N., Panarin A. Yu., Abakshonok A. V. [et al.] // *Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting–2015.* (Eds. by V. I. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin [et al.]), World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, Singapore. 2015. – Pp. 488–491.

## **МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА**

**Г. А. Гусаков<sup>1</sup>, А. А. Луговский<sup>2</sup>,  
А. П. Луговский<sup>1</sup>, М. П. Самцов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>НИИ ПФП им. А. Н. Севченко БГУ, г. Минск, Беларусь,

<sup>2</sup>Научно-методическое учреждение Республиканский центр проблем человека, г. Минск, Беларусь, chemlaba@mail.ru

Исследованы новые методы очистки ультрадисперсных алмазов от металлических примесей и окисления их поверхности. Показана высокая эффективность предложенных методов и возможность их использования при производстве УДА.

Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) обладают комплексом уникальных физико-химических свойств, которые обуславливают высокий интерес к ним как к промышленно важным материалам. Большая активная поверхность частиц УДА и потенциальная возможность управления ее функциональным составом делают этот материал привлекательным для решения задач гетерогенного катализа, в качестве основы для организации исследований клеточных процессов в биологии, для диагностики и терапии в современной медицине. Вместе с тем существующая в настоящее время технология получения УДА не обеспечивает необходимую однородность состава и воспроизводимость характеристик данного материала. Одной из особенностей УДА является наличие в составе значительного количества трудноудаляемых примесей. После стадии очистки в УДА обычно наблюдается присутствие железа до 0,5 мас.% (в основном приповерхностного), а также хрома, титана, кремния, магния, натрия. Наличие такого количества примесей, а также присутствие на поверхности УДА разнообразных функциональных групп снижает эффективность применения их в качестве каталитических систем или в медицине. В этой связи актуальной является задача по разработке

эффективных методов очистки порошков УДА от металлических примесей, а также по снижению полифункциональности поверхности нанодiamondов и получения преимущественно монофункционального поверхностного слоя.

В настоящей работе исследовался порошок марки УДА-ГО-СП производства НП ЗАО «Синга» (г. Минск). Согласно информации производителя данный материал представляет собой продукт взрывного разложения смеси взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом. Исходный материал и образцы после дополнительных обработок исследованы с помощью методов комбинационного рассеяния света (КРС), ИК-спектроскопии и растровой электронной микроскопии (электронного микроскопа). Спектры КРС регистрировались с использованием сканирующего конфокального рамановского микроскопа Nanofinder High End (LOTIS TII, Беларусь). Возбуждение производилось излучением полупроводникового лазера на длине волны 532 нм. Мощность лазерного излучения составляла 20 мкВт при диаметре пятна на поверхности образца ~ 0,7 мкм. Спектры ИК-поглощения зарегистрированы с помощью Фурье-спектрометра Vertex 70 (Bruker, Германия). Для снижения влияния адсорбированной влаги образцы перед регистрацией спектра прокаливались при  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 20 ч. Затем образцы перемешивались с порошком из размолотого монокристалла KBr в пропорции 1:100. Из полученной смеси УДА:KBr прессовались таблетки толщиной ~ 1 мм, которые затем просушивались при  $T = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 2 ч. Структура и примесный состав образцов исследовались методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и электронного микроскопа на электронном микроскопе LEO 1455 VP (Carl Zeiss, Германия) с приставкой Aztec Energy Advanced X-Max 80 (Oxford Instruments, Великобритания).

На спектре КРС исходного порошка УДА проявляются: широкая асимметричная полоса с максимумом вблизи  $1600\text{ см}^{-1}$ , резкий асимметричный пик, центрированный около  $1322\text{ см}^{-1}$ , на низкочастотном крыле которого выделяется полоса  $1230\text{ см}^{-1}$ , и слабая широкая полоса с максимумом вблизи  $550\text{ см}^{-1}$ . Спектр КРС

весьма похож на приведенный в [1] спектр наноструктурированных алмазов.

Согласно данным микрозондового анализа содержание углерода в исходном порошке УДА составляло 93 вес.%. Образец содержал примесь кислорода (6 вес.%), примесь железа (0,38 вес.%), примесь титана (0,21 вес.%), примесь серы (0,14 вес.%), а также следы хлора и алюминия. Данный примесный состав характерен для промышленных порошков УДА [2]. Наличие примесей металлов (прежде всего, примеси железа) существенно снижают возможности использования УДА в качестве составной части каталитических систем. Для удаления металлических примесей, как правило, применяют длительное кипячение УДА в концентрированной соляной кислоте [2, 3]. Недостатками такого способа очистки являются: большой расход кислоты и высокая температура, приводящая к повышенной опасности эксплуатации и удорожанию технологического процесса. В настоящей работе был опробован иной способ очистки УДА от поверхностных металлических примесей, который заключается в трехкратной обработке алмаза в концентрированной соляной кислоте в ультразвуковой ванне (35 кГц, 30 Вт) при комнатной температуре. После обработки осадок УДА многократно промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием. По данным микрозондового анализа оказалось, что в результате химической обработки происходит полное удаление примесей железа, серы и алюминия. Содержание примеси титана остается практически без изменений. Наблюдается также некоторое снижение содержания примеси кислорода (примерно на 20%), но при этом заметно (до 0,44 вес.%) увеличивается содержание хлора, что, по-видимому, является результатом взаимодействия поверхности УДА с соляной кислотой. В результате проведенной химической обработки наблюдается увеличение размеров и уплотнение вторичных агрегатов УДА. Данный эффект косвенно свидетельствует об увеличении поверхностной активности УДА. На поверхностную активность УДА в наших условиях может влиять сразу несколько факторов – удаление поверхностных примесей металлов, присоединение к поверхности атомов хлора, изменение состава поверхностных функциональных групп под воздействием ультразвука и другие. Поэтому этот вопрос требует

дополнительного детального исследования. Тем не менее, предложенный нами способ «холодной» ультразвуковой обработки в концентрированной соляной кислоте эффективно очищает УДА от железа и ряда других неалмазных примесей и может найти применение в производстве УДА.

Другой проблемой практического использования алмазов детонационного синтеза является полифункциональность поверхности. Для анализа функционального состава поверхности УДА наиболее часто используется метод ИК-спектроскопии. На рисунке, *а* приведен спектр ИК-поглощения исходного порошка УДА (спектр 1).

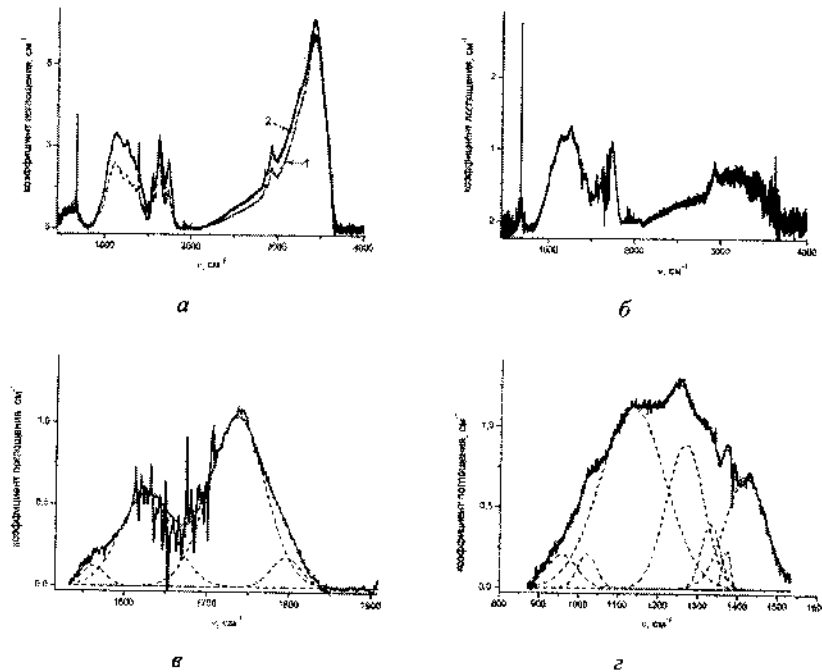


Рисунок: *а* – спектры ИК-поглощения исходного (1) и окисленного (2) порошков УДА; *б* – разностный спектр; *в* и *г* – декомпозиция участков разностного спектра при помощи функции Гаусса.

Интерпретация спектров производилась путем сравнительного анализа с данными приведенными, в работе [4]. В спектре доминирует широкая полоса в диапазоне  $3000 - 3600 \text{ см}^{-1}$ , связанная с валентными колебаниями связи О-Н в воде и в гидроксильных группах.

С деформационными колебаниями связи О-Н связана и полоса с максимумом  $1625 \text{ см}^{-1}$ . Таким образом, даже длительная сушка при  $140^\circ\text{C}$  не приводит к полному удалению влаги с поверхности образцов, что говорит об их высокой гидрофильности. В спектре также проявляется полоса с максимумом  $1735 \text{ см}^{-1}$ , которая может быть связана с валентными колебаниями связи С=О в карбоксильных группах. Кроме того, присутствует достаточно интенсивная группа полос в диапазоне  $900 - 1400 \text{ см}^{-1}$ , которая соответствует колебаниям группы  $\geq\text{C-O-C}\leq$  в составе эфиров, ангидридов кислот, лактонов и эпоксидных групп. В этом частотном диапазоне также возможно проявление деформационных колебаний гидроксильных групп и валентных колебаний связи С-О в карбоксильных группах. Следует отметить относительно низкую интенсивность поглощения в диапазоне  $2800 - 3000 \text{ см}^{-1}$ , которое соответствует связи С-Н в составе различных углеводородных групп. Это свидетельствует о высокой степени окисления поверхности исходного УДА в процессе очистки. Широкая полоса с максимумом  $\sim 550 \text{ см}^{-1}$  характерна для спектров ИК-поглощения УДА. Однако однозначная интерпретация этой полосы отсутствует. В некоторых работах (например, [3]) она связывается с колебаниями двойной связи С=C. В спектре также присутствуют две узкие полосы  $668$  и  $1384 \text{ см}^{-1}$ , которые идентифицировать не удалось. Таким образом, поверхность исходного УДА содержит большое количество различных, преимущественно кислородсодержащих, функциональных групп, образовавшихся, по-видимому, на стадии окислительной обработки алмазной шихты.

Для уменьшения степени полифункционализации поверхности нами было предложено окислить кислородсодержащие поверхностные группы до карбоксильной (-COOH). Данные группы легко подвергаются дальнейшей модификации соединениями различного характера, что позволит

эффективно прививать к поверхности УДА необходимые фрагменты. Окисление проводилось посредством продувки в течение 2 ч озоном при комнатной температуре водного раствора УДА в присутствии 2 экв NaOH и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Полученный УДА многократно промывали дистиллированной водой и отделяли центрифугированием.

Результаты такой обработки приведены на рисунке, б. Для удобства анализа нами был построен разностный спектр (рисунок, б), представляющий собой разность между спектрами окисленного и исходного образцов. Хорошо видно, что в результате проведенной обработки заметно возросло поглощение образца в диапазонах 900 – 1800 и 3000 – 3600 см<sup>-1</sup>.

Увеличение поглощения в диапазоне 900 – 1800 см<sup>-1</sup> свидетельствует о росте степени окисления поверхности УДА. Наличие кислородсодержащих групп на поверхности УДА увеличивает ее гидрофильность [2], что, в свою очередь, приводит к возрастанию количества адсорбированной влаги. На рис. в и г приведены результаты декомпозиции участков разностного спектра, связанных с содержащими кислород группами. В диапазоне 1520 – 1850 см<sup>-1</sup> (рисунок, в) спектр представляет собой композицию четырех полос с максимумами 1563, 1627, 1736 и 1796 см<sup>-1</sup>, наиболее интенсивной из которых является полоса 1736 см<sup>-1</sup> (C=O в карбоксильных группах). Полоса 1563 см<sup>-1</sup> может быть связана с колебаниями ионизованной карбоксильной группы (-COO<sup>-</sup>). Полоса 1627 соответствует колебаниям гидроксильной группы (адсорбированная влага). Наконец полоса 1796 см<sup>-1</sup>, по-видимому, соответствует валентным колебаниям связи C=O в кислотном ангидриде. В диапазоне 900 – 1520 см<sup>-1</sup> (рисунок, г) спектр можно разложить на семь составляющих с максимумами 958, 1022, 1135, 1260, 1330, 1375 и 1420 см<sup>-1</sup>. Полосы 958, 1330, 1375 и 1420 см<sup>-1</sup> могут быть связаны с колебаниями в карбоксильной группе. Последние три полосы могут быть также связаны с колебаниями в группе (-COO<sup>-</sup>).

Таким образом, озонирование не позволило добиться селективного окисления поверхности УДА. В результате проведенной обработки вместе с карбоксильными группами на поверхности УДА с приблизительно равной вероятностью

образуются различные эфирные группы. Вместе с тем, необходимо отметить, что использованный метод окисления поверхности алмазных порошков показал достаточно высокую эффективность. В результате проведенной обработки интенсивность в полосах спектра ИК-поглощения, связанных с кислород содержащими группами, увеличилась в ~2 раза. Поскольку описанный в данной работе подход значительно проще используемых в настоящее время методов окисления поверхности УДА [2, 5], то он имеет перспективы промышленного использования для повышения гидрофильности поверхности наноалмазных порошков.

#### Литература

1. Фазовый переход алмаз-графит в кластерах ультрадисперсного алмаза / А. Е. Алексенский и др. // ФГТ. – 1997. – Т. 39. – С. 1125–1134.
2. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы / В. Ю. Долматов. – СПб: НПО Профессионал, 2011. – 534 с.
3. Jiang, T. FTIR study of ultradispersed diamond powder Synthesized by explosive detonation / T. Jiang, K. Xu // Carbon. – 1995. – Vol. 33. – Pp. 1663–1671.
4. Белами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Белами. – М.: Иностранная литература, 1963. – 590 с.
5. HREELS Investigation of the Surfaces of Nanocrystalline Diamond Films Oxidized by Different Processes / S. Ghodbane, et al. // Langmuir. – 2010. – Vol. 26. – Pp. 18 798–18 805.



**ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА НА МОРФОЛОГИЮ  
И РАСТВОРИМОСТЬ БИОСОВМЕСТИМОГО  
ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ В СОСТАВЕ  
НАНОКОМПОЗИТОВ ГИДРОКСИАПАТИТ  
КАЛЬЦИЯ/ОКСИД ГРАФЕНА**

**Н. А. Захаров<sup>1</sup>, В. П. Новиков<sup>2</sup>, А. М. Сафонова<sup>3</sup>,  
М. А. Орлов<sup>1</sup>, Л. И. Демина<sup>4</sup>, А. Д. Алиев<sup>4</sup>,  
М. Р. Киселев<sup>4</sup>, В. В. Матвеев<sup>4</sup>, Т. В. Захарова<sup>1</sup>,  
А. Г. Ткачев<sup>5</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия, zakharov@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, novikov@ifttp.bas-net.by

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, safonova@igic.bas-net.by

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия, Aki\_Aliev@mail.ru

<sup>5</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
г. Тамбов, Россия, gnp-tstu@yandex.ru

Композиционные материалы (КМ) на основе наноуглеродных материалов (НУМ) (оксид графена (ГО), криорасширенный оксид графена (ГОК)) и биосовместимого гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) синтезированы в ходе осаждения из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-НУМ-H}_2\text{O}$ . Определено влияние состава и типа НУМ на морфологию нанокристаллов ГА (НКГА) и их растворимость в составе КМ ГА/НУМ.

Несмотря на значительный рост числа исследований по техническому и медицинскому применению графена и его аналогов, включая оксид графена (ГО), в настоящее время имеется лишь незначительная информация по поводу их взаимодействия с биологическими системами и их токсичности [1]. Разрозненные

литературные данные о токсичности *in vitro* графеновых материалов позволяют предполагать, что, подобно другим углеродным наноматериалам, особенности их физико-химических характеристик могут играть значительную роль в биологической активности этого нового класса материалов [2].

ГО является аллотропной формой углерода, характеризуется двумерной структурой и состоит из одного или нескольких слоев гексагональной кристаллической решетки атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией [3]. Получение ГО обычно связано с ультразвуковой обработкой оксида графита [4]. Перспективы использования ГО для получения композиционных материалов (КМ) медицинского назначения и растущее применение ГО в промышленности делают актуальной задачу определения особенностей его взаимодействия с нативными тканями, в частности с костной тканью.

Гидроксиапатит кальция ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , ГА) является основной неорганической компонентой костной ткани. Благодаря высокой биосовместимости и биоактивности ГА широко используется в медицине в качестве материала имплантатов и в костном инжиниринге. 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 ГА [5]. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей. Создание КМ на основе ГА и ГО представляется перспективным подходом для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния ГО на минерализованные нативные ткани.

Ниже приведены данные о взаимодействии ГО с аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих – ГА и осуществлен подход симуляции биоминерализации ГА в

присутствии ГО в качестве контаминанта при совместном осаждении солей кальция, фосфора и ГО из водных растворов.

Для синтеза были использованы образцы ГО двух типов. Образцы, обозначенные как ГО, были получены из природного графитового порошка с использованием модифицированного метода, описанного в [6, 7] (г. Тамбов, РФ, ООО «ТИТЦМ», А. Г. Ткачев). Образцы, обозначенные как ГОК, получали по методике [8] с последующей обработкой в виде криорасширения, приводившей к измельчению пластин ГОК (г. Минск, Беларусь, ООО «НаноБел», В. П. Новиков). По данным ЭСХА содержание углерода в исходном ГО составляло ~90 мас.%, кислорода ~10 мас.%. Слои ГО на картинах сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (микроскоп CamScanS4) имели типичный вид сморщенных листов микронного размера (рис. 1, а). Образцы ГОК на картинах просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (микроскоп JEOL JEM 1210) отображались в виде наноразмерных объектов (рис. 1, б) с меньшими (порядка 500 – 800 нм), по сравнению с ГО, размерами.

Синтез КМ на основе ГА и наноуглеродных материалов (НУМ) проводили осаждением из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-НУМ-H}_2\text{O}$  по методике, аналогичной [9]. Для предварительной обработки (0,5 ч, комнатная температура) водной суспензии НУМ и синтеза КМ использовали ультразвук (УЗ) (УЗ ванна Град 13-35, 205 Вт, 35 кГц).

Результаты рентгенофазового анализа, определения кристаллографических характеристик и размеров кристаллов (автоматизированный дифрактометр ДРОН4,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS) свидетельствуют об образовании в обоих случаях в составе КМ ГА/НУМ в ходе синтеза однофазного стехиометрического НКГА гексагональной сингонии, пр. гр.  $\text{P6}_3/\text{m}$  и влиянии состава и типа НУМ (ГО, ГОК) на размеры и морфологию НКГА (рис. 2, а, б). Как видно (рис. 2, а, б), тип НУМ (прежде всего, его размеры) влияет на размеры и морфологию НКГА в составе КМ ГА/НУМ. Если в случае ГО происходит удлинение НКГА вдоль направления гексагональной оси «с» с ростом содержания ГО в составе КМ, то для ГОК характерно уменьшение длины вдоль «с» с увеличением

содержания ГОК. При этом влияние содержания НУМ в КМ на изменение размеров в перпендикулярном направлении (вдоль гексагональной оси «а») сказывается не столь значительно.

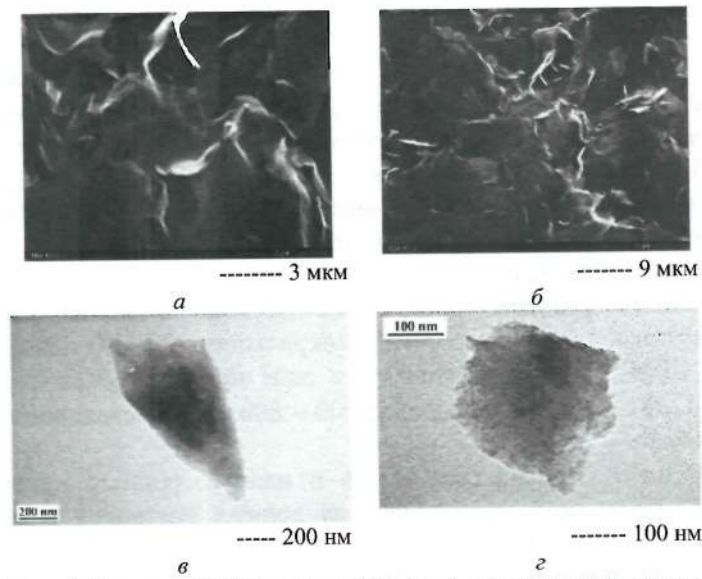


Рис. 1. Картины СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) с разным увеличением использованных для синтеза образцов ГО (а, б) и ГОК (в, г)

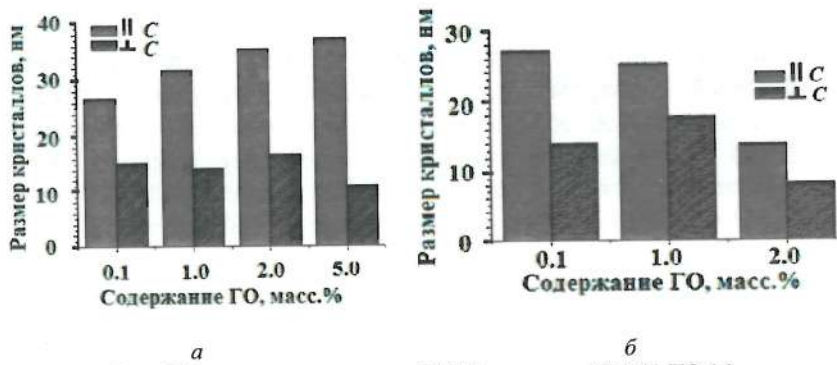


Рис. 2. Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/ГО (а) и ГА/ГОК (б) от содержания НУМ

Оценку влияния содержания и типа НУМ на свойства КМ ГА/НУМ проводили на основе анализа их влияния на растворимость НКГА в составе КМ – важнейшую характеристику биосовместимости ГА. Определение растворимости продуктов синтеза проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде методом измерения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА. Полученные результаты свидетельствуют, что как для КМ ГА/ГО, так и для КМ ГА/ГОК происходил рост растворимости НКГА в составе КМ (рис. 3, а, б), несмотря на различия в изменении морфологии НКГА с ростом содержания НУМ (ГО, ГОК) в составе КМ ГА/НУМ.

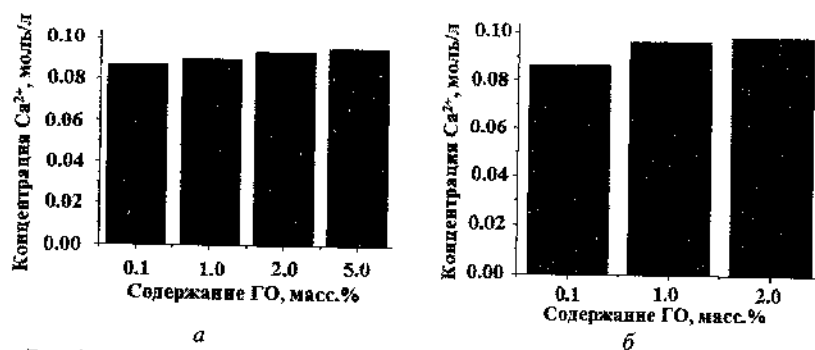


Рис. 3. Зависимость растворимости НКГА по  $\text{Ca}^{2+}$  (дистиллированная вода, комнатная температура) от содержания НУМ в составе КМ ГА/ГО (а) и ГА/ГОК (б)

Представленные результаты моделирования биоминерализации ГА в присутствии НУМ (ГО, ГОК) и физико-химический анализ продуктов синтеза в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-НУМ-H}_2\text{O}$  позволяют высказать предположение о возможном взаимодействии даже незначительных количеств НУМ с минерализованными зубной и костной тканью.

Отмеченные особенности взаимодействия НКГА и НУМ, с одной стороны, представляются перспективными для направленного синтеза КМ на основе ГА для возможного медицинского применения в качестве имплантатов с регулируемыми в ходе синтеза характеристиками (морфология и

растворимость НКГА в составе КМ ГА/НУМ). С другой стороны, описанные особенности взаимодействия НКГА и НУМ следует учитывать при оценке возможного токсического воздействия НУМ в случае непреднамеренного либо целенаправленного (имплантаты, включающие НУМ) взаимодействия НУМ с нативными костными тканями.

Авторы признательны за частичную финансовую поддержку Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»).

#### Литература

1. Захаров, Н. А. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция / Н. А. Захаров, В. Т. Калинин // *Фундаментальные науки – медицине. Биофизические медицинские технологии* / Под ред. А. И. Григорьева, Ю. А. Владимирова. – М. : МАКС Пресс, 2015. – Т.2. – С. 145–169.
2. Sasidharan, A. Nanoparticles containing allotropes of carbon have genotoxic effects on glioblastoma multiforme cells / A. Sasidharan, L. S. Panchakarla, P. Chandran, et al. // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3, № 6. – Pp. 2461–2464.
3. Boehm, H. P. Dünnsche Kohlenstoff-Folien / H. P. Boehm, A. Clauss, U. Hofmann, et al. // *Zeitschrift Fur Naturforschung Part B-Chemie Biochemie Biophysik Biologie Und Verwandten Gebiete*. – 1962. – Vol. 17, № 3. – Pp. 150–153.
4. Губин, С. П. Графен и родственные наноформы углерода / С. П. Губин, С. В. Ткачев. – М. : Книжный дом «Либроком», 2012. – 104 с.
5. Dorozhkin, S. V. Calcium orthophosphates / S. V. Dorozhkin // *Biomater*. – 2011. – Vol. 1, № 2. – Pp. 121–164.
6. Hummers, W. S. Preparation of graphite oxide / W. S. Hummers, R. E. Offeman // *J. Am. Chem. Soc.* – 1958. – Vol. 80, № 6. – Pp. 1339–1345.
7. Kovtyukhova, N. I. Layer-by-Layer Assembly of Ultrathin Composite Films from Micron-Sized Graphite Oxide Sheets and

Polycations / N. I. Kovtyukhova, P. J. Ollivier, B. R. Martin [et al.] // Chem. Mater. – 1999. – Vol. 11, № 3. – Pp. 771–778.

8. Новиков, В. П. Низкотемпературный способ получения графена / В. П. Новиков, С. А. Кирик // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 12. – С. 44–49.

9. Захаров, Н. А. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксиапатита кальция / Н. А. Захаров, А. Г. Ткачев, Л. И. Демина [и др.] // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52, № 2. – С. 1–12.

**КОМПОЗИТЫ  
ГИДРОКСИАПАТИТ КАЛЬЦИЯ/УГЛЕВОЛОКНО:  
СИНТЕЗ, СВОЙСТВА, БИОСОВМЕСТИМОСТЬ**

**Н. А. Захаров<sup>1</sup>, В. П. Новиков<sup>2</sup>, А. М. Сафонова<sup>3</sup>,  
М. А. Орлов<sup>1</sup>, Л. И. Демина<sup>4</sup>, А. Д. Алиев<sup>4</sup>,  
М. Р. Киселев<sup>4</sup>, В. В. Матвеев<sup>4</sup>, Т. В. Захарова<sup>1</sup>,  
А. Г. Ткачев<sup>5</sup>, Н. Т. Кузнецов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова  
РАН, г. Москва, Россия, zakharov@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, novikov@iftpr.bas-net.by

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, safonova@igic.bas-net.by

<sup>4</sup>Институт физической химии и электрохимии  
им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва, Россия, Aki\_Aliev@mail.ru

<sup>5</sup>Тамбовский государственный технический университет,  
г. Тамбов, Россия, gnp-tstu@yandex.ru

Синтезированы композиционные материалы (КМ) на основе углеволокна (УВ) и биосовместимого гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) в ходе осаждения из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{--H}_3\text{PO}_4\text{--УВ--H}_2\text{O}$ . Определено влияние состава на морфологию нанокристаллов ГА (НКГА) и их растворимость в составе КМ ГА/УВ.

Углеродные материалы находят в последние годы все более широкое применение в машиностроении, электронике, строительстве и медицине. Углеродные волокна (УВ) обладают уникальным комплексом свойств: высоким модулем упругости, специфическими тепло-, электрофизическими и сорбционными свойствами. Это стимулирует все более широкое внедрение углеродных композиционных материалов (КМ) в самых ответственных, наукоемких отраслях науки и техники [1, 2].



Биосовместимость УВ с нативными тканями организма открывает широкие возможности применения его в медицинских целях (создание искусственных сердечных клапанов, фиксация переломов костей, очистка крови и других биологических жидкостей, лечение гнойных ран, ожогов и диабетических язв, создание сорбирующих элементов, фильтров для воздуха и др.) [3–5].

УВ получают путем высокотемпературных превращений в ходе пиролиза из полимерных прекурсоров, дающих наибольший выход углеродного остатка. В зависимости от природы прекурсора и режимов производства возможно получение УВ с различными свойствами [4]. Поверхность УВ, образующихся в процессе карбонизации и графитизации, характеризуется слабой адгезивной способностью. Для увеличения адгезии возможна обработка поверхности УВ в ходе физических (холодная плазма, электролитическое воздействие) или химических (кислоты, соли) воздействий, создающая условия для возникновения химических и механических связей с окружающей средой (в частности, матрицей КМ на основе УВ) [6].

Прогнозирование возможного преднамеренного или случайного взаимодействия УВ с нативными тканями организма, в частности с минерализованными тканями, представляется актуальной задачей научных исследований. Гидроксилатит кальция ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , ГА) является основной неорганической компонентой костной ткани (~60%) и широко используется в медицине в качестве материала имплантатов и в костном инжиниринге [7]. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей. Создание КМ на основе ГА и УВ является перспективным подходом для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния УВ на минерализованные нативные ткани.

В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии УВ с аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих – ГА и осуществлен подход симуляции биоминерализации ГА в присутствии УВ в качестве контаминанта при совместном осаждении солей кальция, фосфора и УВ из водных растворов.

Образцы УВ для синтеза, обозначенные как УВ1, получали промыванием дисперсии измельченного УВ (рис. 1) в дистиллированной воде (300 мл) с добавлением этилового спирта (25 мл) в продолжение 30 мин при постоянном перемешивании под действием ультразвука (УЗ) (УЗ ванна Град 13-35, 205 Вт, 35 кГц) и высушивании на воздухе. Образцы, обозначенные как УВ2, представляли собой дисперсию УВ, подвергнутую воздействию кипящей  $\text{HNO}_3$  (10 мин), промыванию дистиллированной водой и высушиванию на воздухе.

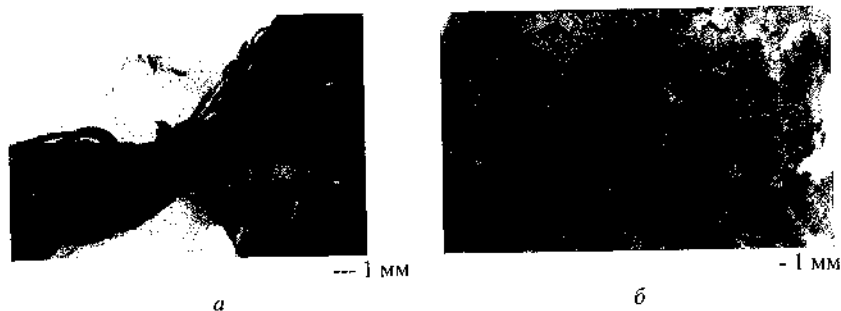
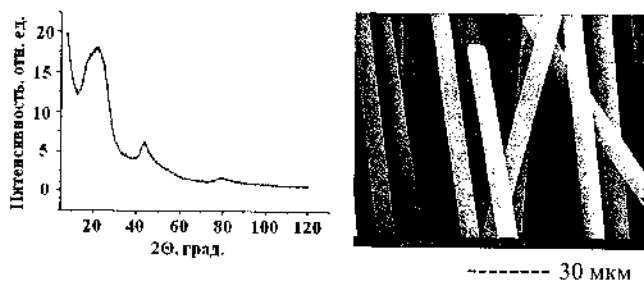


Рис. 1. УВ в виде жгутов (а) и измельченное (с помощью ножниц) УВ (б)

По данным рентгеновского анализа (автоматизированный дифрактометр ДРОН4,  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, управляющая программа EXPRESS) (рис. 2, а) нити УВ были аморфны. Толщина нитей по результатам сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2, б) (микроскоп JEOL JEM 1210 с приставкой ЭСХА) составляла  $\sim 5$  мкм. В состав нитей, помимо углерода ( $\sim 95$  мас.%), по данным ЭСХА (рис. 2, в) входили в незначительном количестве также O, Si, S. Синтез КМ на основе ГА и УВ проводили осаждением из водных растворов в системе  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$  по методике, аналогичной [8].

Для предварительной обработки (0,5 ч, комнатная температура) водной суспензии УВ и синтеза КМ использовали ультразвук УЗ (УЗ ванна Град 13-35, 205 Вт, 35 кГц, 100% мощности, 10 мин).

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют об образовании для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) в составе КМ ГА/УВ однофазного стехиометрического НКГА гексагональной сингонии, пр. гр.  $R\bar{6}_3/m$  и влиянии состава КМ и типа предварительной обработки УВ на размеры и морфологию НКГА (рис. 3, а, б).



Элемент	Атомн.%	Мас.%
Si	0.15	0.35
S	0.04	0.12
C	96.62	95.35
O	3.18	4.18

Рис. 2. Дифрактограмма аморфных волокон УВ (а), картина СЭМ измельченного УВ (б) и состав УВ по данным ЭСХА (в)

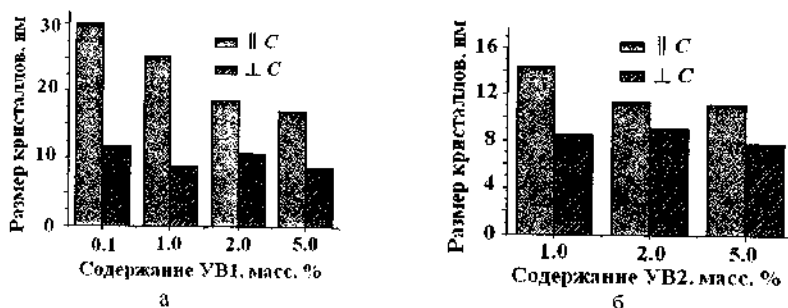


Рис. 3. Зависимость размеров НКГА в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б) от содержания УВ

В случае КМ ГА/УВ1 происходит образование НКГА большего размера с большими значениями отношений с/а по сравнению с КМ ГА/УВ2. При этом в обоих случаях с ростом содержания УВ происходит уменьшение длины НКГА вдоль гексагональной оси «с», тогда как размеры НКГА в перпендикулярном направлении (вдоль оси «а») остаются практически неизменными.

Растворимость ГА в составе КМ ГА/УВ является важнейшей характеристикой биосовместимости НКГА. Определение растворимости продуктов синтеза проводили при комнатной температуре в дистиллированной воде методом измерения концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ -ионов в растворе комплексонометрическим титрованием раствором ЭДТА. Для обоих типов УВ (УВ1, УВ2) имел место рост растворимости НКГА в составе КМ ГА/УВ с ростом содержания УВ (рис. 4, а, б), несмотря на отличие в типах предварительной обработки УВ и размерах кристаллов НКГА. Следует отметить, что значения растворимости НКГА при высоких концентрациях УВ1 достигают более высоких значений по сравнению с УВ2.

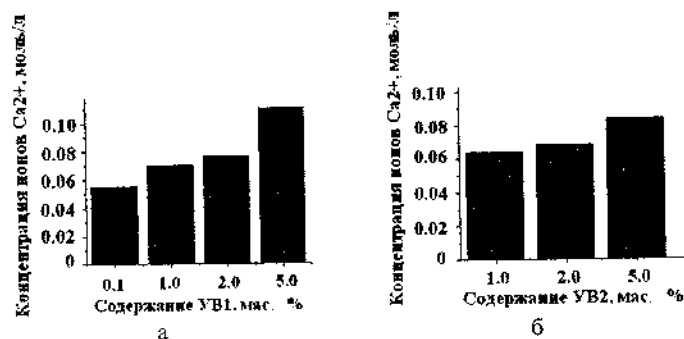


Рис. 4. Зависимость растворимости НКГА по  $\text{Ca}^{2+}$  (дистиллированная вода, комнатная температура) в зависимости от содержания УВ в составе КМ ГА/УВ1 (а) и ГА/УВ2 (б)

Образование КМ ГА/УВ в системах  $\text{Ca}(\text{OH})_2\text{-H}_3\text{PO}_4\text{-УВ-H}_2\text{O}$  в определенных пределах можно считать симуляцией биоминерализации ГА в присутствии УВ с разными типами предварительной обработки их поверхности. Отмеченные

особенности взаимодействия УВ и ГА в ходе совместного соосаждения из водных растворов могут быть учтены для направленного синтеза биосовместимых КМ ГА/УВ с регулируемыми в ходе синтеза и предварительной обработки УВ физико-химическими характеристиками (морфология и растворимость НКГА). Эти результаты полезно иметь в виду для учета возможного воздействия УВ протезных материалов на характеристики минерализованных нативных тканей.

Авторы признательны за частичную финансовую поддержку Фондам Президиума РАН (ФНМ), ОХНМ РАН («Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», «Создание новых металлических, керамических, стекло-, полимерных и композиционных материалов»).

### Литература

1. Углеродные волокна: Пер. с япон. / Под ред. С. Симамуры. – М. : Мир, 1987. – 304 с.
2. Углеродные волокна и углекомпози́ты: Пер. с англ. / Под ред. Э. Фитцера. – М. : Мир, 1988. – 336 с.
3. Аношкин, А. Н. Прогнозирование прочности углерод-углеродного эндопротеза головки бедренной кости при статических испутаниях / А. Н. Аношкин, Ю. А. Змеев, Д. С. Иванов [и др.] // Российский журнал биомеханики. – 2004. – Т. 8, № 2. – С. 40–49.
4. Каданцева, А. И. Углеродные волокна / А. И. Каданцева, В. А. Тверской. – М. : Изд-во МГФТХТ, 2008. – 55 с.
5. Золкин, П. И. Углеродный эндопротез тазобедренного сустава / П. И. Золкин, Г. А. Каваленский, А. П. Середя [и др.] // Журнал клинической и экспериментальной ортопедии. – 2015. – № 2. – С. 32–35.
6. Ma, Y. The effect of electrolyte on surface composite and microstructure of carbon fiber by electrochemical treatment / Y. Ma, J. Wang, X. Xiaoping Cai // J. Phy. Ast. – 2012. – Vol. 1, № 1. – Pp. 60.
7. Захаров, Н. А. Наноразмерные композиционные материалы для имплантатов на основе гидроксиапатита кальция / Н. А. Захаров, В. Т. Калинин // Фундаментальные науки –

медицине. Биофизические медицинские технологии / Под ред. А. И. Григорьева, Ю. А. Владимирова. – М. : МАКС Пресс, 2015. – Т. 2, С. 145–169.

8. Захаров, Н. А. Влияние оксида графена на биоминерализацию и растворимость гидроксианатита кальция / Н. А. Захаров, А. Г. Ткачев, Л. И. Демина, и др. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2016. – Т. 52, № 2. – С. 1–12.

**СТРУКТУРНЫЕ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
СЛОЕВ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ, ИМПЛАНТИРОВАННОГО  
ИОНАМИ ЦИНКА, СЕЛЕНА И СЕРЫ**

**М. А. Моховиков<sup>1</sup>, Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, Л. А. Власукова<sup>1</sup>,  
И. Н. Пархоменко<sup>1</sup>, О. В. Мильчанин<sup>1</sup>, А. В. Мудрый<sup>2</sup>,  
E. Wendler<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет,  
г. Минск, Беларусь, M.Mohovikov@gmail.com

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по  
материаловедению, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Friedrich-Schiller University, Jena, Germany

Исследованы структурные и оптические свойства слоев SiO<sub>2</sub> после тройной имплантации ионов (Zn, Se, S) и последующих термообработок с целью создания нанокристаллов соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>. Зарегистрирована интенсивная фотолюминесценция в синей и красной области видимого спектра от данных образцов.

В настоящее время значительные усилия исследователей сосредоточены на совершенствовании технологий получения микро- и наноструктур на основе Si с улучшенными оптоэлектронными свойствами. Используются различные подходы: создание сверхрешеток Si/SiO<sub>2</sub> [1], формирование структур кремний – германий [2], нанокристаллов соединений A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> в кремнии [3], а также соединений A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> в SiO<sub>2</sub> [4]. Перспективный вариант интеграции полупроводников A<sup>3</sup>B<sup>5</sup> и A<sup>2</sup>B<sup>6</sup> в кремниевую технологию – выращивание квантовых точек соответствующих материалов в Si или в SiO<sub>2</sub>. Массивы квантовых точек на основе халькогенидов A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>, таких как CdSe, ZnS, CdSe, CdS и PbS, благодаря яркости свечения в видимой области перспективны для использования в лазерах, солнечных элементах, монохромных и белых светодиодах. Для увеличения квантового выхода люминесценции нанокристалл (ядро) можно покрывать

тонким слоем другого полупроводника с большей шириной запрещенной зоны (оболочка). Заключение нанокристаллического ядра из одного материала в оболочку из другого эффективно изолирует процессы возбуждения ядра, устраняя нерадиационные пути релаксации возбуждений и предотвращая фотохимическую деградацию. Такие квантовые точки называются структурами типа ядро/оболочка, например InAs/GaAs, CdSe/ZnSe, CdTe/ZnS, CdSe/ZnS, CdSe/CdZnS.

В данной работе приведены результаты исследования ионного синтеза нанокристаллов  $A^2B^6$  в слоях диоксида кремния для светодиодных структур, излучающих в видимом диапазоне длин волн.

По результатам компьютерного моделирования (SRIM-2010) были выбраны режимы и проведена тройная имплантация ионов Zn (150 кэВ,  $8 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), Se (170 кэВ,  $3,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) и S (90 кэВ,  $4 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ) в структуры  $\text{SiO}_2(600 \text{ нм})/\text{Si}$ . Для части образцов порядок имплантации был изменен: вместо цинка сначала был имплантирован селен. Это делалось для того, чтобы выяснить, как влияет последовательность внедрения примесей на процессы формирования соединений  $A^2B^6$ . Во всех случаях сера имплантировалась в последнюю очередь. Имплантация проводилась при 550 °С. После имплантации образцы отжигались при 900 °С в течение 30 мин в атмосфере аргона.

Для исследования элементного состава имплантированных слоев использовался метод вторичной ионной масс-спектропии (ВИМС). Структурно-фазовые превращения изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Оптические характеристики экспериментальных образцов исследовались методами комбинационного рассеяния света (КРС) и фотолуминесценции (ФЛ).

Из данных ВИМС установлено, что положение максимумов концентрации по глубине матрицы  $\text{SiO}_2$  всех трех внедренных примесей совпадает с рассчитанным из результатов моделирования. В соответствии с данными компьютерного моделирования максимум концентрации всех трех примесей находится на глубине 108–117 нм. На этой глубине рассчитанная концентрация примесей шестой группы Периодической системы (ПС) элементов (Se и S) примерно одинакова и составляет  $\approx$



$4 \cdot 10^{21}$  ат/см<sup>3</sup>, а концентрация примеси второй группы (Zn) составляет  $9 \cdot 10^{21}$  ат/см<sup>3</sup>. Установлено, что последовательность проведения первых двух этапов имплантации (сначала Zn, потом Se или наоборот) заметно влияет на концентрацию внедренных примесей; если цинк имплантируется первым, его финальная концентрация в имплантированных слоях после отжига выше в сравнении с образцами, имплантированными сначала селеном. Кроме того, наличие или отсутствие этапа промежуточного отжига после двойной имплантации Zn и Se также влияет на концентрацию элементов VI группы ПС в образцах.

По данным ПЭМ в условиях «горячей» имплантации формирование нановключений в диоксиде кремния, последовательно имплантированном высокими дозами цинка, селена и серы, происходит уже в процессе имплантации с образованием слоя преципитатов в области глубин от поверхности до 180 нм. По данным моделирования эта область соответствует концентрации внедренных примесей от  $1 \cdot 10^{21}$  ат/см<sup>3</sup> и выше. Отжиг приводит к структурной перестройке слоя с нанокластерами (рис. 1) Происходит сужение этого слоя с одновременным ростом размеров преципитатов до 90 нм. Теперь данный слой локализован в области глубин (40–120 нм). Наличие чередующихся светлых и темных полос в отдельных кластерах (рис. 1, а) связано с дефектами упаковки и свидетельствует об их кристаллической структуре. Следует отметить огранку и сложное ячеестое строение некоторых крупных преципитатов, показанную на рис. 1, б. По всей толщине оксидного слоя наблюдаются мелкие сферические включения, которых не было в образце сразу после имплантации.

Изменение последовательности внедрения примесей (сначала ионы селена, а потом ионы цинка и серы) приводит к некоторым изменениям в структуре имплантированного слоя.

На рис. 2 показана микрофотография образца, имплантированного в последовательности Se+Zn+S. Как и для образца  $\text{SiO}_2\langle\text{Zn}+\text{Se}+\text{S}\rangle$ , слой нанопреципитатов формируется в  $\text{SiO}_2$  уже после «горячей» имплантации, однако залегает ближе к поверхности (10–120 нм).

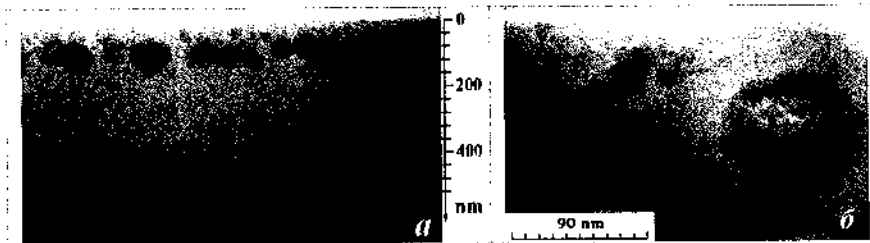


Рис. 1. Снятые при различных увеличениях микрофотографии поперечных сечений имплантированного слоя  $\text{SiO}_2$  после термообработки: имплантация  $\text{Zn}+\text{Se}+\text{S}$ +отжиг  $900^\circ\text{C}$ , 30 мин в  $\text{Ar}$ ;  $T_{\text{импл}} = 550^\circ\text{C}$



Рис. 2. Поперечное сечение слоя  $\text{SiO}_2$  после имплантации  $\text{Se}+\text{Zn}+\text{S}$  при  $550^\circ\text{C}$

Рис. 3 иллюстрирует изменения в структуре имплантированного слоя в результате промежуточного отжига после имплантации селена и цинка. Вблизи поверхности теперь сосредоточены крупные фацетированные преципитаты (размером до  $85\text{ nm}$ ), в глубине имплантированного слоя наблюдаются редкие мелкие преципитаты (рис. 3, *a*). Свечение крупных преципитатов в темном поле, показанное на рис. 3, *б*, говорит об их кристаллической структуре.

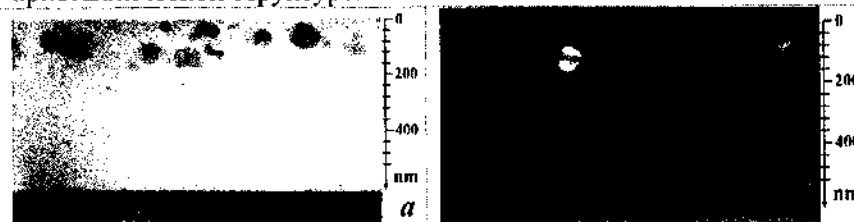


Рис. 3. Светлопольное (*a*) и темнопольное (*б*) изображения поперечных сечений слоя  $\text{SiO}_2$ : имплантация  $\text{Se}+\text{Zn}$ +отжиг  $900^\circ\text{C}$ , 30 мин в  $\text{Ar}+\text{S}$ ;  $T_{\text{импл}} = 550^\circ\text{C}$

Мотивацией проведения эксперимента по тройной имплантации элементов II и VI групп ПС элементов в диоксид кремния была проверка возможности создания нанопреципитатов типа «ядро из ZnSe/оболочка из ZnS» методом высокочастотной ионной имплантации с последующим отжигом. Однако на снимках ПЭМ исследованных образцов не было зафиксировано преципитатов, состоящих из ядра, окруженного оболочкой. Можно предположить, что на последнем этапе имплантации (внедрение примеси серы) часть атомов серы попадала в уже сформированные преципитаты ZnSe в качестве легирующей примеси или происходило образование тройного раствора  $ZnS_xSe_{1-x}$  вместо формирования нановключений ZnSe, окруженных оболочкой из ZnS.

Идентификация нанопреципитатов проводилась методом КРС. Для всех исследованных образцов регистрировалась полоса, связанная с рассеянием на продольном оптическом фоне кристаллического ZnSe при  $\sim 251-256 \text{ см}^{-1}$  (LO). Наиболее сильное рассеяние, связанное с фазой кристаллического ZnSe, наблюдалось после имплантации в последовательности Se+Zn+S+отжиг. Также зарегистрировано рассеяние от фазы кристаллического ZnS в интервале  $338-350 \text{ см}^{-1}$ . Анализ спектров КРС, полученных при возбуждении лазерами с различной длиной волны возбуждения, в сочетании с данными ПЭМ позволил предположить, что нанокристаллы ZnS размером до 90 нм сосредоточены в приповерхностном слое, тогда как кристаллическая фаза ZnSe локализована в глубине имплантированного слоя в виде мелких включений.

На рис. 4 приведены спектры ФЛ синтезированных наноконкомпозитов. Наиболее интенсивная люминесценция в синей области проявляется для образца, имплантированного в последовательности Zn+Se+S и отожженного после двойной имплантации Zn+Se. По данным КРС именно для этого образца наиболее вероятно формирование тройного соединения  $ZnS_xSe_{1-x}$ . Самая интенсивная полоса в красной области регистрируется от образца, имплантированного в последовательности Se+Zn+S и отожженного после тройной имплантации. Для данного образца зарегистрировано наличие нанокристаллов ZnSe с наибольшим

размером и не обнаружена фаза ZnS. Известно, что наноструктуры ZnSe проявляют люминесценцию в красной области за счет глуболежащих уровней внутри запрещенной зоны, обусловленных высокой плотностью дефектов [5, 6].

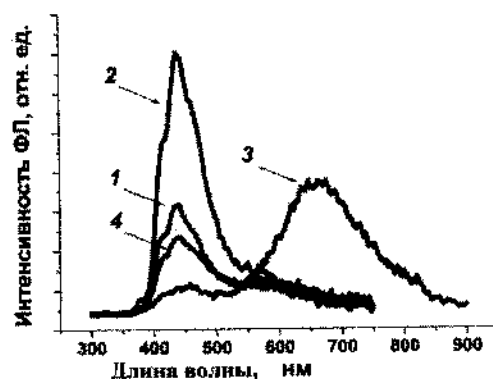


Рис. 4. Спектры ФЛ образцов SiO<sub>2</sub> (600 нм) ( $\lambda_{возб} = 325$  нм) после имплантации и термообработки:  
 1 – Zn+Se+S+отжиг 900 °С, 30 мин в Ar; 2 – Zn+Se+отжиг 900 °С, 30 мин в Ar+S; 3 – Se+Zn+S+отжиг 900 °С, 30 мин в Ar; 4 – Se+Zn+отжиг 900 °С, 30 мин в Ar+S

Нужно отметить сложную структуру синей полосы ФЛ. Интерпретация полученных спектров ФЛ затруднительна в силу множества вариантов центров излучательной рекомбинации, возможных в полученных композитах. Выяснение природы свечения требует дальнейших исследований.

#### Литература

1. Chemical Design of Direct-Gap Light-Emitting Silicon / X. Luo, S. B. Zhang, S. H. Wei // *Phys. Rev. Lett.* – 2002. – Vol. 89. – Pp. 076 802.
2. Room-temperature SiGe light-emitting diodes / L. Vescan, T. Stoica // *J. Luminescence.* – 1999 – Vol. 80. – Pp.485–489.
3. Formation of InAs nanocrystals in Si by high-fluence ion implantation / F. Komarov, L. Vlasukova, W. Wesch, et al. // *Nucl. Instr. Meth. B* – 2008. – Vol. 266. – Pp. 3557–3564.

4. Influence of stoichiometry deviations on properties of ion-beam synthesized CdSe QDs / I. D. Desnica-Frankovic, P. Dubcek, H. Buljan, et al. // Nucl. Instr. Meth. B – 2005. – Vol. 238. – Pp.302–305.
5. Structure and photoluminescence of ZnSe nanostructures fabricated by vapor phase growth / U. Philipose, P. Sun, T. Xu [et al.] // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – Pp. 014326.
6. The photoluminescence of ZnSe bulk single crystals excited by femtosecond pulse / Jie Wan-Qi, Zhang Shi-An, Sun Zhen-Rong [et al.]// Chinese Physics. – 2006. – Vol. 15 – Pp. 2407–2414.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ГИДРОКРЕКИНГЕ ГУДРОНА**

**В. М. Аббасов, Х. Дж. Ибрагимов, Г. С. Мухтарова,  
Н. Х. Эфендиева**

Институт нефтехимических процессов  
имени Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана,  
г. Баку, Азербайджан, gulermuxtarova@yahoo.com

Рассмотрены основные результаты гидрокрекинга гудрона под пониженным давлением в присутствии наноструктурированного галлоизита. Показано, что в присутствии галлоизита (температура 440 °С, давление 0,5 МПа) выход светлых нефтепродуктов составляет 50 – 52 мас. %.

Перед нефтяной промышленностью республики должны ставиться стратегические задачи перехода от экспорта сырой нефти к экспорту конечной продукции с высокой добавленной стоимостью, доведения качества моторных топлив до мирового уровня с отбором их в пределах 85 – 90% от объема перерабатываемой нефти, снижения неблагоприятного воздействия на окружающую среду.

Необходимо отметить, что мировая нефтепереработка достигла состояния, когда дальнейшее улучшение основных технических и экономических показателей с помощью известных технологий не может принести заметного результата.

Вместе с тем многоступенчатость существующих схем переработки и отсутствие эффективных процессов переработки нефтяных остатков определяют предел выработки моторных топлив на уровне 85% для легких нефтей и 70 – 75% для тяжелых смолистых, т. е. до 30% нефтяных фракций обесцениваются, превращаясь в газ, выжигаемый кокс и другие малоценные продукты.

В процессах глубокой переработки тяжелых нефтяных остатков (ТНО) обычные катализаторы с развитой системой микро- и макропор оказываются малоэффективными, так как гидрированию подвергаются высокомолекулярные соединения, размеры молекул которых могут превышать максимальные размеры пор стационарных катализаторов. Кроме того, процесс всегда сопровождается необратимым отложением на поверхности катализаторов кокса и соединений металлов (ванадия, никеля и др.). Следовательно, катализаторы глубокой переработки ТНО должны обладать стерически доступной, постоянно обновляемой поверхностью [1-4].

Катализаторы воздействуют на реакцию своей поверхностью, и каталитическая активность данного катализатора, отнесенная к единице его массы, зависит как от активности единицы поверхности катализатора, так и от величины удельной поверхности.

В действительности частицы катализатора имеют более или менее развитую пористую структуру, которая и обеспечивает высокую удельную поверхность катализаторов – порядка 140 – 250 м<sup>2</sup>/г. Стенки пор, уходящих от внешней поверхности в глубь частицы (зерна) катализатора, образуют его внутреннюю поверхность, которая, для пористых катализаторов составляет основную долю общей поверхности. Очевидно, что поверхность пор работает в том случае, если она доступна для реагентов, т. е. диаметр пор больше или сопоставим с эффективным диаметром реагирующих молекул.

Для решения указанных выше проблем целесообразно использовать высокодисперсный катализатор, равномерно распределенный в сырье, преимуществом которого в сравнении с традиционными твердофазными катализаторами при гидрогенизации тяжелого нефтяного остатка является более высокая активность, практическое отсутствие отложения кокса.

Таким образом, измельчение катализатора, разрушая и уменьшая глубину пор, увеличивает его доступную поверхность, в большей или меньшей степени устраняя сопротивление диффузии гидрируемых молекул в порах. Одновременно с этим снижается сопротивление диффузии гидрируемых молекул к внешней поверхности катализатора, так как увеличивается количество

частиц катализатора, распределенных в сырье, и тем самым снижается путь молекул из объема жидкой фазы к частице катализатора.

Ниже приведены основные результаты изучения процесса гидрокрекинга гудрона смеси бакинских нефтей в присутствии высокодисперсного, наноразмерного, суспендированного катализатора при низком давлении для выработки дополнительного количества светлых нефтепродуктов и углубления переработки нефти. В качестве микрочастиц добавки использовали природные алумосиликаты – галлоизиты в количестве 1,0 – 2,5 мас.% на гудрон. Химическая обработка природных минералов позволяет получать микропористые материалы. При этом термические процессы комбинируют с введением в реакционную зону добавок – выносителей коксовых отложений вследствие более быстрого отложения кокса на поверхности этих добавок, а не на стенках реакционного аппарата.

Надо отметить, что галлоизит представляет собой двухслойный алумосиликат, который имеет преимущественно полую трубчатую структуру в диапазоне субмикрона и химически подобен каолиниту. Эти минералы образуются из каолинита в течение миллионов лет в результате воздействия атмосферных условий и гидротермических процессов. Слои каолинита закручиваются в нанотрубки из-за деформации, вызванной несоответствием решетки между смежным кремниевым ангидридом и слоями оксида алюминия [5, 6]. Галлоизит принадлежит к семье каолиновых глинистых минералов с высоким соотношением Al/Si по сравнению с другими алумосиликатами. В связи с высоким содержанием оксида алюминия наличие кислых сегментов в наночастицах приводит к крекингу углеводородов. Эти кислые участки катализируют гетеролитическое расщепление химических связей, что приводит к образованию нестабильных карбокатионов, которые подвергаются цепным перегруппировкам с расщеплением C-C связей через бета-элиминирование или передачу гидридна. Все эти процессы способствуют образованию высокореакционноспособных радикалов и ионов, которые далее ускоряют процесс крекинга [7].

Опыты проводили во вращающемся автоклаве (емкость 1 л) при температуре 400 – 450 °С, давлении 0,5 – 6 МПа. Полученный



гидрогенизат после фильтрования от каталитической добавки с отложившимися на ней коксообразными продуктами, а также металлами Ni, V и Fe, Cu, подвергался разгонке с выделением бензиновой (н.к.  $-200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), дизельной ( $200 - 360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) фракций и остатка ( $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Показатели процесса, составы и характеристики качества образующихся топливных фракций определяли стандартными методами. В дополнение к ним осуществляли также детальные исследования углеводородного состава фракций методом ФИА-УФ-спектрофотометрии и ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии, состав бензиновых фракций, анализировали хроматографически на приборе «Auto System» фирмы Перкин – Елмер.

Материальный баланс и качественные показатели полученных продуктов при гидрокрекинге гудрона в присутствии суспендированного катализатора (катализатор 2,5 мас.% галлоизит) в автоклаве в зависимости от температуры сведены в табл. 1, 2.

Таблица 1.

Влияние температуры на выхода продуктов гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного катализатора (2,5% галлоизита,  $P_{H_2}=0,5\text{ МПа}$ )

Продукты	Т, $^{\circ}\text{C}$				
	400	430	440	450	460
Газ C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	7,0	9,0	12,0	13,0	20,0
Бензин н.к.-200 $^{\circ}\text{C}$	6,8	19,8	22,6	25,0	23,0
Фракция 200-360 $^{\circ}\text{C}$	18,7	20,3	23,4	2,0	24,0
$\Sigma$ Фракция $<360\text{ }^{\circ}\text{C}$ :	25,5	40,0	46,0	50,0	47,0
Остаток $>360\text{ }^{\circ}\text{C}$	65,0	44,0	34,0	27,0	21,0
Кокс	2,5	7,0	8,0	10,0	12,0

Таблица 2.

Качественные показатели продуктов полученных при гидрокрекинге гудрона в присутствии суспензированного галлоизита ( $P_{H_2} = 0,5$  МПа)

Показатели	430 °С	440 °С	450 °С
Бензиновая фракция			
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,714	0,695	0,749
Углеводородный состав, мас. %			
н-парафины	34,5	37,6	33,7
изо-парафины	29,3	32,8	31,7
Олефины	7,3	4,5	5,0
Нафтены	13,9	11,14	12,6
Ароматика	15,0	12,96	17,0
Октановое число, по н.м.	65,2	69,61	71,4
Содержание серы, % мас.	0,12	0,0635	0,05
Йодное число, г J <sub>2</sub> /100г	19	15	10,6
Температура застывания, °С	-48	-52	-52
Дизельная фракция			
Плотность при 20 °С, г/см <sup>3</sup>	0,853	0,8293	0,8650
Содержание смол, мг/100 мл	75	38	9
Содержание серы, мас. %	0,1545	0,1325	0,1081
Йодное число, г J <sub>2</sub> /100 г	18,8	9,4	15
Температура застывания, °С	-28	-30	-32

Из данных табл. 1 видно, что глубина гидрокрекинга гудрона с диспергированной в сырье каталитической добавкой в значительной степени зависит от температуры процесса.

Как видно из табл. 2, изменение температуры значительно влияет на углеводородный состав полученных продуктов. Так, с повышением температуры от 430 до 440 °С ( $P = 0,5$  МПа, количество добавки 2,5%) содержание ароматических углеводородов в составе бензина уменьшается с 15,0 до 12,96% с дальнейшим увеличением температуры до 450 °С их концентрация растет и составляет 17%, т. е. происходит дегидрогенизационный процесс. С повышением температуры скорость реакции крекинга возрастает быстрее, чем реакции гидрирования.

Анализ качества бензиновой и дизельной фракций показывает, что после дополнительной легкой гидроочистки получаемые продукты могут быть использованы в производстве топлив.

В результате проведенных исследований нами предложена новая технология гидрокрекинга гудрона в присутствии суспендированного катализатора с выработкой топливных дистиллятов (до 50%), которая имеет ряд достоинств по сравнению с известными технологиями: процесс протекает при более низком давлении (0,5 МПа), чем в обычном процессе гидрокрекинга (20 – 30 МПа), не требуются процессы предварительной подготовки сырья (вакуумная разгонка, деметаллизация, гидрообессеривание, деасфальтизация), используются природные алумосиликаты взамен специальных дорогостоящих катализаторов. Эти перечисленные факторы приводят к уменьшению капитальных и эксплуатационных затрат и энергосбережению, что свидетельствует об экономической целесообразности предложенного процесса.

#### Литература

1. Суворов, Ю. П. Переработка тяжелых нефтяных остатков с использованием различных органических добавок / Ю. П. Суворов // Химия твердого топлива. 2006. – № 6 – С. 57–62.
2. Хаджиев, С. Н. Будущее глубокой переработки нефти / С. Н. Хаджиев, Х. М. Кадиев // The Chemical J. – 2009. – Рр. 34–37.

3. Суворов Ю. П. Гидрогенизация нефтяных остатков с использованием Co-Mo и Mo-Mn катализаторов / Ю. П. Суворов // Химия твердого топлива. – 2007. – № 6. – С. 26–30.

4. Конь, Я. Нефтеперерабатывающая и нефтехимическая промышленность за рубежом: Справочник / Я. Конь, Е. М. Зелькинд, В.Г. Шершун // М. : Химия, 1986, – 183 с.

5. Joussein, E. Halloysite clay minerals – a review / E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, et al. // Clay Miner, 2005. – Vol. 40. – Pp. 383–426.

6. Abdullayev, E. Self-Healing Coatings Based on Halloysite Clay Polymer Composites for Protection of Copper Alloys / E. Abdullayev, V. Abbasov, H. Ibrahimov [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. 2013. – № 5. – Pp.4464–4471.

7. Garym J. H. Petroleum Refining Technology and Economics, 4<sup>th</sup> Edition / J. H. Garym, G. Handwerk // Marcel Dekker, Inc. NY, USA, 2001. – P.106.

**МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК  
КАТИОН-ЗАМЕЩЕННОГО ФЕРРИТА ВИСМУТА**

**И. И. Макоед<sup>1</sup>, А. И. Галяс<sup>2</sup>, О. Ф. Демиденко<sup>2</sup>,  
А. М. Живулько<sup>2</sup>, В. В. Лозенко<sup>3</sup>, А. Ф. Ревинский<sup>4</sup>,  
К. И. Янушкевич<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>УО «Брестский государственный университет им. А. С. Пушкина,  
г. Брест, Беларусь

<sup>2</sup>НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Institute for Nuclear and radiation physics (IKS), KU Leuven,  
Leuven, Belgium

<sup>4</sup>Белостокский технический университет, г. Белосток, Польша

Поликристаллические тонкопленочные образцы составов  $R_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  (R–катион редкоземельного элемента,  $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ) синтезированы методом термического вакуумного напыления. Изучены концентрационные, температурные и магнитополевые зависимости величин удельных намагниченностей.

Известно [1], что мультиферроики – это материалы с большими потенциальными возможностями для использования в устройствах спинтроники. В ряду данных веществ особое место занимает феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$  (BFO), благодаря наличию в нем сосуществования сегнетоэлектрической и магнитной фаз с высокими температурами упорядочения ( $T_c = 1083$  К,  $T_N = 673$  К) [2]. Изучению физических свойств BFO посвящено достаточно много работ. Наиболее полный обзор представлен в [1–3]. Объемные образцы феррита висмута кристаллизуются в ромбоэдрически искаженной перовскитоподобной структуре с параметрами элементарной ячейки –  $a = 3,96$  Å,  $\alpha = 89,76^\circ$  [3]. При температурах меньших точки Нееля, BFO обладает сложной пространственно-модулированной магнитной структурой циклоидного типа. В ней спиновая система сохраняет в

ближайшем окружении антиферромагнитный порядок G-типа, но изменяется вдоль направления распространения циклоиды с периодом, несоразмерным периоду кристаллической решетки.

Существует несколько способов разрушения модулированной спиновой структуры и, следовательно, изменения типа магнитного упорядочения. Такой эффект, вызванный размерным фактором, обнаружен в тонких пленках ВFO. В работе [4] высказано предположение о том, что искажение спиновой структуры в феррите висмута обусловлено механическими напряжениями на границе пленки и подложки, и это может приводить к появлению слабого ферромагнетизма. Возможной причиной ферромагнетизма является присутствие примесей в виде ионов  $Fe^{2+}$ . В этом случае возникают нарушения коллинеарности спинов магнитных подрешеток ионов железа. К подобному эффекту приводит допирование матрицы феррита висмута редкоземельными элементами. Обнаружен слабый ферромагнитный отклик в тонких пленках ВFO при замещении части катионов висмута изовалентными катионами La [5], Ce [6], Ho, Sm, Eu, Pr, Nd [7], Gd [8], Tb [9], Dy [10], Er [11], Yb [12]. К структурным искажениям приводит частичное замещение катионов железа катионами переходных металлов [13]. В последнее время опубликован ряд работ, в которых описано влияние на магнитные свойства пленок содопирования как в подрешетке висмута [14], так и при одновременном замещении части катионов висмута и железа [15].

Вопрос о физических причинах нарушения коллинеарности векторов намагниченности подрешеток, а, следовательно, о причине и механизмах существования ферромагнитного упорядочения в мультиферроиках, синтезированных на основе ВFO, до настоящего времени остается открытым. Целью настоящей работы является синтез, экспериментальное исследование магнитных свойств тонких пленок  $R_xBi_{1-x}FeO_3$  (R – катион редкоземельного элемента,  $x = 0; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$ ).

Прекурсоры для синтеза пленок получены на основе порошков  $Bi_2O_3$  (о.с.ч.),  $R_2O_3$  (о.с.ч.) и  $Fe_2O_3$  (ч.д.а.). Порошки смешивались в течение 0,5 ч в сухой керамической ступке и 2 ч в ступке с этиловым спиртом. Спекание проведено при температуре  $1020 \pm 50$  К в керамическом сосуде на воздухе в течение 3 ч.

Образцы загружались в холодную печь. Скорость нагрева составляла около 10 К/мин. Тонкие (100 – 460 нм) пленки синтезированы по методу «вспышки» на установке УВН-71Р-2 при температуре танталового испарителя выше 2000 °С. Подложки из стекла, находящиеся на расстоянии 100 мм от испарителя, разогревали до температуры 300 °С. Пленки однородны по размерам кристаллитов и имеют выраженную гранулированную структуру. Толщины пленок с точностью 5% измерялась на сканирующем зондовом микроскопе в режиме атомно-силовой микроскопии. С этой целью на различных участках поверхности пленки наносили царапину иглой на всю толщину пленки, в результате на пленках формировалась ступенька. После АСМ сканирования участков со ступенькой строили профили сечения, из которых рассчитывали среднюю толщину пленки. Анализ химического состава образцов проводили на основании результатов сканирующей электронной спектроскопии (SEM, Hitachi S-3000N). Элементный анализ составов изучали методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX). Типы и параметры кристаллических решеток определяли на основании дифрактограмм, полученных при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН 3М с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) излучения. Полученные результаты подтверждают химическую и фазовую чистоту образцов и соответствие их составов заданным. Магнитополевые и температурные зависимости величин удельных намагниченностей образцов исследованы с использованием SQUID-магнетометра MPMS XL (Quantum design) и вибрационного магнетометра (VSM OXFORD). Измерения проводили при температурах 5, 30 и 300 К.

В силу особенностей условий синтеза  $\text{BiFeO}_3$  может иметь различную пространственную структуру: кубическую, ромбоэдрическую, тетрагональную, орторомбическую, гексагональную. При получении тонкопленочных образцов обнаруживают структурное разнообразие в зависимости от типа подложки, ее ориентации, процессов осаждения пленки. Тонкие пленки часто кристаллизуются в структуре, которая не совпадает со структурой исходного объемного образца-прекурсора. Как показывают результаты анализа, пленки  $\text{R}_x\text{Bi}_{1-x}\text{FeO}_3$  толщиной 20

— 200 нм могут кристаллизоваться в моноклинной  $P2_1/m$  структуре. При толщинах больших 200 нм полученные пленки изоструктурны соответствующим керамическим объемным образцам. В частности, в диапазоне концентраций замещающих катионов редкоземельных элементов ( $x < 0,10$ ) пленки кристаллизуются в R3c решетке.

Введение даже небольшого количества редкоземельной добавки меняет магнитную структуру феррита висмута, что наблюдается на кривых намагничивания образцов. Они проявляют характерный для ферромагнитных материалов гистерезис. Определенную сложность при исследовании наноразмерных и тонкопленочных образцов представляет определение их масс. Разные авторы приводят различные размерности для намагниченности, что затрудняет сопоставление результатов и их анализ. Частично нивелировать данную неопределенность позволяет использование на оси ординат безразмерной шкалы  $M/M_s$ , где  $M_s$  — намагниченность насыщения, восстановленная из предельной петли магнитного гистерезиса, как это показано на рис. 1.

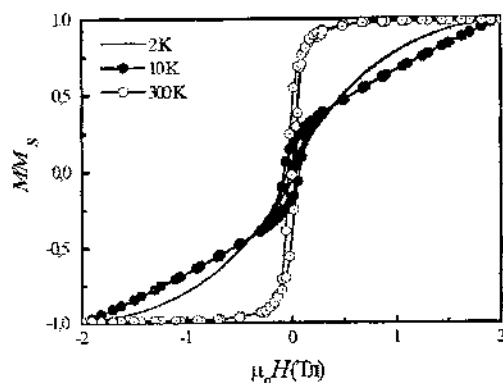


Рис. 1. Полевые зависимости величин удельных намагниченностей тонких пленок  $Nd_{0,15}Bi_{0,85}FeO_3$

В случае, если при условиях эксперимента насыщение намагниченности не может быть достигнуто, можно использовать



шкалу  $M/M_{\max}$ , где  $M_{\max}$  — значение намагниченности, определенное из частной петли при максимальной величине магнитного поля  $H_{\max}$ . При этом все равно будет иметь место различие магнитных свойств пленок, обусловленное методом и условиями синтеза, типом подложки, штаб-эффектами. Данные особенности будут сказываться и на величинах коэрцитивных сил, которые зависят как от геометрических параметров пленок, так и от параметров доменной структуры, подвижности доменных границ и размеров зерен. Поэтому представляет интерес изучение свойств образцов, синтезированных в примерно одинаковых условиях.

В тонких пленках при комнатной температуре удельная намагниченность достигает насыщения в магнитном поле 0,5 Тл. Изменение магнитных свойств обусловлено искажениями кристаллических решеток, что вызывается различием ионных радиусов  $R^{3+}$  и  $Bi^{3+}$ . При всех замещениях ионов висмута в  $BiFeO_3$  наблюдаются как количественные, так и качественные изменения величин удельных намагниченностей образцов, что отчетливо проявляется в эволюции вида петель гистерезиса. С ростом замещения величины намагниченностей пленок возрастают вследствие подавления антиферромагнитной спиральной спиновой структуры ВФО. Толщины пленок ВФО превышают период спиновой циклоиды (62 нм), поэтому изменение намагниченности обусловлено искажениями кристаллических решеток, вызванными замещениями. Абсолютные значения величин объемных намагниченностей пленок  $R_xBi_{1-x}FeO_3$ , измеренные при низких температурах существенно возрастают по отношению к результатам полученным при комнатной температуре. Температурные зависимости намагниченностей не содержат резких аномалий, но на них отчетливо проявляются точки бифуркации, соответствующие переходу от антиферромагнитного упорядочения к ферромагнитному.

В тонких пленках образцов системы  $Dy_xBi_{1-x}FeO_3$  максимальные значения величин коэрцитивных сил наблюдаются в составе, содержащем 10% катионов диспрозия, как видно на рис. 2.

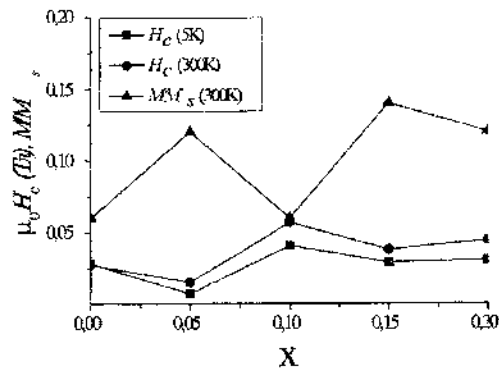


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэрцитивных сил и относительных намагниченностей  $Dy_xBi_{1-x}FeO_3$

Максимальное значение объемной намагниченности в системе  $Sm_xBi_{1-x}FeO_3$  обнаружено в составе, содержащем 15% катионов  $Sm^{3+}$ . При 20%-м замещении данная величина уменьшается, что объясняется ослаблением обменного взаимодействия при переходе в тетрагональную структуру. При низких температурах эволюция формы гистерезисных кривых выражена в большей степени и проявляется в виде уменьшения с ростом концентрации замещающих катионов степени прямоугольности петель гистерезиса. Концентрационные зависимости величин коэрцитивных сил, образцов  $Tb_xBi_{1-x}FeO_3$ , измеренные при разных температурах, подобны, но, в отличие от системы  $Sm_xBi_{1-x}FeO_3$ , большие значения коэрцитивных сил соответствуют более высоким температурам.

#### Литература

1. Звездин, А. К. Фазовые переходы и гигантский магнитоэлектрический эффект в мультиферроиках / А. К. Звездин, А. П. Пятаков // УФН. – 2004. – Т. 174. – № 4. – С. 465–470.
2. Karimi, S. Crystal chemistry and domain structure of rare-earth doped  $BiFeO_3$  ceramic // S. Karimi, I. M. Reaney, Y. Han, et al. // J. Mater. Sci. – 2009. – Vol. 44. – Pp. 5102–5112.

3. Fiebig, M. Revival of the magnetoelectric effect / M. Fiebig // *J. Phys. D.* – 2005. – Vol. 38. – Pp. R1–R3.
4. Wang, J. Epitaxial BiFeO<sub>3</sub> multiferroic thin film heterostructures / J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng [et al.] // *Science.* – 2003. – Vol. 299, № 5613. – Pp. 1719–1722.
5. Lazenka, V. V. Weak ferromagnetism in La-doped BiFeO<sub>3</sub> multiferroics thin films / V. V. Lazenka, A. F. Ravinski, I. I. Makoed, et al. // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – Pp. 123916-1–123916-4.
6. Liu, J. Structural and multiferroic properties of the Ce-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films / J. Liu, M. Li, L. Pei, et al. // *J. Alloys. Comp.* – 2010. – Vol. 493. – Pp. 544–548.
7. Huong, N. T. Rare Earth-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films: relationship between structural and magnetic properties // N. T. Huong, S. Lee, T. S. Atabaev, et. al. // *Adv. Cond. Mat. Phys.* – 2015. – 5 p.
8. Lazenka, V. Effect of rare-earth ion doping on the multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub> thin films grown epitaxially on SrTiO<sub>3</sub> (1 0 0) / V. Lazenka, M. Lorenz, H. Modarresi, et al. // *J. of Physics D. Applied Physics* – 2013. – Vol. 46 (17). – Pp. 175 006–175 014.
9. Yi, M. L. Influence of Tb doping on structure and multiferroic properties of BiFeO<sub>3</sub> films prepared by pulsed laser deposition / M. L. Yi, C. B. Wang, L. Li, et al. // *Appl. Surface Sci.* – 2015. – Vol. 344. – Pp. 45–47.
10. Yan, X. Studies on structural, electrical and magnetic properties of Dy-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films / X. Yan, G. Tan, W. Liu, et al. // *J. Mat. Sci: Materials in Electronics.* – 2015. Vol. 26 (8). – Pp. 6232–6239.
11. Liu, Y. Q. Enhancement of magnetization in Er doped BiFeO<sub>3</sub> thin Film / Y. Q. Liu, J. Zhang, Y. H. Wu, et al. // *J. Sol.-Gel. Sci. Techn.* – 2013. – Vol. 67 (1). – 7 p.
12. Ahn, Y. Enhanced multiferroic properties in epitaxial Yb-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films / Y. Ahn, J. Seo, J. Son, et al. // *Electron. Mater. Lett.* – 2015. – Vol. 11 (4). – Pp. 609–613.
13. Reddy, V. A. Enhanced magnetoelectric coupling in transition-metal-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films / V. A. Reddy, N. P. Pathak, R. Nath // *Solid State Commun.* – 2013. – Vol. 171. – Pp. 40–45.

14. Li, M. Multiferroic properties of rare-earth Eu and Nd doped BiFeO<sub>3</sub> thin films / M. Li, Z. Hu, L. Pei, et al. // *Ferroelectrics*. – 2011. – Vol. 410. – Pp. 3–10.

15. Raghavan, C. M. Preparation and properties of rare earth (Eu, Tb, Ho) and transition metal (Co) co-doped BiFeO<sub>3</sub> thin films / C. M. Raghavan, J. W. Kim, H. J. Kim, et al. // *J. Sol.-Gel. Sci. Technol.* – 2012. – Vol. 64. – Pp. 178–183.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МЕДЬ- И СЕРЕБРОЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ**

**А. В. Лясникова, О. А. Дударева, И. П. Гришина,  
О. А. Маркелова, В. Н. Лясников, С. Я. Пичхидзе**

ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический  
университет имени Гагарина Ю.А.»,  
г. Саратов, Россия, kafbma2011@yandex.ru

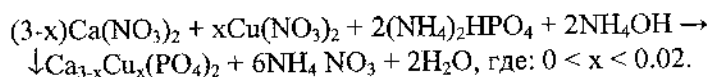
Представлены методы синтеза порошков медь- и сереброзамещенного трикальцийфосфатов. Подтверждена структура полученных порошков методом ИК-спектроскопии, а также показаны результаты количественного анализа наличия меди и серебра в соответствующих типах замещенных трикальцийфосфатов.

В современной медицине широкое распространение получил трикальцийфосфат (ТКФ), который применяется в качестве основы для костных цементов, биорезорбируемой керамики и композиционных покрытий [1, 2].

Структура ТКФ из-за своих химических особенностей способна замещаться различными ионами, такие как серебро, цинк, медь, стронций, кремний и другими, что позволяет улучшить антибактериальные и механические свойства исходного порошка [3, 4]. ТКФ, являясь химическим аналогом минерального вещества костной ткани, обладает биосовместимостью, но за счет несоответствия кристаллической структуры и повышенной растворимости по сравнению с гидроксиапатитом быстрее резорбируется в организме.

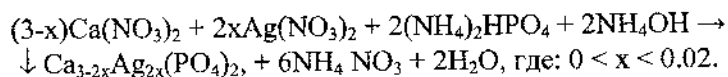
Установлено [5], что в основном антимикробными агентами являются частицы серебра и меди. Также доказана наилучшая антибактериальная активность замещенных серебро- и медьзамещенных гидроксиапатитов по сравнению с немодифицированным порошком гидроксиапатита [6, 7].

Апробирован метод получения медьзамещенного трикальцийфосфата (Cu-ТКФ) из растворов при рН на уровне 7 в соответствии с реакцией



После 24 ч старения осадок отжигали при температуре 1150 °С.

Синтез сереброзамещенного трикальцийфосфата (Ag-ТКФ) проводился из растворов при нейтральном рН по следующей реакции:



После суток старения осадок отжигали при температуре 1150 °С.

Данные РЭМ Cu-ТКФ показали, что порошок представляет собой частицы размером 5–40 мкм преимущественно прямоугольной формы с плоскими прямыми гранями, на поверхности кристаллов присутствуют микропоры (рис. 1, а).

Исследование ИК-спектров порошков проводилось с применением Фурье-спектрометра FT-801 в интервале волновых чисел 500 – 4000 см<sup>-1</sup>, таблетки с КВг.

ИК-спектр образца порошка Cu-ТКФ (рис. 2, а) полностью соответствует структуре соединения в форме Ca<sub>3-x</sub>Cu<sub>x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, наблюдается отсутствие свободной и связанной воды, а также частот колебаний ОН-группы. ИК-спектр порошка Ag-ТКФ (рис. 2, б), свободно связанной воды и частот колебаний ОН-группы, присущих гидроксиапатиту, не обнаружено.

Результаты анализа химического состава порошков Cu-ТКФ и Ag-ТКФ приведены в таблице. Показано наличие элементов Cu и Ag в соответствующих замещенных ТКФ.

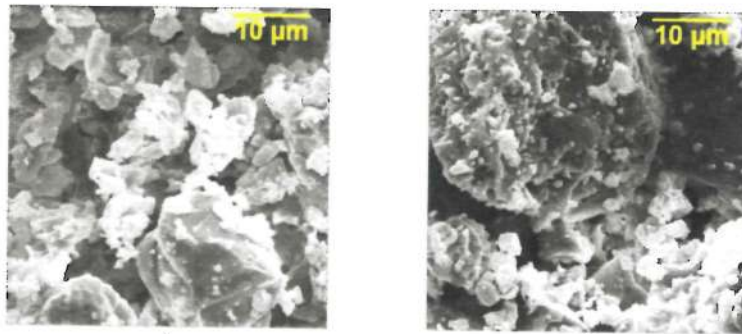


Рис. 1. РЭМ порошков замещенных ТКФ:  
*a* – Cu-ТКФ; *б* – Ag-ТКФ

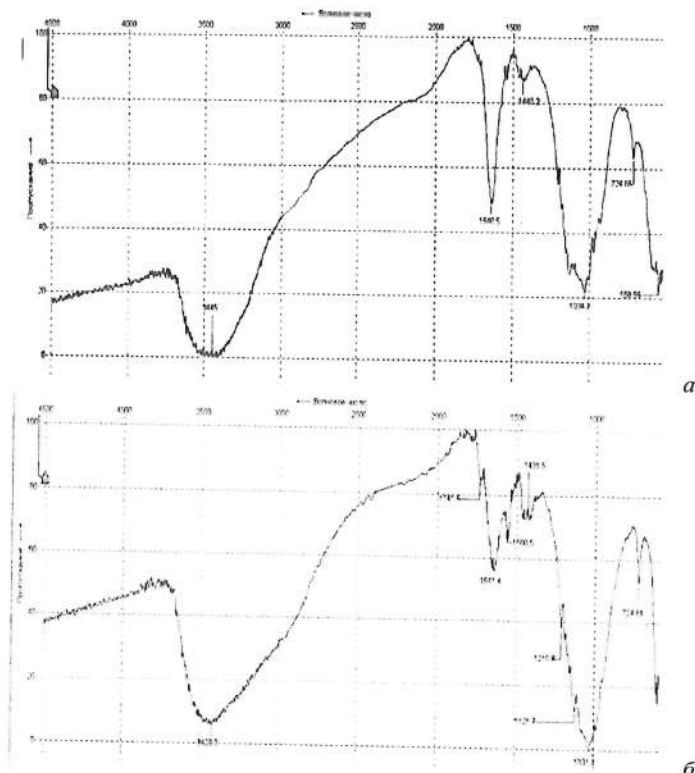


Рис. 2. ИК-спектры образцов порошков замещенных ТКФ:  
*a* – Cu-ТКФ; *б* – Ag-ТКФ

Количественный анализ концентрации основных элементов  
в порошках, замещенных ТКФ

Компонент	Концентрация элементов	
	Cu-ТКФ	Ag-ТКФ
PO <sub>4</sub>	15,6	40,9
Ca	30,9	37,4
Cu	20,5	–
Ag	–	20,7

Полученные результаты показывают возможность получения медь- и сереброзамещенных трикальцийфосфатов из растворов, что подтверждено данными ИК-спектроскопии и количественным анализом элементов порошков. При этом порошки содержат в своем составе как крупные частицы (размером более 30 мкм), так и мелкие менее 2 мкм.

Полученные порошки перспективны для применения в ортопедии и стоматологии, в том числе в качестве основы для наноструктурированных плазмонапыленных покрытий внутрикостных эндопротезов, которые будут получены и исследованы нами в ближайшее время.

Исследование выполнено при финансовой поддержке грантов РФФИ в рамках научных проектов № 16-08-01250 а, № 15-03-02767 а, № 16-33-60154 мол\_а\_дк и стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-289.2015.4.

#### Литература

1. Carrodeguas, R. G.  $\alpha$ -Tricalcium phosphate: Synthesis, properties and biomedical applications / R. G. Carrodeguas, S. De. Aza // *Acta Biomaterialia*. – 2011. – Vol. 7, Is. 10. – Pp. 3536–3546.
2. Лясникова, А. В. Материалы и покрытия в медицинской практике / В. Н. Лясников, А. В. Лясникова, Т. Г. Дмитриенко. – Саратов : Научная книга, 2011. – 300 с.
3. Shanmugam, S. Copper substituted hydroxyapatite and fluorapatite: Synthesis, characterization and antimicrobial propert / S. Shanmugam, B. Gopal // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40. – Pp. 15 655–15 662.



4. Исследование биосовместимости и антибактериальных свойств серебросодержащего трикальцийфосфата *in vivo* / В. Э. Хон, Н. В. Загородный, В. Е. Мамонов, Е. Н. Гласко, и др. // Вестник травматологии и ортопедии им. Н. Н. Приорова. 2014. – № 3. – С. 56–61.

5. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of copper and zinc-doped hydroxyapatite nanopowders / V. Stanic, S Dimitrijevic, J. A. Stankovic, et al. // Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 256. – Pp. 6083–6089.

6. Lin, Y. Preparation, characterization and antibacterial property of cerium substituted hydroxyapatite nanoparticles / Y. Lin, Z. Yang, J. Cheng // J. Rare Earths. – 2007. – Vol. 25. – Pp. 452–456.

7. *In vitro* biocompatibility and antimicrobial activity of wet chemically prepared  $\text{Ca}_{10}\text{xAg}_x(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  hydroxyapatites / B. Singh, A. K. Dubey, S. Kumar [et al.] // Mater. Sci. Eng. – 2011. – Vol. 31. – Pp. 1320–1329.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ  
ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
ФУЛЛЕРЕНОВ И ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ**

**Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup>, Н. Г. Внукова<sup>1,2</sup>, А. И. Дудник<sup>1</sup>,  
Г. А. Глушченко<sup>1</sup>, И. А. Дубинина<sup>1,2</sup>, У. Е. Гуляева<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет,

<sup>3</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
г. Красноярск, Россия, churilov@iph.krasn.ru

Представлены результаты исследований влияния, как параметров синтеза, так и условий выделения фуллеренов и ЭМФ на выход конечного продукта.

**Введение.** В настоящее время хорошо известно, что образование фуллеренов не зависит непосредственно от способа создания низкотемпературной плазмы. Фуллерены хорошо образуются в плазме дуги постоянного тока, в радиочастотном и индукционном разрядах. Несмотря на то, что результаты наших исследований получены на установке для высокопроизводительного синтеза фуллеренов, в основе работы, которой лежит дуговой разряд переменного тока частотой 66 кГц, они имеют общий характер и соответствуют процессам, протекающим в плазме разрядов и другого типа.

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.**

На рис. 1 приведена фотография лабораторного варианта разработанной и изготовленной нами установки для высокопроизводительного синтеза углеродного конденсата (УК), содержащего фуллерены и ЭМФ. Установка позволяет одновременно осуществлять три дуговых разряда, при автоматической подаче электродов осуществляемой шаговыми двигателями. Ранее нами уже было показано, что изменяя только давление гелия в камере, мы можем изменять и скорости изменения температуры и электронной концентрации вдоль

перпендикулярна к оси разряда [1]. Четыре нижних электрода расположены вдоль ребер воображаемой пирамиды с углом при вершине  $57^\circ$ . Другие два электрода лежат в горизонтальной плоскости. Каждый дуговой разряд имеет свое автономное питание, т. е. всего, для трех пар электродов, используются три источника питания.

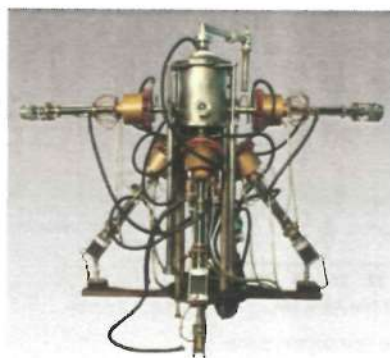


Рис. 1. Установка для высокопроизводительного синтеза УК с высоким содержанием фуллеренов и ЭМФ

Ток каждой дуги, частота и давление могут изменяться в диапазонах 20–240 А, 30–166 кГц, 0.01–0.4 МПа соответственно. При исследованиях распределения температуры и электронной концентрации вдоль радиуса дугового разряда, использовались только два горизонтально расположенных электрода (рис. 2). На фотографии видно, что диаметр светящейся области с увеличением давления уменьшается.

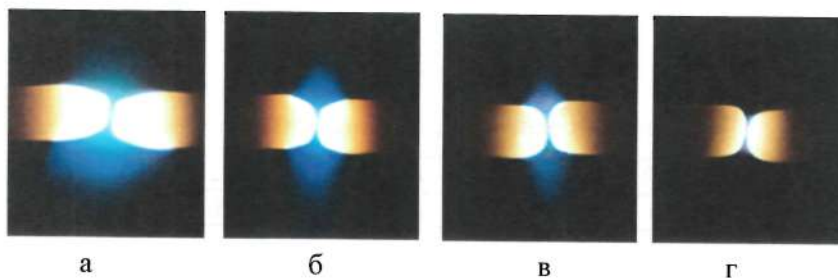


Рис. 2. Фотографии разрядов при разных давлениях: а – 0.10, б – 0.18, в – 0.30, г – 0.38 МПа). Ток дуги 240 А, частота 66 кГц

Зависимости температуры вдоль радиуса вычислялись в соответствии с теоремой Абеля по хордовым значениям, полученным методом относительных интенсивностей спектральных линий, рис. 3.

Экстракцию фуллеренов из УК осуществляли дисульфидом углерода с использованием аппарата Сокслета. Выход фуллеренов в зависимости от давления гелия в камере приведен в табл. 1. Относительное содержание различных фуллеренов определяли из соотношения площадей пиков поглощения, полученных методом ВЭЖХ.

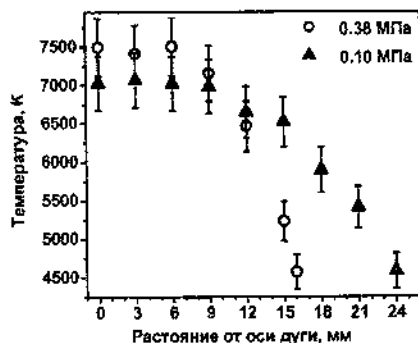


Рис. 3. Распределение температуры в зависимости от расстояния до оси дуги при давлении в камере 0.1 и 0.38 МПа, токе 240 А и частоте 66 кГц

Твердый экстракт фуллеренов растворяли в толуоле и прописывали на хроматографе Agilent Technologies 1200 Series, (рис. 4).

Таблица 1

Выход фуллерена ( $\alpha$ ) при разных давлениях (P)

P, МПа	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18	0.22	0.30	0.38
$\alpha$ , вес. %	7.0	12.6	11.0	8.8	7.5	7.5	7.5	7.0

Оказалось, что в зависимости от давления гелия в камере содержание  $C_{70}$  и высших фуллеренов  $C_N$  (где  $N > 70$ ) при  $P = 0,10$  МПа относительно общего содержания составляет 10 и 7 вес. % соответственно, а при увеличении давления растет и при 0.38 МПа составляет 30 и 10 вес. % соответственно. Как показали полученные результаты, с увеличением давления общий выход фуллеренов падает, а относительное содержание высших

фуллеренов растет. Приведенные нами результаты подтверждают современные представления образования фуллеренов в рамках модели «shrink wrap» [2], когда в процессе охлаждения происходит уменьшение размера молекулы фуллерена за счет потери кластера  $C_2$ . При высоком давлении область температур, где молекула может потерять часть атомов углерода, уменьшается (рис. 3). Массовый поток углерода остается прежним при той же эрозии графитовых стержней, которая определяется величиной тока дуги, соответственно, молекула фуллерена быстрее проходит область нестабильности. Этим и объясняется увеличение доли высших фуллеренов, образующихся в процессе синтеза при более высоких давлениях.

Так как ЭМФ – это высшие фуллерены, молекулы которых содержат атомы или кластеры внутри, то можно было бы предположить, что и их относительное содержание при увеличении давления тоже будет увеличиваться.

Синтез ЭМФ проводили, распыляя сразу шесть стержней, т. е. с тремя дугами. Оксид редкоземельного элемента мы помещали в осевое отверстие каждого стержня. Выделение проводилось методом экстракции с использованием аппарата Сокслета в ортоксилоле, пиридине и дисульфиде углерода. Как показали масс-спектральные исследования, пиридин и дисульфид углерода полностью экстрагируют фуллерены и ЭМФ. Однако экстракты, полученные дисульфидом углерода, позволяют растворять их в толуоле практически без потерь. В связи с выше сказанным ниже приводим результаты, полученные в основном на образцах, экстрагированных дисульфидом углерода.

Были проведены исследования по влиянию давления гелия в камере на содержание ЭМФ с гадолинием в образующемся УК в диапазоне давлений 0.38 – 0.03кПа, рис. 4, табл. 2. Проведение синтеза при более высоких давлениях невозможно в разработанной нами установке. Более низкие давления позволяют получать лишь следовые количества фуллеренов и ЭМФ.

Для ЭМФ с Gd мы сначала наблюдаем возрастание эффективности синтеза с увеличением давления вплоть до атмосферного, а выше – уменьшение.

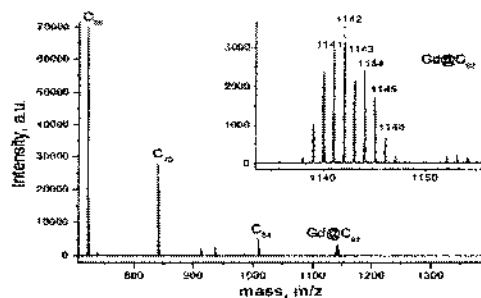


Рис.4. Масс-спектр фуллеренового экстракта, синтезированного с добавлением  $Gd_2O_3$

Также были проведены аналогичные исследования по влиянию давления на эффективность образования ЭМФ с Y ( $Y@C_{82}$ ) (рис. 5, табл. 2). Как видно из табл. 2, для ЭМФ с Y наблюдается рост относительного их содержания в фуллереновом экстракте с уменьшением давления. Какой-либо общей зависимости от давления количественного или относительного содержания ЭМФ в УК нами не наблюдалось, т. е. высказанное выше предположение пока нельзя считать верным.

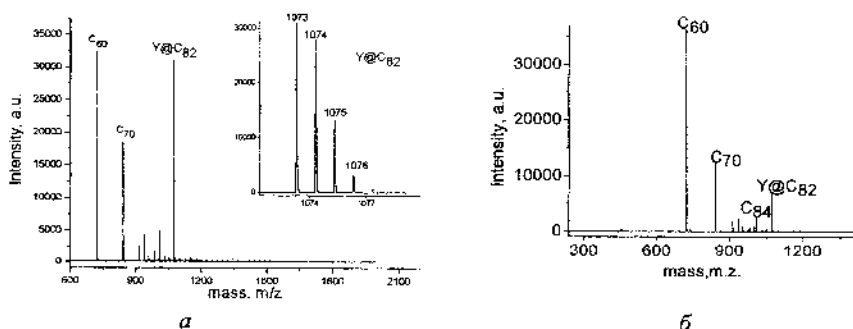


Рис.5. Масс-спектр фуллеренового экстракта, полученного с введением  $Y_2O_3$  при давлении 0.35 МПа (а) и 0.06 МПа (б) (положительная мода)

Известно, что наиболее распространенным и эффективным способом получения ЭМФ уже долгое время остается способ

введения металла в виде его оксида. Возможно, происходит восстановление атома металла с одновременным его захватом фуллереновой молекулой. Также обращает на себя внимание и тот факт, что ЭМФ с редкоземельными элементами образуются с наиболее высоким выходом. Видимо, электронная структура атомов редкоземельных элементов наиболее подходит с термодинамической и кинетической точек зрения для образования молекул ЭМФ. В любом случае в настоящее время экспериментальных результатов для понимания процессов, лежащих в основе синтеза ЭМФ, не достаточно для построения адекватной модели их образования.

Таблица 2.

Результаты анализа образцов УК, содержащих Y и Gd, синтезированных при разных давлениях

Давление гелия в камере, МПа	Содержание Gd@C <sub>32</sub> вес.%	Содержание Y@C <sub>32</sub> , вес.%
0.36	2,0	4,4
0.12	4,9	6,9
0.07	2,3	11,4
0.03	0,9	11,3

Следующим важным вопросом в области получения ЭМФ является его выделение в индивидуальном виде. Попытки выделить ЭМФ методами колоночной хроматографии или ВЭЖХ не позволили получить хороших результатов. Как нам удалось выяснить, это связано с потерей большей части ЭМФ на сорбенте. Нами предложена методика выделения, результаты которой представлены на рис. 6 для ЭМФ с Y (Y@C<sub>32</sub>) и с Gd (Gd@C<sub>32</sub>).

В экстракт фуллеренов, содержащих ЭМФ, добавляли несколько капель TiCl<sub>4</sub> [3]. Раствор фильтровали через мембранный фильтр PTFE. Твердый остаток промывали водой и растворяли в дисульфиде углерода.

**Заключение.** Таким образом, механизм образования ЭМФ в плазме дугового разряда существенно отличается от механизма образования обычных фуллеренов и его нельзя описать в рамках модели «shrink wrap», т. е. отжиг молекул фуллеренов, сопровождающийся потерей кластера C<sub>2</sub> не является основным механизмом. Показано, что из фуллереновых экстрактов наиболее эффективно выделять ЭМФ, содержащие один атом внутри

молекулы, в две стадии. Первая стадия – разделение с использованием кислот Льюиса, вторая – выделение на колонке COSMOSIL *Вискупрег-М* методом ВЭЖХ. Исследования по влиянию различных параметров углеродной плазмы на процесс образования ЭМФ, а также получение ЭМФ в более чистом виде, путем многократного разделения с использованием кислот Льюиса будут продолжены.

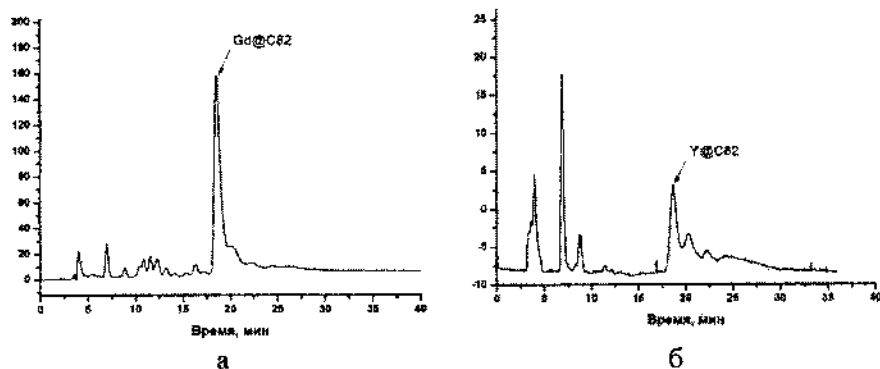


Рис. 6. Хроматограмма УК, синтезированного с добавлением  $Gd_2O_3$  (а) и  $Y_2O_3$  (б)

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, Соглашение № 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).

#### Литература

1. Churilov, G. N. Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure / G. N. Churilov, W. Kratschmer, I. V. Osipova, et al. // *Carbon*. – 2013, – Vol.62. – Pp.389–392.

2. Irle, S. The  $C_{60}$  formation puzzle «Solved»: QM/MD simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic fullerene self-assembly mechanism / S. Irle, G. Zheng, Z. Wang [et al.] // *J. Phys. Chem. B*, 2006. – Vol. 110. – Pp.14 531–14 545.

3. Wang, Z. The Origin and Mechanism of Non-HPLC Purification of Metallofullerenes with  $TiCl_4$  / Z. Wang, Yu. Nakanishi, S. Noda [et al.] // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – Vol. 116, № 48. – Pp 25 563–25 567.



**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ  
КОМПЛЕКСОВ  $Y@C_{82}$  В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ  
И МОЛЕКУЛЯРНОЙ ФОРМАХ**

**А. С. Холтобина, А. А. Кузубов, А. С. Фёдоров**

Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, Россия  
akholtobina93@mail.ru, alexxkuzubov@gmail.com,  
alex99@iph.krasn.ru

Проведено квантово-химическое исследование эндоэдральных комплексов  $Y@C_{82}$  с использованием программного пакета OpenMX. Исследованы молекулярная и кристаллическая структуры. Изучены барьеры взаимных переходов между возможными положениями атома  $Y$  и влияние электрического поля.

В данной работе проведено квантово-химическое исследование эндоэдральных комплексов  $Y@C_{82}$  с использованием программного пакета OpenMX (Open source package for Material eXplorer), предназначенного для наноразмерного моделирования, основывающегося на теории функционала плотности DFT [1], псевдопотенциалах, сохраняющих норму [2–3] и псевдоатомных локализованных базисных функциях [4]. Осуществлено моделирование ряда систем, в числе которых одиночный комплекс  $Y@C_{82}$ , структура, состоящая из двух комплексов  $Y@C_{82}$ , а также данный комплекс в периодических условиях (гранцентрированная кубическая ячейка с  $a = 11,457 \text{ \AA}$ ).

Поскольку молекула фуллерена  $C_{82}$  имеет эллипсоидную форму и атом  $Y$  может занимать в его полости несколько неэквивалентных положений, был исследован ряд возможных положений атома  $Y$  в полости молекулы  $C_{82}$ . Среди них можно отметить положения high (в верхней части молекулы), а также

low1 и low2 слева и справа на более ровной нижней части молекулы соответственно (рис. 1, в).

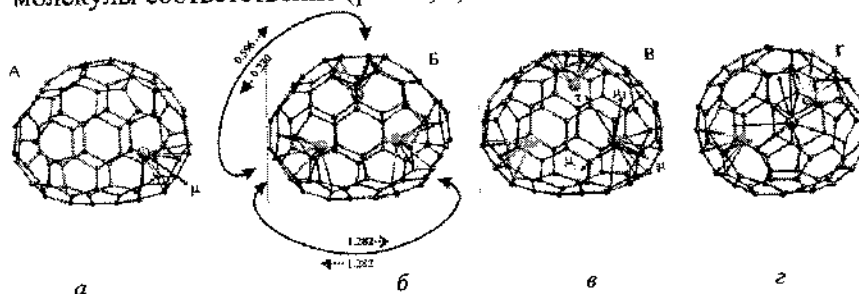


Рис. 1. Направление дипольного момента для положения low (а); переходы атома Y между положениями high-low, low-high, low-low (б); направления, по которым было приложено электрическое поле (в), направления, по которым было приложено электрическое поле вид сбоку (г)

Оказалось, что наиболее низкой энергией связи, рассчитанной по формуле (1), из них обладали оба положения low (-5,154 и 5,152 эВ соответственно), что указывает на эквивалентность данных позиций, в то время как энергия связи  $E_{bond}$  для положения high составила -4,788 эВ.

$$E_{bond} = E_{complex} - E_{ful} - E_Y, \quad (1)$$

где  $E_{complex}$  – полная энергия эндодрального комплекса  $Y@C_{82}$ ,  $E_{ful}$  – полная энергия фуллерена,  $E_Y$  – энергия атома иттрия.

Кроме того, для систем high и low был рассчитан дипольный момент, который составил 2,638 и 2,859 Д соответственно.

Вероятность заселения, рассчитанная по формуле (2), составила для high и low  $2,6 \cdot 10^{-7}$  и  $\sim 0,5$  соответственно. Поскольку вероятность заселения состояния high мала, поляризуемость  $P$  системы будет определяться дипольным моментом состояния low:

$$P = \frac{e \frac{\Delta_i}{kT}}{\sum_i e^{-\frac{\Delta_i}{kT}}}, \quad (2)$$

где  $\Delta_i$  – разница полных энергий комплексов  $Y@C_{82}$  с различными положениями атома иттрия.

Далее были изучены барьеры взаимных переходов атома Y между всеми рассмотренными положениями: из high в low, из low в high, из low1 в low2 (величины барьера в 0,230, 0,596 и 1,282 эВ соответственно). Следовательно, более вероятно осуществление перехода атома Y из положения high в положение low вдоль направления (111) в кристалле.

Для структуры, состоящей из двух молекул  $Y@C_{82}$ , расположенных таким же образом, как и в кристалле, также было проведено моделирование нескольких возможных положений атомов Y, обозначенных как high1-high2 (h1h2), low1right-high2 (l1rh2), low1right- low2left (l1r\_l2l), low1left- low2right (l1l\_l2r), low1left- low2left (l1l\_l2l). Наименьшая энергия связи из всех исследованных геометрий обнаружена для геометрии l1r\_l2l (-5,186 эВ).

Кроме того, было изучено изменение дипольного момента в зависимости от величины электрического поля, приложенного вдоль направления перехода из положения high в low, и вдоль направления дипольного момента (рис. 1, а) для одной молекулы  $Y@C_{82}$ . В результате чего были обнаружены линейная зависимость и ряд квадратичных зависимостей (рис. 2).

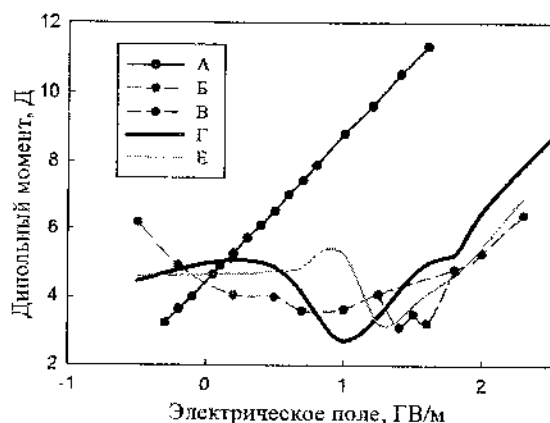


Рис. 2. Зависимость дипольного момента от электрического поля: а – для электрического поля, приложенного вдоль направления перехода атома Y из положения high в low, б – для электрического поля, приложенного вдоль направления дипольного момента, в – часть б, г и д – направления, перпендикулярные направлению б

В табл. 1 представлены энергии связи, энергии связи двух молекул (аналог энергии кристаллической решетки для структур, состоящих из двух комплексов  $Y@C_{82}$ ), которые показывают, что геометрии с наиболее низкой энергией являются и геометрии с положениями атома  $Y$  low, а также барьеры возможных переходов атомов  $Y$  в этих структурах. Из табл. 1 видно, что заряд на атоме  $Y$  практически идентичен для различных структур, что свидетельствует о том, что на дипольный момент оказывает влияние лишь расположение атома  $Y$ . Кроме того, на рис. 3 показаны зависимости заряда на атоме  $Y$  от величины электрического поля, приложенного к эндоэдральному комплексу. Показано различие между двумя основными направлениями приложения электрического поля, а именно по направлению перехода атома  $Y$  из положения high в положение low и по направлению дипольного момента.

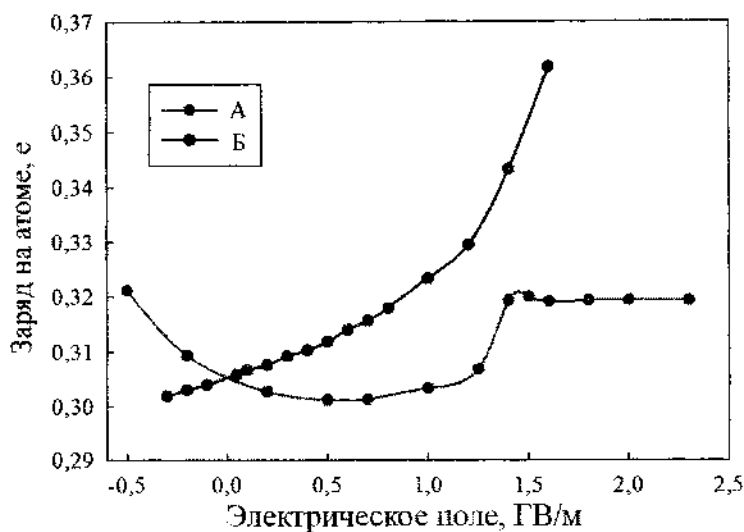


Рис. 3. Зависимость заряда на атоме иттрия от электрического поля: *а* – для электрического поля, приложенного вдоль направления перехода атома  $Y$  из положения high в low, *б* – для электрического поля, приложенного вдоль направления дипольного момента

Таблица 1

Энергии связи, энергии связи двух молекул и заряды на атомах Y  
для структур, состоящих из двух комплексов Y@C<sub>82</sub>

Структура	$E_{\text{bond Me}}$ , эВ	$E_{\text{bond 2mol}}$ , эВ	Заряд атома Y, e
h1h2	-4,800	-0,034	0,428
l1r h2	-5,007	-0,083	0,307
l1r l2l	-5,186	-0,076	0,305
l1l l2r	-5,155	-0,012	0,307
l1l l2l	-5,158	-0,017	0,304

Также было проведено моделирование кристаллической структуры Y@C<sub>82</sub>, по аналогии с предыдущими расчетами исследованы различные положения атома Y: high, low1 и low2, среди которых наиболее выгодными, как и в случае одиночных молекул, оказались положения low (табл. 2). Кроме того, были рассчитаны значения энергии кристаллических решеток  $E_{\text{cryst\_lat}}$  для всех этих структур:

$$E_{\text{cryst\_lat}} = E_{\text{crystal}} - nE_{\text{complex}}, \quad (3)$$

где  $E_{\text{crystal}}$  – энергия кристалла,  $E_{\text{complex}}$  – энергия эндоэдрального комплекса, n – число таких комплексов в системе.

Таблица 2

Энергии связи, энергии кристаллической решетки заряды  
на атомах Y для кристаллических структур с различными  
положениями атома Y

Структура	$E_{\text{bond Me}}$ , эВ	$E_{\text{cryst}}$ , эВ	Заряд атома Y, e
high	-5,240	-0,452	0,424
low1	-5,610	-0,458	0,295
low2	-5,579	-0,425	0,299

Исследование барьеров перехода из положения high в low (0,661 эВ) и из low1 в low2 (1,229 эВ) показали, что они незначительно отличаются от барьеров аналогичных переходов в одиночных молекулах (рис. 1). Также стоит отметить, что при

данных переходах происходит синхронное смещение атомов Y во всех молекулах C<sub>82</sub>. Кроме того, была создана модель кристалла Y@C<sub>82</sub>, состоящая из четырех молекул Y@C<sub>82</sub>, расположенных так же, как и в ГЦК. Противоположно предыдущему описанию, в данной модели было рассмотрено смещение атома Y в одной из молекул Y@C<sub>82</sub> в положения high и low, в котором атом Y помещался в положение у правой стенки фуллерена, в то время как в остальных молекулах он находился у левой.

Таким образом, результатом моделирования эндодральных комплексов Y@C<sub>82</sub> является возможность формирования стабильных структур подобного типа как в виде отдельной молекулы, так и в кристаллической форме с сегнетоэлектрическими свойствами, что может быть применено при разработке в области радиоэлектроники и автоматики.

#### Литература

1. Yung, S. Endohedral Fullerenes: From Fundamentals to Applications / S. Yung, C.- R. Wang. – Word Scientific, 2014. – P. 433.
2. Ross, M. M. Production and characterization of metallofullerenes / M. M. Ross, H. H. Nelson, J. H. Callahan, S. W. McElvany // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 5231.
3. McElvany, S. W. Production of endohedral yttrium-fullerene cations by direct laser vaporization / S. W. McElvany, S. W. McElvany // J. Phys. Chem. – 1992. – Vol. 96. – P. 4935.
4. Suematsu, H. Higher Fullerenes: Structure and Properties / H. Suematsu, Y. Murakami, H. Kawata [et al.] // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 1994. – Vol. 349. – P. 019943.

**ВЛИЯНИЕ ОТЖИГА НА ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК  
НА СПЛАВЕ Ti-40% Al**

**К. В. Степанова<sup>1</sup>, Н. М. Яковлева<sup>1</sup>, А. Н. Кокатев<sup>1</sup>,  
Х. Петтерссон<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск,  
Россия

<sup>2</sup>Университет г. Хальмштад, Швеция, lady.cristin4ik@yandex.ru

В работе рассматривается влияние отжига на структуру нанопористых анодно-оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40 вес.% Al, а также исследуются их электронные и фотокаталитические свойства.

В настоящее время интенсивно изучается нанокристаллический TiO<sub>2</sub> [1], синтезируемый, как правило, золь-гель методом. При ультрафиолетовом (УФ) облучении TiO<sub>2</sub> проявляет сильную фотокаталитическую активность: на его поверхности любые органические соединения разлагаются на углекислый газ и воду. Интересным объектом являются нанотрубчатые анодные оксиды титана (НТАОТ), имеющие высокие значения площади поверхности. Путем варьирования условий анодирования можно добиться формирования пленок с заданным наноразмерным диаметром трубок и толщиной. Известно [2], что отжиг НТАОТ на воздухе приводит к образованию кристаллических модификаций TiO<sub>2</sub> – анатаза и/или рутила, в зависимости от температуры отжига. Также подчеркивается, что кристаллический анатаз обладает лучшей фотокаталитической активностью по сравнению с рентгеноаморфным оксидом. Показано, что аморфные НТАОТ имеют плохой фотоотклик и очень низкий КПД преобразования солнечной энергии в электрическую, поскольку большинство электронов не достигают подложки, рекомбинируя с дырками на дефектах внутри трубок. Согласно данным [3], преобразование

аморфных оксидов титана в кристаллический анатаз с сохранением нанотрубчатого строения должно привести к увеличению фотоотклика. В последнее время появились работы, в которых рассматриваются способы получения так называемых «черных» оксидов титана [4, 5], обладающих расширенным до видимого света спектральным диапазоном поглощения, а значит, способными проявлять фотокаталитические свойства и под действием видимого излучения.

Использование нанотрубчатых анодных оксидных пленок (АОП) на титане в качестве основы каталитически активных наноматериалов сдерживается их низкими механическими свойствами. В работе [6] показано, что при особых условиях анодирования спеченного порошка сплава Ti-40 вес.% Al могут быть получены самоорганизованные нанопористые анодные оксидные пленки с эффективным диаметром пор порядка 60–80 нм. Поскольку нанопористые оксидные пленки на TiAl включают наряду с  $Al_2O_3$  также и  $TiO_2$ , то изучение процесса их кристаллизации может оказаться перспективным для получения новых фотокаталитических наноматериалов. Сведений о влиянии термических воздействий на структуру и свойства АОП, сформированных на сплаве Ti-40 вес.% Al, в литературе не найдено.

Цель работы – изучение влияния отжига на структуру и фотокаталитические свойства нанопористых анодно-оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40 вес.% Al.

Объектами исследования являлись АОП, сформированные в  $C_2O_2H_6+0,25\%NH_4F$  при  $U_a = 60$  В в течение 30 мин и в  $10\%H_2SO_4+0,15\%HF$  при  $j_a = 0,2$  мА/см<sup>2</sup> в течение 85 мин. Отжиг проводился как в вакууме ( $10^{-4}$  мм. рт. ст.), так и на воздухе при температуре  $T = 1093$  К в течение  $t = 30$  мин. Температура отжига была выбрана в соответствии с величиной температуры кристаллизации алюмооксидной компоненты АОП и необходимостью сохранения нанопористой структуры.

Строение поверхности образцов исследовалось методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с помощью микроскопов JEOL JSM-6480LV и FIB/SEM FEI Nova NanoLab 600. Рентгенографирование образцов до и после анодирования, а также после отжига проводилось на дифрактометре ARL X'TRA с



использованием  $\text{CuK}\alpha_1$ -излучения ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta = 15^\circ\text{--}90^\circ$  с шагом  $\Delta\theta = 0,05^\circ$ . Идентификация фазового состава образцов выполнялась сопоставлением экспериментальных значений интенсивностей и межплоскостных расстояний с известными литературными данными.

Оценка ширины запрещенной зоны титаноксидной компоненты АОП на сплаве Ti-40 вес.% Al до и после термической обработки проводилась методом оптической спектроскопии. Регистрировали зависимости оптической плотности от длины волны, а затем по краю собственного поглощения ( $\lambda_k$ ) рассчитывали ширину запрещенной зоны  $E_g$ .

Качественную оценку фотокаталитических свойств образцов после отжига осуществляли с применением оптического спектрофотометра ПЭ-5300ВИ в модельной реакции разложения метилового оранжевого под действием УФ и видимого излучения. Регистрировали зависимости оптической плотности и коэффициента пропускания от длины волны. Затем, применяя метод стандартного раствора, определяли концентрацию  $C_x$  раствора исходя из закона Бугера – Ламберта – Бера. Получали зависимости концентрации от времени засветки.

Как следует из СЭМ-изображений, в результате термического воздействия как в вакууме, так и на воздухе происходит кристаллизация аморфной оксидной пленки, сформированной во фторсодержащих электролитах (10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15% HF и  $\text{C}_2\text{O}_2\text{H}_6$  + 0,25%  $\text{NH}_4\text{F}$ ). При этом сохраняется нанопористое строение, характеризуемое наличием регулярно расположенных пор с диаметрами в диапазоне 30–70 нм (рис. 1) [7].

Методом рентгенофазового анализа показано, что после отжига на воздухе фазовый состав АОП отвечает смеси кристаллических диоксидов титана (анатаза и рутила), оксидов алюминия ( $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), присутствует оксидная керамика  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  и следы  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Отжиг в вакууме также приводит к образованию многофазной кристаллической структуры оксидной пленки, представленной совокупностью кристаллического диоксида титана со структурой анатаза, оксидов алюминия ( $\alpha$ - и  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и «черных» оксидных форм TiO и  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . Обнаружение в составе

отожженных образцов как высокотемпературной фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , так и  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  коррелирует с результатами работы [8].

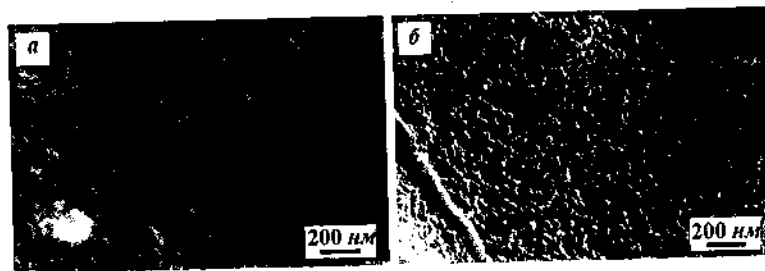


Рис. 1. СЭМ-изображения оксидных пленок на порошковом сплаве Ti-40 вес.% Al, полученных анодированием в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 0,15% HF после отжига на воздухе (а) и в вакууме (б) при 1093 К (30 мин)

Результаты оценки оптической ширины запрещенной зоны ( $E_g$ ) титанооксидной компоненты АОП, сформированных на порошковом сплаве Ti-40 вес.% Al, до и после термообработки (рис. 2) показывают уменьшение значения  $E_g$  для аморфного оксида ( $\lambda_k \sim 495$  нм,  $E_g = 2,5$  эВ), что может быть объяснено присутствием свободных состояний, связанных с кислородными вакансиями, ловушками электронов и дырок, в пределах ширины запрещенной зоны аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , способствующих дополнительным межзонным переходам электронов и дырок [9]. Иначе говоря, появление дополнительных энергетических состояний, локализованных на Ti и являющихся примесными для  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приводят к уменьшению значения  $E_g$  и сдвигу спектрального интервала поглощения в видимую область.

Установлено, что фотокаталитическая активность отоженных на воздухе АОП должна проявляться при облучении электромагнитным излучением с  $\lambda \cong (450 \pm 10)$  нм, а отоженных в вакууме –  $\lambda \cong (560 \pm 15)$  нм, что соответствует синей и желтой области видимой части спектра. Тенденция к увеличению ширины запрещенной зоны после отжига на воздухе ( $E_g = 2,8$  эВ) может быть обусловлена прошедшей кристаллизацией аморфной АОП, которая приводит к увеличению ширины запрещенной зоны алюмооксидной компоненты ( $E_g = 7,8$ – $8,6$  эВ), по сравнению с аморфным  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $E_g = 7,3$  эВ). Уменьшение значения  $E_g$  до 2,2 эВ

после отжига в вакууме может быть объяснено появлением «черных» форм оксидов титана ( $Ti_2O_3$  и  $TiO$ ).

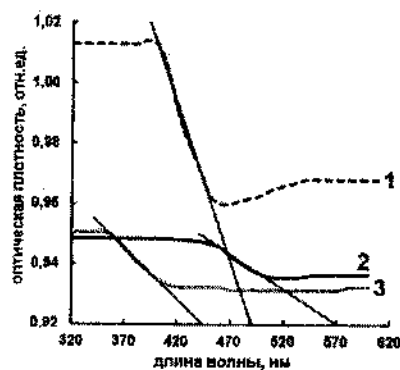


Рис. 2. Зависимости оптической плотности от длины волны излучения для анодированного в 10%  $H_2SO_4$  + 0,15% HF образца порошкового сплава Ti-40 вес. % Al до термообработки (1), отожженного в вакууме (2) и на воздухе (3)

При оценке фотокаталитической активности термически модифицированных АОП порошкового сплава Ti-40 вес.% Al впервые показано, что после отжига наблюдается устойчивая тенденция к уменьшению исходной концентрации метилового оранжевого как при засветке в УФ, так и в видимом диапазоне.

Таким образом, впервые установлено, что гетерогенный оксид, сформированный на порошковом сплаве Ti-40 вес.% Al, в аморфном состоянии характеризуется величиной ширины запрещенной зоны  $E_g \sim 2,5$  эВ, в отличие от аморфного НТАОТ ( $E_g \sim 3,4$  эВ), что вызывает соответственно расширение спектрального диапазона фотокаталитической активности данных пленок до видимой области спектра. Полученные результаты демонстрируют перспективность дальнейшего исследования АОП на порошковом сплаве Ti-40 вес.% Al и создания на их основе новых фотокаталитически активных наноматериалов.

#### Литература

1. Liu, Z. Highly Ordered  $TiO_2$  Nanotube Arrays with Controllable Length for Photoelectrocatalytic Degradation of Phenol /

- Liu, Z., Zhang, X., Nishimoto, S. [и др.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112. – Pp. 253–259.
2. Jarosz, M. Heat Treatment Effect on Crystalline Structure and Photoelectrochemical Properties of Anodic TiO<sub>2</sub> Nanotube Arrays Formed in Ethylene Glycol and Glycerol Based Electrolytes / M. Jarosz, K. Syrek, J. Kapusta-Kołodziej [et al.] // *J. Phys. Chem. C.* – 2015. – Vol. 119 (42). – Pp. 24182–24191.
3. Ghicov, A. Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures / A. Ghicov, P. Schmuki // *Chem. Commun.* – 2009. – Pp. 2791–2808.
4. Wang, G. Hydrogen-Treated TiO<sub>2</sub> Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting / G. Wang, H. Wang, Y. Ling [et al.] // *Nano Lett.* – 2011. – Vol. 11. – Pp. 3026–3033.
5. Teng, F. Preparation of black TiO<sub>2</sub> by hydrogen plasma assisted chemical vapor deposition and its photocatalytic activity / F. Teng, M. Li, C. Gao [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental.* – 2014. – Vol. 148–149. – Pp. 339–343.
6. Степанова, К. В. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al / К. В. Степанова, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев [и др.] // *Уч. зап. ПетрГУ.* – 2015. – Т. 147, № 2. С. 81–86.
7. Степанова, К. В. Влияние отжига на структуру нанопористых оксидных пленок на поверхности порошкового сплава титан-алюминий / К. В. Степанова, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев [и др.] // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования.* – 2016. – № 9. В печати.
8. Leyens, C. Titanium and Titanium Alloys. Fundamentals and Applications / Ed. by C. Leyens, M. Peters // WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, – Weinheim, 2003. – 532 p.
9. Li, F. N-doped P25 TiO<sub>2</sub>-amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites: One-step solution combustion preparation and enhanced visible-light photocatalytic activity / F. Li, Y. Zhao, Y. Hao [et al.] // *J. of Hazardous Materials.* – 2012. – Vol. 239–240. – Pp. 118–127.

**АЛМАЗНАЯ ДИФРАКЦИОННАЯ РЕШЕТКА****А. Л. Степанов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев, М. Ф. Галляутдинов**

Казанский физико-технический институт  
им. Е. К. Завойского РАН, г. Казань, Россия,  
aanstep@gmail.com

Представлен новый способ изготовления алмазных дифракционных решеток имплантацией ионами бора через маску. При этом в периодически-немаскированных областях получена поверхностная графитизация алмаза. Функционирование дифракционной решетки апробировано при ее зондировании гелий-неоновым лазером.

Постоянное развитие интегральной оптики требует поиска новых и совершенствования существующих технологий изготовления рабочих компонентов и устройств, ее составляющих. При этом определенные задачи связываются со специальным направлением, называемым алмазной оптикой [1]. Использование алмаза в оптике обусловлено его радиационной (лучевой) стойкостью и высокой теплопроводностью. Алмазные оптические элементы, обладая окном прозрачности в широком диапазоне длин волн от 0,2 до 5 мкм, могут работать при резких перепадах температуры, в агрессивных химических средах, при этом сохраняя свои характеристики. Алмазы химически инертны и могут быть использованы в биомедицинских технологиях. На практике алмазы используются для изготовления различных дифракционных оптических элементов (ДОЭ): решеток, киноформов, фокусаторов, корректоров и др. [1, 2]. Такие алмазные ДОЭ могут применяться для преобразования пучков высокомошных лазеров в технологических процессах резки, сварки, закалки и др., например, для непрерывного CO<sub>2</sub>-лазера, на котором удастся получать плотности мощности освещающего пучка до 20 кВт/см<sup>2</sup> [3]; для создания фотонно-кристаллических резонаторов на основе алмаза с целью реализации квантовых

механизмов хранения информации в устройствах интегральной оптики видимого диапазона [4]; для управления потоками излучения в рентгеновской оптике, например, при использовании алмазных Брегговских зеркал с коэффициентом отражения ~100% [5] и т. д.

Для формирования периодических ДОЭ на поверхности алмазов используются различные технологические способы, такие как воздействие мощными импульсами эксимерного лазера, травление в газовом потоке транспортного газа при ультрафиолетовом облучении через каталитические маски и др. В настоящей работе представляется новый подход, заключающийся в формировании на пластинах полированного алмаза периодических дифракционных структур методом непрерывной ионной имплантации через поверхностные маски. Ранее данная технология была успешно использована для получения ДОЭ на поверхности диэлектрических, полимерных и полупроводниковых подложках при их имплантации ионами благородных и переходных металлов [6–8]. Таким образом, конкретная задача исследования заключается в апробировании технологического подхода получения дифракционной решетки на поверхности алмаза методом низкоэнергетической высокодозовой имплантации ионами бора через поверхностную периодическую маску – металлическую сетку.

Для формирования ДОЭ на полированной поверхности искусственного алмазного образца имплантация проводилась ионами бора с энергией 40 кэВ, дозой облучения  $1,3 \cdot 10^{18}$  ион/см<sup>2</sup> и плотности тока в ионном пучке 15 мкА/см<sup>2</sup> на ионном ускорителе ИЛУ-3 через поверхностную маску – никелевую сетку с размерами квадратных ячеек 40 мкм. Локальная морфология и структура поверхности алмаза была исследована методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на СЭМ-микроскопе Merlin (Carl Zeiss), оснащенном детектором дифракции отраженных электронов HKL NordLys (Oxford Instruments). Оптическая характеристика ДОЭ проводилась наблюдениями на оптическом микроскопе Полар-1 (Микромед) и при измерении Рамановского спектра по методике, описанной в работе [9]. Анализ оптических дифракционных картин от ДОЭ проводился при их зондировании гелий-неоновым лазером на длине волны 632,8 нм.

Моделирование концентрационных профилей распределения имплантированного бора с энергией 40 кэВ в алмазе по глубине с помощью компьютерного алгоритма SRIM-2013 показало, что в приповерхностном имплантированном слое алмаза происходит накопление атомов бора на толщине  $\sim 100$  нм.

На рис. 1 приведены изображения фрагмента алмазной дифракционной решетки, сформированной имплантацией ионами бора через поверхностную маску, наблюдаемую на оптическом микроскопе (рис. 1, *а*) и на СЭМ под углом  $70^\circ$  (рис. 1, *б*). Видно, что из приведенных изображений, периодическая микроструктура состоит из чередующихся темных квадратных ячеек, относящихся к имплантированным участкам поверхности образца, разделенных стенками (светлые области) неимплантированного алмаза. Размеры имплантированных участков соответствуют размерам ячеек используемой поверхностной маски 40 мкм.

Структурная характеристика исходного и имплантированных участков алмаза (рис. 1) проводилась по наблюдению картин дифракции отраженных электронов при зондировании приповерхностной области образца (рис. 2). В результате в отличие от дифракции Кикучи, представляемой в виде параллельных плоскостям кристаллической решетки алмаза полос (рис. 2, *а*), для облученных ионами бора областей в картине дифракции наблюдаются только широкие диффузные кольца (рис. 2, *б*), указывающие на разрушение кристаллической решетки в приповерхностном слое имплантированного алмаза и формирование аморфных разупорядоченных углеродных образований.

На рис. 3 приведен спектр Рамановского рассеяния алмаза, подвергнутого имплантации ионами бора, измеренный в условиях комнатной температуры при зондировании излучением аргонового лазера на длине волны 522 нм. На низкочастотном участке спектра присутствует хорошо известная линия с максимумом  $1336\text{ см}^{-1}$ , соответствующая алмазу [10]. После проведения имплантации алмаза ионами бора в длинноволновой области появляется линия, близкая к спектру графита с максимумом  $1558\text{ см}^{-1}$ , характеризующая образование в образце графитизированных участков в местах разрушаемого алмаза (в ячейках решетки).

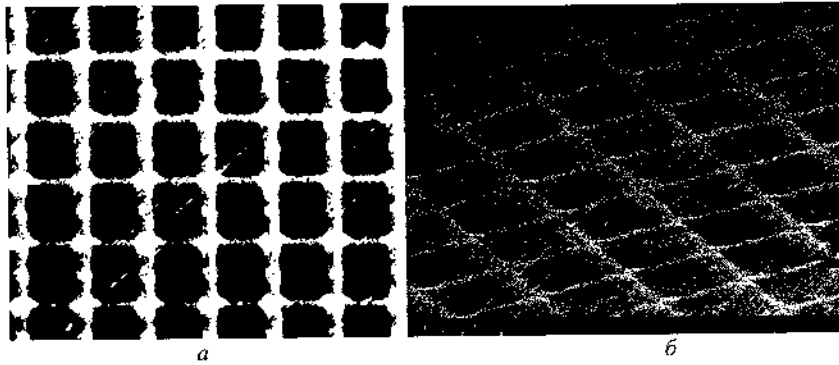


Рис. 1. Изображения имплантированного через маску ионами бора алмаза, наблюдаемые на оптическом (а) и электронном (б) микроскопах

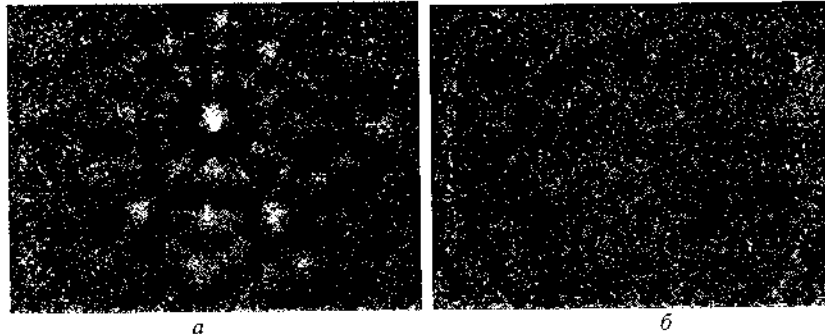


Рис. 2. Изображения картин дифракции отраженных электронов от исходного (а) и имплантированного ионами бора (б) алмаза

Имплантация алмаза ионами бора ведет как к изменению химического состава (накопление бора в образце), так и к модификации его фазовой углеродной структуры, т. е. образованию периодических областей графитизированного материала. В результате имплантации алмаза через поверхностную маску формируется микроструктура с периодически изменяемым распределением оптических констант материала, т. е. между стенками алмаза с показателем преломления  $n_{\text{алмаз}} = 2,42$  и графитизированными ячейками решетки ( $n_{\text{графит}} = 2,1-2,23$ ). На рис. 4 приведено дифракционное изображение, регистрируемое при зондировании алмазной решетки гелий-неоновым лазером на длине волны 632,8 нм света на отражение.



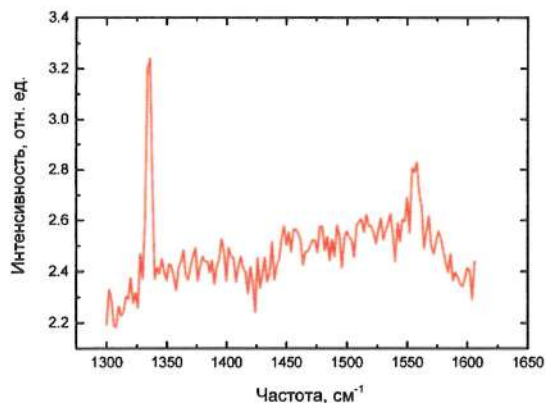


Рис. 3. Рамановский спектр алмаза, имплантированного ионами бора

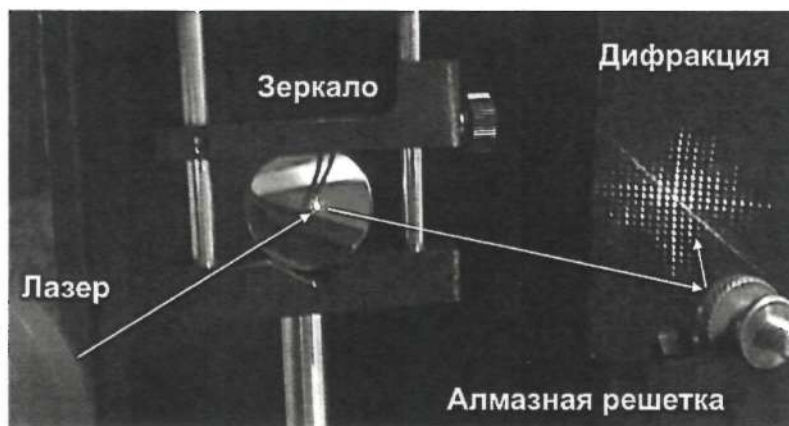


Рис. 4. Изображение дифракционного рассеяния на экране, полученное на отражении от алмазной решетки. Образец с алмазной решеткой закреплен на металлическом держателе

Таким образом, в работе продемонстрирована новая методика создания алмазной дифракционной решетки при низкоэнергетической имплантации ионами бора через маску. В результате получена микроструктура, фазовый контраст в которой обеспечивается графитизированными в результате имплантации областями алмаза.

Настоящее исследование было поддержано грантом РФФИ № 15-48-02525. Авторы выражают благодарность В. В. Воробьеву, Ю. Н. Осину и Н. В. Курбатовой за помощь в проведении электронно-микроскопических наблюдений и измерении Рамановского спектра.

### Литература

1. Раткин, Л. Научные исследования в сфере фотоники. Приоритетные направления / Л. Раткин // Фотоника. – 2011. – № 4. – С. 18–23.
2. Сойфер, В. А. Методы компьютерной оптики / В. А. Сойфер. – М. : Физматлит, 2003. – 688 с.
3. Коненко, В. В. Алмазная дифракционная оптика для мощных CO<sub>2</sub>-лазеров / В. В. Коненко, В. И. Конов, С. М. Пименов [и др.] // Квантовая электроника. – 1999. – Т. 26. – № 1. – С. 9–10.
4. Тукмаков, К. Н. Фотонно-кристаллический резонатор на алмазной пленке / К. Н. Тукмаков, Б. О. Володин, В. С. Павельев [и др.] // Вестник Самарского государственного аэрокосмического университета. – 2012. – Т. 7, вып. 38. – С. 112–116.
5. Shvydko, Y. Near 100 % Bragg reflectivity / Y. Shvydko, S. Stopin, V. Blank [et al.] // Nat. Photon. – 2011. – Vol. 5. – Pp. 539–542.
6. Stepanov, A. L. Synthesis of periodic plasmonic microstructures with copper nanoparticles in silica glass by low-energy ion implantation / A. L. Stepanov, M. F. Galyautdinov, A. B. Evlyukhin [et al.] // Appl. Phys. A. – 2013. – Vol. 111. – Pp. 261–264.
7. Степанов, А. Л. Дифракционная периодическая микроструктура на основе пористого кремния / А. Л. Степанов, В. И. Нуждин, В. Ф. Валеев [и др.]. Пат. РФ – 2015. – № 155283.
8. Галяутдинов, М. Ф. Формирование периодической дифракционной структуры на основе полиметилметакрилата с наночастицами серебра методом ионной имплантации / М. Ф. Галяутдинов, В. И. Нуждин, Я. В. Фаттахов [и др.] // Письма ЖТФ. – 2016. – Т. 42, вып. 4. – С. 30–37.
9. Курбатова, Н. В. Рамановская спектроскопия наночастиц золота в поликристаллической пленке LiF / Н. В. Курбатова,

М. Ф. Галяутдинов, Н. А. Иванов [и др.] ФТТ. – 2013. – Т. 55, вып. 9. – С. 1784–1787.

10. Deslandes, A. Diamond structure recovery during ion irradiation at elevated temperatures / A. Deslandes, M. C. Guenette, K. Belay [et al.] // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2015. – Vol. 365. – Pp. 331–335.

**ТЕПЛОБМЕН И ТРАНСПОРТНЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ  
СТРУКТУРАХ**

С. А. Филатов, М. Н. Долгих, Е. В. Батырев,  
О. С. Филатова, Н. А. Гавриленко

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

Изучение процессов теплообмена в мезоскопических пористых системах со свободной границей испарения представляет значительный практический интерес вследствие распространенности этих процессов в системах охлаждения микроэлектронных устройств и систем. В общем случае рассматриваемые испарительно-конденсационные системы представляют собой герметичную емкость во внутренней полости которой по мезопористой структуре под действием сил поверхностного натяжения движется жидкий теплоноситель. На ограниченном участке внешней поверхности системы действует тепловой поток заданной интенсивности, вследствие чего в области тепловыделения температура повышается до значения, при котором начинается испарение теплоносителя. При этом происходит поглощение тепла, затрачиваемого на фазовый переход жидкого теплоносителя в пар, который движется от поверхности фазового перехода к более холодной части системы, где происходит конденсация паров теплоносителя с выделением тепла. Жидкий теплоноситель заполняет в зоне конденсации мезоскопическую пористую структуру и под действием сил поверхностного натяжения возвращается в зону испарения. Наличие мезоскопической пористой структуры, или, в частном случае, наноструктурированной структуры в сочетании с высокой плотностью теплового потока приводит к формированию специфического режима кипения с образованием паровой фазы, близкого к режиму стандартного пузырькового кипения, в котором определяющую роль имеют теплообменные процессы на границах

раздела фаз твердое тело–пар (газ), твердое тело–жидкость и на трехфазных границах твердое тело–жидкость–пар, в том числе процессы тепломассообмена между фазами и внутри фаз, в которых значительную роль играют формирующиеся «мостики» жидкости между монодисперсными мезоскопическими частицами (рис. 1).

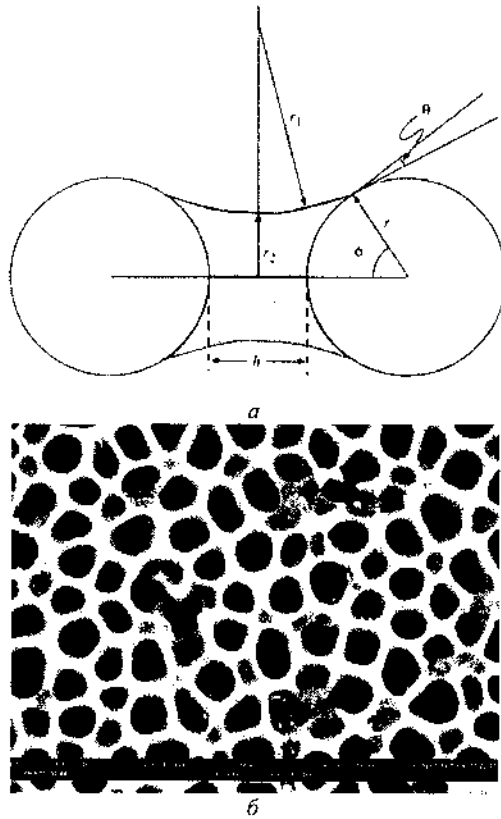


Рис. 1. Формирование «мостиков» жидкости в мезоскопических пористых средах (а) и характерная мезоскопическая структура в экспериментальном образце на основе  $\text{SnO}_2$  (б)

В такой системе, где имеет место массовый поток пара  $m_j$ , направленный от поверхности испарения, поток тепла  $T_j$  может быть направлен как от жидкости к газу, так и от газа в жидкость.

Поскольку испарение является фазовым переходом первого рода, то на испарение затрачивается теплота, равная  $q = Lj$ , где  $L$  – удельная теплота фазового перехода (теплота испарения),  $m_j$  – поток массы от поверхности. В условиях динамического равновесия выполняется соотношение  $\alpha (T_g - T_{min}) = L\beta(P_s - P_{so})$ , где  $T_g$  – температура пара,  $T_{min}$  – минимальная температура жидкости,  $P_s$  – давление насыщения на поверхности фаз. Тепловой поток на поверхности мезоскопической пористой системы можно вычислить, исходя из соотношения:

$$q_s = \alpha(T_g - T_s) = Lj_m \begin{cases} +j_m C_l (T_s - T_l) + q_- \\ -j_m C_l (T_s - T_l) - q_- \end{cases},$$

где

$$q_l = -\lambda_l (\partial T_l / \partial z)_s = j_m C_l (T_l' - T_l) + q_-$$

– теплота на повышение температуры испаряющейся жидкости и на тепловые потери  $q_-$  в окружающей среде [1]. При численном моделировании задачи теплообмена в мезопористой структуре учитывается пространственное распределение подводимого теплового потока и начальное распределение температуры по оболочке (корпусу) теплообменной системы. При этом предполагается, что процессы тепломассопереноса стационарны, движение конденсата описывается законом Дарси, а движение пара описывается в рамках модели Прандтля для пограничного слоя. При моделировании теплообмена в среде QuickField также предполагается, что коэффициенты переноса (теплопроводности, вязкости) не зависят от температуры.

Такие предположения соответствуют классической математической модели тепломассопереноса и позволяют учесть основные особенности тепломассопереноса в мезопористой структуре. При этом для верификации модели достаточно эмпирических постоянных, которые могут быть определены экспериментально. Описанные подходы были использованы при моделировании теплообмена в перспективных образцах ультратонких (толщиной 1–3 мм) теплообменных устройств для обеспечения тепловых режимов электронной аппаратуры, рис. 2–5.

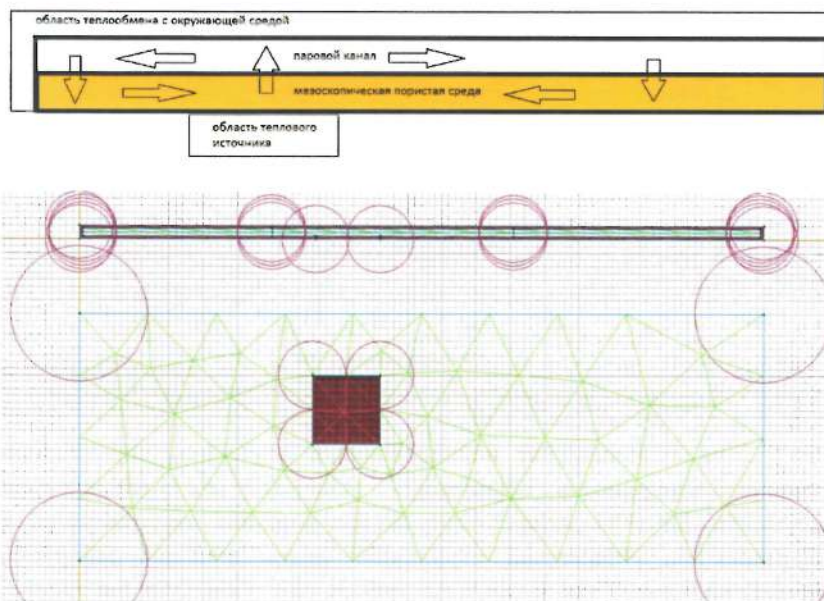


Рис. 2. Классическая структура ультратонкого теплообменного устройства (паровой камеры) и расчетная сетка при численном моделировании в QuickField 6.1

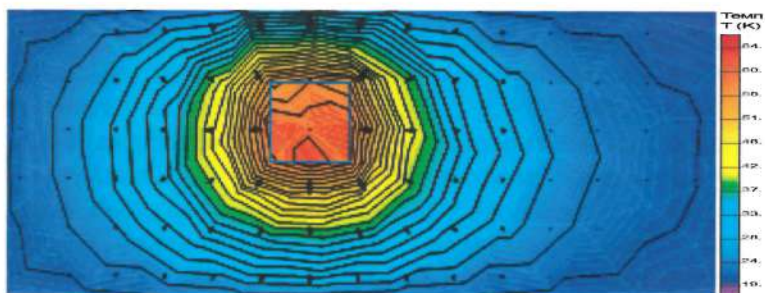


Рис. 3. Характерное распределение температурного поля по поверхности ультратонкого теплообменного устройства

В результате проведенных экспериментов были получены характеристики образцов углеродных мезопористых материалов с различным распределением пор по размеру и с различным заполнением пор.

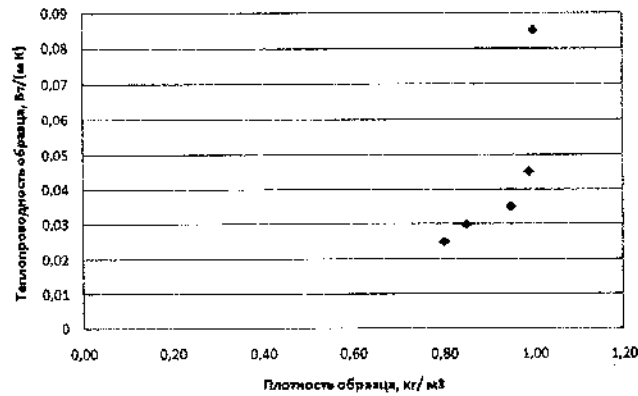


Рис.4. Характерная зависимость теплопроводности образца от плотности

Для большинства исследованных образцов, характерная удельная поверхность образцов – 900-1000 м<sup>2</sup>/г, характерная плотность 880-950 кг/м<sup>3</sup>. При моделировании теплообмена в мезопористых углеродных структурах использовалась декартова систему координат  $x, y, z$ , в предположении, что геометрия расчетных областей, свойства сред и параметры, характеризующие источники поля, неизменны в направлении оси  $z$ . При изучении влияния размера пор на эффективную теплопроводность мезопористого углеродного ксерогеля использовалась модель со сферической геометрией пор, представленная на рис. 5.

На основе анализа результатов численного моделирования в среде QuickField 6.1 были определены оптимальные характеристики мезопористых структур, сочетающие высокую теплопроводность, необходимый диаметр и направленность капилляров в мезопористой структуре. Экспериментальные образцы таких структур были изготовлены методом электрохимического окисления покрытий из титана, сформированных магнетронным напылением, рис. 6, 7.

Результаты экспериментального исследования с использованием тепловизора Fluke Ti25 подтвердили близость расчетных и экспериментальных характеристик эффективного термического сопротивления разработанных образцов мезоскопических пористых структур и возможность их применения в испарительно-конденсационных теплообменных системах.



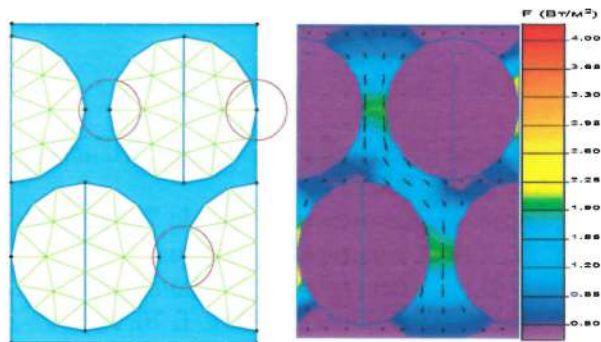


Рис. 5. Характерная геометрия модели мезопористой углеродной среды (выделен углеродный каркас с порами диаметром 2 нм и характерное решение, описывающее транспорт тепла по углеродному каркасу модели

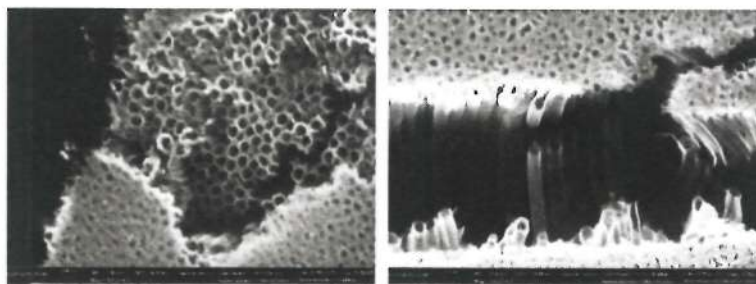


Рис. 6. Характерные мезоскопические пористые структуры на основе упорядоченных нанотрубок из диоксида титана  $\text{TiO}_2$  для работы в испарительной зоне испарительно-конденсационной системы

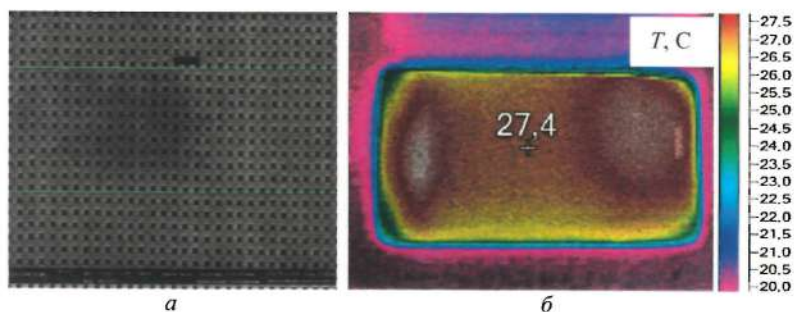


Рис. 7. Характерные мезоскопические наноструктурированные структуры кремния для транспортной зоны (а) и тестовая структура для исследования теплообмена в мезопористых структурах испарительно-конденсационной системы (б)

## Литература

1. Сид, Дж. В. Супрамолекулярная химия / Дж. В. Сид, Дж. Л. Этвуд. – М.: Академкнига, 2007.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005.
3. Пул Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2004.
4. Губин С.П. Химия кластеров. М.: Наука, 1987. 262 с.
5. Суздалев И.П., Суздаев П.И. Нанокластеры и нанокластерные системы. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 3. С. 203–240.

**ПОЛУЧЕНИЕ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА  
УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ  
ПОЛИФЕНИЛЕНСУЛЬФОНА С ДОБАВКАМИ  
МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК**

**Т. В. Плиско<sup>1</sup>, И. В. Силаева<sup>1</sup>, А. В. Пенькова<sup>2</sup>,  
А. В. Бильдюкевич<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, plisko.v.tatiana@gmail.com

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный университет,  
г. Санкт-Петербург, Россия

Проведено исследование влияние концентрации многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в формовочной композиции на фазовое состояние и свойства систем на основе полифениленсульфона. Установлены закономерности модификации ультрафильтрационных мембран на основе полифениленсульфона с использованием МУНТ.

Использование полифениленсульфона (ПФС) в качестве мембранообразующего полимера, несмотря на его высокую химическую и термическую устойчивость, ограничено низкой удельной производительностью мембран и их гидрофобностью [1]. Целью данной работы является изучение закономерностей модификации мембран на основе ПФС многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) и получение высокопроницаемых композиционных мембран для ультрафильтрации.

В качестве исходных реагентов для приготовления формовочных композиций были использованы полифениленсульфон Ultrason P 3010 NAT (ПФС, BASF, Германия), полиэтиленгликоль (ПЭГ,  $M_n = 20000$  г·моль<sup>-1</sup>, Fluka, Германия), поливинилпирролидон (ПВП К-30,  $M_n = 40000$  г·моль<sup>-1</sup>, Fluka, Германия), N-метил-2-пирролидон (МП, ЭКОС-1, Россия),

МУНТ, окисленные смесью концентрированной серной и азотной кислот.

МУНТ ( $d = 20\text{--}40$  нм) были получены пиролизом пропан-бутановой смеси на медно-никелевом катализаторе при температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . Карбоксилирование МУНТ осуществляли предварительно приготовленной смесью (1:1) серной и азотной кислот. Приготовление дисперсий МУНТ в растворе ПВП К-30 ( $5,14\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) в МП проводили при их обработке ультразвуком в ультразвуковой ванне (Ultrson, Польша,  $\nu = 21$  кГц) в течение 180 мин. ПВП К-30 использовался в качестве диспергирующего полимера, взаимодействие которого с индивидуальными МУНТ или их небольшими агрегатами предполагает образование плотного и компактного монослоя цепей полимера на поверхности МУНТ. Исходная концентрация МУНТ в растворах ПВП К-30 в МП составляла  $5,14\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ . Установлено, что степень диспергирования МУНТ в дисперсии составила 75,9%, а концентрация МУНТ –  $3,9\text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ . Методом динамического светорассеяния (ZetasizerNano, Malvern, Великобритания) установлено, что дисперсия МУНТ в растворе ПВП К-30 в МП характеризуется узким распределением частиц по размерам и средним диаметром частиц – 24 нм.

Приготовление растворов ПФС в МП с добавками МУНТ осуществляли на лабораторном стенде, включающем глицериновую баню, круглодонную колбу и верхнеприводную мешалку (IKA RW 20 Digital, Германия). Полученный раствор обрабатывали ультразвуком в течение 1 ч для повышения степени диспергирования МУНТ. Температуру застудневания и температуру фазового разделения жидкость-жидкость полимерных систем с добавками МУНТ фиксировали визуально после выдерживания 5 мл раствора в воздушном термостате в течение 90 мин при заданной температуре.

Для измерения вязкости полимерных систем на основе ПФС использовали ротационный вискозиметр Brookfield DVIII-Ultra. Для получения плоских мембран методом инверсии фаз способом мокрого формования формовочную композицию ( $T(\text{форм.р-ра}) = 40\text{ }^\circ\text{C}$ ) наносили на стеклянную подложку с

помощью щелевой фильеры ( $T(\text{подложки и фильеры}) = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и погружали в коагуляционную ванну (дистиллированная вода).

Измерения производительности плоских мембран проводили на фильтрационной ячейке с радиальным перемешиванием. Для определения коэффициента задерживания ( $R, \%$ ) мембран в качестве калибранта использовали 0,05%-й раствор альбумина из сыворотки человека (ЧСА) ( $M_n = 69000 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ ,  $pI = 4,6$ ) в фосфатном буфере ( $pH = 7,2$ ). Концентрацию белка измеряли на спектрофотометре UV/VISSP8001 (США, Metertech) при  $\lambda = 280 \text{ нм}$ . Структуру мембран исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Установлено, что системы ПФС–ПЭГ-20000–ПВП–МП с добавками различной концентрации МУНТ ( $0\text{--}2,57 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}$ ) представляют собой коллоидные системы при  $35^\circ\text{C} < T < 129^\circ\text{C}$  (область II на рис. 1) и характеризуются температурой застудневания и температурой расслаивания системы на две фазы (рис. 1).

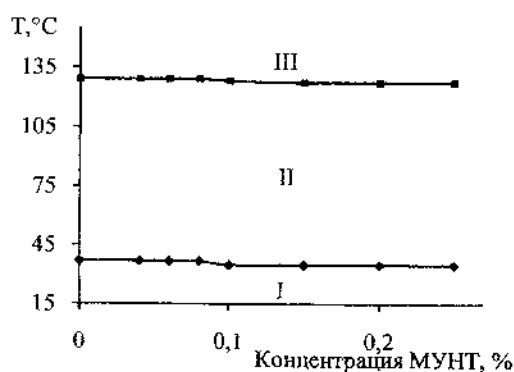


Рис. 1. Фрагмент диаграммы фазового состояния системы ПФС–ПЭГ-20000–ПВП–МУНТ–МП: I – студень, II – область коллоидных растворов, III – двухфазная система жидкость–жидкость

При  $T < 35\text{--}37^\circ\text{C}$  системы представляют собой полимерные студни, которые по классификации С. П. Папкова [2] относятся к

студням второго типа (двухфазные системы с незавершенным разделением фаз, подтип – системы, застудневающие при изменении температуры). При температурах выше 37 °С для растворов с концентрацией МУНТ от 0 до 0,82 г·л<sup>-1</sup> и при температурах выше 35 °С для растворов с концентрацией МУНТ от 1,03 до 2,57 г·л<sup>-1</sup> наблюдается переход студня в коллоидный раствор с сохранением гетерогенности системы (область II на рис. 1). Система переходит в вязкотекучее состояние. При температуре 127 °С и выше происходит полное разделение системы на две фазы вследствие слияния частиц одноименной фазы и разделения фаз по плотности. Нижняя фаза имеет более высокую вязкость и обогащена ПФС и МУНТ, а верхняя (менее вязкая фаза) обогащена ПЭГ и ПВП. Концентрирование МУНТ в фазе с высокой концентрацией ПФС свидетельствует об образовании прочных контактов ПФС–МУНТ (ван-дер-ваальсовое взаимодействие), что является подтверждением высокой степени диспергирования и равномерного распределения МУНТ в растворе ПФС.

На основании полученных результатов предложен фазоинверсионный метод получения высокопроницаемых мембран из ПФС на основе коллоидных систем ПФС–ПЭГ–ПВП–МП. Данный метод включает два варианта переработки формовочной композиции при температуре, находящейся в области II (рис. 1): при использовании коагуляционной ванны с температурой ниже температуры застудневания (область I на рис. 1) или с температурой ниже температуры расслаивания (область II на рис. 1). В первом случае разделение фаз под действием нерастворителя (мокрый способ формования) сочетается с разделением фаз вследствие изменения температуры (метод спонтанного гелеобразования).

В поперечном сечении ПФС мембраны, полученные на основе исследуемых систем, характеризуются выраженной асимметричной структурой, состоящей из селективного слоя, переходного слоя и дренажного слоя, выступающего в роли пористой подложки (рис. 2). Структура селективного слоя определяет основные транспортные свойства мембран: производительность и задерживающую способность.

Установлено, что при увеличении концентрации МУНТ в формовочной композиции наблюдается переход от структуры дренажного слоя с круглыми и овальными макрооидами к структуре с вытянутыми макрооидами (рис. 2). Данные различия в строении мембран могут быть связаны с уменьшением устойчивости и увеличением степени гетерогенности формовочной композиции при введении добавок МУНТ, что оказывает влияние на процесс фазового разделения формовочной композиции при контакте с осадителем (водой) при получении мембран методом инверсии фаз.

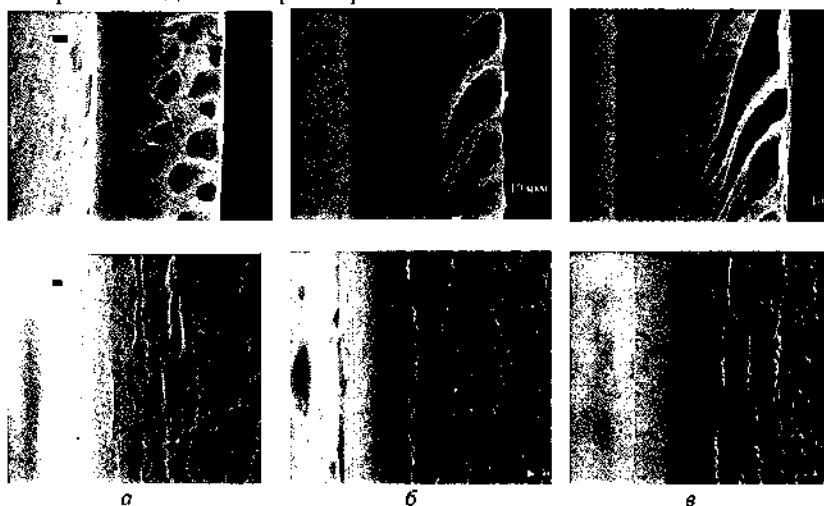


Рис. 2. Электронные микрофотографии фрагмента скола поперечного сечения мембран, полученных при температуре коагуляционной ванны 40 °С, концентрация МУНТ в формовочной композиции: *а* – 0%; *б* – 0,06%; *в* – 0,19%

С увеличением концентрации углеродных нанотрубок до 0,06% (рис. 2, *б*) в формовочной композиции исчезает слоистая структура переходного слоя и уменьшается его толщина, увеличивается пористость и размер пор селективного слоя, что приводит к существенному увеличению удельной производительности мембраны по воде (с 325 до 544 л·м<sup>2</sup>·ч<sup>-1</sup>) и раствору ЧСА (с 129 до 164 л·м<sup>2</sup>·ч<sup>-1</sup>) (2 на рис. 3).

При дальнейшем увеличении концентрации МУНТ в формовочной композиции до 0,19% толщина селективного слоя увеличивается, а размер пор селективного слоя уменьшается, что приводит к уменьшению удельной производительности мембраны по воде и раствору ЧСА (2 на рис. 3). Данные изменения структуры мембран можно объяснить тем, что при низкой концентрации МУНТ решающее влияние на процесс получения мембраны оказывает снижение термодинамической стабильности формовочной композиции, что приводит к ускорению процесса фазового разделения и образованию более пористой структуры селективного слоя мембраны. Однако при дальнейшем увеличении концентрации МУНТ из-за увеличения степени гетерогенности системы диффузия между компонентами формовочного раствора и осадителем происходит медленнее, что приводит к фазовому разделению с запаздыванием и получению мембраны с низкой степенью пористости, а следовательно, и более низкой удельной производительностью.

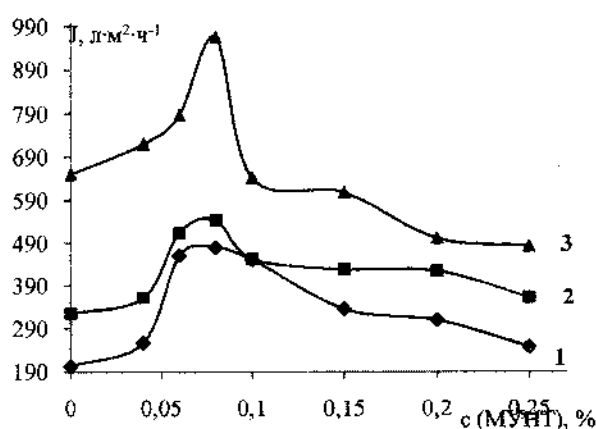


Рис. 3. Зависимость удельной производительности мембран по воде от концентрации МУНТ, температура коагуляционной ванны: 1 – 25°C, 2 – 40, 3 – 70

Установлено, что при увеличении концентрации МУНТ в формовочной композиции удельная производительность мембран



по воде ( $J$ ) увеличивается и проходит через максимум при содержании МУНТ 0,06% при сохранении высокой задерживающей способности по ЧСА (85–91%) при всех значениях температуры коагуляционной ванны (рис. 3). При увеличении концентрации МУНТ выше 0,06% наблюдается постепенное уменьшение удельной производительности по воде и раствору ЧСА. Данные изменения транспортных свойств мембран согласуются с изменениями структуры мембран при увеличении концентрации МУНТ в формовочной композиции.

При увеличении температуры коагуляционной ванны толщина селективного слоя мембран уменьшается, что приводит к увеличению удельной производительности мембран всех составов по воде и раствору ЧСА (рис. 3).

Показано, что модификация мембран на основе ПФС приводит к увеличению степени гидрофильности поверхности их селективного слоя. Значение краевого угла смачивания для мембран, содержащих МУНТ, изменяется от 56° до 37° (для 0,06% МУНТ) и от 51° до 37° (для 0,19% МУНТ) для температуры коагуляционной ванны равной 25, 40 и 70 °С. Увеличение гидрофильности селективного слоя мембран связано с миграцией гидрофильных окисленных МУНТ, дополнительно модифицированных ПВП, к поверхности мембраны во время процесса инверсии фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований, проект № X15PM-061.

#### **Литература**

1. Hwang, L.-L. Fabrication of polyphenylsulfone / polyetherimide blend membranes for ultrafiltration applications: The effects of blending ratio on membrane properties and humic acid removal performance / L.-L. Hwang, H.-H. Tseng, J.-C. Chen // *J. Membr. Sci.* – 2011. – Vol. 384. – Pp. 72–81.

2. Папков, С. П. Студнеобразное состояние полимеров / С. П. Папков – М. : Химия, 1974. – 256 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПОВЫШЕНИЯ  
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ  
ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ  
МЕДЬ – УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ**

**В. Н. Пасовец<sup>1</sup>, В. А. Ковтун<sup>2</sup>, Ю. М. Плескачевский<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ГУО «Командно-инженерный институт» МЧС  
Республики Беларусь, г. Минск, Беларусь, pasovets\_v@mail.ru

<sup>2</sup>ГУО «Гомельский инженерный институт» МЧС  
Республики Беларусь, г. Гомель, Беларусь, vadimkov@yandex.ru

<sup>3</sup>ГНУ «Институт механики металлополимерных систем  
им. В. А. Белого НАН Беларуси», г. Гомель, Беларусь

Исследованы физико-механические характеристики композиционных материалов на основе порошковых систем медь – углеродные нанотрубки (УНТ). Установлен механизм взаимодействия наноструктурного наполнителя с порошковой металлической матрицей, обеспечивающий улучшение свойств сформированного композиционного материала.

Научно-технический прогресс в различных отраслях промышленности требует создания материалов, способных повысить надежность и долговечность машин и механизмов, ресурс которых определяется износом деталей, работающих в условиях, где требуются сочетание высокой твердости, прочности, трещиностойкости, износостойкости в широком температурном диапазоне. Несмотря на достаточно большое число исследований в области материаловедения, вопросы создания таких материалов продолжают оставаться актуальными. Среди различных путей решения данной проблемы можно выделить разработку композиционных материалов с наноструктурами углерода в качестве упрочняющего наполнителя. Известно, что наноструктуры углерода обладают уникальными физическими и

механическими свойствами, такими как высокие прочность, твердость, теплопроводность, термобароустойчивость и т. д. [1, 2].

Композиционные материалы на основе порошковых металлических матриц получили широкое применение в различных областях промышленности благодаря своим уникальным свойствам, которые не достижимы для обычных металлов и сплавов. В таких материалах металл выступает в качестве несущей основы, которая наполняется компонентами различного функционального назначения с целью формирования заданных эксплуатационных характеристик. Введение фуллеренов и углеродных нанотрубок в качестве антифрикционных и упрочняющих добавок позволяет значительно повысить свойства традиционных композиционных материалов на основе металлической матрицы.

В настоящее время все большее применение в промышленности находят антифрикционные порошковые материалы на основе меди [3]. Композиционные материалы на основе меди получили широкое распространение в связи с их высокими антифрикционными свойствами, электропроводностью и коррозионной стойкостью. Указанные свойства обеспечили эффективное их применение в узлах трения машин и механизмов, а также в электротехнике в качестве скользящих токосъемных контактов. Следует отметить, что медь обладает умеренной склонностью к схватыванию, хорошей пластичностью, высокими тепло- и электропроводностью, относительной дешевизной [4].

Одним из перспективных путей получения таких материалов является электроконтактное спекание, относящееся к числу наиболее активно развивающихся экологически чистых эффективных ресурсосберегающих технологий получения композитов и покрытий на их основе [5, 6].

Цель работы – исследование физико-механических характеристик порошкового композиционного материала на основе систем медь – УНТ от содержания наноструктур углерода и механизма их улучшения.

**Материалы и методы исследования.** В качестве исходных компонентов порошковой системы использовали порошок меди ПМС-1 ГОСТ 4960–2009 с крупностью частиц 45–63 мкм и наноструктуры углерода в виде УНТ, синтезированные методом

пиролиза бензола, с внутренним диаметром 60–70 нм. Количество наноструктур углерода в исследуемом материале составляло от 0,02 до 0,1 мас.% со ступенью увеличения 0,02 мас.%.

Процесс смешивания компонентов порошковой композиции для обеспечения наиболее равномерного распределения наноструктур углерода в медной матрице был заменен процессом механической активации в специально разработанном устройстве для смешивания и активирования порошковых материалов [7]. Отличительной особенностью данного устройства является то, что при его работе происходит комбинирование силового и вибрационного воздействия на порошковую композиционную систему.

Материалы получали методом электроконтактного спекания порошковых композиций в специальной пресс-форме при давлении 400 МПа и силе тока 20 кА.

Величину разрушающих напряжений при сжатии определяли по ГОСТ 25.503-97 на универсальной испытательной машине Instron 5567 (США). Значения модуля Юнга наноструктурированных композитов с порошковой медной матрицей определяли на компьютеризированном измерительном комплексе с нанотестером FISCHERSCOPE H100C. Микроструктурные исследования компонентов полученных композиционных материалов проводили с использованием трансмиссионного электронного микроскопа «JEOL JEM-100CX» (Япония).

Каждое представленное значение модуля Юнга и разрушающего напряжения при сжатии материала – среднее пяти измерений.

**Результаты исследований и их обсуждение.** Анализ результатов исследований показал, что при увеличении содержания УНТ в композиционном материале на основе медной матрицы до 0,06 мас.% происходит повышение модуля Юнга (рис. 1) и значений разрушающих напряжений при сжатии (рис. 2). Так у материала с содержанием УНТ 0,06 мас.% значение модуля Юнга достигает 94 ГПа, а разрушающего напряжения при сжатии – 179 МПа. При дальнейшем увеличении концентрации наноструктурного наполнителя в порошковой металлической матрице происходит ухудшение данных механических

характеристик материала, что, вероятно, связано с экранированием контактов частиц металлической матрицы. Таким образом, установлено, что оптимальное содержание наноструктур углерода в композиционном материале по критериям прочности составляет 0,06 мас. %.

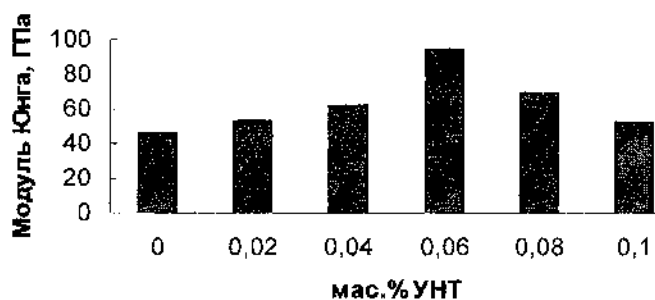


Рис. 1. Зависимость модуля Юнга порошкового композиционного материала на основе системы медь – УНТ от содержания УНТ

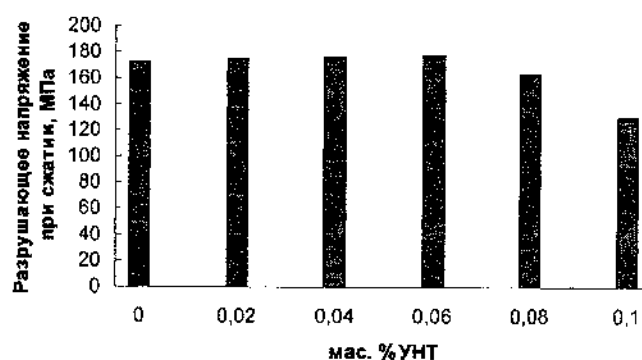


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при сжатии порошкового композиционного материала на основе системы медь – УНТ от содержания УНТ

Проведенные микроструктурные исследования позволили предположить вероятный механизм повышения прочности при введении в состав композита 0,06 мас. % УНТ. Установлено, что данный механизм упрочнения связан с процессом армирования зон контактного взаимодействия частиц матрицы. При пропуске

электрического тока через порошковую матрицу происходит проникновение жидкой фазы металла в сердцевину открытых нанотрубок под действием капиллярного эффекта и эффекта теплового удара, которые возникают при формировании материалов электроконтактным спеканием. Очевидно, что чем больше диаметр углеродной нанотрубки, тем более активным и стабильным является процесс капиллярного всасывания атомов меди в нанотрубки.

После кристаллизации металла в зонах контактного взаимодействия образуются дополнительные армирующие связи, повышающие прочность материала. Данный механизм подтверждается результатами микроструктурных исследований, полученных просвечивающей электронной микроскопией (рис. 3). Как видно, образующаяся в процессе высокоскоростного электроконтактного спекания жидкая фаза меди частично заполняет внутренний канал УНТ и проникает в межплоскостные пространства графитовых слоев. На микрофотографии интеркалированная жидкая фаза меди выглядит более темной, чем углеродные нанотрубки. Такое различие в контрасте может быть связано с различными структурными факторами меди и углерода, приводящими к более интенсивному ослаблению первичного электронного пучка частицами меди.



Рис. 3. ПЭМ-изображение углеродной нанотрубки, заполненной жидкой фазой медной матрицы после высокоскоростного электроконтактного спекания

Сформированная структура композиционного материала медь – УНТ обеспечивает повышение его прочности, что, вероятно, также способствует уменьшению размеров трещин, возникающих при эксплуатации в результате действия знакопеременных нагрузок, а также затруднению их развития. В связи с тем, что зоны контактного взаимодействия частиц меди армированы УНТ, трещина должна изменять свое направление движения при попадании на УНТ. В результате направление раскрытия трещины изменяется и соответственно сопротивление ее развитию увеличивается.

**Заключение.** На основании комплекса исследований и анализа результатов получены зависимости физико-механических характеристик порошкового композиционного материала на основе систем медь – УНТ от содержания наноструктур углерода. Показано, что введение УНТ в порошковую микроразмерную металлическую матрицу повышает модуль Юнга композиционного материала на 40–50 % и разрушающее напряжение при сжатии на 5–10 %. Установлено, что наибольшее упрочнение композита обеспечивается при введении в медную матрицу 0,06 мас.% УНТ. Предложен механизм взаимодействия нанонаполнителя с порошковой металлической матрицей, обеспечивающий улучшение свойств сформированного композиционного материала.

#### **Литература**

1. Витязь, П. А. Основы нанотехнологий и наноматериалов / П. А. Витязь, Н. А. Свидуневич. – Минск: Вышэйш. шк., 2010. – 302 с.
2. Пасовец, В. Н. Получение, свойства и безопасность композитов на основе порошковых металлов и наноструктур углерода / В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец, Ю. М. Плескачевский. – Гомель : БелГУТ, 2011. – 200 с.
3. Рябичева, Л. А. Получение и свойства порошкового антифрикционного материала на основе меди / Л. А. Рябичева, Ю. Н. Никитин // Порошковая металлургия. – 2008. – № 5/6. – С. 44–51.

4. Федорченко, И. М. Композиционные спеченные антифрикционные материалы / И. М. Федорченко, Л. И. Пугина. – Киев : Наукова думка, 1980. – 404 с.

5. Теория и практика электроимпульсного спекания пористых порошковых материалов / К. Е. Белявин [и др.]. – Минск : Ремико, 1997. – 180 с.

6. Витязь, П. А. Основы нанесения износостойких, коррозионностойких и теплозащитных покрытий / П. А. Витязь, А. Ф. Ильющенко, А. И. Шевцов. – Минск : Беларуская навука, 2006. – 363 с.

7. Смеситель-активатор порошковых материалов: пат. 10409 Респ. Беларусь, МПК В 02С 17/16 / В. Н.Пасовец, В. А. Ковтун; заявитель ГИИ МЧС РБ. – № и 20140184; заявл. 19.05.14; опубл. 30.12.14 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2014. – № 6. – С. 184–185.



**ФИЛЬТРОВАЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
НАНОПОРОШКОВ АЛМАЗА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ  
ВОДЫ ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Г. Д. Ильницкая, Н. А. Олейник, Г. А. Базалий,  
В. В. Тимошенко, И. Н. Зайцева**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев, Украина  
gil-ism@ukr.net, oleynik\_nonna@ukr.net; bazgal@ukr.net

Исследован процесс адсорбции ионов тяжелых металлов нанопорошком алмаза детонационного синтеза. Изготовлен фильтровальный материал с использованием данного порошка, а также рассмотрена возможность использования этого материала для очистки питьевой воды от тяжелых металлов.

Тяжелые металлы, которые попадают в окружающую среду в результате деятельности человека, являются опасными загрязнителями биосферы. Они попадают в окружающую среду разнообразными способами: вследствие обработки металлов, изготовления металлоконструкций, производства красок, удобрений, сжигания топлива, вывоза мусора и т. д. Тяжелые металлы принадлежат к стойким химическим загрязнителям с токсичными свойствами [1]. Поступая в водную среду, они вступают во взаимодействие с другими компонентами среды, образуя гидратированные ионы, оксигидраты, ионные пары, комплексные неорганические и органические соединения.

Очистка от загрязнений пресных вод солями тяжелых металлов, создание фильтрующе-сорбирующих устройств, предназначенных для очистки питьевой воды, являются актуальной проблемой во многих регионах мира.

Одной из самых распространенных технологий для удаления тяжелых металлов из водной среды является фильтрование с использованием специальных фильтровальных материалов [2]. Выбор их чрезвычайно широкий. Такие фильтровальные

материалы должны иметь высокую адсорбционную способность, соответствующие физико-механические характеристики, а также иметь возможность их рекуперации.

Известно, что благодаря адсорбционным и каталитическим свойствам нанопорошки алмаза детонационного синтеза марок АСУД 50 – АСУД 99, которые отличаются содержанием углеродной фазы  $sp^3$ - и  $sp^2$ -гибридизации, перспективны для промышленного использования в качестве адсорбентов [3].

Поэтому с целью создания специального фильтровального материала для очистки воды от ионов тяжелых металлов были проведены исследования сорбции ионов тяжелых металлов нанопорошками алмаза детонационного синтеза и исследованы физико-механические характеристики фильтровального материала на основе полимеров с добавками нанопорошков.

**Методика эксперимента.** Исследования проведены в несколько этапов.

На первом этапе исследовали адсорбционные характеристики (удельную площадь поверхности, объем и радиус пор, адсорбционный потенциал) нанопорошка алмаза марки АСУД 99 до и после реконструкции. Реконструкцию поверхности нанопорошка алмаза выполняли термохимическим методом, который позволяет снизить содержание кислородсодержащих групп.

На втором этапе исследовали влияние добавок нанопорошка алмаза на кинетику сорбции и физико-механические характеристики фильтровального материала.

Для этого изготовили фильтровальные материалы на основе природных и синтетических полимеров (смесь целлюлозы, лавсанового и каолинового волокон в соотношении 20:40:40), без добавок и с добавками нанопорошка алмаза марки АСУД 99 до и после реконструкции поверхности в количестве 2,0 мас.% от массы волокнистой составляющей в виде модельной водной суспензии с концентрацией 1,3–1,5 мас.%.

Стабильность модельной суспензии оценивали по скорости изменения ее оптической плотности, с помощью электрического фотометра КФК-3-01 «ЗОМЗ» [4].

Для исследования кинетики сорбции ионов никеля суспензию адсорбента соединяли с раствором  $NiSO_4$  с таким

расчетом, чтобы концентрация ионов никеля в смеси была 200 мг/л, а концентрация адсорбента 5 мг/л. Исследования проводили при постоянном перемешивании. Пробы отбирали через фиксированные периоды времени (2, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60 и 80 мин), сорбент отделяли от раствора с помощью лабораторной центрифуги, после чего определяли остаточное содержание ионов никеля в растворе фотометрическим методом [5].

Физико-механические характеристики фильтровального материала оценивали по индексу прочности.

В работе использовали комплекс известных экспериментальных методов исследования. Адсорбционные характеристики определяли методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты исследования адсорбционных характеристик нанопорошка алмаза марки АСУД 99 до и после реконструкции поверхности приведены в таблице.

Адсорбционные характеристики нанопорошка алмаза марки АСУД 99 до и после реконструкции поверхности

Характеристики	Нанопорошок алмаза марки АСУД 99	
	исходный	после реконструкции поверхности
Удельная площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	237,2	256,4
Объем пор, мл/г	1,045	1,816
Средний радиус пор, Å	86	141
Средний диаметр агрегатов частиц, мкм	12,6	4,764
Адсорбционный потенциал, Дж/г	12,2	14

Как следует из таблицы, проведение реконструкции поверхности нанопорошка алмаза позволило получить более развитую поверхность (его удельная площадь поверхности возросла на 7%), увеличить адсорбционный потенциал на 10%, в 2,7 раза снизить средний диаметр агрегатов частиц.

Исследования стабильности модельной водной суспензии нанопорошка алмаза, применяемой для изготовления фильтровального материала, показали, что скорость изменения оптической плотности водной суспензии нанопорошка алмаза марки АСУД 99 до реконструкции поверхности и после нее составляет 0,53 и 0,21 Б/мин соответственно.

Результаты исследования кинетики сорбции ионов никеля из модельного раствора (концентрация ионов никеля 200 мг/л) при использовании фильтровального материала без добавки и с добавкой нанопорошка алмаза приведены на рисунке.

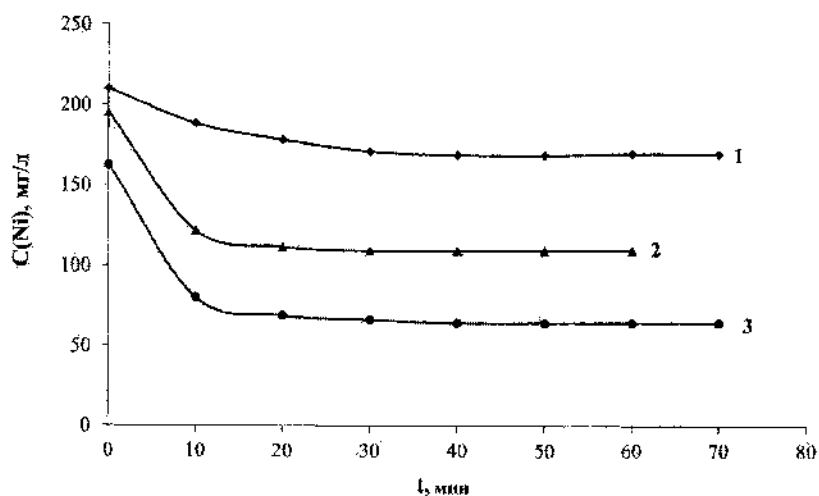


Рисунок. Концентрация ионов никеля в модельном растворе в зависимости от времени контакта фильтровального материала без добавок (1), с добавкой исходного нанопорошка алмаза марки АСУД 99 (2), с добавкой нанопорошка алмаза марки АСУД 99 после реконструкции поверхности (3)

Как следует из рисунка, концентрация никеля при использовании фильтровального материала на протяжении первых 20 мин уменьшилась на 15%. При использовании нанопорошка алмаза АСУД 99 на протяжении первых 10 мин концентрация ионов никеля в растворе уменьшилась на 23% и через 25 мин достигла равновесия. В случае использования нанопорошка алмаза АСУД 99 после реконструкции концентрация ионов никеля на протяжении уже первых 5 мин уменьшилась на 51%, а равновесная концентрация установилась через 15 мин.

Вероятно, полученные результаты можно объяснить тем, что улучшение адсорбционных характеристик нанопорошка алмаза в результате реконструкции поверхности привело к увеличению скорости сорбции ионов никеля и эффективному снижению содержания никеля в растворе.

Испытания физико-механических характеристик фильтровального материала, изготовленного на основе смеси целлюлозы, лавсанового и каолинового волокон в соотношении 20:40:40 с добавками нанопорошка алмаза марки АСУД 99 показали, что введение в композицию фильтровального материала 2 мас.% нанопорошка после реконструкции поверхности снижает индекс прочности фильтровального материала с 0,9 до 0,3 кгс·м/г, а введение 4–10 мас.% практически не изменяет индекс прочности.

**Заключение.** По результатам работы установлено:

1) применение термохимического метода реконструкции поверхности нанопорошка алмаза марки АСУД 99 позволяет увеличить удельную площадь поверхности порошка на 7%, адсорбционный потенциал – на 10%.

2) введение 4–10 мас.% нанопорошка алмаза в состав фильтровального материала существенно увеличивает его сорбционную способность, не ухудшая физико-механические характеристики, что обосновывает перспективность применения нового фильтровального материала для очистки питьевой воды от ионов тяжелых металлов.

#### **Литература**

1. Купчик, Л. А. Особливості сорбції йонів важких металів із сольових розчинів лігноцелюлозними сорбентами / Л. А. Купчик,

А. А. Ніколайчук, Н. Ю. Боровіцький // Вісник НТУУ «КПІ». – 2010. – № 2. – С. 60–63.

2. Еремін, В. В. Углеродные наноматериалы / В. В. Еремін. – М.: Химия – 2009. – № 20. – С. 32–41.

3. Новиков, Н. В. Наноалмазы: синтезы, свойства, применение / Н.В. Новиков, В.В. Даниленко, Г. П. Богатырева [и др.] // Международная академия КОНТЕНАНТ. – 2010. – С. 4–22.

4 Тимошенко, В. В. Оценка устойчивости суспензий наноалмазных порошков / В. В. Тимошенко, И. Н. Зайцева // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Вып. 16. – Киев : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – С. 325–328.

5. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод / Ю. Ю. Лурье – М.: Химия, 1984. – 448 с.

## ТЕРМИЧЕСКАЯ И ДЕФОРМАЦИОННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВ

Р. М. Никонова, В. И. Ладьянов, В. В. Аксенова,  
Н. С. Ларионова, М. А. Мерзлякова

Физико-технический институт УрО РАН, г. Ижевск, Россия,  
fti@fti.udm.ru

Проведены комплексные исследования термического и деформационного разрушения фуллеритов. Определены температурные интервалы разрушения  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и их смеси  $C_{60/70}$ . Впервые показано, что  $C_{70}$  характеризуется более высокой термической стабильностью, чем  $C_{60}$ . Показано, что высокие деформационные воздействия, реализуемые при механоактивации фуллеритов  $C_{60/70}$ , приводят, в отличие от термического разрушения, к их постепенной аморфизации с формированием ближнего порядка от фуллерито- до графитоподобного углерода. Показано, что в обоих случаях разрушение кристаллической структуры фуллерита сопровождается деструкцией молекулы фуллеренов.

В последние годы рассматривается возможное применение фуллерита при получении современных конструкционных материалов. При разработке технологий получения фуллеренсодержащих композитов важно учитывать стабильность самих фуллеритов при термических и деформационных воздействиях. Эти исследования имеют также фундаментальное значение для понимания различных твердо-жидкофазных физико-химических реакций.

Имеющиеся в литературе данные по термической стабильности фуллеритов противоречивы и неоднозначны как для монофуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , так и для их смеси  $C_{60/70}$ . Расчеты показали, что в газовой фазе молекулы  $C_{60}$  остаются стабильными вплоть до температур  $\sim 2300$  °С [1], в конденсированном состоянии согласно различным экспериментальным данным они являются

устойчивыми лишь до 600–1100 °С [2–5]. Заметная деструкция каркаса самих молекул фуллерена C<sub>60</sub> наступает при ~900 °С [3]. Исследования термической стабильности фуллерита C<sub>70</sub> значительно меньше. Сравнительные исследования термических изменений структуры фуллеритов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, выполненные в одинаковых экспериментальных условиях, вообще отсутствуют.

Литературные данные о деформационной стабильности фуллеритов, в том числе при высокочастотном размоле, также неоднозначны [6–8]. Механоактивация (МА) фуллеритов может приводить к их аморфизации вплоть до формирования алмазоподобной аморфной фазы (>600 °С) [8].

В настоящей работе представлены результаты исследований структурных изменений в фуллеритах C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> и их смеси C<sub>60/70</sub> в процессе термических воздействий, а также деформационной стабильности фуллерита C<sub>60/70</sub> при их механоактивации в шаровой планетарной мельнице.

**Материал и методика исследований.** Исследования проводили на фуллеритах C<sub>60</sub> (99,5%), C<sub>70</sub> (>98%) и смеси C<sub>60/70</sub> (82,18% C<sub>60</sub>; 14,08% C<sub>70</sub>), полученной в ФТИ УрО РАН по методу Кретчера–Хаффмана. В случае исследований термической стабильности образцы фуллеритов предварительно таблетировались при P = 400 МПа (ø8 мм, 120 мг).

Исследования термической устойчивости фуллеритов проводили после высокотемпературного отжига и непосредственно в процессе нагрева в камере дифрактометра («in situ»). В первом случае отжиг проводили в интервале температур от 500 до 1050 °С в течение 30 мин в закрытых графитовых тиглях, в зависимости от температуры отжига реализуется среда СО или СО<sub>2</sub>. Оценку термической стабильности проводили при комнатной температуре на образцах после нагрева (в остатке) без учета процесса возгонки. Рентгеноструктурные исследования образцов после их отжига выполняли на дифрактометре ДРОН-6, в процессе нагрева – в камере дифрактометра Bruker D8 Advance (в геометрии параллельного пучка) с CuKα-излучением. В последнем случае нагрев осуществляли от комнатной температуры до 900 °С (максимальная температура нагрева) со скоростью 20 °С/мин в среде He с избыточным давлением в 0,5 атм.



МА проводили в шаровой планетарной мельнице АГО-2С. Кристаллическую структуру фуллеритов исследовали методом рентгеноструктурного анализа (D8 Advance,  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение), молекулярную структуру фуллеренов – УФ- и ИК-спектроскопии. Количественную оценку стабильности молекул  $\text{C}_{60}$  проводили абсорбционной спектрофотометрией на УФ-спектрометре PerkinElmer-LAMBDA 650. ИК-исследования проводили на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением  $1\text{см}^{-1}$  (14 сканов).

**Исследование термической стабильности фуллеритов.** На рис. 1 в качестве примера представлены дифрактограммы фуллеритов  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и смеси  $\text{C}_{60/70}$  после отжига в среде  $\text{CO}$  при  $T_{\text{отж}} = 900^\circ\text{C}$ . Видно, что наиболее устойчивыми структурами в данных условиях обладают однокомпонентные чистые фуллериты  $\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}$ .

Разрушение кристаллической структуры сопровождается изменением молекулярного состояния. По растворам фуллеренов в толуоле УФ-методом проведена оценка массовой доли фуллеренов в отожженных таблированных образцах фуллеритов. Количественные данные массовой доли сравниваемых фуллеренов  $\text{C}_{60}$ ,  $\text{C}_{70}$  и  $\text{C}_{60/70}$  после их высокотемпературного отжига обобщены на рис. 2.

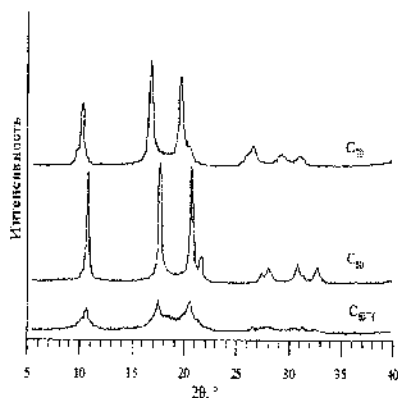


Рис. 1. Дифрактограммы фуллеритов после отжига в среде  $\text{CO}$  при  $T = 900^\circ\text{C}$ , 30 мин

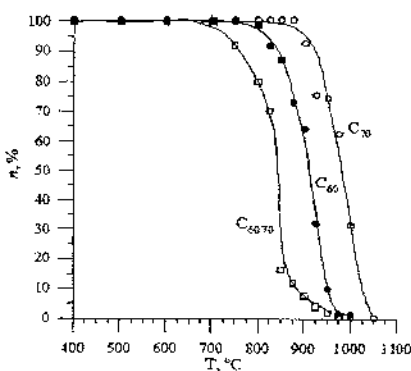


Рис. 2. Изменение массовой доли фуллеренов после отжига при различных температурах в течение 30 мин. УФ-спектроскопия

Видно, что разрушение фуллеренов носит лавинообразный характер. Сравнимые образцы имеют различные критические температуры разрушения фуллеренов – при 975 °С для  $C_{60}$ , 1050 °С для  $C_{70}$  и 925 °С для  $C_{60/70}$ . Важно отметить, что фуллерит  $C_{70}$  не менее чем на 125 °С термически стабильней  $C_{60}$  (различие для сублимированных образцов, после отжига в среде СО до сублимации различия составляет ~50–75 °С), что обусловлено различной геометрией молекул (эллипсоидальный  $C_{70}$  и сферический  $C_{60}$ ) и, следовательно, различными стерическими напряжениями в них (усредненными по молекуле). Причиной значительно меньшей стабильности смеси  $C_{60/70}$  является наличие кислорода и остаточный растворитель (до 1 мас.%) [9, 10]. Пересублимация смеси  $C_{60/70}$  приводит к удалению указанных примесей, в результате чего термическое поведение образца соответствует промежуточному положению между  $C_{60}$  и  $C_{70}$ . Проведен анализ кинетики термического распада фуллеритов  $C_{60/70}$  при различных температурах отжига, определена энергия активации термического разрушения  $E_a$ , которая составляет 294,05 кДж/моль.

Последующее упорядочение структуры с образованием графита (фазовый переход фуллерит–графит) наблюдается при температуре более 1500 °С [11]. Показано, что присутствие металлов Fe и Ni значительно понижает температуру аморфизации фуллерита и последующей графитации. При этом влияние никеля более существенно.

Рассмотренное термическое поведение фуллерит/фуллеренов фиксируется при комнатной температуре после их высокотемпературных отжигов без учета возможности обратимых структурных изменений в процессе охлаждения. В связи с этим проведены дополнительные исследования термического поведения фуллеритов непосредственно в процессе нагрева в камере дифрактометра Bruker D8 Advance в среде He. На рис. 3 представлены дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$  при температуре нагрева 850 °С и в процессе охлаждения до 750, 650 °С вплоть до комнатной температуры (охлаждение, ~1 ч). В отличие от предыдущих данных (рис. 1, 2), когда каждый образец соответствует определенной температуре отжига, все съемки сделаны на одном образце, соответственно общее время

пребывания при высоких температурах составляло ~40 мин. Анализ показывает, что температуры начала разупорядочения кристаллической структуры фуллерита  $C_{60}$  в условиях непрерывного нагрева соответствуют температурам, полученным после отжига (~900 °C). Получен интересный результат, указывающий на то, что разрушение фуллерита возможно и в процессе охлаждения от температуры начала разрушения (850 °C) (рис. 3), т. е. после начала разрушения фуллерита этот процесс продолжается и при охлаждении.

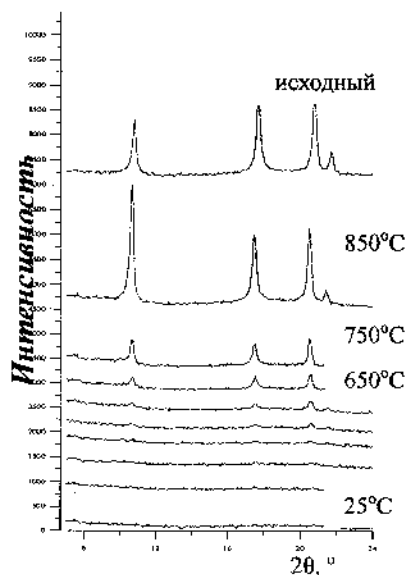


Рис.3. Дифрактограммы фуллерита  $C_{60}$  при различных температурах. Среда He

При этом УФ-анализ показал, что после охлаждения массовая доля фуллеренов в образце составляет не более 5%. Это указывает на то, что разрушается и кристаллическая структура, и сами молекулы  $C_{60}$ . Разложение молекул  $C_{60}$  возможно через образование комплексов  $C_{60}$  с примесями, всегда присутствующими в следовых количествах. Причем этот процесс разложения может носить цепной характер [10].

**Исследование деформационной стабильности фуллеритов  $C_{60/70}$ .** Исследования деформационной стабильности фуллерита  $C_{60/70}$  при их МА в шаровой планетарной мельнице показали, что высокие деформационные воздействия приводят к аморфизации фуллерита (рис. 4, а). Время, необходимое для полного разрушения фуллеренов, зависит от энергонапряженности мельницы  $J_m$  и составляет 3,5 и 28 ч при  $J_m = 4,3$  и 2,2 Вт/г соответственно. После этих времен МА аморфная фуллеритоподобная фаза (4–24 ч МА при  $J_m = 2,2$  Вт/г) переходит в аморфную графитоподобную (рис. 4, а).

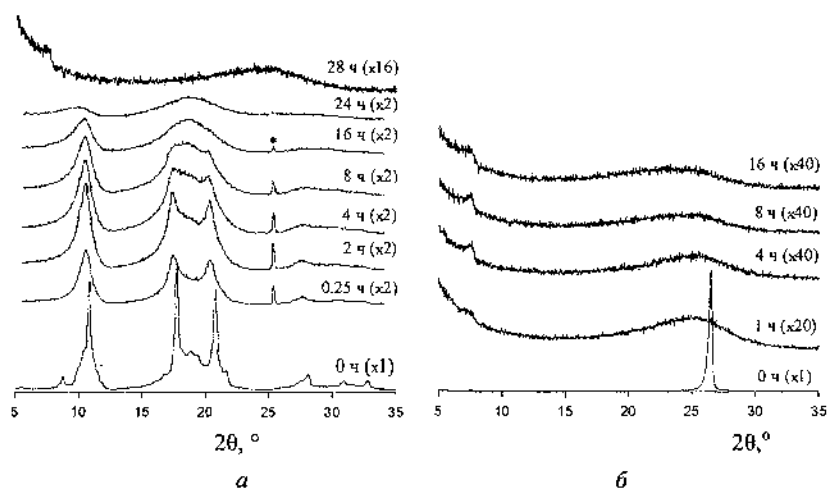


Рис. 4. Влияние длительности МА на изменение кристаллической структуры фуллеритов  $C_{60/70}$  (а) и графита (б) (\* – материал кюветы). В скобках указана кратность увеличения интенсивности дифрактограмм по отношению к исходному образцу.  $J_m = 2,2$  Вт/г

На основании анализа данных рентгеновской дифракции, КР-, ИК- и УФ-спектроскопии показано, что разрушение кристаллической структуры фуллерита  $C_{60/70}$  сопровождается деструкцией молекул фуллеренов. Структурные изменения фуллерита  $C_{60/70}$  при МА представлены в виде схемы (рис. 5).

При содержании в образце 100% фуллеренов кристаллическая структура фуллерита характеризуется высокой

дефектностью, но при этом остается стабильной. Образец, на дифрактограммах которого наблюдается аморфное гало в области основных рефлексов фуллеритов, представляет собой аморфную фуллеритоподобную фазу, которая формируется в результате частичного разрушения молекул фуллеренов. Ее структура характеризуется отсутствием дальнего порядка, при этом ближнее упорядочение подобно структуре фуллерита. Продуктом полного разрушения  $C_{60/70}$  является аморфная графитоподобная фаза, которая образуется в результате полной деструкции молекул фуллеренов.

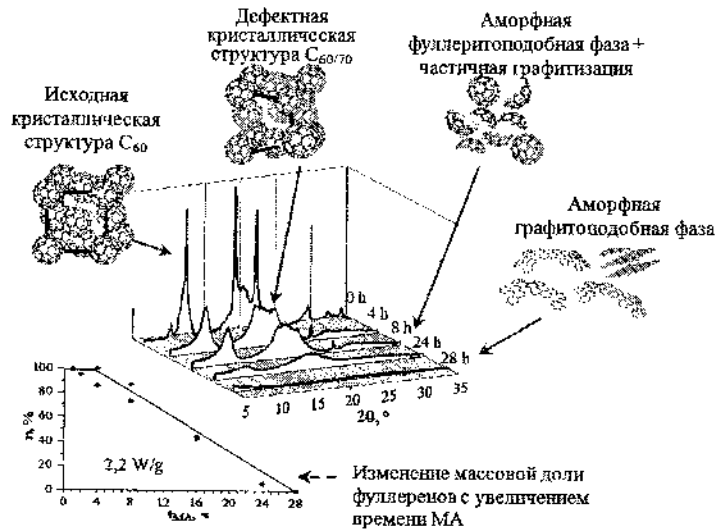


Рис. 5. Схема деформационно-индуцированного разрушения кристаллической структуры фуллерита и деструкции молекул фуллеренов

Установлено, что деформационная стабильность графита существенно ниже, чем фуллерита (рис. 4, б), поэтому использовали графит марки ОСЧ 7-2 в виде стружки, полученной механическим измельчением стержней. Уже после 1 ч размола ( $J_{m2} = 2,2$  Вт/г) на месте его основного дифракционного пика (002) появляется широкое гало. Наблюдаемые отличия деформационной нестабильности графита и фуллерита, вероятно, объясняются различиями в прочности связей между атомами углерода (С-С

связями между слоями графитовых плоскостей и связями С-С и С=С внутри молекулы фуллера).

#### Литература

1. Бородин, В. И. Термическая устойчивость фуллеренов / В. И. Бородин, В. А. Трухачева // Письма в ЖТФ, 2004. – Т. 30, вып. 14. – С. 53.
2. Cuesta, A. Thermal behavior of fullerenes in different gas atmospheres / A. Cuesta, M. Jamond, A. Martinez-Alonso [et al.] // Carbon, 1996. – Vol. 34. – № 10. – P. 1239.
3. Stetzer, M. R. Thermal stability of solid C<sub>60</sub> / M. R. Stetzer, P. A. Heiney, J. E. Fischer [et al.] // Phys. Rev. B. 1997. – Vol. 55(1). – P. 127.
4. Никонова, Р.М. Особенности термического поведения смеси фуллерен/фуллеритов C<sub>60/70</sub> / Р. М. Никонова, М. А. Мерзлякова, В. И. Ладьянов [и др.] // Журнал Физической химии, 2012. – Т. 86, № 7. – С. 1238.
5. Vogel, W. High-temperature structure of C<sub>60</sub> / W. Vogel // Appl. Phys. A. 1996. – Vol. 62. – P. 295.
6. Liu, Z. G. Mechanically driven phase transition of fullerene / Z. G. Liu, H. Ohi, K. Masuyama [et al.] // J. of Physics and Chemistry of Solids. 2000. – Vol. 61. – Pp. 1119-1122.
7. Braun, T. The survivability of polycrystalline C<sub>60</sub> to high speed vibration milling / T. Braun, H. Rausch, L. P. Biro // Chemical Physics Letters. 2003. Vol. 375. – Pp. 522–524.
8. Агафонов, С. С. Полиаморфный переход в аморфных фуллеритах / С. С. Агафонов, В. П. Глазков, И. Ф. Кокин [и др.] // Физика твердого тела. 2010. – Т. 52, вып. 6. С. 1245–1247.
9. Неретин, И. С. Кристаллохимия фуллеренов / И. С. Неретин, Ю. Л. Словохотов // Успехи химии, 2004. Т. 73, вып. 5. – С. 492.
10. Скокан, Е. В. Физико-химические свойства фуллерита C<sub>60</sub> и синтезированных на его основе модифицированных фаз : Дис. д-ра хим. наук: М. : / Скокан Е. В. МГУ, 2005. – 235 с.
11. Ладьянов, В. И. Влияние Fe и Ni на структурно-фазовые изменения фуллерита C<sub>60</sub> в процессе нагрева / В. И. Ладьянов, Р. М. Никонова, М. А. Мерзлякова [и др.] // Перспективные материалы. – 2010. – С. 158–164.

## СУБМИКРОННОЕ РАССЛОЕНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Н. Ф. Бункин, Г. А. Ляхов, А. В. Шкирин

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

nbunkin@kapella.gpi.ru, gen.lyakhov@gmail.com,  
avshkirin@mephi.ru

В водных растворах тетрагидрофурана (ТГФ) экспериментально обнаружена низкоконцентрационная область существования капельно-жидкой расслоенной фазы. Предложена теоретическая модель формирования субмикронных капель, основанная на стохастической динамике межмолекулярных водородных связей ТГФ-вода.

В настоящее время существует немало экспериментальных свидетельств того, что в растворах полярных органических соединений существуют долгоживущие супрамолекулярные неоднородности концентрационных распределений с размерами порядка  $10^2$ – $10^3$  нм [1–5]. В нашей работе для исследования субмикронной гетерогенности растворов ТГФ-вода были использованы две независимые лазерные методики: динамическое рассеяние света (ДРС) и лазерная фазовая микроскопия.

Данные ДРС (рис. 1) показывают, что в определенном диапазоне концентраций образуются частицы субмикронного масштаба, отсутствующие в исходных чистых веществах. Эти частицы стабильны и имеют мономодальное распределение по размеру. В диапазоне концентраций 0,1–7 мол.% диаметр частиц увеличивается с  $80 \pm 20$  до  $325 \pm 25$  нм. При увеличении содержания ТГФ в диапазоне 10–80 мол.% диаметр частиц изменяется слабо. Объемная плотность таких частиц максимальна в области концентраций 2–7 мол.% и составляет  $\sim 10^{10}$ – $10^{11}$  см<sup>-3</sup>. Увеличение температуры ведет к снижению объемной плотности частиц и к уменьшению их размеров. При отстаивании растворов в

стационарных условиях (при атмосферном давлении и комнатной температуре) также наблюдается необратимое уменьшение объемной плотности частиц.

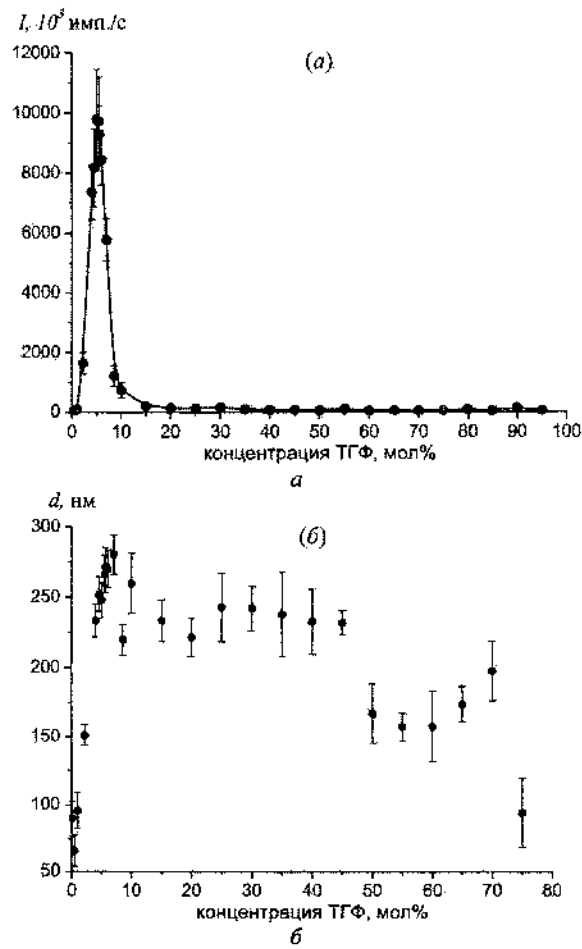


Рис. 1. Интенсивность рассеяния (а) и средний диаметр рассеивателей (б) в зависимости от содержания ТГФ в водном растворе

Методом лазерной фазовой микроскопии был измерен коэффициент преломления частиц, обнаруженных с помощью ДРС



в водных растворах ТГФ с концентрацией 5,6 мол.% при температуре 24 °С. В этих образцах были обнаружены частицы со средним диаметром  $d \approx 450$  нм (рис. 2, а), и измерены их фазовые портреты (рис. 2, б). Отметим, что полученный при исследовании методом микроскопии размер частиц несколько превышает размер, определенный посредством ДРС (рис. 1, б), вследствие дифракционных эффектов и ограниченности выборки частиц по сравнению с методом ДРС.

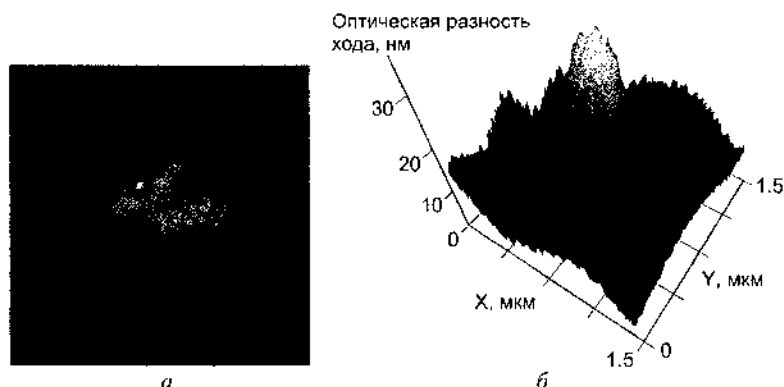


Рис. 2. Фотография частицы в лазерном канале микроскопа на длине волны  $\lambda = 400$  нм, кадр  $8 \times 8$  мкм<sup>2</sup> (а). 2D-распределение оптической разности хода поперек обнаруженной частицы (б)

Среднее значение оптической разности хода в максимуме интерференционной картины определяется по формуле  $\Delta h = d\Delta n/\gamma$ , где  $\Delta n$  – разность показателей преломления частицы и окружающей жидкости,  $d$  – диаметр частицы,  $\gamma = 2,4$  – аппаратный коэффициент, определенный из калибровочных измерений на монодисперсных сферических частицах полистирольного латекса. В нашем случае  $\Delta h = 15 \pm 4$  нм (см. рис. 2, б), поэтому для коэффициента преломления наблюдаемых частиц получаем, что  $n = \gamma\Delta h/d + n_0 = 1,436 \pm 0,021$ , где  $n_0 = 1,356$  – коэффициент преломления водного раствора ТГФ 5,6 мол.% по данным фазовой микроскопии. Это означает, что минимально возможное значение показателя преломления таких частиц  $n_{\min} = 1,415$ .

Определим минимальную объемную концентрацию  $W$  молекул ТГФ внутри обнаруженных частиц через их показатель преломления на основе формулы Лорентц-Лоренца:

$$W_{THF} = \frac{R - R_0}{R_{THF} - R_0} = \frac{0,2504 - 0,2113}{0,2525 - 0,2113} = 0,95$$

где  $R = (n^2 - 1)/(n^2 + 2)$  – объемная рефракция вещества, из которого состоят обнаруженные в эксперименте частицы,  $R_0$  и  $R_{THF}$  – рефракции воды и чистого ТГФ. В расчете было использовано значение показателя преломления  $n$  чистого ТГФ на рабочей длине волны микроскопа 400 нм:  $n_{ТГФ}(400 \text{ нм}) \approx 1,419$ . При 24 °С значение показателя преломления воды  $n_{вода}(400 \text{ нм}) = 1,343$ .

Предполагается, что описанные выше особенности расслоения водных растворов связаны со способностью растворимых молекул (в нашем случае – ТГФ) образовывать водородные связи с молекулами  $H_2O$  (молекула ТГФ содержит в пятиугольном кольце атом кислорода - потенциальный акцептор водородной связи с одним из протонов молекулы  $H_2O$ ). Одна из известных наблюдаемых особенностей расслоения водных растворов полярных органических молекул – это существование у некоторых из них замкнутой области расслоения с нижней критической точкой на фазовой  $(C, T)$ -плоскости ( $C$  – молекулярная концентрация раствора,  $T$  – температура) [6]. Можно показать, что причиной появления нижней критической точки может служить процесс образования перекрестных водородных связей в системе  $H_2O$  – растворимая органическая молекула. Это сделано в [7], где для описания термодинамики раствора использована модель дихотомического внешнего шума, управляющего нелинейной системой [8, 9]. Использование такой модели в термодинамике жидких сред с межмолекулярными водородными связями мотивируется рядом их особенностей. Это, во-первых, невысокая (относительно энергии ковалентных связей) энергия образования и, во-вторых, короткое время жизни: локализованная между выделенной парой молекул водородная связь разрывается вследствие броуновского вращения за времена порядка  $10^{-11}$ - $10^{-12}$  с, что сопровождается в равновесных условиях возникновением новой водородной связи, локализованной в другой точке жидкого объема.

В работе [10] на основе решения уравнения Ландау-Халатникова с учетом дихотомического шума в энергии перекрестного взаимодействия молекул ТГФ и воды выведен общий вид функции распределения  $p(C)$ , описывающей детерминированные стабильные состояния, и построена фазовая диаграмма, соответствующая экстремумам этой функции для конкретных значений параметров водородной связи (нормированная энергия  $\nu$ , вероятность образования  $Q$ , отношение характерного времени диффузии к времени жизни связи  $w$ ).

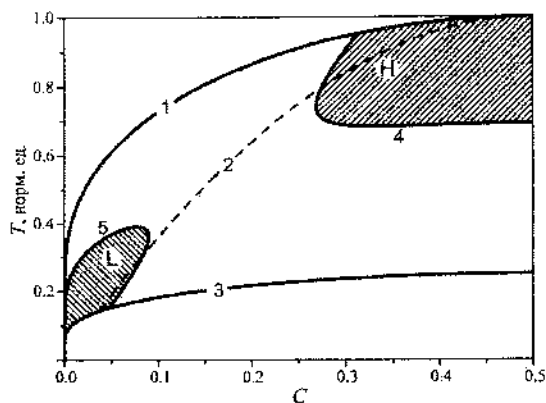


Рис. 3. Фазовая диаграмма расслоения раствора с перекрестными водородными связями в модели дихотомического шума. Область применимости теории располагается между бинадальными кривыми 1 и 2; штриховая кривая 3 – спинопаль раствора без водородных связей (вместе с кривой 1 она ограничивает область спинопального распада раствора). Области расслоения  $L$  и  $H$  заштрихованы, кривые 4 и 5 – границы этих областей. Параметры модели:  $\nu = 0,75$ ,  $Q = 0,15$ ,  $w = 2,8$

Область применимости модели с дихотомически «шумящими» водородными связями располагается между двумя бинадальными кривыми 1 и 2 (рис. 3). Кривая 1 – это бинадаль (линия равновесного расслоения раствора на две однородные несмешивающиеся фазы) раствора без водородных связей. В то же время кривая 2 – бинадаль раствора, в котором «задействованы» все потенциальные водородные связи. Кривая 3 вместе с кривой 1 ограничивают область спинопального распада (пространственно

неоднородного расслоения) раствора без водородных связей. Единственная, в отсутствие водородных связей, область однородного расслоения под действием дихотомического шума распадается на три подобласти. Это замкнутая область  $H$ , возникающая при сопоставимых концентрациях воды и молекул-акцепторов водородной связи [7]. Кроме того, при низких концентрациях дихотомический шум обеспечивает существование новых областей расслоения с верхними критическими точками: области  $L$ , а также не показанной на рис. 3 области, которая (если положить равными энергии парного взаимодействия одноименных молекул) будет симметрична области  $L$  относительно замены  $x \rightarrow 1-x$ .

#### Литература

1. Iwasaki, K. Light-scattering study of clathrate hydrate formation in binary mixtures of tert-butyl alcohol and water / K. Iwasaki, T. Fujiyama // *J. Phys. Chem.* – 1977. – Vol. 81. – Pp. 1908–1912.
2. Ito, N. Determination of Local Structure and Moving Unit Formed in Binary Solution of *t*-Butyl Alcohol and Water / N. Ito, T. Kato, T. Fujiyama // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1981. – Vol. 54. – Pp. 2573–2578.
3. Samal, S. Unexpected solute aggregation in water on dilution / S. Samal, K. Geckeler // *Chem. Commun.* – 2001. – Vol. 21. – Pp. 2224–2225.
4. Rusanov, A. I. One more extreme near the critical micelle concentration: Optical activity / A. I. Rusanov, A. G. Nekrasov // *Langmuir.* – 2010. – Vol. 26, Pp. 13767–13769.
5. Konovalov, A. I. Highly Diluted Aqueous Solutions: Formation of Nano-Sized Molecular Assemblies (Nanoassociates) / A. I. Konovalov, I. S. Ryzhkina // *Geochemistry International.* – 2014. – Vol. 52. – Pp. 1207–1226.
6. Собянин, А. А. Общие свойства систем с «двойной» критической точкой / А. А. Собянин // *УФН.* – 1986. – Т. 149. – С. 325–328.
7. Ляхов, Г. А. Нижняя критическая точка расслоения жидкого раствора – зависимость от энергии и времени жизни

межмолекулярных связей / Г. А. Ляхов // Письма в ЖЭТФ. – 1994. – Т. 60. – С. 93–95.

8. Pawula, R.F. The probability density and level-crossings of first order nonlinear systems driven by the random telegraph signal / R. F. Pawula // *Int. J. Control.* – 1977. – Vol. 25. – Pp. 283–292.

9. K. Kitahara. Phase diagram of noise induced transitions. Exact results for a class of external coloured noise / K. Kitahara, W. Horsthemke, R. Lefever // *Prog. Theor. Phys.* – 1980. – Vol. 64. – Pp. 1233–1247.

10. Bunkin, N. F. Study of the submicron heterogeneity of aqueous solutions of hydrogen-bond acceptor molecules by laser diagnostics methods / N. F. Bunkin, G. A. Lyakhov, A. V. Shkirin [et al.] // *Physics of Wave Phenomena.* – 2015. – Vol. 23. – Pp. 241–254.

**ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУСПЕНЗИЙ  
НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ  
ЖИДКОСТЕЙ**

**Д. Н. Макарова<sup>1</sup>, Т. С. Дембелова<sup>1,2</sup>, Б. Б. Бадмаев<sup>1,2</sup>,  
Б. Б. Дамдинов<sup>1</sup>, Ч. Ж. Гулгенов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН,  
г. Улан-Удэ, Россия, lmf@ipms.bscnet.ru

<sup>2</sup>Восточно-Сибирский государственный университет технологий  
и управления, г. Улан-Удэ, Россия, fizika@esstu.ru

В работе представлены результаты исследования физико-механических свойств коллоидных суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости акустическим резонансным методом при частоте сдвиговых колебаний 73,2 кГц. Показано изменение вязкоупругих свойств суспензий в зависимости от концентрации и размеров наночастиц.

В настоящее время большое внимание уделяется созданию высокоэффективных смазочных материалов с улучшенными свойствами посредством применения наноприсадок. Нанотрибологические исследования, проведенные отечественными и зарубежными исследователями, показали, что введение в смазочную среду наноразмерных частиц SiO<sub>2</sub>, FeO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O позволяет улучшить антифрикционные и противоизносные свойства трибосопряжений опорных узлов механизмов и машин [1–4].

В связи с этим представляется актуальным исследование физико-механических свойств коллоидных суспензий наночастиц. Нами использован акустический резонансный метод, адаптированный для исследования вязкоупругих свойств коллоидных суспензий и эмульсий наночастиц [5]. Метод заключается в следующем: пьезокварцевый резонатор с основной резонансной частотой 73 кГц совершает тангенциальные колебания. Один конец резонатора контактирует с исследуемым

объектом, накрытым твердой накладкой из плавленого кварца. При этом в жидкости устанавливаются стоячие сдвиговые волны. В экспериментах применяется пьезокварцевый кристалл X-18,5° среза, который обладает коэффициентом Пуассона, равным нулю, толщина жидкой прослойки намного меньше длины сдвиговой волны  $H \ll \lambda$ . По изменению акустических параметров системы пьезокварц – прослойка жидкости – накладка (резонансной частоты и ширины резонансной кривой) определяются комплексный модуль сдвига и тангенс угла механических потерь  $\operatorname{tg}\theta$  исследуемой жидкости:

$$G^* = \frac{4\pi^2 M f_0 \Delta f^* H}{S}, \quad \operatorname{tg}\theta = \frac{G''}{G'} = \frac{\Delta f''}{\Delta f'}, \quad (1)$$

где  $G^* = G' + iG''$  – комплексный модуль сдвига жидкости;  $\Delta f^* = \Delta f' + i\Delta f''$  – комплексный сдвиг резонансной частоты;  $M$  – масса пьезокварца;  $S$  – площадь основания накладки;  $f_0$  – резонансная частота пьезокварца;  $H$  – толщина прослойки жидкости.

Исследованы физико-механические свойства коллоидных суспензий наночастиц диоксида кремния в полиэтилсилоксановой жидкости акустическим резонансным методом при частоте сдвиговых колебаний 73,2 кГц. Коллоидные суспензии наночастиц получены ультразвуковым методом. Базовым смазочным материалом выбраны полиорганосилоксановые жидкости, которые находят широкое применение в современной технике.

Результаты исследования суспензий наночастиц резонансным методом показали линейную зависимость действительного и мнимого сдвигов частоты от обратной величины толщины жидкой прослойки, что свидетельствует о наличии у данных жидкостей объемного модуля сдвига, т. е. не зависящего от толщины прослойки жидкости. Выявлены особенности зависимости комплексного модуля сдвига, эффективной вязкости и тангенса угла механических потерь исследуемых суспензий от угла сдвиговой деформации (рис. 1–3).

Для удобства анализа экспериментальные результаты представлены в зависимости от  $\sqrt{A/H}$ , где  $A$  – амплитуда колебания пьезокварца. Обнаружена более протяженная область

линейной упругости на графике зависимости модуля сдвига от величины сдвиговой деформации, свидетельствующая об увеличении прочности структуры коллоидной суспензии наночастиц по сравнению с базовой жидкостью, что представляет практическую ценность. В области линейной упругости структура суспензии остается неразрушенной, а изменение ее механических свойств по мере увеличения сдвиговой деформации происходит за счет разрушения равновесной структуры. С увеличением размеров наночастиц протяженность линейной области уменьшается. Эффективная вязкость суспензий рассчитана по реологической модели Максвелла.

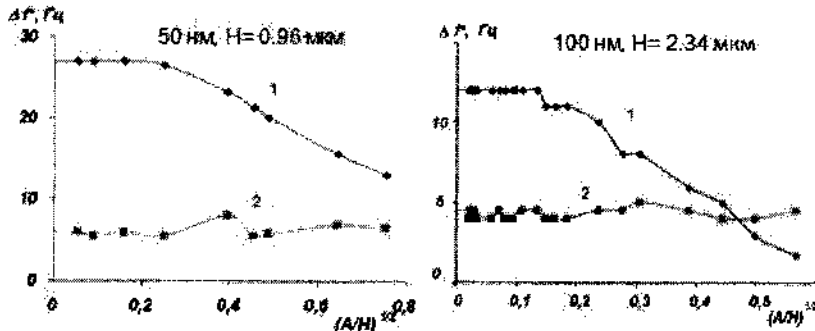


Рис. 1. Зависимости действительного (1) и мнимого (2) сдвигов резонансной частоты от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{ТЭС-2}$ ,  $c = 1,25$  мас.%

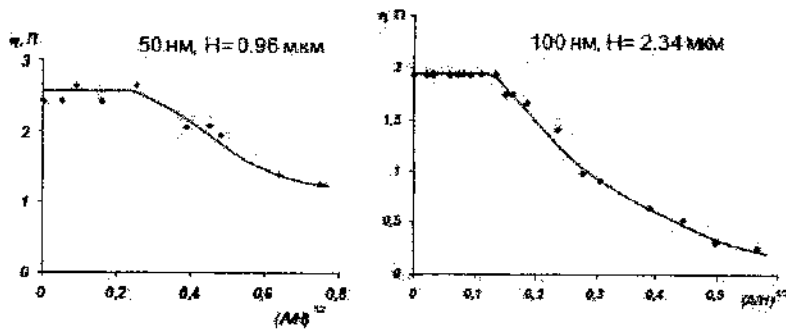


Рис. 2. Зависимость эффективной вязкости от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{ТЭС-2}$ ,  $c = 1,25$  мас.%



Изучение нелинейных вязкоупругих свойств суспензий в зависимости от величины сдвиговой деформации показало увеличение степени упорядоченности и прочности структуры наносуспензий с уменьшением размеров частиц. Результаты исследования вязкоупругих свойств коллоидных суспензий на основе полимерных смазочных материалов будут необходимы при разработке высокоэффективных консистентных смазочных средств, повышающих износостойкость и надежность машин и механизмов.

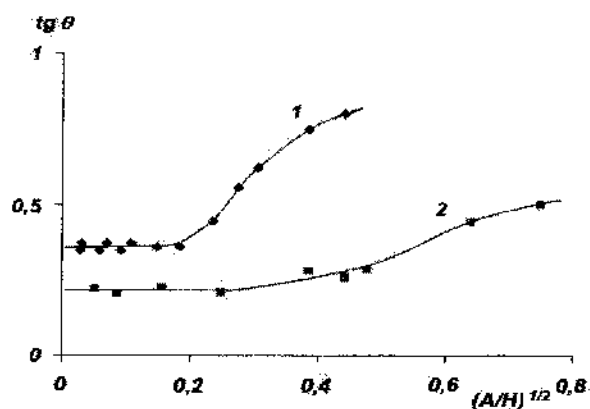


Рис. 3. Зависимость тангенса угла механических потерь  $\text{tg}\theta$  от угла сдвиговой деформации для суспензий наночастиц  $\text{SiO}_2/\text{ПЭС-2}$ , ( $c = 1,25$  мас.%) с размерами: 1 – 100 нм, 2 – 50

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 15-42-04319-р\_сибирь\_a, № 16-32-00599 мол\_a, № 15-02-08204 А.

#### Литературы

1. Паренаго, О. П. Наноразмерные структуры в углеводородных смазочных материалах / О. П. Паренаго, В. Н. Бакунин, Г. Н. Кузьмина // Рос. хим. журн. – 2003. – Т. 47, № 2. – С. 45–50.

2. Кузьмин, В. Н. Смазочные материалы с добавками [Электронный ресурс] / В. Н. Кузьмин, Л. И. Погодаев // Трение, износ, смазка. – 2009. – Т. 11, № 1. – Режим доступа: <http://www.tribo.ru>.

3. Яхьяев, Н. А. Смазочная композиция для улучшения трибологических характеристик смазочного материала [Электронный ресурс] / Н. А. Яхьяев, Ж. Б. Бегов, Ш. Д. Батырмурзаев и др. // Трение, износ, смазка. – 2008. Т. 10, № 3. – Режим доступа: <http://www.tribo.ru>.

4. Griersona, D. S. Nanotribology of carbon-based materials / D. S. Griersona, R. W. Carrock // Nanotoday. – 2007. – Vol. 2, № 5. – Pp. 12–21.

5. Damdinov, B. B. Study of shear properties of nanoparticle suspensions / B. B. Damdinov, T. S. Dembelova, B. B. Badmaev [et al.] // Procedia Chemistry. 2014. – Vol. 10. – Pp. 2–6.

**КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ СУСПЕНЗИИ РАССЛОЕННОГО  
ГРАФИТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ: КВАНТОВО-  
ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ****А. Ф. Шестаков, Ю. М. Шульга, А. С. Лобач**Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия, yshulga@gmail.com

Квантово-химические расчеты показали, что при образовании адсорбционных комплексов графена с молекулами диметилформалида (ДМФА) происходит гашение их дипольного момента. Расчет воспроизводит экспериментально установленное снижение интенсивности колебательного поглощения карбонильной группы адсорбированных молекул ДМФА и увеличение частоты C=O колебаний.

Для расчета структуры и энергии адсорбционных комплексов ДМФА на поверхности графена использован полуэмпирический подход, учитывающий дисперсионные взаимодействия, реализованный в программе ПРИРОДА 14 [1]. Этот подход дает хорошее описание структуры и энергии диссоциации молекулярных комплексов, связанных силами Ван-дер-Ваальса. В частности, для энергии адсорбции молекулы бензола на поверхности графена он дает величину 0,46 эВ в хорошем соответствии с экспериментальными данными 0,50 эВ для энергии адсорбции C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> на поверхности графита [2]. Для анализа изменения электронной структуры в адсорбционных комплексах и для полученной равновесной геометрии проводился дополнительный расчет методом функционала плотности PBE [3], реализованный в программе PRIRODA [4]. Использование  $\Lambda_2$  базиса O, N, C: (12s, 8p, 4d, 2f) / [4s, 3p, 2d, 1f], H: (8s, 4p, 2d) / [3s, 2p, 1d] [5] cc-pVTZ качества дает практически те же результаты, что использование расширенного базиса для СВК псевдопотенциала [6]. Все расчеты выполнены на МСЦ РАН.

Использовались две модели графенового листа различного размера (рис. 1, 2). В них для компенсации оборванных С-С связей к краевым атомам С были присоединены атомы водорода. Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия как известно не насыщаемы, однако очень быстро затухают с расстоянием. По этой причине их влияние на адсорбированные молекулы в *n*-слойных графеновых стопках минимально и рассмотренные модели являются одновременно моделями *n*-слойных графенов. Рассчитанная энергия связывания молекулы ДМФА составляет 12,7 и 13,0 ккал/моль для модели графена с меньшим и большим числом атомов, соответственно. Это указывает на адекватность малой модели. Энергия связывания димера ДМФА 23,1 ккал/моль практически равна удвоенной величине энергии для одной молекулы. Из полученных структур можно оценить, что адсорбционная площадь ДМФА примерно равна площади, приходящейся на 12 атомов С. Привлекая данные об энергии взаимодействия графеновых листов (17,7 мэВ на атом С [7]) и учитывая теплоту испарения ДМФА (11,3 ккал/моль при 25 °С), можно оценить, что разделение двух графеновых поверхностей с их полным покрытием молекулами ДМФА дает выигрыш энергии 4,7 ккал/моль на одну молекулу ДМФА. При этой оценке предполагалось, что в адсорбционном слое молекула ДМФА сохраняет половину энергии взаимодействия с молекулами окружающей жидкости, т. е. для «приготовления» двух молекул ДМФА для адсорбционного взаимодействия необходимо затратить энергию, равную энергии испарения одной молекулы ДМФА.

Под влиянием взаимодействия с поверхностью графена возникает интересный эффект уменьшения дипольного момента адсорбированных молекул. Рассчитанные дипольные моменты ДМФА и НПМ близки и составляют величину 4,0 и 3,9 ед. Дебая соответственно. Дипольный момент симметричных фрагментов графена равен нулю. Однако для адсорбционных комплексов дипольный момент уменьшается на 2,3 ед. Дебая и составляет только 41–45 % от дипольного момента молекулы. За счет переноса электронной плотности на графен возникает составляющая дипольного момента, направленная перпендикулярно его поверхности. Однако этот перенос невелик в пределах нескольких сотых заряда *e*. Действительно, при

взаимодействии центросимметричного димера ДМФ с графеном в системе возникает дипольный момент всего лишь 0,7 ед. Дебая и он не может обеспечить столь значительное погашение дипольного момента молекулы. Можно полагать, что за счет лабильности электронной системы графена неравномерное распределение заряда в адсорбированной молекуле создает подобие его зеркального образа в слое графена, обладающее противоположно направленным дипольным моментом.

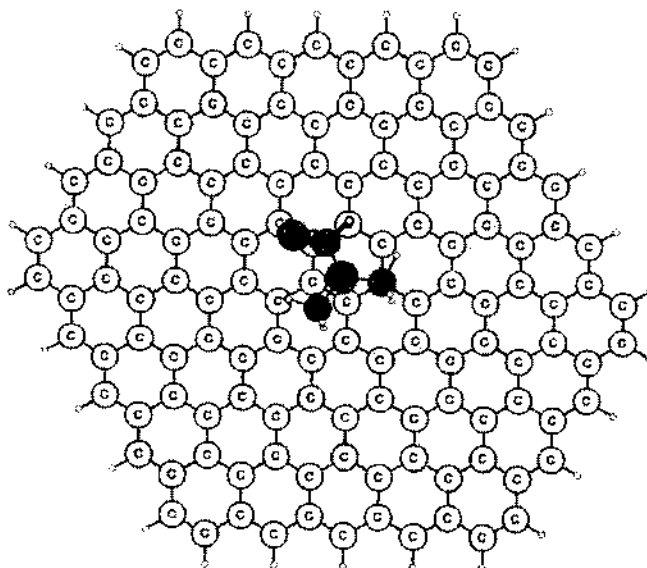


Рис. 1. Строение адсорбционного комплекса графена с молекулой ДМФА

На это указывает расчет свойств молекул в «замороженном» адсорбированном состоянии. Их энергия и дипольный момент меняются совершенно незначительно. По этой же причине, по-видимому, происходит значительное снижение (более чем в 3 раза) рассчитанной интенсивности колебательного поглощения колебания карбонильной группы адсорбированных молекул ДМФА и NMP. Расчет полуколичественно воспроизводит увеличение частоты валентных колебаний C=O. Оно составляет +9

и  $+14 \text{ см}^{-1}$  в среднем для адсорбированного мономера и димера ДМФА.

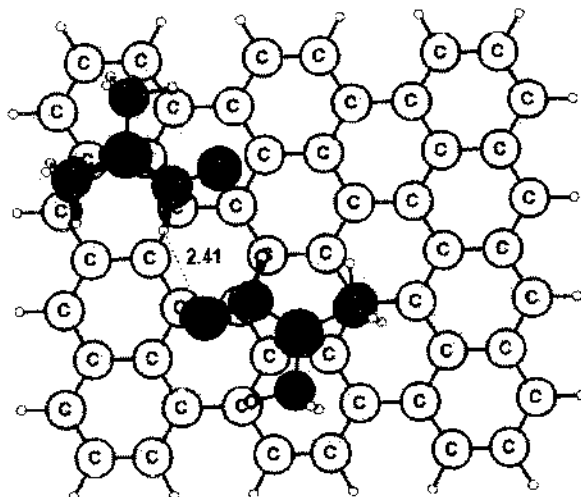


Рис. 2. Строение адсорбционных комплексов графена с димером ДМФА

Таким образом, квантово-химические расчеты показали, что при образовании адсорбционных комплексов графена с молекулами ДМФА происходит значительное гашение их дипольного момента более чем в 2 раза. Расчет воспроизводит экспериментально установленное снижение интенсивности колебательного поглощения карбонильной группы адсорбированных молекул ДМФА и увеличение частоты  $\text{C}=\text{O}$  колебаний.

Работа поддержана проектом РНФ № 15-13-00166.

#### Литература

1. Laikov, D. N. A new parametrizable model of molecular electronic structure / D. N. Laikov // J. Chem. Phys. – 2011. – Vol. 135. – P. 134120.
2. Zacharia, R. Interlayer cohesive energy of graphite from thermal desorption of polyaromatic hydrocarbons / R. Zacharia, H. Ulbricht, T. Hertel // Phys. Rev. – 2004. – Vol. B 69. – P. 155406.

3. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // *Phys. Rev. Lett.* 1996. – Vol. 77. – Pp. 3865–3868.
4. Лайков Д.Н. Система квантово-химических программ «ПРИРОДА-04». Новые возможности исследования молекулярных систем с применением параллельных вычислений / Д. Н. Лайков, Ю. А. Устынюк // *Изв. РАН, Сер. Хим.* –2005. – №. 3. – С. 804–810.
5. Laikov, D. N. A new class of atomic basis functions for accurate electronic structure calculations of molecules / D. N. Laikov. – *Chem. Phys. Lett.* 2005. Vol. 416. – Pp. 116–120.
6. Stevens, W.J. Relativistic compact effective potentials and efficient, shared-exponent basis sets for the third-, fourth-, and fifth-row atoms Can / W. J. Stevens, M. Krauss, H. Bash // *J. Chem.* –1992. – Vol. 70. – Pp. 612–630.
7. Mostaani, E. Quantum Monte Carlo Calculation of the Binding Energy of Bilayer Graphene / E. Mostaani, N. D. Drummond, V. I. Fal'ko. – *Phys. Rev. Lett.* 2015. – Vol. 115. – P. 115501.

**МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОСТРУКТУРЫ  
С КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ**

**Е.В. Мирошниченко<sup>1</sup>, А.И. Марончук<sup>2</sup>, Т.Ф. Кулюткина<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Севастопольский государственный университет,  
г. Севастополь, Россия

<sup>2</sup>Институт физики полупроводников им. В. Е. Лошкарева  
НАН Украины, г. Киев, Украина  
jeniviev@mail.ru, nanotecsv@gmail.com

Методом жидкофазной эпитаксии при импульсном охлаждении и нагревании подложки выращены эпитаксиальные наноструктуры на основе GaAs и GaP, содержащие полупроводниковые квантовые точки из иттербия с шириной запрещенной зоны  $E_g \approx 0,8$  эВ.

Монокристаллические полупроводниковые наноструктуры с квантовыми точками перспективны для создания высокоэффективных приборов электроники, энергетики, полупроводниковых лазеров. Так, например, еще в 2009 г. согласно данным MONA (Merging Optics & Nanotechnologies, [www.ist-mona.org](http://www.ist-mona.org)), объем рынка солнечной фотоэнергетики в Европе, составит 50 млрд дол. США и при этом на позиции ключевых приборов выйдут многопереходные фотоэлектрические преобразователи и фотопреобразователи с квантовыми точками на основе полупроводниковых соединений III–V, эффективность которых к 2011 г. должна достигнуть 60% и более.

Однако попытки создания таких высокоэффективных преобразователей солнечного излучения на основе наноструктур с квантовыми точками методами газофазной эпитаксии встретились с проблемами формирования аморфизированного напряженного смачивающего слоя между квантовыми точками (КТ), расположенными в одном массиве [1], а также с преобразованием узкозонного полупроводникового материала, используемого для изготовления квантовых точек, в широкозонный материал.



Например, в качестве такого узкозонного материала принято использовать InAs, ширина запрещенной зоны которого при  $T = 300$  К составляет  $E_g = 0,36$  эВ. Однако после выращивания массивов КТ из InAs максимум их фотолюминесценции (ФЛ) в наноструктуре на основе GaAs составляет  $E_g = 1,14$  эВ, а на основе GaP  $E_g = 1,5$  эВ [2].

Возможность получения монокристаллических наноструктур с «идеальными» квантовыми точками (ИКТ), между которыми отсутствуют напряженные смачивающие слои, осуществляется в процессе жидкофазной эпитаксии при импульсном охлаждении и нагревании подложки (ЖФЭ ИОНП) [3].

Выращивание массива квантовых точек с шириной запрещенной зоны, соответствующей узкозонному полупроводниковому материалу, возможно в процессе фазового перехода металл-полупроводник. Так как ширина запрещенной зоны металла  $E_g = 0$ , то в процессе фазового перехода металл преобразуется в полупроводник с заданной шириной запрещенной зоны.

Известно [4], что металлы, обладающие фазовым переходом металл-полупроводник, при высоких величинах давления и температуры являются металлами, а при низких значениях давления и температуры могут быть диэлектриками или полупроводниками. В качестве материала КТ выбран иттербий (Yb), линейный коэффициент теплового расширения которого  $\alpha_1 = 31,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

Выращивание наноструктур с массивом квантовых точек осуществлялось из растворов кристаллизуемых материалов в расплаве олова (Sn) при температуре 400–450°C методом ЖФЭ ИОНП. В качестве материалов кристаллических подложек, буферных и слейсерных слоев, зарацивающих массивы ИКТ, использовались матричные материалы GaAs и GaP. Массивы ИКТ выращивались из InAs, иттербия (Yb) и кальция (Ca).

В табл. 1 приведены основные параметры кристаллизуемых материалов: ширина запрещенной зоны  $E_g$  и размер постоянных решеток  $a_2$  при  $T = 300$  К, линейный коэффициент теплового расширения соответственно  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  при

температурах  $T_1 = 720$  К и  $T_2 = 300$  К, а также рассчитанные на их основе: постоянная решетки  $a_1$  при  $T = 720$  К в соответствии с выражением  $a_1 = \frac{a_2}{\tilde{\alpha} \cdot (T_2 - T_1) + 1}$ , где  $\tilde{\alpha} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}$  – среднее значение коэффициента теплового расширения при  $T = 720$  К и  $T = 300$  К, абсолютные  $\Delta a = a_1 - a_2$  и  $\frac{\Delta a}{a_2}$  – относительные изменения постоянных решеток в интервале  $\Delta T = 720-300$  К. Из табл. 1 следует, что при охлаждении в интервале температур 720–300 К изменение постоянных решеток InAs, GaAs и GaP составляет примерно одну и ту же величину: 0,22, 0,27 и 0,25%. Однако если эти же материалы представлены в виде наноразмерных объектов в наноструктурах, то относительное изменение их постоянных решеток может существенно различаться.

Таблица 1

Основные параметры кристаллизуемых материалов

Параметры	Материалы				
	InAs	GaAs	GaP	Yb	Ca
$E_g$ , эВ (300 К)	0,36	1,42	2,26	0	0
$a_2$ , Å (300 К)	6,058	5,653	5,451	5,483	5,56
$\alpha_1 \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$ (720 К)	5,84	7,24	6,02	31,8	30,16
$\alpha_2 \cdot 10^6 \text{K}^{-1}$ (300 К)	4,41	5,82	5,6	24,4	22,4
$a_1$ (Å) (720 К)	6,073	5,669	5,464	5,547	5,622
$\Delta a$ , Å	0,013	0,016	0,014	0,064	0,062
$\frac{\Delta a}{a_2}$ , %	0,22	0,27	0,25	1,17	1,12

Это обусловлено тем, что размер квантовых точек определяется периодом нониуса совершенного строения  $P$ , сопрягающихся при эпитаксии материалов. Величина  $P$  определяется из выражения  $P \cdot a = (P+1) \cdot b$ , где  $a$  – постоянная решетки материала КТ,  $b$  – постоянная решетки матричного материала [5]. Для обеспечения минимального расстояния между ИКТ величина нониуса совершенного строения  $P$  уменьшается на

две позиции, т. е.  $P_{КТ} = P-2$ , а период нониуса совершенного строения матричного материала остается равным  $P_m = P+1$  (рис. 1).

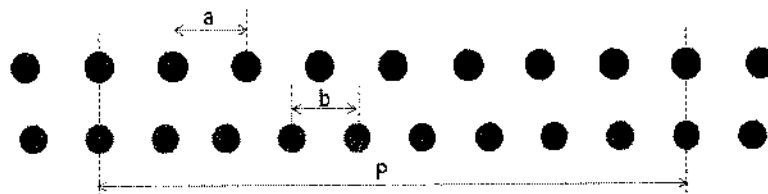


Рис. 1. Расположение атомов на границе КТ и матричного материала

В табл. 2 представлены значения нониусов совершенного строения квантовых точек  $P_{КТ}$ , матричных материалов  $P_m$ , изменение линейных размеров КТ ( $P_{КТ}\Delta a$ ) и сопрягающихся с ними матричных материалов ( $P_m\Delta b$ ), а также суммарное изменение размеров КТ и матричных материалов  $\delta = P_{КТ}\Delta a + P_m\Delta b$  в интервале температуры  $\Delta T = 720 - 300$  К.

Таблица 2

Значения нониусов, матричных материалов и изменение линейных параметров КТ

Материал		Нониус P		$\Delta T$		$\delta$ (Å)
НГЭС	КТ	$P_{КТ}$	$P_m$	$P_{КТ}\Delta a$	$P_m\Delta b$	
GaAs	InAs	12	15	0,16	0,23	0,39
GaP	InAs	7	10	0,09	0,13	0,22
GaAs	Yb	43	46	2,83	0,69	3,52
GaP	Yb	64	67	4,12	0,9	5,02
GaAs	Ca	114	117	7,08	1,81	8,89
GaP	Ca	33	36	2,05	0,48	2,53

Из табл. 2 следует, что с увеличением размера КТ суммарное отрицательное давление ( $\delta$ ) в области расположения КТ увеличивается. Однако основной вклад в величину  $\delta$  в структурах с КТ InAs вносит матричный материал, окружающий КТ, а не материал КТ. Поэтому ширина запрещенной зоны КТ InAs в матрице GaP больше ширины запрещенной зоны КТ InAs в

матрице GaAs. Теоретический расчет [6] зависимости спектра энергии электрона от размеров КТ InAs в матрице GaP подтверждает, что с уменьшением размеров КТ увеличивается ширина запрещенной зоны. Видно также, что КТ из Yb и Ca находятся в наноструктурах на основе GaAs и GaP под более высоким суммарным отрицательным давлением, чем КТ InAs в этих же матричных материалах. Причем основной вклад в величину суммарного отрицательного давления вносит материал КТ, а не матричный материал. Большая величина суммарного отрицательного давления в наноразмерных металлических КТ из Yb и Ca обуславливает возникновение структурного фазового перехода металл – полупроводник. При этом, как писал Мотт [7], «ширина запрещенной зоны должна изменяться как  $(a - a_0)$ , где  $a_0$  – величина постоянной решетки после превращения,  $a$  – до превращения металла в полупроводник». В нашем случае  $a = a_1$  – постоянная решетки при 720 К, а  $a_0 = a_2$  – при 300 К.

На рис. 2, *a* и *б* представлены спектры ФЛ многослойных наноструктур, максимумы которых при 0,8 и 0,79 эВ соответствуют излучению КТ Yb. Разность энергии максимумов спектров ФЛ Yb в этих наноструктурах  $\Delta E = (0,8 - 0,79)$  эВ = = 0,01 эВ.

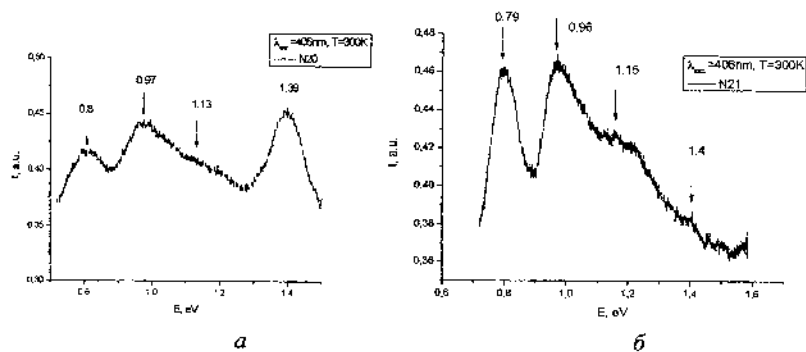


Рис. 2. Спектр ФЛ структур на основе GaAs (*a*) и на основе (*б*) GaP

Таким образом, разность величин энергии максимумов ФЛ соответствует разности постоянных решеток КТ Yb в

наноструктурах на основе GaAs и GaP, т. е. 0,01 эВ ~0,003 Å. Таким образом, при использовании фазового перехода металл – полупроводник, из одного металла путем изменения температуры выращивания можно получать КТ с различными размерами постоянной решетки и ширины запрещенной зоны.

#### Литература

1. Norman, A. G. InGaAs/GaAs QD Superlattices: MOVPE Growth, Structural and Optical Characterization, and Application in Intermediate-Band Solar Cells / A. G. Norman, M. C. Hanna, P. Dippo, [et al.] // Prepared for the 31 IEEE Photovoltaics Specialists Conference and Exhibition Lake Buena Vista, Florida, January 3–7, 2005, NREL/CP-520-37405.
2. Maronchuk, I. E. Nanoheteroepitaxial Structures for Solar Cells on Basis GaP / I. E. Maronchuk, N. I. Berezovska, O. Yu. Borkovska [et al.] // Proceed. 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition. 21–25 September 2009. – Hamburg, Germany. Pp. 421–424.
3. Maronchuk, I. E. Epitaxial growth of structures with nano-dimensional features from liquid phase by pulse cooling of substrate / I. E. Maronchuk, T. F. Kulyutkina, A. I. Maronchuk [et al.] // Pat. 20070089668/26-Apr-2007, US 117/54 Intern. class C 30B 19/00; 7,422,632 B2/Sep.9, 2008.
4. Бугаев, А. А. Фазовый переход металл-полупроводник и его применение / А. А. Бугаев, Б. П. Захарченя, Ф. А. Чудновский – Л., Наука, 1979 – С. 183.
5. Ван-дер-Мерве. Несоответствие кристаллических решеток и силы связи на поверхности раздела между ориентированными пленками и подложками / Ван-дер-Мерве // Монокристаллические пленки. – М.: Мир, 1966. – С. 172–201.
6. Марончук, И. Е. Энергетический спектр  $s$ -электронов сферической квантовой точки из узкозонных полупроводников в матрице GaP / И. Е. Марончук, Т. Ф. Кулоткина, О. Ю. Ильин [и др.] // Нові технології. 2010 – № 4 (30). – С. 3.
7. Мотт, Н. Ф. Переходы металл-изолятор / Н. Ф. Мотт – М., Наука. 1979. – 343 с.

## ТЕРМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА

Г. С. Бочаров<sup>1</sup>, А. В. Елецкий<sup>1</sup>, А. В. Захаренков<sup>1</sup>, К. А. Козыр<sup>2</sup>,  
А. С. Лобач<sup>3</sup>, С. Д. Федорович<sup>1</sup>, Vui Ngoc Huu<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет МЭИ,  
г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский университет МИСиС,  
г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка,  
Россия

Измерены физико-химические характеристики образцов оксида графена, подвергнутых термообработке при температурах от 100 до 800 °С. В качестве индикатора степени восстановления оксида графена использованы результаты измерений удельной проводимости образцов, подвергнутых термообработке при различных температурах. Установлено, что переход образцов в проводящее состояние происходит при нагреве от 100 до 200 °С, когда проводимость материала возрастает на пять порядков величины.

**Эксперимент.** В качестве исходного материала использовался оксид графена, полученный в компании Карбон Лайт (Россия) методом Хаммерса. Материал, полученный при осаждении дисперсии оксида графена на фильтре, имел тканеподобную структуру. Толщина материала варьировалась в диапазоне от 40 до 60 мкм, исходная плотность составила 1,2 г/см<sup>3</sup>, что примерно вдвое ниже плотности кристаллического графита (2,25 г/см<sup>3</sup>). Исследуемые образцы оксида графена представляли собой прямоугольные фрагменты шириной от 10 до 15 мм и длиной от 15 до 25 мм.

Термическая обработка образцов оксида графена проводилась в высокотемпературной печи установки planarGROW-2S производства компании PlanarTech. Режим обработки задается с помощью компьютера, который управляет

всеми параметрами нагрева. Камера, где проводилась термообработка, представляла собой цилиндрическую трубку диаметром 40 мм. Образцы помещались в кварцевую емкость длиной 20 см, шириной 3 см и глубиной 2,5 см, которая вводилась в камеру. Нагрев печи и термообработка образцов проводились в условиях медленной прокачки аргона со скоростью 50 см<sup>3</sup>/мин (объем газа приведен к нормальным условиям). Эксперименты показывают, что надежные, хорошо воспроизводимые результаты получаются только при достаточно малой скорости нагрева образцов до нужной температуры. Так, при нагреве образцов со скоростью выше 1 °С/с наблюдалось неконтролируемое взрывоподобное разрушение материала. Исходя из этого, нагрев печи от комнатной температуры до 200 °С проводился со скоростью 2 °С/мин, а скорость последующего нагрева до температуры обработки составляла 10 °С/мин. Длительность термообработки при всех температурах составляла 10 мин. Наименование образцов включает указание температуры термообработки. Например, образец, подвергнутый термообработке при температуре 500 °С, обозначается VM500 или K500.

Степень восстановления оксида графена в результате термообработки определялась на основании результатов измерения электропроводности образцов. Измерения проводились с помощью стандартной электроизмерительной аппаратуры. Образец зажимался между контактами прибора с помощью скобок из медной фольги, обеспечивающих однородное прохождение электрического тока через всю пленку.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) и Оже-спектры образцов определялись с помощью спектрометра PHI 5500 ESCA производства компании Physical Electronics. Для возбуждения фотоэмиссии использовали Mg K $\alpha$  излучение мощностью 350 Вт с энергией кванта 1253,6 эВ. Диаметр области анализа составлял 1,1 мм. Спектры C1s и O1s снимали при энергии пропускания анализатора 11,75 эВ и плотности сбора данных 0,1 эВ/шаг, C KLL при 93,9 и 0,8 эВ на шаг. Для определения плотности материала образцов в зависимости от температуры термообработки использовались электронные аналитические весы Sartorius. При этом геометрические размеры образцов измерялись

с помощью микрометра. Спектры комбинационного рассеяния (КР) исходных образцов и образцов, подвергнутых термообработке, регистрировались с помощью КР-спектрометра T64000, работающего на основе аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм с использованием 100X линзы. Луч лазера мощностью до 0,1 мВт фокусировался в пятно диаметром 3 мкм, время съемки спектра составляло 13,5 мин, время накопления 30 с, число циклов равнялось 3.

Результаты измерений проводимости исходных образцов и образцов, подвергнутых термической обработке при различных температурах, представлены на рис. 1. Неоднородность материала по толщине, составляющая около 20%, является основным источником погрешности измерений. Учитывая зависимость удельной проводимости образцов от приложенного напряжения, а также разброс результатов измерений, связанный с неопределенностью толщины образцов, мы привели на рис. 1 данные, усредненные по результатам измерений при различных значениях приложенного напряжения.

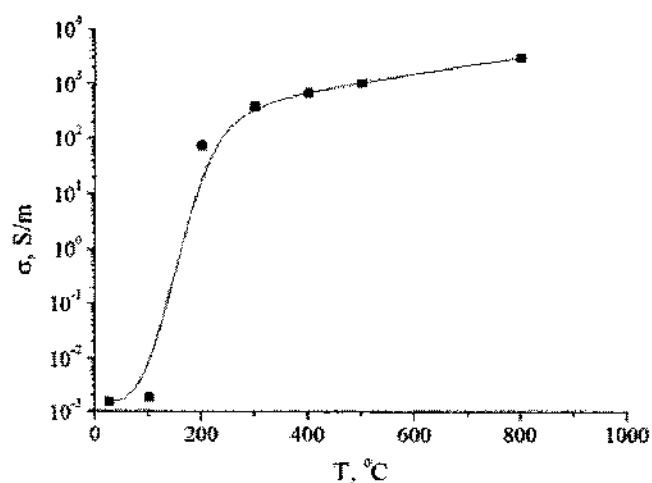


Рис. 1. Зависимость проводимости образцов восстановленного оксида графена от температуры термообработки. Точки на графике являются результатом усреднения по многим образцам и по нескольким значениям приложенного напряжения



Как видно, наиболее существенное изменение проводимости ВОГ наблюдается в интервале температур между 100 и 200 °С. В этом диапазоне проводимость образцов возрастает примерно на пять порядков величины, от  $10^{-3}$  до 100 См/м. Дальнейший отжиг материала приводит к существенно более плавному возрастанию проводимости. При этом максимально достигнутое значение проводимости восстановленного оксида графена (ВОГ) (~3500 См/м) примерно на порядок ниже табличного значения проводимости графита. Однако если учесть, что плотность материала, подвергнутого термообработке при температуре 800 °С, составляет около  $0,5 \text{ г/см}^3$ , что примерно в 4,5 раз ниже плотности графена, то получается, что проводимость материала в расчете на один графеновый слой лишь вдвое уступает соответствующему значению для графита. Такое сравнительно небольшое различие, по-видимому, обусловлено структурой ВОГ, состоящего из множества фрагментов микронного размера.

Восстановление оксида графена сопровождается уменьшением плотности материала, поскольку удаление кислорода делает образец более рыхлым. При этом измерения показывают, что термообработка не приводит к заметному изменению толщины образцов, так что наблюдаемые изменения плотности материала вследствие отжига связаны с удалением кислорода и других элементов, входящих в структуру ВОГ. На рис. 2 приведена зависимость плотности образцов от температуры термообработки. Как видно, нагрев до 800 °С приводит к уменьшению плотности образца примерно в 2,4 раза – от 1,2 до  $0,5 \text{ г/см}^3$ .

Более точные данные о содержании кислорода и других элементов в материале оксида графена, подвергнутого термообработке при различных температурах, следуют из результатов обработки РФЭС образцов. Обработка подобных спектров по стандартной методике, описанной, в частности, в работах [1, 2], позволила определить динамику изменения химического состава материала с ростом температуры отжига. Результаты такой обработки приведены в табл. 1. Небольшое снижение относительного содержания углерода при температуре 150 °С следует, по-видимому, отнести к ограниченной точности измерений РФЭС.

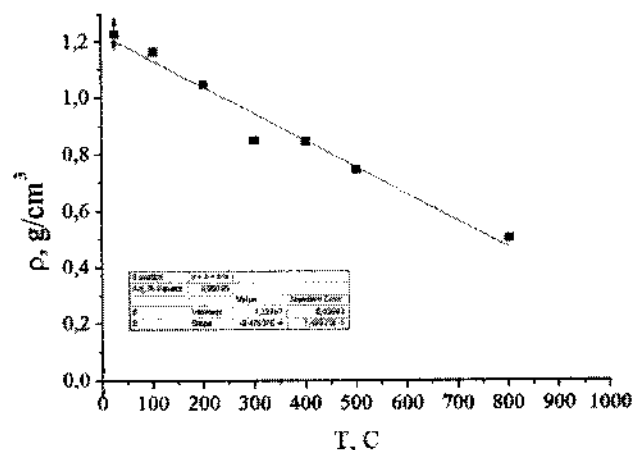


Рис. 2. Зависимость плотности образцов ВОГ от температуры термообработки

Таблица 1

Полученный на основании анализа РФЭС спектров ат.% химический состав исходного образца и образцов, подвергнутых термообработке при различных температурах

Температура отжига, °С	C, %	O, %	C/O	N, %	S, %	Si, %
25	74,7	23,0	3,25	1,3	0,5	0,4
150	73,6	25,1	2,93	0,7	0,5	—
200	82,0	15,2	5,39	1,6	0,5	0,7
600	90,6	8,1	11,2	0,5	—	0,7

Сравнение данных, представленных в табл. 1, с результатами измерения плотности образцов, подвергнутых термообработке при различных температурах, показывает, что удаление кислорода из материала – не единственный фактор, приводящий к изменению плотности образцов при термообработке. На основании сравнения можно заключить, что термообработка образцов приводит не только к удалению кислорода, но также сопровождается удалением углеродосодержащих радикалов, слабо связанных со структурой графена. Данные согласуются между собой, если

предположить, что в результате термообработки удаляются молекулы оксида углерода CO.

Информация о степени упорядочения образцов ВОГ получена на основании КР-спектров в области тангенциальной моды G и моды D. Анализ КР-спектров образцов, отожженных при различных температурах, выполнен стандартным методом [3]. КР-спектры сравнивали по положению, полуширине и отношению интегральных интенсивностей D и G пиков ( $I_D/I_G$ ). Значения указанного отношения и полуширины пиков D и G в КР-спектрах связывают с качеством структуры углеродного материала. Для идеальной структуры графита D пик практически отсутствует. При нарушении графеновой структуры (химическая функционализация, различного типа дефекты), и наличии примесей аморфного углерода величина пика D растет как по интенсивности, так и по ширине, что сопровождается также ростом значения отношения интенсивностей. Результаты анализа приведены в табл. 2. Видно, что из представленных данных термообработка образцов приводит к увеличению отношения  $I_D/I_G$  от 1,83 (100 °C) до 2,13 (300 °C), которое при последующем нагреве остается практически неизменным.  $\Delta$  – полуширина пика (FWHM – ширина пика на половине высоты). При сопоставлении этих результатов с данными РФЭС (табл. 1), можно утверждать, что эти дефекты связаны не со степенью функционализации базисной плоскости листов ВОГ, а с небольшими их размерами (краевые дефекты) [4].

Таблица 2

Положения, полуширины (FWHM) и отношение интегральных интенсивностей пиков  $I_D/I_G$  в спектрах КР изученных образцов. Все спектры аппроксимировались функциями Лоренца

Образец,	D полоса		G полоса		$I_D/I_G$
	Пик, см <sup>-1</sup>	$\Delta$ , См <sup>-1</sup>	Пик, см <sup>-1</sup>	$\Delta$ , См <sup>-1</sup>	
Графит	1351	59	1576	14	0,06
К 100	1357	131	1595	79	1,83
К 200	1359	144	1600	72	2,0
К 300	1361	165	1593,6	75	2,13
К 400	1361,6	172	1594	78,5	2,21
К 500	1359	170	1590	78	2,11

**Заключение.** Выполненные исследования показывают, что термообработка пленки оксида графена при температурах до 800 °С приводит к плавному увеличению электропроводности материала до значений, лишь вдвое уступающих соответствующему показателю для высокоупорядоченного пиролитического графита. Сравнение результатов измерения эволюции плотности образцов по мере увеличения температуры отжига с данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии дает основания полагать, что термообработка материала сопровождается выделением оксида углерода CO. Анализ эволюции КР-спектров материала в процессе термообработки указывает на относительно невысокую степень упорядочения материала, которая практически не чувствительна к температуре отжига.

Работа поддержана Российским научным фондом в рамках проекта № 16-19-10027.

#### **Литература**

1. Gelius, U. et al. Molecular Spectroscopy by Means of ESCA. III. Carbon compounds / U. Gelius [et al.] // *Physica Scripta*. – 1970. – Vol. 2. – P. 70.
2. Kundu, S. Thermal Stability and Reducibility of Oxygen-Containing Functional Groups on Multiwalled Carbon Nanotube Surfaces: A Quantitative High-Resolution XPS and TPD/TPR Study / S. Kundu [et al.] // *J. Phys. Chem.* – 2008. – Vol. C 112. – P. 16869.
3. Eckmann, A. Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy / A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko [et al.] // *Nano Letters*. – 2012. – Vol. 12 – Pp. 3925–3930.
4. Tamboli, S. H. Post-heating effects on the physical and electrochemical capacitive properties of reduced graphene oxide paper / S. H. Tamboli, B. S. Kim, G. Choi [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2014. – Vol. A. – P. 5077.

**ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВОГО СОСТАВА  
НАНОПОРОШКОВ МЕДИ МАРКИ М1, ПОЛУЧЕННЫХ  
МЕТОДОМ ГАЗОФАЗНОГО СИНТЕЗА**

**С. П. Бардаханов<sup>1,3</sup>, А. В. Номоев<sup>2,3</sup>, А. Р. Раднаев<sup>3</sup>, К. В. Зобов<sup>1</sup>,  
А. П. Завьялов<sup>1</sup>, Э. Ч. Хартаева<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ИТПМ СО РАН, г. Новосибирск, Россия, bardnsk@gmail.com

<sup>2</sup>ИФМ СО РАН, г. Улан-Удэ, Россия, erzhenahar@mail.ru

<sup>3</sup>ФГБОУ ВО БГУ, г. Улан-Удэ, Россия, nomoevav@mail.ru

Описаны результаты исследования нанопорошков меди марки М1, полученных методом газофазного синтеза при облучении исходного слитка меди высокоэнергетическим пучком релятивистских электронов.

Исследованы медные нанопорошки, полученные при проведении эксперимента по изучению причин образования регулярных вертикальных полостей в медном слитке как нового экспериментально обнаруженного явления. Они образуются при облучении исходного слитка меди мощным релятивистским пучком электронов, при плавлении и остывании меди, но уже с образованием в компактном материале этих полостей [1].

**Материал и методика исследования.** Твердые образцы промышленной меди марки М1 помещали в графитовый тигель и устанавливали в водоохлаждаемый сублиматор из нержавеющей стали. Пространство между стенками сублиматора и графитового тигля заполняли измельченным графитом для равномерного теплообмена.

Высоковольтный ускоритель типа ЭЛВ-6 генерирует электронный пучок с энергией 1,4 МэВ [2], который выводится в атмосферу через диафрагму с отверстием диаметром 1–2 мм и, пройдя несколько сантиметров в газовой среде с давлением, близким к атмосферному, попадает в сублиматор, где плавит и испаряет обрабатываемый материал. Глубина проникновения электронов в медь до полной остановки составляет ~0,5 мм.

Диаметр пучка на верхней поверхности расплавляемого материала около 30 мм. При воздействии электронным пучком медный образец плавится, а в зоне воздействия медь интенсивно испаряется, ее пары конденсируются в потоке аргона и далее улавливаются в виде нанопорошка.

По окончании работы установки остывший слиток вынимается из тигля, осматривается, фиксируются геометрические параметры. Нанопорошки также извлекаются и подвергаются физико-химическим исследованиям.

**Результаты и их обсуждение.** Эксперимент проводился на различных по схеме сборки установках: в «разомкнутой» схеме несущий газ после осаждения наночастиц на фильтре, вытягивался вытяжкой, а в установке «замкнутой» конфигурации аргон циркулировал по замкнутому газовому тракту [3]. Между этими конфигурациями основным отличием является скорость охлаждения верхней поверхности меди – у «замкнутой» конфигурации выше. Несмотря на присутствие системы водяного охлаждения в эксперименте, она в основном используется для охлаждения стального корпуса сублиматора, поэтому корпус не плавится. Графитовый тигель к тому же изолирован от стальной стенки графитовым порошком, основным источником охлаждения расплава меди считается поток аргона.

Время воздействия электронным пучком на медь варьировалось от 2 до 30 мин с силой тока от 3 до 20 мА.

В ходе эксперимента выявлено, что количество образовавшегося медного наноразмерного порошка меняется в зависимости от технических характеристик установки. Максимальный объем нанопорошка получен при запуске ускорителя с «замкнутой» схемой установки с силой тока 15 мА и длительностью 30 мин. Перед этим запуском электронного пучка масса слитка меди М1 составляла 2 кг 130 г, после – 1 кг 28 г. В результате образовалось большое количество порошка.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофазовым методом (РФА) проанализированы полученные нанопорошки меди. Результаты СЭМ показали наименьшее содержание кислорода в медном нанопорошке (рис. 1, а), полученном из меди марки М1 при запуске ускорителя с

«замкнутой» схемой установки с силой тока 15 мА и длительностью 30 мин (табл. 1). РФА показал содержание меди в данном нанопорошке 98,14 % (рис. 2, а).

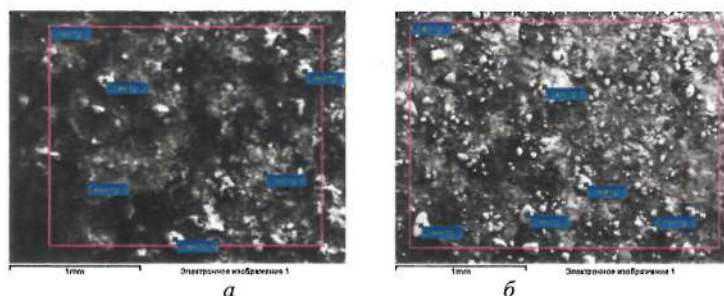


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры медных нанопорошков

Наибольшее содержание кислорода в медном нанопорошке (рис. 1, б) наблюдалось при запуске ускорителя с замкнутой схемой при силе тока 15 мА и длительностью облучения электронным пучком непрерывного действия 15 мин (табл. 2). По результатам РФА нанопорошок состоит в равных пропорциях из меди и оксида меди (рис. 2, б).

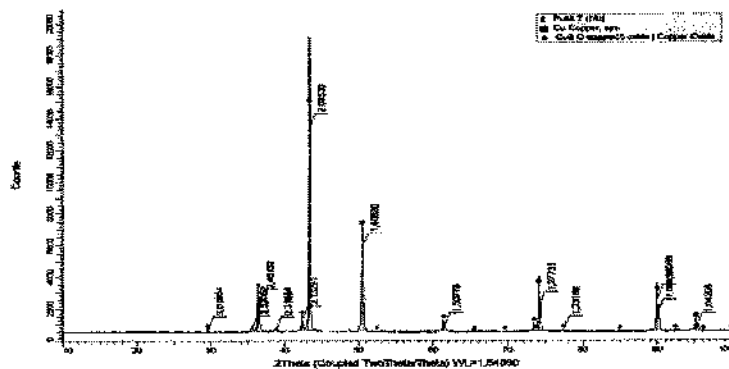
Таблица 1

Состав нанопорошков меди по результатам исследования методами СЭМ и РФА

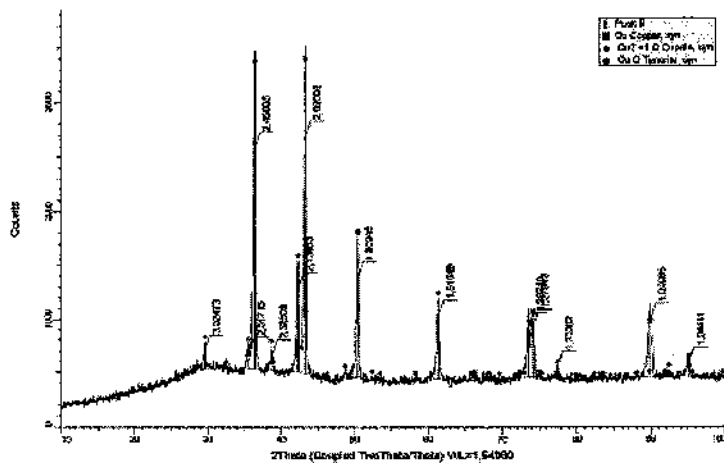
СЭМ			
С	О	Сu	Итог
2,97	2,03	95,01	100,00
2,86	2,81	94,32	100,00
РФА			
С	О	Сu	Итог
4,19	14,50	81,31	100,00
4,15	14,50	81,35	100,00

Электронный пучок расплавляет медь, она взаимодействует со стенками и дном графитового тигля, нагревающимися до температур, при которых углерод из дна тигля и его стенок начинает растворяться, взаимодействуя с растворенным в меди кислородом. Поскольку медь в нашем случае в области действия

пучка нагревается до температур, существенно превышающих и температуру испарения, то крайние области расплава могут иметь температуру значительно выше температуры плавления, поэтому поступление углерода из тигля может быть существенным. В результате происходит образование углеродсодержащих газов CO и CO<sub>2</sub> с участием кислорода, содержащегося в меди, влияющих на элементный состав медных нанопорошков [4].



а



б

Рис. 2. РФА нанопорошков меди марки М1: Cu – 98,14% Cu<sub>2</sub>O – 1,866,7% (а),  
Cu – 48,53% Cu<sub>2</sub>O – 47,38%, CuO – 4,09% (б)



**Заключение.** Проведены исследования по выявлению зависимости элементных составов медных наноразмерных порошков от технических условий. Исследованы сопутствующие физико-химические явления.

Установлено, что при воздействии мощного релятивистского электронного пучка на исходный медный слиток создаются оптимальные условия для получения с высокой производительностью нанопорошков меди, свободных от окислов.

#### **Литература**

1. Бардаханов, С. П. Получение нанопорошков испарением исходных веществ на ускорителе электронов при атмосферном давлении. / С. П. Бардаханов, А. И. Корчагин, Н. К. Куksанов [и др.] // Докл. РАН. – 2006. – Т. 409, № 3. – С. 320–323.

2. Kuksanov, N. K. Development of the next generation of powerful electron accelerators / N. K. Kuksanov, B. M. Korabelnikov, M. R. Kosilov [et al.] // Radiation Physics and Chemistry. – 1995. – Vol. 46. – Pp. 481–484.

3. Хартаева, Э. Ч. Воздействие электронного пучка на медный слиток / Э. Ч. Хартаева, С. П. Бардаханов, А. В. Номоев [и др.] // Наноматериалы и технологии. – 2014. – Т. V. – С. 285–290.

4. Bardakhanov, S. Chanel Structures Formed in Copper Ingots upon Melting and Evaporation by a High-Power Election Beam / S. Bardakhanov, A. Nomoev, M. Schreiber [et al.] // Metals. – 2015. – Vol. 5. – Pp. 428–438.

**РАДИОПОГЛОЩАЮЩИЕ ПОКРЫТИЯ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  
УГЛЕРОДА**

**В. А. Карпович<sup>1</sup>, И. В. Комиссаров<sup>2</sup>, В. А. Лабунов<sup>2</sup>,  
Н. В. Любецкий<sup>1</sup>, В. Н. Родионова<sup>1</sup>, О. А. Свергун<sup>2</sup>,  
О. В. Танана<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>НИУ «Институт ядерных проблем» БГУ, г. Минск, Беларусь,  
liubetski@inp.bsu.by

<sup>2</sup>УО «Белорусский государственный университет  
радиоэлектроники и информатики»,  
г. Минск, Беларусь,

<sup>3</sup>УО «Полоцкий государственный университет», г. Полоцк,  
Беларусь

В работе исследованы электрофизические свойства радиопоглощающих материалов (РПМ) с использованием углеродных нанотрубок (УНТ), введенные в различные композиты. На основе этих РПМ с УНТ были созданы радиопоглощающие покрытия (РПП) металлов. Выполнены расчеты коэффициентов отражения  $R$  от РПП с УНТ на металлических подложках в микроволновых диапазонах частот в зависимости от толщины и электрофизических свойств РПП. Экспериментальная проверка коэффициентов отражения, созданных РПП с УНТ, осуществлена в диапазонах частот 8–12 и 26–37,5 ГГц. Предложен и экспериментально проверен способ создания РПП металлических изделий с малым значением коэффициента отражения (менее чем 1% электромагнитной энергии) в различных частотных диапазонах.

Развитие современных технологий (наноструктуры, метаматериалы) открыло ряд новых возможностей создания новых классов радиоэлектронных материалов. Особое место занимают

материалы на основе различных форм наночуглерода (графен, материалы на основе фуллеренов и нанотрубок и т.д.). Интерес к ним обусловлен различными факторами. Эти материалы, в частности, характеризуются небольшой массой, низкой стоимостью, простотой получения и относительно высокой электропроводностью. Они перспективны для создания высокоэффективных отражающих и поглощающих [1, 2] покрытий. Другой важный аспект – их уникальные механические характеристики (в частности, высокая прочность). Углеродные нанотрубки, благодаря своим уникальным свойствам, привлекают все большее внимание исследователей и ученых для применения и использования их в различных отраслях народного хозяйства. Созданные в соответствии с СТБ 1873-2008 [3] различные марки наноструктурированного углерода нашли широкое применение в качестве добавок в многих полимерных композитах для улучшения их физико-химических свойств [4–6].

Модель процесса поглощения электромагнитной энергии в СВЧ диапазоне можно рассмотреть как преобразование электромагнитной энергии в тепловую, и, следовательно, несмотря на широкий диапазон конкретных требований к таким материалам, во всех практически важных случаях, неизменными остаются такие требования, как малый уровень коэффициента отражения  $R$  (менее – 20 дБ); малый уровень пропускания  $T$  (менее – 10 дБ/мм); частотная широкополосность; широкий рабочий диапазон температур; высокая влагостойкость; механическая прочность; низкий уровень доли реакционноспособных областей; нетоксичность при нагреве.

Известно, что модуль коэффициента отражения  $R$  электромагнитной волны от слоя диэлектрика, нанесенного на металлическую поверхность, равен [7]:

$$|R| = \left| \frac{Z_{th}(\gamma d) - Z_0}{Z_{th}(\gamma d) + Z_0} \right|; \quad (1)$$

где  $d$  – толщина слоя покрытия с комплексным значением диэлектрической проницаемости:  $\epsilon'$  и  $i\epsilon''$  – соответственно диэлектрическая проницаемость и диэлектрические потери материала покрытия;  $Z_0, Z$  – волновые сопротивления воздушной среды и среды с заполненным материалом покрытия;  $\gamma = i2\pi/\lambda_d \sqrt{\epsilon}$ ,

$\lambda_d$  – соответственно постоянная распространения электромагнитной волны и значение длины волны в материале покрытия. При наличии диэлектрических потерь в материале зависимость  $|R|$  от  $d$  представляет собой осциллирующую кривую, которая с увеличением  $d$  асимптотически приближается к некоторому предельному значению  $|R|_{\text{пр}}$ . При этом минимальный уровень отражения электромагнитной волны от структуры диэлектрический слой – металл отличается при толщинах слоя покрытия, равных при определенном допущении  $(2K-1)\cdot\lambda_d/4$ , где  $K$  – номер минимума зависимости  $|R|$  от  $d$ . Более строгий анализ показывает, что в общем случае экстремальные зависимости  $|R|$  от  $d$  реализуется при значениях  $d_{\text{экс}}$ , определяемых из условия:

$$(\lambda/\lambda_d)^2(1+y^2)^2 = R_1 \cdot R_2; \quad (2)$$

где  $R_1 = \text{th}(2\pi xy) - y \cdot \text{th}(2\pi x)$ ;  $R_2 = \text{cth}(2\pi xy) + y \cdot \text{ctg}(2\pi x)$ ;  $x = d_{\text{экс}}/\lambda_d$ ;  $y = \text{tg}\Delta/2$ ;  $\Delta = \text{arctg } \epsilon''/\epsilon'$ ;  $\lambda$  – длина волны в вакууме.

При выполнении указанного условия выражение для  $|R|_{\text{пр}}$  в точках минимума в зависимости  $|R|$  от  $d$  принимает следующий вид:

$$|R|_{\text{пр}} = \left| \frac{\sqrt{R_1} - \sqrt{R_2}}{\sqrt{R_1} + \sqrt{R_2}} \right|. \quad (3)$$

Из полученного уравнения (3) видно, что при выборе толщины отражающего слоя диэлектрического покрытия, соответствующей положению одного из минимумов зависимости  $|R|$  от  $d$ , отражения электромагнитной волны от структуры слой диэлектрика – металл не произойдет при выполнении условия  $R_1 = R_2$ . Для выполнения этого необходимо, чтобы:

$$y \cdot \text{sh}(4\pi xy) + \sin(4\pi x) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) устанавливает однозначную связь между толщиной и диэлектрическими свойствами материала покрытия, соответствующей случаю отсутствия отражения электромагнитной волны.

Так как

$$\epsilon' = (1-y^2) \cdot (\lambda / \lambda_d)^2, \quad (5)$$

$$\epsilon'' = 2y \cdot (\lambda / \lambda_d)^2, \quad (6)$$

то при выполнении условия  $R_1 = R_2$ , когда  $|R|=0$ , уравнения (2), (5) и (6) можно представить в виде:

$$d_{\text{экс}}/\lambda = \frac{x(1+y^2)}{R_1}; \quad (7)$$

$$\epsilon' = \frac{1-y^2}{(1+y^2)(1+y^2)} R_1; \quad (8)$$

$$\epsilon'' = 2y \cdot R_1 / (1+y^2)^2. \quad (9)$$

В полученных уравнениях (7), (8) и (9) значения  $d_{\text{экс}}$ ,  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  являются функциями одних и тех же параметров  $x$  и  $y$ , входящих в уравнение (4). Поэтому совместное решение уравнений (4), (8) и (9) позволяет путем исключения из них промежуточных параметров  $x$  и  $y$  установить функциональную зависимость между  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  материала отражающего покрытия, соответствующего  $|R|=0$ . Получаемые при этом из уравнения (7) соответствующие значения  $d_{\text{экс}}$  позволяют осуществить одновременный выбор необходимой толщины слоя поглощающего покрытия.

Для проверки разработанной модели процесса поглощения электромагнитной энергии в СВЧ диапазоне использовались углеродные наноматериалы на основе УНТ размером 50–70 нм. Для изготовления радиопоглощающих слоев покрытий в качестве наполнителя (связующего) использовались эпоксидная смола с отвердителем и латекс ПВА. Композиционные радиопоглощающие слои покрытий содержали от 3 до 15% УНТ и были изготовлены следующим образом: агломераты УНТ первоначально в течение 20–25 мин диспергировались в растворителях (в дистиллированной воде или спиртах различного типа) при использовании ультразвукового генератора. Первоначально, перед введением в связующее, наноструктурированный углерод проверялся по значению коэффициента поглощения. Коэффициент поглощения

наноструктурированного углерода в диапазонах 8–12 ГГц и 26–37,5 ГГц должен иметь значение не менее – 40 дБ. Затем эти подготовленные дисперсии смешивали с соответствующим количеством латекса ПВА или эпоксидной смолы. Изготовленные суспензии наносились на металлические подложки. В качестве подложек использовались металлические пластины, толщиной 1–2 мм и размером 100×100 мм. Толщины радиопоглощающих слоев покрытий варьировались в диапазоне от 1 до 5 мм.

Одновременно с созданием РПП создавались и образцы специальной формы и размеров с тем же процентным содержанием УНМ для определения электрофизических свойств радиопоглощающих композиций в различных частотных диапазонах. Так для частотного диапазона от 1 МГц до 3 ГГц изготавливались образцы в виде диэлектрических шайб диаметром 7–10 мм и толщиной 1,5–2,0 мм. С помощью измерителя (анализатора) диэлектрических свойств материалов Agilent E4991A определялись значения действительной, мнимой и полной (по модулю) составляющих относительной диэлектрической проницаемости. Значения действительной составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon'$  радиопоглощающего материала изменялись от величины 34 до 27, а значения мнимой составляющей диэлектрической проницаемости  $\epsilon''$  – от 3 до 3,8 в диапазоне частот от 1 до 1000 МГц при содержании 7% МФУНТ. Измерения эффективных значений комплексной диэлектрической проницаемости в диапазонах 8–12 ГГц и 26–37,5 ГГц проводились волноводными и антенными методами с использованием панорамных измерителей КСВН Р2-61 и Р2-65, измерительных линий Р1-28 и Р1-31, а также поляризационных аттенуаторов ДЗ-33А и ДЗ-36А. При использовании волноводного метода исследуемые образцы устанавливались внутри волновода и представляли собой параллелепипеды, изготовленные из эпоксидной смолы и латекса ПВА, размерами  $23 \times 10 \times d$  мм и  $7,2 \times 3,4 \times d$  мм с различным процентным содержанием УНТ (где  $d$  – толщина образца). В основе волноводного метода измерения диэлектрической проницаемости композиционного материала лежит измерение относительного смещения  $f_p$  (в режиме стоячих волн) и ослабления электромагнитной волны в волноводном тракте при наличии и отсутствии образца в нем [8]. При

использовании антенного метода исследуемые образцы представляли собой эпоксидные слои со скошенной задней границей. Размеры этих образцов были не менее  $100 \times 100 \times d$  мм. Диэлектрическую проницаемость этих образцов можно определить по величине измеренного коэффициента отражения  $R_0$  и формулы (10), которая справедлива для «толстых» образцов (толщина образца  $d$  намного больше длины волны  $\lambda$  электромагнитного излучения) или для образцов со скошенной задней границей:

$$R_0 = \epsilon^{1/2} - 1 / \epsilon^{1/2} + 1 \quad (10)$$

Результаты экспериментальных исследований показали, что для частотных диапазонов 8–12 ГГц и 26–37,5 ГГц действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости композиционных материалов на основе эпоксидной смолы (а также латекса ПВА) изменяется пропорционально процентному содержанию УНГ в них. Для измеренных значений электрофизических свойств ( $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ ) созданных радиопоглощающих материалов были рассчитаны коэффициенты отражения  $R$  от РПП различной толщины, нанесенные на металлические подложки [9]:

$$R = R_{12} + R_{23}e^{-j2b} / 1 + R_{12} R_{23}e^{-j2b} \quad (11)$$

где  $R_{12}$  – коэффициент отражения от первой границы воздух–покрытие;  $R_{23}$  – коэффициент отражения от второй границы покрытие–подложка;  $b = (2\pi d/\lambda)\epsilon^2$ ,  $\lambda$  – длина электромагнитной волны.

Для образца покрытия, находящегося на металлической подложке  $R_{23} = -1$ . Рассчитанные зависимости коэффициента отражения  $R$  от величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и частоты в диапазоне 8–12 ГГц приведены на рис. 1 для различных толщин покрытий. Подобные зависимости в диапазоне частот 26–37,5 ГГц для различных значений диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и толщин покрытий приведены на рис. 2.

Анализ полученных зависимостей показал, что минимальные значения коэффициента отражения  $R$  смещаются в

сторону увеличения частоты при уменьшении толщины РПП. Так для диэлектрической проницаемости РПП с  $\epsilon = 9 - i5$  значение коэффициента отражения  $R$  минимально на частоте  $f_{\min} = 8$  ГГц для большей толщины покрытия, как показано на рис. 1, *а*, и соответственно равно  $f_{\min} = 8,75$  ГГц при меньшей толщине покрытия (рис. 1, *б*).

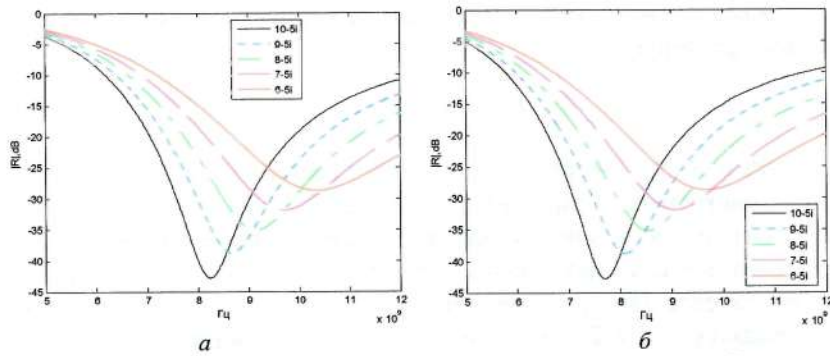


Рис. 1. Рассчитанные зависимости коэффициента отражения  $R$  в частотном диапазоне 8–12 ГГц от величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и различных толщин покрытий

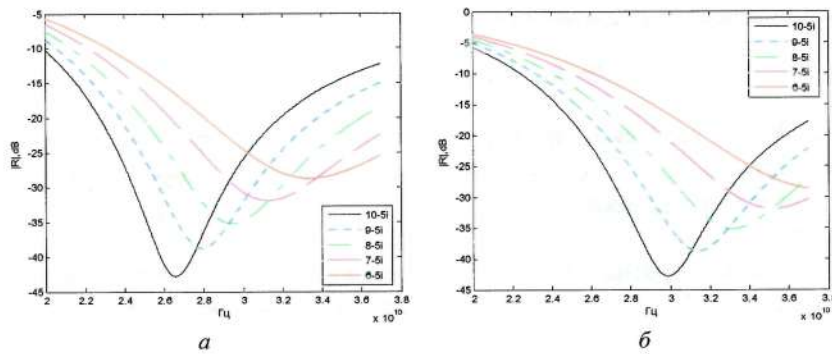


Рис. 2. Рассчитанные зависимости коэффициента отражения  $R$  в частотном диапазоне 26–37,5 ГГц от величины диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и толщин покрытий

При этом полоса частот равна 3 ГГц, когда значение коэффициента отражения  $R$  менее -20 дБ:  $\Delta f_{20\text{дБ}} = 10 - 7$  ГГц для большей толщины покрытия (рис. 2, *а*) и для меньшей толщины



покрытия (рис. 2, б):  $\Delta f_{20\text{дБ}} = 10,5 - 7,5$  ГГц. Подобные зависимости получены и для образцов РПП с различной толщиной в диапазоне частот 26 – 37,5 ГГц. Для диэлектрической проницаемости РПП с  $\epsilon = 9-i5$  значение коэффициента отражения  $R$  минимально на частоте  $f_{\text{min}}=28$  ГГц при большей толщине покрытия (рис. 2, а) и, соответственно, равно  $f_{\text{min}} = 31,5$  ГГц при меньшей толщине покрытия. При этом полосы частот для обоих случаев равны 10 ГГц, когда значение коэффициента отражения  $R$  менее минус 20 дБ. Экспериментальным путем были измерены коэффициенты отражения  $R$  (рис. 3). Измерение характеристик отражения электромагнитного излучения РПП выполнялось с помощью панорамных измерителей КСВН и ослабления Р2-61 и Р2-65.



Рис. 3. Участок автоматизированных СВЧ-измерений ЛРФИ НИИ ЯП

Экспериментально измеренные зависимости коэффициента отражения  $R$  от РПП, изготовленных из эпоксидной смолы с заданным содержанием УНТ в частотном диапазоне 8–12 ГГц приведены на рис. 4, а для большей толщины покрытия, а на рис. 4, б для меньшей толщины. На рис. 5 приведены измеренные зависимости коэффициента отражения  $R$  в диапазоне частот 26–37,5 ГГц для различных толщин покрытия, изготовленного из латекса ПВА, с заданным содержанием УНТ.

Экспериментальные зависимости коэффициента отражения  $R$  достаточно точно совпали с расчетными как в диапазоне 8–12 ГГц, так и 26–37,5 ГГц. Как видно из зависимостей, приведенных на рис. 4 и 5, при уменьшении толщины РПП минимальные значения коэффициента отражения  $R$  смещаются в сторону увеличения частоты.

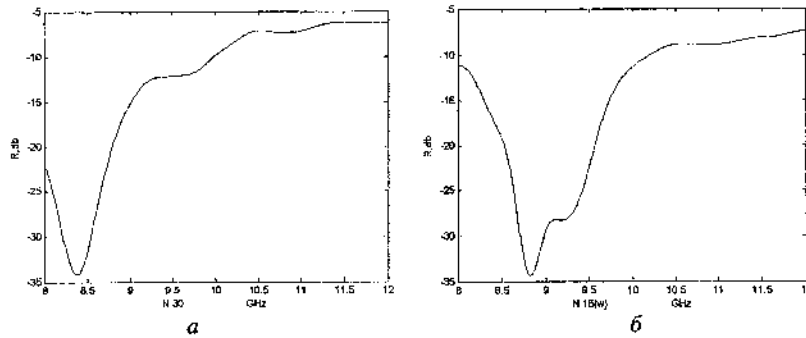


Рис. 4. Экспериментально измеренные зависимости коэффициента отражения  $R$  в частотном диапазоне 8–12 ГГц для эпоксидных покрытий различной толщины ( $a$  – для большей,  $b$  – для меньшей) с заданным содержанием УНТ

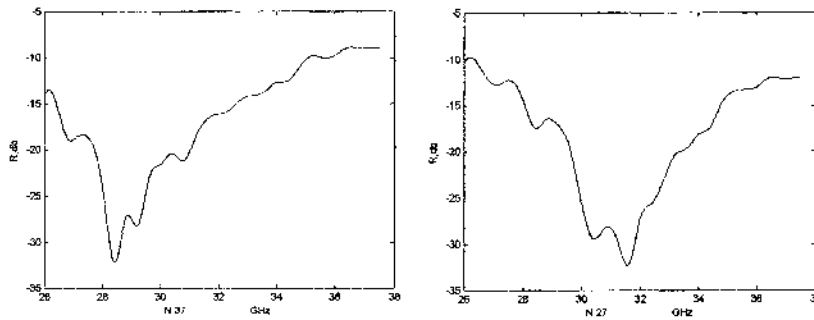


Рис. 5. Экспериментально измеренные зависимости коэффициента отражения  $R$  в частотном диапазоне 26–37,5 ГГц для покрытий различной толщины ( $a$  – для большей,  $b$  – для меньшей) из латекса ПВА с заданным содержанием УНТ

Работа выполнена при поддержке научно-технической программы Союзного государства «Нанотехнология-СГ» и ГПНИ «Наноматериалы и нанотехнологии».

### Литература

1. Нанотехнологии в электронике / Под. ред. Ю. А. Чаплыгина. – М., «Техносфера», 2005. – 445 с.
2. Быстров, Р. П. Микро- и нанoeлектроника применительно к системам радиолокации и радиосвязи / Р. П. Быстров, В. А. Гуляев [и др.] // Успехи современной радиоэлектроники. – 2010. – № 9. С. 11–50.
3. СТБ 1873-2008 Углерод наноструктурированный. Технические условия.
4. Жданок, С. А. Радиопоглощающие свойства углеродных наноматериалов / С. А. Жданок, А. В. Крауклис, И. Ф. Буяков [и др.] // Нанотехника, № 2, 2011. С. 72–75.
5. Labunov, V. A. Resonance properties of magnetically functionalized carbon nanotube arrays in millimeter-wave range / V. A. Labunov, V. A. Karpovich, V. N. Rodionova [et al.] // Fall Meeting «Graphene, nanotubes and related materials of the E-MRS 2012». 17–21 September, 2012, Warsaw, Poland.
6. Близнюк, Л. А. Характеризация и аттестация углеродного наноматериала по поглощению СВЧ излучения / Л. А. Близнюк, Т. В. Гаевская, С. С. Грабчиков [и др.] // 4 Межд. науч. конференция «Наноструктурные материалы – 2014: Беларусь – Россия – Украина», Минск, 7–10 октября, 2014 г. – Минск : Беларуская наука. – С. 396–397.
7. Бреховских, Л. М. Волны в слоистых средах / Л. М. Бреховских. – М. : «Наука», 1973. – 343 с.
8. Брандт, А. А. Исследование диэлектриков на сверхвысоких частотах / А. А. Брандт – М. : Физматгиз, 1963. – 403 с.
9. Аззам, Р. Эллипсометрия и поляризованный свет: пер. с англ. / Р. Аззам, Н. Башара. – М., 1981. – 583 с.

**ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ НЕФТЯНОЙ  
НАФТЕНОВОЙ ФРАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ГРАФЕНА**

**В. М. Аббасов<sup>1</sup>, Л. И. Алиева<sup>1</sup>, Х. М. Алма<sup>2</sup>,  
Л. Г. Нуриев<sup>1</sup>, Л. М. Эфендиева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт нефтехимических процессов  
им. акад. Ю. Г. Мамедалиева НАН Азербайджана, г. Баку,  
efendiyevalm7@mail.ru, leylufer-ipc@tambler.ru.

<sup>2</sup>Институт естественных и прикладных наук,  
г. Кахраманмараш, Турция

Приведены результаты исследований по аэробному окислению нафтенно-парафиновой фракции, выделенной из смеси азербайджанских нефтей. В качестве катализатора реакции впервые в нефтехимическом синтезе были использованы различные модификации графена. Установлены основные параметры, влияющие на ход процесса.

Начало XXI века ознаменовано многими открытиями, одним из которых является открытие графена – перспективного материала нанотехнологии. Ученые, которым удалось получить графен, были удостоены в 2010 г. Нобелевской премии. Высокая проводимость, прозрачность и химическая стойкость открывают широкие перспективы его использования в высокоточной технике, солнечных батареях, суперконденсаторах, а также при изготовлении различных композитных материалов [1–3]. Учеными выявлено также уникальное свойство графена – экранировать химическое взаимодействие на молекулярном уровне. Редкое сочетание свойств графена приводит к тому, что молекулы не реагируют между собой, но эффективно экранируют химические реакции [4].

Графен рассматривают также как возможную основу наноэлектроники и составляющей основы интегральных микросхем. Графен в идеальном виде состоит из строго

упорядоченных шестичленных циклов толщиной в один атом углерода. Однако отклонения от идеальной структуры дают возможность регулирования физических и химических свойств графена. Так, химическая реакция, протекающая на поверхности графена, ускоряется каталитическими центрами, роль которых играют дефекты его решетчатой структуры.

Таким образом, наличие большой площади поверхности, плоской графитовой структуры и высокой проводимости определяют перспективы использования графена в качестве носителя наночастиц в каталитических системах.

В представленной работе были исследованы две модификации графена (порошкообразный и гранулированный) (рис. 1, а, б) и изучена возможность их использования в качестве катализатора в процессе селективного окисления нефтяных фракций с получением синтетических и оксисинтетических нефтяных кислот (СНК и ОСНК). В Институте нефтехимических процессов Национальной академии наук Азербайджана начиная с 60-х гг. прошлого столетия систематически проводились исследования по глубокому окислению нефтяных фракций, в основном в присутствии нафтенатов. Практика окисления углеводородов средних нефтяных фракций показала, что при окислительной каталитической конверсии возможно получение СНК в ощутимых количествах. Разработанный процесс получения СНК заключался в аэробном окислении концентрата из средних фракций бакинских нефтей нафтенатного основания в присутствии нафтенатов переходных металлов (Mn, Co, Fe, Cr, Ni и др.) при 130–140 °С. Исследования показали, что при окислении этих нефтяных фракций указанные катализаторы по активности располагаются в следующий ряд:  $Mn^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{2+} > Co^{3+} > Cr^{+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Ni^{2+}$ . Было показано, что в самых оптимальных условиях выход СНК составлял 13,3–16%, а окси-синтетических кислот (ОСНК) 10–12%. Использование пентаядерных каталитических систем в смеси с нафтенатами переходных металлов позволило увеличить выход СНК до 26% [5]. Однако, этому методу присущи недостатки гомогенно-каталитических процессов – однократное использование катализатора. Исследование возможности использования графена в реакции аэробного окисления нефтяных фракций представляет

несомненный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения.



Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение: порошкообразного (а) и гранулированного (б) графена

В качестве объекта исследования была выбрана фракция 216–350 °С, выделенная из смеси азербайджанских нефтей. Дизельный дистиллят был предварительно деароматизирован. Физико-химические свойства приготовленной нафтеновой-парафиновой фракции следующие:  $\rho_4^{20} = 0,8294$ ;  $n_d^{20} = 1,4677$ ; мол. масса = 187; температуры застывания – -41,5 °С; кипения – 220–340 °С.

Окисление деароматизированной нефтяной фракции проводили в проточном реакторе барботажного типа, снабженного датчиками автоматической регулировки температуры и потока воздуха, холодильниками для конденсации испаряющихся компонентов нефтяного сырья, а также ловушками для улавливания летучих продуктов реакции. Реакцию вели при температуре  $135 \pm 2$  °С и скорости потока воздуха  $0,03 \text{ м}^3/\text{кг.ч}$ .

По ходу реакции отбирали пробы на определение кислотного числа (К. ч.) и числа омыления (Ч. о.). Во избежание переокисления и с целью селективного выделения СНК реакцию вели по достижении оксидатом значения К. ч. = 50–70 мгКОН/г. Оксидат разделяли на омыляемые и неомыляемые компоненты и далее отделяли СНК от оксисинтетических нефтяных кислот (ОСНК) по известной методике. Использованные модификации

графена были охарактеризованы спектральными методами анализа (Raman Spectroscopy), рис. 2.

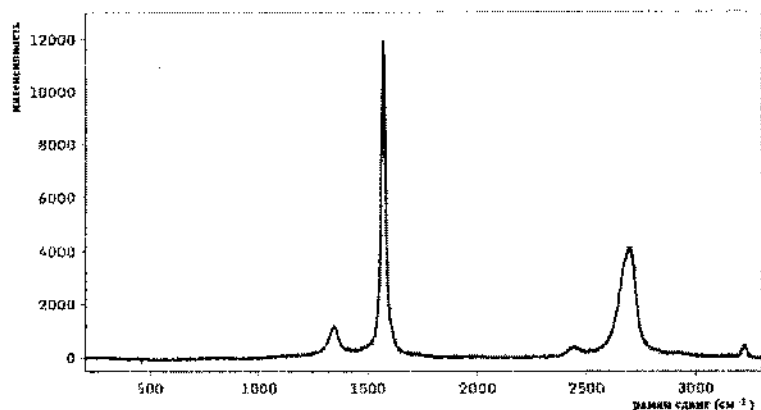


Рис. 2. Рамановский спектр порошкообразного графена

Нами была изучена зависимость степени окисления нафтено-парафинового концентрата от количества используемого графена и продолжительности проведения реакции окисления.

Результаты каталитического окисления нафтено-парафинового концентрата приведены в таблице.

Результаты каталитического окисления нафтено-парафинового концентрата в присутствии наноструктурированного графена

Катализатор, мас. % на сырье	Оксидат		СНК		ОСНК		СНК+ ОСНК
	К. ч., мг КОН/г	Выход, %	К. ч., мг КОН/г	Выход, %	К. ч., мг КОН/г	Выход, %	
порошкообразный							
0,05	58,2	96,2	139,5	13	119,5	9	22
0,1	66,7	97,3	155	15	115,2	21,2	36,2
0,15	66	96,9	140,5	15	112	17,2	32,2
0,2	63	96,2	141,8	13,2	115	14,1	27,3
гранулированный							
0,1	66	96,3	151,5	12,5	140	10	22,5

Как видно из данных таблицы, использование в качестве катализатора порошкообразного графена в количестве 0,1 мас.% на сырье при продолжительности реакции 5 ч позволяет достичь выхода СНК более 15%, а ОСНК выше 21%. При использовании гранулированного графена выход полученного СНК составляет 12,5%; а выход ОСНК – 10%. Измерения поглощения кислорода при окислении нафтенового концентрата в присутствии вышеуказанных катализаторов показали что окисление без катализатора протекает со значительным периодом индукции и низкими скоростями. В присутствии гранулированной модификации графена период индукции сокращается в 2 раза и скорость окисления возрастает в сотни раз. В присутствии порошкообразной формы периоды индукции становятся совсем незначительными, а скорость окисления значительно возрастает и доходит до значения 800 мм<sup>3</sup>О<sub>2</sub>/мин. Таким образом, графен порошкообразной формы демонстрирует наибольшую каталитическую активность на начальных стадиях окисления нафтенно-парафиновой фракции. Как известно, в самый начальный период окисление углеводородов осуществляется за счет взаимодействия с пероксидными радикалами:  $RH + RO_2 \cdot \rightarrow ROOH + R \cdot$  и скорость реакции определяется концентрацией пероксидных радикалов. По мере накопления продуктов окисления – гидропероксидов, спиртов, кетонов, кислот пероксидные радикалы углеводорода вступают в реакцию взаимодействия с этими продуктами. В результате продукты окисления расходуются, а пероксидные радикалы заменяются иными свободными радикалами. Таким образом, в ходе окисления изменяется не только состав продуктов реакции, но и состав радикалов, участвующих в процессе, что влияет на скорость реакции окисления.

В настоящей работе впервые в нефтехимическом синтезе при окислении концентратов, выделенных из нефтяных фракций, были использованы графены различной модификации. Каталитическая активность графена в реакции окисления нафтенно-парафиновой нефтяной фракции 220–340 °С в значительной степени зависит от модификации графена и его количества.



### **Литература**

1. Geym, A. K. The rise of Graphene / A. K. Geym, K. S. Novoselov // *Nat. Mater*, 2007, № 6. – P. 183.
2. Geym, A. K. Graphene: Status and prospects / A. K. Geym // *Science*. 2009, № 324. – P. 1530.
3. Kamat, P. V. Graphene – a physical chemistry perspective / P. V. Kamat // *J. Phys. Chem. Let.*, 2010, № 1. – P. 520.
4. Sedykh, A. E. Shielding the chemical reactivity using graphene layers for consoling the surface properties of carbon materials / A. E. Sedykh, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov // *Phys. Chem.*, 2016, № 18. – Pp. 4608–4616.
5. Аббасов, В. М. Жидкофазное окисление нафтеновых углеводородов, выделенных из нефтяных фракций, с участием пентаядерных комплексов Co и Ni / В. М. Аббасов, Э. В. Зейналов, Л. И. Алиева [и др.] // *Химическая промышленность сегодня*, 2013, № 3. – С. 21–29.

## КОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ СУСПЕНЗИИ РАССЛОЕННОГО ГРАФИТА В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ: СПЕКТРАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Ю. М. Шульга<sup>1</sup>, А. С. Лобач<sup>1</sup>, А. Ф. Шестаков<sup>1</sup>, Н. Ю. Шульга<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва, Россия, yshulga@gmail.com

Взаимодействие молекул ДМФА и НМП с поверхностью графита приводит к тому, что колебательный спектр молекул меняется вследствие переноса электронной плотности от электронно-донорных участков на поверхности графита к электронно-дефицитным участкам исследуемых молекул.

Наиболее распространенным способом расслоения графита является воздействие ультразвука на его суспензию [1–5]. При этом в качестве жидкости часто используется диметилформамид (ДМФА) и N-метилпирролидон (НМП) [2, 6–8].

Листы графена в графите, как известно, удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Следовательно, после расслоения графита необходимо создать препятствия для обратного процесса под действием этих сил. В этом качестве могут выступать молекулы, формирующие адсорбционный слой на поверхности *n*-слоя графена. Чтобы предотвратить сближение вновь образованных графеновых плоскостей на равновесное расстояние, необходимо, чтобы удельная энергия (на единицу поверхности базисной плоскости) между адсорбированными молекулами *m* и базисной плоскостью графита  $\epsilon(m-gr)$  и удельная энергия взаимодействия двух графеновых плоскостей  $\epsilon(gr-gr)$  удовлетворяли соотношению  $2\epsilon(m-gr) - \epsilon(gr-gr) > 0$ .

Задачей настоящего исследования является получение суспензий частично расслоенного графита в ДМФА и их концентрирование с целью получения информации о

взаимодействии  $m-gr$ , где  $m$  – ДМФА,  $gr$  – графеновая плоскость. Отметим, что публикаций, где бы описывались отличия свободных молекул «растворителя» от молекул «растворителя», находящихся в контакте с частично расслоенным графитом, в литературе мы не обнаружили.

Образец S1: смесь графита с ДМФА состава 50 мг/мл помещали в ультразвуковую (УЗ) ванну на 20 ч. После УЗ облучения дисперсию центрифугировали 30 мин при 3000g. Затем пипеткой верхнюю половину дисперсии осторожно отделили от нижней половины. Графеновые частицы, содержащиеся в пипетке, осаждали центрифугированием в течение 30 мин при 15000g. Выделенный осадок использовали в качестве образца S1. Осадок представлял собой концентрированную суспензию  $n$ -слойного графена в ДМФА. Образец S1v получали путем вакуумной сушки образца S1 (вакуум –  $2 \times 10^{-3}$  торр, температура – 50 °С, время – 10 ч).

Образец S2: нижнюю часть суспензии центрифугировали при 15000g в течение 30 мин и выделяли желеобразный осадок темного (практически черного) цвета. Осадок представлял собой концентрированную суспензию частично эксфолиированного графита в ДМФА. Именно этот осадок мы использовали в качестве образца S2. Образец S2v получали путем вакуумной сушки образца S2 (вакуум –  $2 \times 10^{-3}$  торр, температура – 50 °С, время – 10 ч).

О поверхностных загрязнениях можно судить по рентгеновским фотоэлектронным спектрам (РФС). На рис. 1 приведен обзорный РФС спектр образца S2v. Содержание кислорода в приповерхностной зоне, анализируемой методом РФС, не превышает двух атомных процентов. Полагаем, что в образце S1v содержание кислорода такое же, поскольку это две части одного и того же образца, полученного при расслоении графита в ДМФА.

Исследование строения углеродного материала в полученных образцах с помощью КР спектроскопии образца S1v (рис. 2) показывает, что диспергирование графита в ДМФА приводит к формированию графенов достаточно высокого качества. Из представленного спектра видно, что структурные дефекты в полученных многослойных графенах присутствуют, так

как линия D имеет заметную интенсивность [9]. Однако, сопоставляя этот результат с данными РФС (см. выше), можно утверждать, что эти дефекты связаны не с функционализацией базисной плоскости графена, а с небольшими размерами графеновых наноллистов (краевые дефекты).

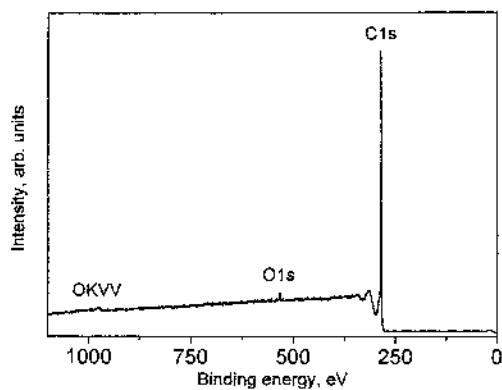


Рис. 1. РФС образца S2v

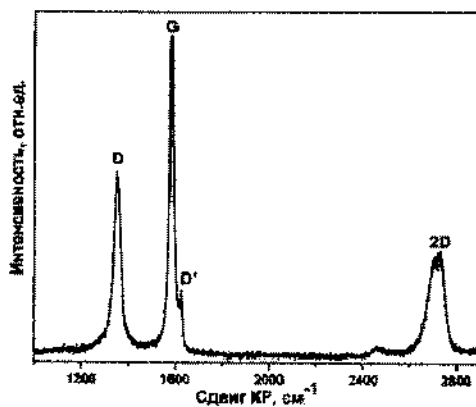


Рис. 2. КР спектр образца S1v

На рис. 3 приведены ИК-спектры образцов S1, S2 и спектр ДМФА (для сравнения). Видно, что положения основных полос поглощения (ПП) на всех трех спектрах близки. Это означает, что основной вклад в спектры изучаемых образцов дает ДМФА. Проанализируем теперь отличия. Прежде всего, спектры исследуемых образцов отличаются от спектра ДМФА наклоном фона. Мы полагаем, что наклон фона свидетельствует о вкладе в спектр исследуемых образцов графеновых листов. Об этом же свидетельствует и то, что пропускание у исследуемых образцов меньше, чем у чистого ДМФА. Возможно, что пропускание в области больших волновых чисел коррелирует с содержанием ДМФА в образце: чем больше пропускание, тем выше содержание ДМФА. Если сравнивать спектры 2 и 3, то можно отметить, что интенсивность полос поглощения, связанных с валентными колебаниями С-Н в образце S2, больше, чем в чистом ДМФА при том, что интенсивности остальных пиков имеют приблизительно одинаковую пиковую интенсивность на обоих спектрах.

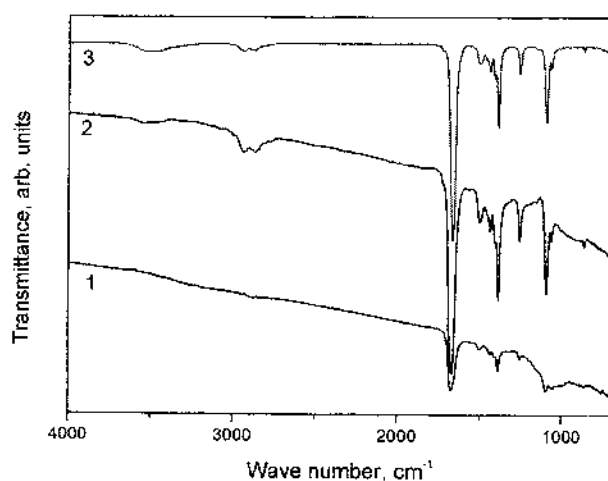


Рис. 3. FT-IR спектры образца S1 (1), образца S2 (2) и ДМФА (3)

Рассмотрим теперь форму и положение наиболее интенсивной ПП на всех спектрах (рис. 4). Эта ПП связана с

валентными колебаниями связи C=O в ДМФА. Видно, что в исследуемых образцах полуширина этой ПП больше, чем в ДМФА, а ее максимум сдвинут в сторону более высоких волновых чисел, причем, чем больше доля графеновых (графитовых) частиц в зоне анализа, тем больше сдвиг в сторону больших волновых чисел. Декомпозиция этой полосы поглощения для образцов S1 на кривые Лоренца показала, что уширение можно описать появлением нового пика с максимумом при  $1684 \text{ cm}^{-1}$  (в чистом ДМФА этот максимум находится при  $1666 \text{ cm}^{-1}$ ). Эту полосу поглощения можно отнести к молекулам ДМФА в адсорбционном слое. Сравнивая спектры 2 и 3 можно также заметить, что отношение полос поглощения связанных с валентными колебаниями связей C=O и C-H ( $A = I_{\text{C=O}}/I_{\text{C-H}}$ ) в спектре чистого ДМФА больше, чем в суспензии. Оценки с использованием интегральных интенсивностей показали, что  $A_3/A_2 = 2,1$ .

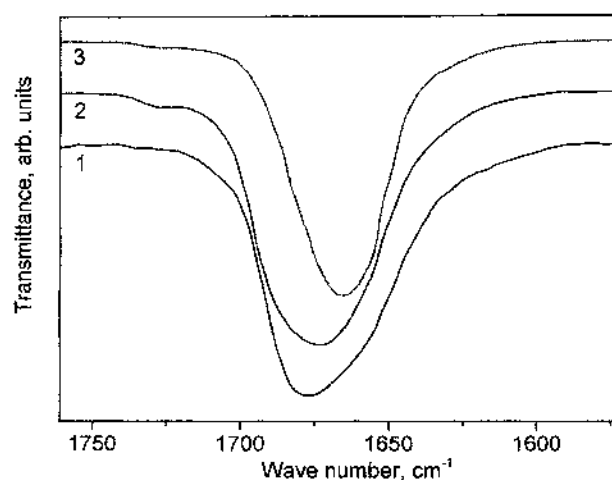


Рис. 4. Нормированные по пиковой интенсивности полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связи C=O в образцах S1 (1), S2 (2) и ДМФА (3)

Таким образом, взаимодействие молекул ДМФА с поверхностью графита (графена) приводит к значительному

изменению относительной интенсивности колебаний карбонильной группы и некоторому смещению частот колебаний. С учетом электронно-донорных свойств графита это, по-видимому, связано с переносом электронной плотности от графеновых слоев на адсорбированные молекулы.

Работа поддержана РФФ (15-13-00166).

#### Литература

1. Li, X. L. Chemically Derived, Ultrasooth Graphene Nanoribbon Semiconductors / X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang [et al.] // *Science*, 2008. – Vol. 319. – Pp. 1229–1232.
2. Hernandez, Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya [et al.] // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. – Vol. 3. – Pp. 563–568.
3. Gu, W. T. Graphene sheets from worm-like exfoliated graphite / W. T. Gu, W. Zhang, X. M. Li [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – Pp. 3367.
4. Zhao, W. Preparation of graphene by exfoliation of graphite using wet ball milling / W. Zhao, M. Fang, F. Wu [et al.] // *J. Mater. Chem.* – 2010. – Vol. 20. – Pp. 5817–5819.
5. Nandhini, R. Supercapacitor electrodes using nanoscale activated carbon from graphite by ball milling / Nandhini R., Mini P.A., Avinash B. [et al.] // *Materials Letters.* – 2012. – Vol. 87. – Pp. 165–168.
6. Borah, M. Few Layer Graphene Derived from Wet Ball Milling of Expanded Graphite and Few Layer Graphene Based Polymer Composite / M. Borah, M. Dahiya, S. Sharma [et al.] // *Materials Focus.* – 2014. – Vol. 3. – Pp. 1–10.
7. Zhao, W. Preparation of colloidal dispersions of graphene sheets in organic solvents by using ball milling / Zhao W., Wu F., Wu H. // *J. of Nanomaterials* – Special issue on Graphene. – 2010. – Article № 6.
8. Du, W. Organic salt-assisted liquid-phase exfoliation of graphite to produce high-quality graphene [et al.] / W. Du, J. Lu, P. Sun // *Chemical Physics Letters.* – 2013. – Vol. 568–569. – Pp. 198–201.
9. Ferrari, A. C. Raman spectrum of graphene and graphene layers / A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci [et al.] // *Physical Review Letters.* – 2006. – Vol. 97. – P. 187401.

**АДСОРБЦИОННО-РЕЗИСТИВНЫЙ СЕНСОР АММИАКА  
В ВОЗДУХЕ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
ПЛЕНОК ФТОРЗАМЕЩЕННОГО ФТАЛОЦИАНИНА МЕДИ**

**А. Е. Почтеяный, Л. Д. Русак, А. В. Мисевич**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь, [rae@tut.by](mailto:rae@tut.by)

Исследовано влияние адсорбции аммиака на электрическое сопротивление пленок фторзамещенного фталоцианина меди (CuPcF) и установлен механизм этого влияния. Показано, что пленки CuPcF могут использоваться в качестве адсорбционно-резистивных сенсоров аммиака в воздухе.

Электропроводность фталоцианинов чувствительна к газам, адсорбированным из окружающей среды, причем эта чувствительность является обратимой и селективной[1]. Целью данной работы является исследование возможности создания адсорбционно-резистивных сенсоров аммиака на основе пленок CuPcF и установление физических принципов функционирования таких сенсоров.

Пленки CuPcF толщиной 40 нм были получены методом термического распыления в вакууме  $10^{-2}$  Па порошкообразных мишеней с последующим осаждением газообразных продуктов распыления на подложки из поликора со встречно-штыревой системой электродов, находящиеся при комнатной температуре. Измерения методом атомно-силовой микроскопии показали, что полученные пленки обладают зеренной структурой с характерным размером зерен около 60 нм.

Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 170 °С измерялась в вакууме  $10^{-2}$  Па методом циклической термодесорбции [2]. Полученные данные показали, что в пленках CuPcF реализуется прыжковый механизм проводимости, причем на величину проводимости и ее энергию активации оказывает влияние адсорбированный из атмосферы



кислород. Анализ экспериментальных данных на основе теоретической модели примесной прыжковой проводимости [3, 4] позволил определить микроскопические параметры электропереноса – концентрацию центров локализации в материале без примесей ( $0,9 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ) и радиусы локализации электронов в примесных состояниях адсорбированного кислорода (120 пм) и собственных состояниях (190 пм). Полученные численные результаты показывают, что примесные уровни, обусловленные адсорбированным из атмосферы кислородом, лежат по шкале энергий ниже, чем собственные электронные состояния CuPcF. Было также установлено, что в интервале температур от комнатной до 150 °С проводимость пленок CuPcF осуществляется по собственным электронным состояниям.

Измерения адсорбционно-резистивного отклика проводились следующим образом: на образец подавалось напряжение в 15 В и измерялся протекающий через образец ток. Через 60 с после подачи напряжения сквозь измерительную камеру начинала продуваться смесь аммиака с воздухом в течение 5 мин, после чего продолжал продуваться воздух без аммиака. Ток измерялся каждые 20 с. Под адсорбционно-резистивным откликом подразумевалось отношение сопротивления образца в присутствии аммиака к сопротивлению образца в отсутствии аммиака ( $S = R/R_0$ ), или, что то же самое, отношение тока, измеренного в отсутствии аммиака, к току, измеренному в присутствии аммиака ( $S = I_0/I$ ). В ходе измерений было установлено, что определению аммиака в газовой смеси мешают пары воды, поэтому газовая смесь осушалась.

Поскольку изначально при проведении эксперимента задавалась концентрация аммиака в растворе, для определения содержания аммиака в газовой смеси была использована методика определения концентрации аммиака фотоколориметрическим методом с реактивом Несслера. Методика основана на образовании окрашенного в желтый цвет соединения при взаимодействии аммиака с реактивом Несслера и последующем измерении содержания аммиака фотоколориметрическим методом. Для установления связи между концентрацией аммиака в газовой

смеси и концентрацией аммиака в пленке CuPcF использовалось приближение Генри.

Измерения адсорбционно-резистивного отклика на аммиак производились для различных температур пленок CuPcF от 30 до 150 °С при концентрации аммиака в растворе 250 мг/л, а также для различных концентраций аммиака в растворе от 10 до 5000 мг/л при температуре пленки 50°С. Установлено, что во всех случаях адсорбция аммиака увеличивала электросопротивление пленок CuPcF, подчиняясь кинетике Еловича [5], причем процесс был обратимым, т. е. прекращение воздействия аммиака приводило к восстановлению исходного значения электрического сопротивления. Увеличение температуры пленки приводило к уменьшению адсорбционно-резистивного отклика, что позволяет использовать соответствующий сенсор при комнатной температуре, уменьшая тем самым энергопотребление сенсора в связи с отсутствием нагревателя. Увеличение концентрации аммиака увеличивает адсорбционно-резистивный отклик. Экспериментальные данные для различных концентраций аммиака, полученные при температуре пленки CuPcF 50°С, приведены на рис. 1.

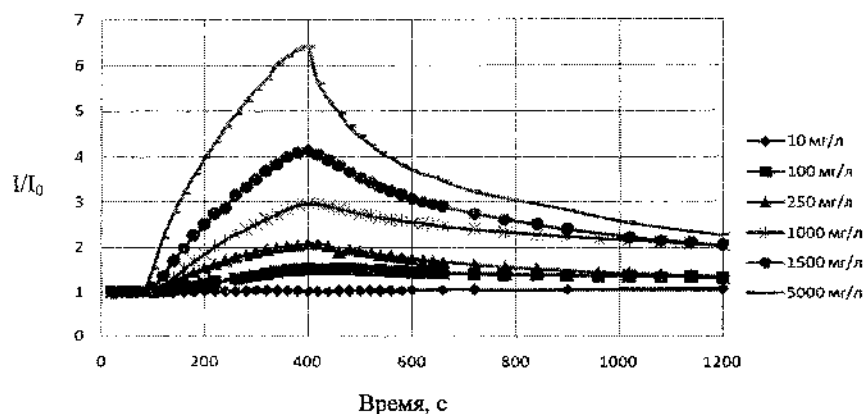


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбционно-резистивного отклика на аммиак при различных концентрациях аммиака в растворе

Для выявления механизма адсорбционно-резистивного отклика пленок CuPcF на аммиак необходимо установить как качественное, так и, желательно, количественное соответствие между фактами реализации прыжкового механизма проводимости, обусловленного переносом электронов по собственным электронным состояниям, лежащим по шкале энергий выше примесных состояний адсорбированного из атмосферы кислорода, и фактами увеличения электросопротивления при росте концентрации адсорбированного аммиака и при росте температуры в присутствии адсорбированного аммиака.

Анализ полученной совокупности экспериментальных данных проводился на основе модели примесной прыжковой проводимости [3, 4] и показал, что вышеуказанные факты согласуются в том случае, если адсорбированные молекулы аммиака вступают во взаимодействие с молекулами адсорбированного кислорода, разрывая их связи с молекулами фталоцианина и опускаясь по шкале энергий ниже уровней, обусловленных адсорбированным кислородом (рис. 2). При этом концентрация собственных центров локализации растет за счет высвобождения связанных с адсорбированным кислородом молекул фталоцианина, что приводит к увеличению электрического сопротивления пленок CuPcF.

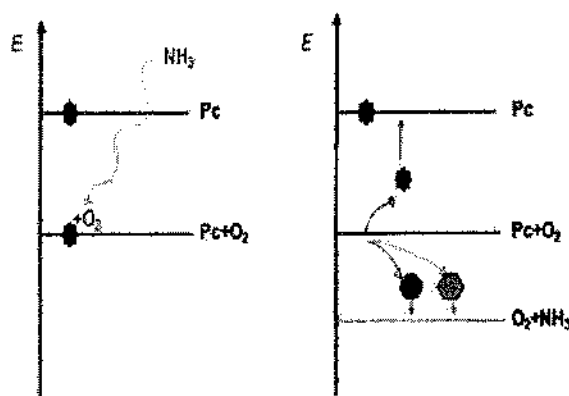


Рис. 2. Электронная энергетическая диаграмма адсорбции аммиака пленкой CuPcF

На рис. 3 приведены результаты расчета зависимости адсорбционно-резистивного отклика, соответствующего описанному выше механизму адсорбции аммиака, от относительной концентрации адсорбированных молекул аммиака при двух значениях относительной концентрации адсорбированных молекул кислорода.

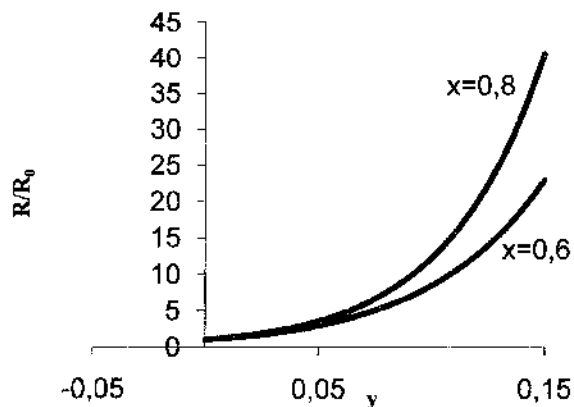


Рис. 3. Теоретические зависимости адсорбционно-резистивного отклика от относительной концентрации адсорбированного аммиака при двух значениях относительной концентрации  $x$  адсорбированного кислорода

Результаты расчетов показывают, что адсорбция аммиака увеличивает электросопротивление пленок  $\text{CuPcF}$ , причем увеличение концентрации адсорбированного аммиака увеличивает адсорбционно-резистивный отклик. Кроме того, этот отклик растет при уменьшении концентрации адсорбированного кислорода, которая, в свою очередь, уменьшается при росте температуры пленки. Таким образом, все обнаруженные экспериментальные факты находят качественное объяснение в рамках предложенной модели адсорбции. Рис. 4 показывает, что наблюдается и количественное согласие между теорией и экспериментом.

Таким образом, установлено, что адсорбция аммиака, содержащегося в окружающей воздушной среде, увеличивает

электрическое сопротивление пленок  $\text{CuPcF}$ , причем относительное увеличение сопротивления (адсорбционно-резистивный отклик) тем больше, чем больше концентрация аммиака в воздухе. Соответствующая зависимость описывается как качественно, так и количественно в рамках модели примесной прыжковой проводимости.

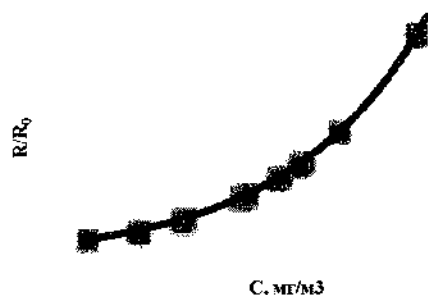


Рис. 4. Зависимость адсорбционно-резистивного отклика пленки  $\text{CuPcF}$  от концентрации аммиака в окружающей среде. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — расчет по предложенной модели

Обнаружено, что увеличение температуры пленки  $\text{CuPcF}$  приводит к уменьшению адсорбционно-резистивного отклика, что также находит свое объяснение на основе модели примесной прыжковой проводимости. С практической точки зрения можно сделать вывод о том, что пленки  $\text{CuPcF}$  применимы в качестве работающих при комнатной температуре адсорбционно-резистивных сенсоров аммиака, контролирующих концентрацию аммиака в газовых средах или превышение ее установленного значения.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ16-196).

#### Литература

1. Wright, J. D. Gas adsorption on phthalocyanines and its effects on electrical properties / J. D. Wright // Progr. Surf. Sci. — 1989. — Vol. 31. — Pp. 1–60.

2. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе / А. Е. Почтенный, Д. И. Сагайдак, Г. Г. Федорук [и др.] // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 2592–2601.
3. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.
4. Почтенный, А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках / А. Е. Почтенный // Минск : БГТУ, 2016. – 171 с.
5. Елович, С. Ю. Адсорбция газов и паров / С. Ю. Елович, Ф. Ф. Харахорин // Сборник: Проблемы кинетики и катализа. – М : Гостехиздат, 1937. – С. 222.

**МЕХАНИЗМ ПРОВОДИМОСТИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК  
ДИМЕТИЛДИИМИДА ПЕРИЛЕНТЕТРАКАРБОНОВОЙ  
КИСЛОТЫ**

**А. Е. Почтенный, А. Н. Лапно, А. В. Мисевич**  
Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь, pae@tut.by

Методами циклической термодесорбции и сканирующей зондовой микроскопии исследованы электрофизические свойства наноструктурированных пленок диметилдимида перилентетракарбонической кислоты (PTCDI). Идентифицирован прыжковый механизм проводимости и определены параметры электропереноса в указанных пленках.

Целью настоящей работы является исследование механизма и параметров проводимости пленок PTCDI, перспективных для элементов органической электроники, а также установление возможности идентификации этих пленок методом фотоассистированной сканирующей туннельной микроскопии (фото-СТМ).

Пленки PTCDI толщиной 100 нм были получены лазерным распылением в вакууме  $10^{-2}$  Па порошкообразной мишени с последующим осаждением продуктов распыления на поликоровые подложки, снабженные встречно-штыревой системой электродов. При этом одна серия образцов была напылена на подложки, имеющие температуру 20 °С, а другая серия образцов – на подложки, имеющие температуру 150 °С. Как нами было показано ранее [1] методами атомно-силовой микроскопии и растровой электронной микроскопии, образующиеся пленки PTCDI имеют зеренную структуру с размерами зерен от 60 до 100 нм, причем пленки, напыленные на подложки при температуре 150 °С, имеют большую шероховатость и большую величину межзеренных

промежутков по сравнению с пленками, напыленными на подложки, имеющие температуру 20 °С.

Проводимость на постоянном токе в интервале температур от комнатной до 105°С измерялась в вакууме  $10^{-2}$  Па методом циклической термодесорбции [2]. При этом образец нагревался до некоторой температуры  $T_0$ , после чего охлаждался, и в процессе охлаждения измерялась зависимость удельной проводимости  $\sigma$  от абсолютной температуры  $T$ , имеющая вид

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – предэкспоненциальный (туннельный) множитель;  $E_a$  – энергия активации проводимости;  $k$  – постоянная Больцмана. Концентрация адсорбированного кислорода при охлаждении не увеличивалась, так как измерения проводились в вакууме. Затем образец последовательно нагревался до все более высоких температур  $T_0$ , т. е. все более низких концентраций адсорбированного кислорода. Измерение температурных зависимостей проводимости при охлаждении от этих температур  $T_0$  позволило получить набор температурных зависимостей проводимости и, соответственно, набор значений  $\sigma$  (при температуре 300 К),  $\sigma_0$  и  $E_a$  для различных концентраций адсорбированного кислорода в одном и том же образце.

Полученные данные показали, что в пленках PtCDI реализуется прыжковый механизм проводимости. В соответствии с этим выводом данные были проанализированы на основе двухуровневой модели прыжковой проводимости, описанной в [3, 4], в рамках которой проводимость исследуемых пленок рассматривается как сумма проводимостей по параллельным каналам, обусловленным собственной системой электронных энергетических уровней PtCDI и примесной системой уровней адсорбированного кислорода. На основе сопоставления экспериментальных данных с расчетами по указанной модели получены численные значения радиуса локализации электронов в собственных состояниях (87,5 пм) и состояниях адсорбированного кислорода (90 пм), а также значение концентрации центров локализации в материале без примесей ( $3,3 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$ ). Показано



также, что в зависимости от концентрации адсорбированного кислорода проводимость может быть обусловлена либо собственными электронными состояниями (участок АВ, рис. 1), либо примесными (участок ВСD, рис. 1). Следует отметить, что данные для пленок, осажденных на подложку при температуре 20 °С (квадратный маркер, рис. 1), и для пленок, осажденных на подложку при температуре 150 °С, укладываются на одну кривую, то есть параметры проводимости не зависят от морфологии пленки.

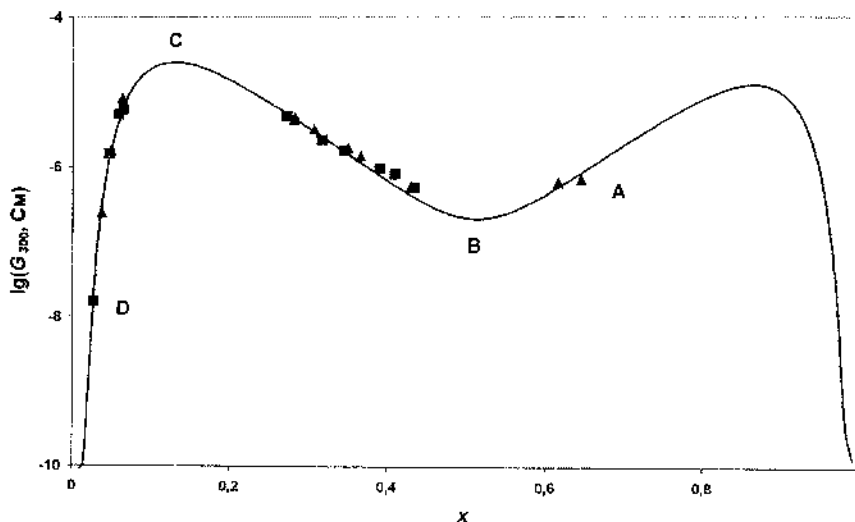


Рис. 1. Зависимость проводимости пленок PTCDI от относительной концентрации адсорбированного кислорода. Точки – эксперимент, сплошная линия – расчет по двухуровневой модели прыжковой проводимости

Определение знака заряда носителей тока в материалах с прыжковой проводимостью традиционными методами (на основе эффекта Холла и эффекта Зеебека) затруднительно с практической точки зрения и не имеет достаточных оснований с точки зрения теории. В связи с этим был использован метод сканирующей туннельной спектроскопии (СТС). Соответствующие измерения проводились на сканирующем туннельном микроскопе (СТМ)

Explorer (TopoMetrix Co.) с использованием механически заточенных игл из платино-иридиевой проволоки диаметром 0,2 мм. Для регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) зонд СТМ подводился сканером к поверхности, обратная связь отключалась, к туннельному промежутку прикладывалось изменяющееся напряжение и регистрировался туннельный ток. В исследуемой точке проводилось снятие нескольких ВАХ, а затем результаты усреднялись. Измерения показали (рис. 2), что основные носители в PTCDI имеют отрицательный знак заряда. Аналогичные измерения для фталоцианина меди (CuPc) с заведомо известным положительным знаком заряда носителей подтвердили адекватность применяемой методики.

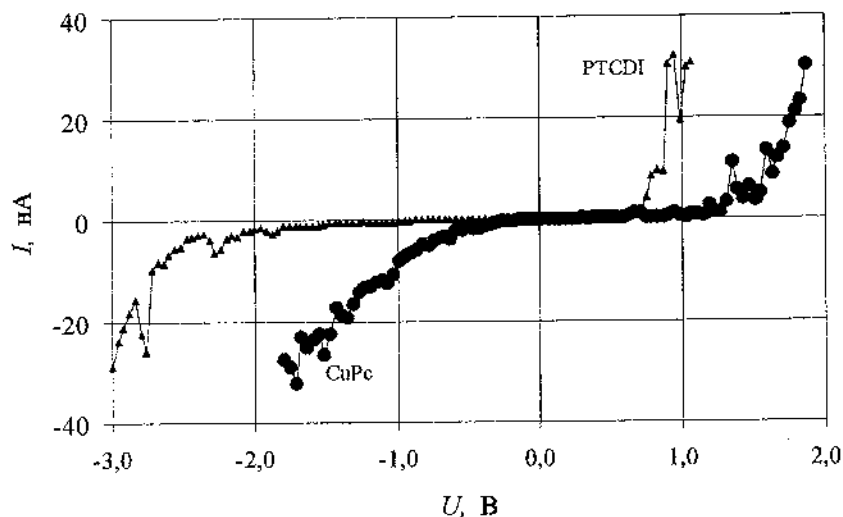


Рис. 2. Локальные вольт-амперные характеристики пленок PTCDI и CuPc

При исследовании наноструктурированных органических полупроводников, входящих в состав композитных материалов или образующих отдельные функциональные нанокластеры, возникает проблема идентификации этих органических полупроводников и определения размеров и распределения соответствующих наночастиц. В рамках данной работы было проведено исследование тонкой пленки PTCDI, не образующей

сплошное покрытие проводящего слоя смеси оксидов индия и олова (ИТО) на стеклянной подложке методом фото-СТМ. Для этого были получены СТМ-изображения исследуемой пленки в темноте и при освещении зеленым лазером с длиной волны излучения 536 нм, лежащей в области оптического поглощения РТСДИ. Полученные результаты приведены на рис. 3, 4 и показывают, что при освещении те области СТМ-изображения, которые соответствуют наличию РТСДИ, образуют выступы на изображении. Данный факт может быть практически использован для идентификации подобных материалов с разрешением в нанометровом диапазоне, причем данная методика объединяет в себе как спектроскопические методы высокого энергетического разрешения, так и методы СТМ, обладающие высоким пространственным разрешением.

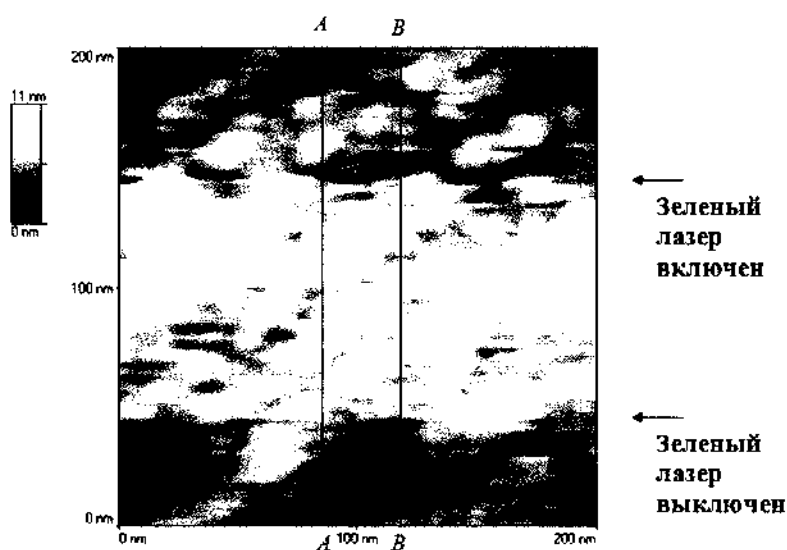


Рис. 3. СТМ-изображение пленки РТСДИ толщиной 20 нм, осажденной на горячую подложку

Объяснение приведенных на рис. 3, 4 результатов представляется достаточно очевидным, если учесть, что РТСДИ

является фотопроводящим материалом. Поскольку приведенные СТМ-изображения получены в режиме постоянного туннельного тока, ясно, что освещение пленки РТСДИ, приводящее к уменьшению ее сопротивления, увеличивает туннельный ток, что заставляет цепь обратной связи СТМ отводить зонд от поверхности, формируя выступы на СТМ-изображении.



Рис. 4. Сечения, проведенные по линиям AA (линия 1) и BB (линия 2) СТМ-изображения, приведенного на рис. 3

Таким образом, методом циклической термодесорбции идентифицирован прыжковый механизм проводимости в пленках РТСДИ, установлен механизм влияния адсорбированного кислорода на проводимость этих пленок и определены микроскопические параметры электропереноса – концентрация центров локализации и радиусы локализации электронов в примесных и собственных состояниях. Методами сканирующей зондовой микроскопии определен знак заряда носителей тока в пленках РТСДИ и показана возможность идентификации этих пленок.

Работа осуществлялась при финансовой поддержке программы «Конвергенция» (грант ГБ16-196).

#### Литература

1. Correlation of morphology and electrical conduction properties of nanostructured perylene pigment films / A. N. Lappo,

A. V. Misevich, A. E. Pochtenny [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes to Nanomeeting'2003 / Eds. V. E. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin. – Singapore: World Scientific, 2003.– Pp. 321–325.

2. Прыжковая проводимость во фталоцианине меди и композиционных структурах на его основе / А. Е. Почтенный, Д. И. Сагайдак, Г. Г. Федорук [и др.] // Физика твердого тела. – 1996. – Т. 38, № 8. – С. 2592–2601.

3. Почтенный, А. Е. Влияние адсорбированного кислорода на проводимость пленок фталоцианина свинца / А. Е. Почтенный, А. В. Мисевич // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, № 1. – С. 56–61.

4. Почтенный, А. Е. Прыжковая проводимость на постоянном токе в собственных и примесных органических полупроводниках / А. Е. Почтенный. – Минск : БГТУ, 2016. – 171 с.

**ФОРМИРОВАНИЕ *IN SITU* НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА  
И ИХ АССОЦИАТОВ С ПРОИЗВОДНЫМИ  
2-АРИЛАМИНОПИРИМИДИНА**

**А. В. Петкевич, Ж. В. Игнатович, А. Н. Еремья**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск,  
Беларусь, m\_a\_w1987@mail.ru

Магнетит и его ассоциаты получали *in situ* в среде, содержащей диметилсульфоксид (ДМСО) и производные 2-ариламинопиримидина: 4-(меркаптометил)-N-[4-метил-3{4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино}фенил] бензамид (С1) и N-(3-аминофенил)-4-((4-метил-3-(4-(пиридин-3-ил)пиримидин-2-иламино) фениламино) метил) бензамид (С4).

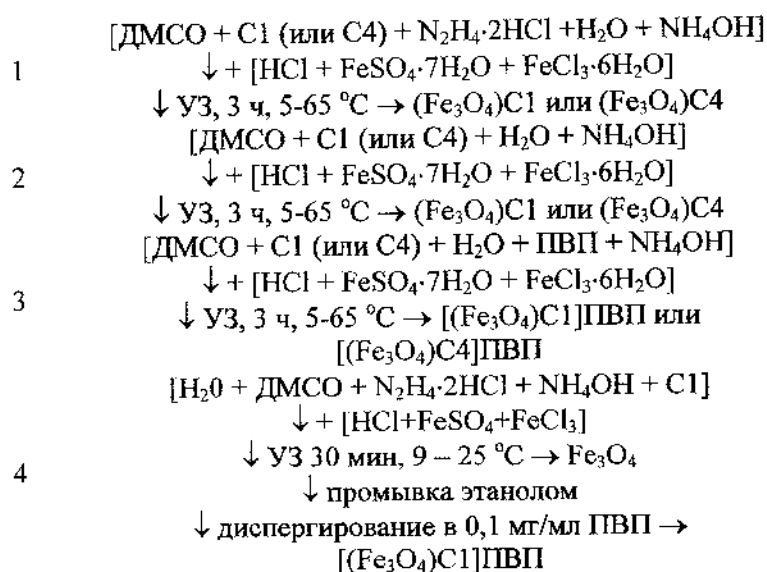
Суперпарамагнитные наночастицы (НЧ) оксидов железа перспективны в целевой доставке лекарственных веществ к заданному органу (ткани)-мишени, в термотерапии злокачественных опухолей, а также медицинской диагностике. Отличительной особенностью оксидов железа является наличие гидроксил-насыщенной поверхности, что позволяет сравнительно легко хемосорбировать на ней различные органические соединения.

Цель исследования заключалась в разработке способов получения *in situ* ассоциатов производных 2-ариламинопиримидина С1 и С4 – структурных аналогов противоопухолевого препарата иматиниб с магнетитом и характеристика свойств полученных наноносителей.

Соединения С1 и С4 отличаются низкой растворимостью в воде, поэтому в среду синтеза магнетита добавляли 10–30% об. водный раствор ДМСО, который применяется в медицине в виде 10–50% водных растворов как местное противовоспалительное и обезболивающее средство.

Время осаждения частиц магнетита в поле постоянного магнита (~85 мТл) увеличивается с ростом концентрации ДМСО в среде синтеза. В отсутствие ДМСО и при его содержании, равном 10% об., магнетит осаждается за 11 с, а в среде с 30% об. ДМСО – за 15 с. Агломераты НЧ магнетита, полученного в среде без ДМСО, при разведении золя дистиллированной водой разрушаются более эффективно, чем агрегаты, сформированные в присутствии ДМСО. При 40-кратном разведении золя магнетита, полученного в отсутствие ДМСО, средний гидродинамический диаметр агломератов равен 840 нм, а для магнетита, полученного в среде, содержащей 10–30% об. этого органического растворителя, – 1100–1200 нм. Включение ДМСО в агломераты магнетита подтверждается увеличением дзета-потенциала частиц. В присутствии 10% об. ДМСО его величина возрастает с -5,4 (40-кратное разведение) до 23,8 мВ (100-кратное).

#### Схемы получения ассоциатов магнетита с С1 или С4



Готовят два охлажденных водных раствора: первый содержит 0,04 Н HCl, 150 мМ FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и 300 мМ FeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, а

второй – 11,11% об. ДМСО, 0,33 мМ С1 (или С4), 100 мМ гидразин, 2,222 М аммиак. К 1,8 мл раствора 2 быстро добавляют 0,2 мл раствора 1, и образцы обрабатывают ультразвуком (Elmasonic S 30 Н, Германия) в течение 3 ч. Начальные концентрации компонентов в реакционной среде составляют: 10% об. ДМСО, 0,3 мМ С1 или С4, 90 мМ гидразин, 0,004 Н НСl, 15 мМ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 мМ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Полученные частицы выделяли из среды синтеза методом магнитной сепарации. После удаления надосадочной жидкости осадок промывали один раз этанолом и диспергировали в дистиллированной воде (схемы 1–3). Схемы (1 и 4) получения ассоциатов отличаются наличием в растворе 2 гидразина, который был использован в качестве ингибитора коррозии частиц, а схемы (2 и 3) – его отсутствием. Также при проведении синтеза по схеме 3 в растворе 2 присутствовал 0,11 мг/мл поливинилпирролидон (ПВП; 24 кДа), а в схеме 4 полимер добавляли в золь очищенного ассоциата.

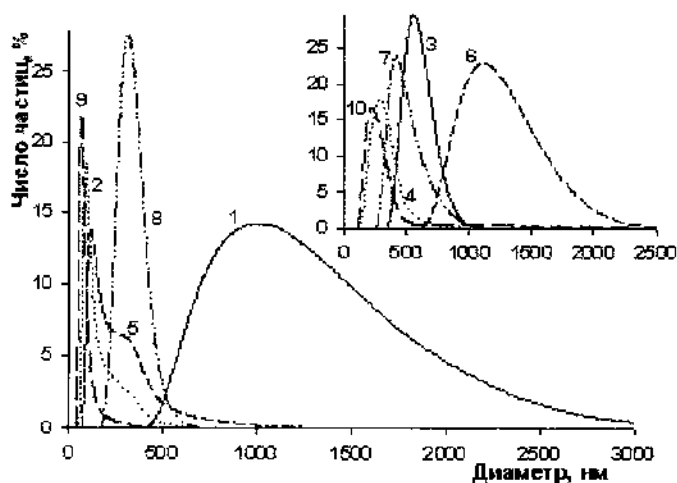


Рис. 1. Распределение числа частиц в золе, разведенном в 40 раз, в зависимости от их гидродинамического диаметра: № образцов 1 – 10 (см. табл. 1).

Магнетит, полученный по схеме 1 без добавки С1 или С4, агломерирует в водной среде (рис. 1, кривая 1, табл. 1).



Функционализация магнетита соединением С4 существенно снижает степень агрегированности частиц (рис. 1, кривая 8, табл. 1). Судя по всему, гидразин способствует агрегации НЧ магнетита (рис. 1, кривые 1 и 2, табл. 1). Ассоциаты  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C1}$  и  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C4}$  характеризуются большей величиной отрицательного дзета-потенциала (табл. 1, № 5, 9) по сравнению с магнетитом (табл. 1, № 2). С разведением золя значительно уменьшается дзета-потенциал композита  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C4}$  (№ 9, табл. 1), что указывает на интенсивный процесс десорбции С4 с поверхности частиц магнетита.

Таблица 1  
Гидродинамические характеристики золь образцов

Номер образца (схема)	Разведение золя	Диаметр частиц, нм	$\zeta$ -потенциал, мВ
1. $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (1)	40	1215	-27,1
	100	868	-18,3
2. $\text{Fe}_3\text{O}_4$ (2)	40	250	-23,8
	100	271	-15,0
3. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{ПВП}$ (4)	40	553	-5,9
	100	947	-11,5
4. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{ПВП}$ (3)	40	332	-4,4
	100	827	1,0
5. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C1}$ (2)	40	472	-34,3
	100	295	-25,7
6. $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C1}]\text{ПВП}$ (4)	40	1201	2,4
	100	1223	17,1
7. $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C1}]\text{ПВП}$ (3)	40	555	-18,0
	100	930	-1,7
8. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C4}$ (1)	40	365	-21,6
	100	373	-13,2
9. $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C4}$ (2)	40	153	-25,5
	100	527	-3,5
10. $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{C4}]\text{ПВП}$ (3)	40	595	-11,9
	100	700	6,4

Судя по величинам дзета-потенциала (табл. 1, № 3 и 4), ПВП более эффективно связывается с магнетитом при добавлении его к золю очищенных частиц. В то же время ПВП, присутствующий в среде синтеза магнетита, снижает степень агломерации частиц. У магнетита и ассоциатов, содержащих связанный ПВП, величина дзета-потенциала меньше, чем у частиц, сформированных в отсутствие полимера.

Устойчивость золь образцов, разведенных в 40 раз, к воздействию растворов, моделирующих среду желудка (0,08 Н НСl и 0,15 М NaCl), оценивали при комнатной температуре по величине изменения интенсивности поглощения при 346 нм (рис. 2).

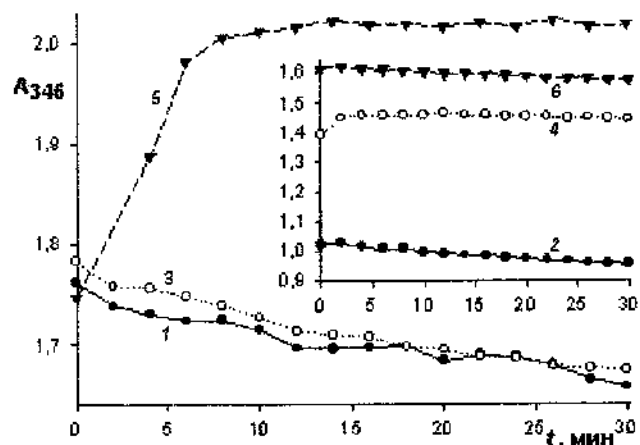


Рис. 2. Кинетические кривые образцов в 0,08 Н водном растворе НСl: 1 -  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 2 -  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{ПВП}$ , 3 -  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С1}$ , 4 -  $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С1}]\text{ПВП}$ , 5 -  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С4}$  и 6 -  $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С4}]\text{ПВП}$

В 0,08 Н водном растворе НСl интенсивность поглощения агломератов частиц магнетита, композитов  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{ПВП}$ ,  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С1}$  и  $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С4}]\text{ПВП}$  снижается, а для композитов  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С4}$  и  $[(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С1}]\text{ПВП}$  остается неизменной (рис. 2, табл. 2). Как магнетит, так и его ассоциаты агрегируют в 0,15 М водном растворе NaCl (табл. 2). Модификация  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С1}$  и  $(\text{Fe}_3\text{O}_4)\text{С4}$  полимером увеличивает агрегативную устойчивость ассоциатов в солевом растворе. Наименьшая чувствительность к воздействию

водных растворов HCl и NaCl отмечена для ассоциата [(Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)C1]ПВП.

Таблица 2

Изменение интенсивности поглощения (%) золь образцов при 346 нм в течение 30 мин в водных растворах HCl и NaCl

Образец (схема)	0,08 Н HCl	0,15 М NaCl
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (2)	91–94	81–86
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПВП (3)	93	89
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )C1 (2)	92–94	72–76
[(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )C1]ПВП (3)	103	109
(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )C4 (2)	115	79
[(Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )C4]ПВП (3)	97	96

Таким образом, разработан эффективный и простой в осуществлении способ получения магнитных композитных наноносителей биологически активных соединений ряда 2-ариламинопиримидина. Особенностью схем получения гибридных нанокompозитов является ассоциация *in situ* производных 2-ариламинопиримидина с НЧ Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в процессе их синтеза в 10–30% об. растворе ДМСО.

**ОСОБЕННОСТИ РОСТА СЛОЕВ  $C_{60}$  И  $C_{70}$  НА  
ПОВЕРХНОСТИ  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -AG И НА  
ПЛОТНОУПАКОВАННОМ СЛОЕ ФУЛЛЕРЕНОВ**

**Т. В. Угас, О. А. Угас, Д. А. Олянич, В. В. Мараров,  
А. В. Зотов, А. А. Саранин**

Институт автоматизации процессов управления ДВО РАН,  
г. Владивосток, Россия, kasyanova@mail.dvo.ru

Рассмотрены различия адсорбции  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на поверхность  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag при комнатной температуре. Для фуллеренов  $C_{60}$  наблюдается послойный рост, для  $C_{70}$  – преимущественно многослойный.

Адсорбция фуллеренов и самосборка на различных металлических и полупроводниковых поверхностях вызывает широкий интерес в спектре потенциальной возможности применения фуллеренового слоя в изготовлении приборов в наноразмерном диапазоне [1]. В настоящей работе были исследованы процессы роста островков  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на поверхности  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и на плотноупакованном монослое  $C_{60}$ . Было обнаружено, что при комнатной температуре подвижность молекул (как  $C_{60}$ , так и  $C_{70}$ ) велика, что приводит к росту островков от ступени. При адсорбции фуллеренов на поверхность при 115 К, островки зарождаются в середине террасы. Сравнение СТМ - изображений для систем  $C_{60}$  на монослое  $C_{60}$  и  $C_{70}$  на монослое  $C_{60}$  показало, что молекулы  $C_{60}$  имеют большую подвижность, чем  $C_{70}$ . Возможно, это связано со сферичной формой  $C_{60}$  и вытянутой формой  $C_{70}$ . При последовательной адсорбции  $C_{60}$  на исходную поверхность  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag при температуре 300 К рост преимущественно послойный (при суммарном покрытии  $C_{60} = 1\text{МС}$  на 92 % поверхности занимает первый слой и 2 %- второй слой  $C_{60}$ ) (рис. 1, а). При аналогичных параметрах, рост слоев  $C_{70}$  преимущественно многослойный

(рис. 1, б). Как видно из графика (рис. 2), при общем покрытии фуллеренов 1МС (монослой) на поверхности  $C_{60}/Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$  наблюдается два слоя  $C_{60}$ , в то время как на  $C_{70}/Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$  видны 3-4 слоя.

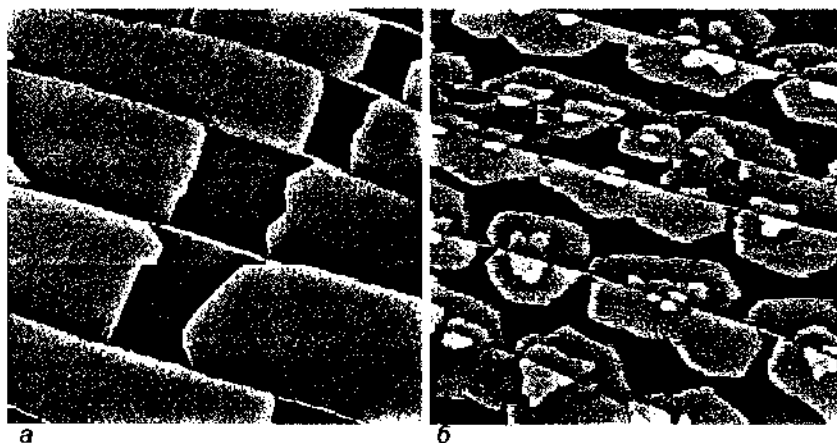


Рис. 1. а) СТМ - изображение ( $300\times 300\text{nm}^2$ ) 0,83 МС  $C_{60}$  на  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$  при 300К; б) СТМ изображение ( $300\times 300\text{nm}^2$ ) 0,82 МС  $C_{70}$  на  $Si(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}-Ag$  при 300К

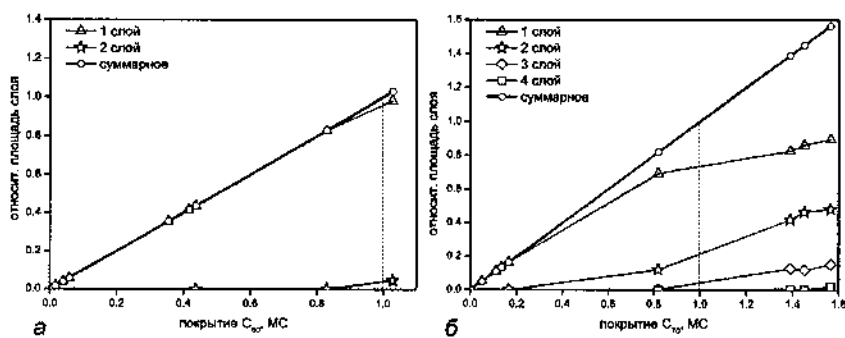


Рис. 2. Зависимость доли площади, занимаемой каждым слоем от покрытия а)  $C_{60}$  и б)  $C_{70}$

На рис. 3 схематично показано, как общий поток адсорбированных молекул можно условно поделить на четыре типа. Молекулы А-типа более подвижны, чем фуллерены Б-Г типов. Это определяется тем, что взаимодействие фуллерен-фуллерен сильнее, чем фуллерен-поверхность  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ . А также было выявлено, что коэффициент прилипания молекул  $\text{C}_{60}$  на  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  существенно меньше, чем на слой фуллеренов.

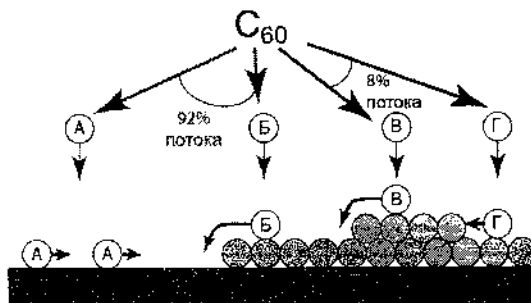


Рис. 3. Схематическое отображения адсорбции молекул  $\text{C}_{60}$  на поверхность  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ : молекулы А-типа и Б-типа участвуют в формировании первого слоя молекул на  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ , а молекулы В- и Г- типов приводят к росту второго и последующих слоев

При адсорбции  $\text{C}_{60}$  на  $\text{Si}(111)\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  при комнатной температуре формируется плотноупакованный почти бездефектный монослой молекул (для молекул  $\text{C}_{70}$  создание плоской безостровковой поверхности невозможно). Далее сплошной слой молекул  $\text{C}_{60}$  используется в качестве подложки.

Анализ различных зависимостей покрытия от времени для систем  $\text{C}_{60}/\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ ,  $\text{C}_{70}/\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$ ,  $\text{C}_{60}/\text{C}_{60}$  и  $\text{C}_{70}/\text{C}_{70}$  позволил сделать некоторые качественные выводы:

- коэффициент прилипания  $\text{C}_{60}$  к поверхности  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}\text{-Ag}$  меньше, чем  $\text{C}_{60}$  к массиву  $\text{C}_{60}$ ;
- подвижность  $\text{C}_{60}$  по массиву  $\text{C}_{60}$  велика, и молекулы, упав на массив, добегают до его края и пристраиваются к краю массива, что приводит к послойному росту  $\text{C}_{60}$ ;

- коэффициент прилипания  $C_{70}$  к  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и к массиву  $C_{60}$  почти не меняется;
- подвижность  $C_{70}$  по массиву  $C_{70}$  низкая, что приводит к многослойному росту  $C_{70}$ .

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда: Грант №14-12-00482.

#### Литература

1. Olyanich, D. A. Magic  $C_{60}$  islands forming due to moire interference between islands and substrate / D. A. Olyanich, V. Mararov, T. V. Utas, O. A. Utas, et al. // Surf.sci. 635(2015)94-98.
2. Olyanich, D. A. Dynamics of the artificially created vacancies in the monomolecular  $C_{60}$  layers / D. A. Olyanich, T. V. Utas, A. V. Zotov [et al.] // Surf.sci. 637-638(2015)5-10.
3. Gruznev, D. V. Dim  $C_{60}$  fullerenes on Si(111)  $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag surface / D. V. Gruznev, A. V. Matetskiy, L. V. Bondarenko [et al.] // Surf.sci. 612(2013)31-36.
4. Moriarty, P. J. Fullerene adsorption on semiconductor surfaces / P. J. Moriarty // Surf.sci.rep. 2010. –Vol. 65. –Pp. 175–227.
5. Oura, K. Surface science / K. Oura, V. G. Lifshits, A. A. Saranin, et al. // An introduction Springer, 2003. – 443 p.

**НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
АНОДНО-ОКСИДНЫЕ ПЛЕНКИ НА СПЕЧЕННЫХ  
ПОРОШКАХ НИОБИЯ**

**А. М. Шульга, А. Н. Кокатев, Е. А. Чупахина,  
Н. М. Яковлева**

Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия, shulga.alisa@gmail.com

Работа посвящена получению наноструктурированных оксидных пленок при анодировании спеченного порошка ниобия в водном фторсодержащем электролите. Были выявлены оптимальные условия анодирования, приводящие к формированию оксидных пленок, представляющих совокупность микроконусов, состоящих из волокон наноразмерного диаметра. Показано, что сформированные анодно-оксидные пленки (АОП) на ниобии являются гидрофильными и коррозионно-стойкими.

В восстановительной хирургии распространено использование ниобия в качестве нитей для сшивания сухожилий, сосудов, нервов. К расширению спектра медицинских применений может привести использование ниобия в виде спеченного порошка, имеющего высокую удельную поверхность и более низкую плотность [1]. Данная работа посвящена изучению формирования наноструктурированных оксидных пленок на поверхности спеченных порошков ниобия методом анодирования в водном электролите 1М  $H_2SO_4$ + 1% HF [2]. Были исследованы особенности роста покрытий, их структура, выполнена оценка биосовместимости путем измерения потенциала разомкнутой цепи (ПРЦ) в физиологическом растворе, изучена смачиваемость поверхности образцов и адсорбции белков ЧСА (человеческого сывороточного альбумина).

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка (СП) Nb с удельной поверхностью  $800\text{ см}^2/\text{г}$ . Перед анодированием образцы очищались в ультразвуковой ванне в



ацетоне, этиловом спирте и дистиллированной воде. Анодирование проводилось в вольтстатическом и гальваностатическом режимах с помощью автоматической установки, обеспечивающей регистрацию зависимостей  $U_a(t)$  и  $j_a(t)$ .

Морфология поверхности образцов исследовалась методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» и атомно-силовой микроскопии (АСМ) на сканирующем зондовом микроскопе «Солвер некст» (НТ-МДТ, Россия).

Для изучения коррозионной стойкости образцов был использован метод измерения ПРЦ, поскольку его изменение с течением времени свидетельствует о происходящих изменениях на поверхности образца (образование пассивного слоя и/или его разрушение) или их отсутствии, т. е. невосприимчивости к воздействию среды. В качестве коррозионной среды использовался раствор Рингер – Локка, моделирующий плазму крови (0,9 % NaCl, 0,42 % KCl, 0,24 % CaCl<sub>2</sub>, 0,2 % NaHCO<sub>3</sub>, 0,1 % глюкозы). Время выдержки образцов в растворе варьировалось от 60 мин до 60 сут.

Смачиваемость поверхности образцов исследовалась путем измерения краевого угла смачивания. Известно, что смачиваемость и топография поверхности имеют первостепенное значение для оптимизации адгезии, распространения и разрастания клеток, а следовательно, напрямую характеризует биосовместимость поверхности [3]. Гидрофильная поверхность является более предпочтительной по сравнению с гидрофобной, поскольку смачиваемость имплантата влияет на способность поверхности взаимодействовать с биологическими жидкостями, клеточными элементами, что имеет особенное значение на ранних этапах остеointegrации. Соответственно, чем меньше угол смачивания, тем выше абсорбционные свойства имплантируемого материала.

Для оценки и прогнозирования интеграции имплантатов в ткани организма обычно используют методику исследования количества и скорости адсорбции соответствующих клеток на их поверхности [1]. В данной работе проводилось изучение адсорбции ЧСА при концентрации 28,6 мг/мл, что близко к концентрации в плазме крови человека (35–45 мг/мл). Время инкубации составляло 48 ч при комнатной температуре. Затем

образцы промывались и сушились 6 часов при температуре 80 °С. Перед насыщением и после сушки образцы взвешивались на аналитических весах с точностью измерений до 0,0001 г.

Экспериментальным путем было установлено, что оптимальными условиями получения кинетических зависимостей, характерных для формирования самоорганизованных нанопористых анодно-оксидных пленок, является использование гальваностатического режима при плотности тока  $j_a = 0,1 \text{ мА/см}^2$  (рис. 1). В этом случае наблюдается классическая форма кинетической зависимости, характерная для формирования пористого оксида. Так, на первой стадии линейного роста напряжения формируется барьерный оксид, далее происходит зарождение пор в оксидной пленке. На третьей стадии происходит спад напряжения по причине дальнейшего развития пор, из-за чего сопротивление барьерной пленки уменьшается. На заключительной стадии напряжение постоянно, поскольку происходят равновесные процессы роста и растворения оксидной пленки на дне пор.

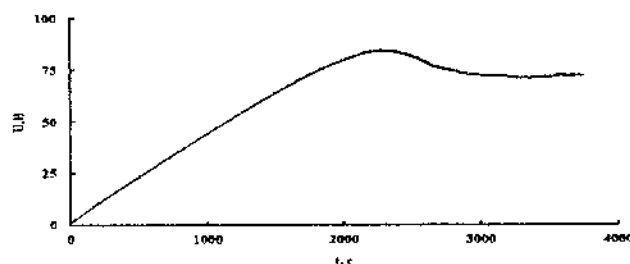


Рис. 1. Кинетическая зависимость  $U_d(t)$ , полученная при анодировании СП Nb в водном растворе 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{HF}$  при  $j_a = 0,1 \text{ мА/см}^2$ ,  $T_a = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

Электронно-микроскопическое изучение поверхности образцов, полученных в оптимальных условиях, свидетельствует о том, что сформирована оксидная пленка, характеризующаяся наличием микроконусов с размерами оснований в пределах 0,6–5 мкм. Причем микроконусы состоят из разветвленных нановолокон с диаметрами 50–150 нм (рис. 2). Необходимо отметить, что подобные структуры ранее наблюдались при анодировании ниобиевой фольги в электролите на основе глицерина с добавками  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  и  $\text{K}_3\text{PO}_4$  при ВСП [4].

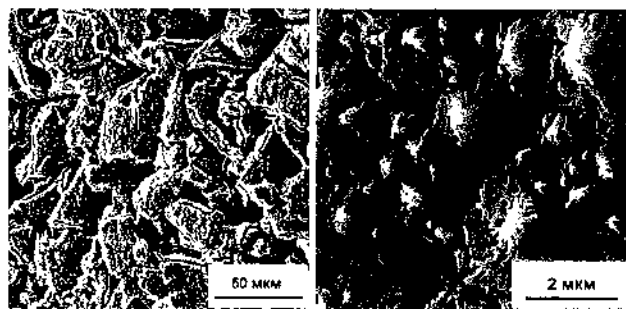


Рис. 2. СЭМ-изображения АОП, полученной при анодировании СП Nb в водном растворе 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> +1%HF при  $j_a = 0,1 \text{ mA/cm}^2$ ,  $T_a = 21 \text{ }^\circ\text{C}$

Исследование смачиваемых водой образцов показало, что до анодирования они гидрофильны, так как численные значения краевого угла смачивания были менее  $90^\circ$ . После анодного наноструктурирования поверхность СП ниобия становится супергидрофильной, так как капля жидкости мгновенно впитывалась (рис. 3).

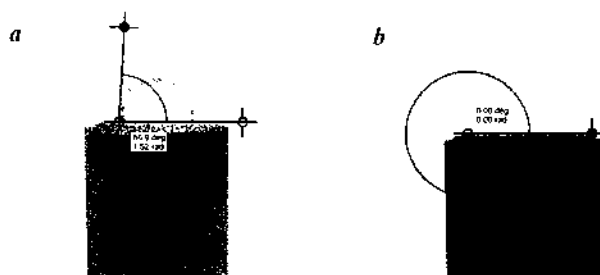


Рис. 3. Водная капля на поверхности СП Nb до (a) и после (b) анодирования

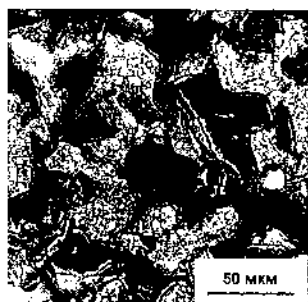


Рис. 4. СЭМ-изображение АОП, полученной пленки при анодировании СП Nb в режиме BSE

В процессе испытания адсорбции ЧСА было установлено, что для анодированных образцов наблюдается прирост массы, свидетельствующий о заметной адсорбции человеческого альбумина. Кроме того, наличие альбумина подтверждают СЭМ – изображения поверхности анодированного ниобия после осаждения ЧСА (рис. 4).

Таким образом, было установлено, что применение разработанных оптимальных условий анодирования спеченного порошка ниобия в фторсодержащем электролите позволяет сформировать на поверхности микрочастиц порошка гидрофильную наноструктурированную анодную оксидную пленку, характеризующуюся высокой коррозионной стойкостью и улучшенной адсорбцией белка. Полученные результаты подтверждают перспективность применения таких наноматериалов, как основы биосовместимых порошковых имплантатов.

Работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ПетрГУ на 2012 – 2016 гг.

### Литература

1. Модификация поверхности титановых имплантатов и ее влияние на их физико-химические и биомеханические параметры в биологических средах / В. Савич [и др.]. – Минск : Бел. Наука, 2012. – 244 с.

2. Sieber, I. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich [et al.] // *Electrochemistry Communications*. 2005. – Vol. 7. – Pp. 97–100.

3. Minagar, S. Fabrication and Characterization of Nanoporous Niobia, and Nanotubular Tantalum, Titania and Zirconia via Anodization / S. Minagar, C. C. Berndt, C. Wen // *J. Funct. Biomater.* – Vol. 6. – 2015. – Pp. 153–170.

4. Skatkov, L. Anodic formation of nanoporous crystalline niobium oxide / L. Skatkov, L. Lyashok, V. Gomozyov [et al.] // *J. Electrochem. Sci. Eng.* – Vol. 4(2), 2014. – Pp. 75–83.

**ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ПЛЕНКИ,  
СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕТИНОВЫЙ КРАСИТЕЛЬ  
И НАНОЧАСТИЦЫ МАГНЕТИТА**

**Л. Н. Филиппович<sup>1</sup>, А. Н. Еремин<sup>2</sup>, С. Н. Шахаб<sup>1</sup>,  
А. П. Луговский<sup>3</sup>, В. Е. Агабеков<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, luda1977@list.ru

<sup>2</sup> Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, uap47@mail.ru

<sup>3</sup> Институт прикладных физических проблем имени  
А. Н. Севченко Белорусского государственного университета,  
г. Минск, Беларусь, lugovski@bsu.by

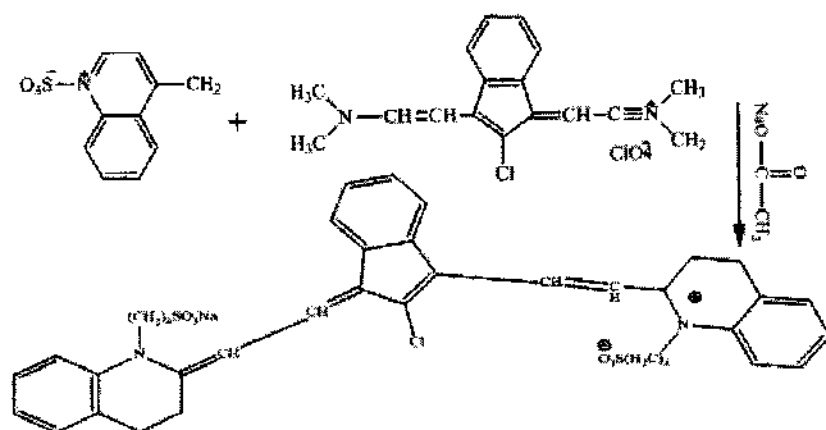
Включение нового полиметинового красителя и его ассоциатов с наночастицами магнетита в поливинилспиртовую пленку увеличивает ее поляризующую способность (ПС более 90 %) в спектральном диапазоне при  $\lambda = 750 - 812$  нм без изменения ориентации красителя в полимерной матрице, а также светостойкость.

Для спектрального диапазона ( $\lambda = 285 - 850$  нм) были созданы дихроичные поляризаторы на основе поливинилового спирта (ПВС), азокрасителей, производных бифенила и хинолина [1]. Однако они обладали недостаточной светостойкостью, а их ПС при  $\lambda = 700 - 760$  нм составляла <90 %. Известно [2], что наночастицы (НЧ) металлов и их оксидов как дихроичных компонентов поляризационных пленок повышают устойчивость поляризатора к свету, влаге и теплу.

Цель данной работы – создать ПВС-пленки, содержащие НЧ магнетита и новый полиметиновый краситель (ПК) – моносодрий моно(4-(2-(2-(2-хлоро-1-(2-(1-(4-сульфонатобутил)-3,4-дигидрохинолин-2(1H)-илиден)этилиден)-1H-инден-3-ил) винил)-3,4-

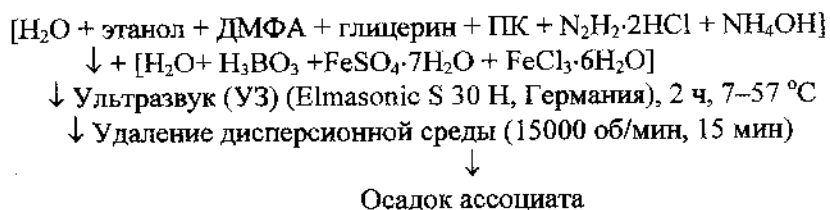
дигидрохинолин-1(2H)-ил)бутан-1-сульфонат) и изучить их спектрально-поляризационные свойства и светостойкость.

Синтез ПК осуществляли по схеме:



Его структура подтверждена данными <sup>1</sup>H ЯМР- и ИК-спектроскопии: ИК-спектр (KBr, см<sup>-1</sup>): 3083, 3029, 793, 751 (C-H хинолина); 2924, 2854, 1472 (алифат. C-H); 1610, 1523, 1460 (C=C and C=N хинолина); 1193, 1062 (S=O); 1289 (>C=C<); 1094, 1038, 750 (C-H хинолина); 1438 ((CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n≥3)), 538 (C-Cl); <sup>1</sup>H ЯМР- спектр (DMSO-d<sub>6</sub>, δ ppm): 1,84-1,90 (C-CH<sub>2</sub>-C); 1,9 (=CH-CH=); 2,2-2,9 (H-C-NR); 3,55-3,65 (-CH<sub>2</sub>-X); 4,96 (C=C-H); 7,83 – 8,41 (ароматич. CH); 9,0 (CH хинолина).

Ассоциаты НЧ магнетита с ПК формировали по схеме [3]:



Концентрации компонентов в реакционной среде были равны: 10% об. этанола, 5% об. ДМФА, 3% об. глицерина, 0,12 %

мас.  $H_3BO_3$ , 15 мМ  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , 30 мМ  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ , 2 М  $NH_4OH$  и 0,5 мМ ПК. Часть ассоциатов приготовлены с 90 мМ  $N_2H_2 \cdot 2HCl$  ( $N_2H_4(Fe_3O_4)ПК$ ), а другая без него ( $(Fe_3O_4)ПК$ ).

Пленки отливали из 9 – 10 % раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28 – 99, Германия), содержащего (мас.%): глицерин (2,8–3,0), ДМФА (4,0–4,5),  $H_3BO_3$  (0,05–0,10), ПК (0,02–0,04), ассоциат ( $Fe_3O_4$ )ПК или  $N_2H_4(Fe_3O_4)ПК$  (0,02–0,25), этанол (5,0–7,5) и вода (до 100 %) [1]. Осадок ассоциата магнетита с ПК диспергировали в воде и перед введением в композицию обрабатывали УЗ 30 мин (УЗ ванна, ULTRON, Польша). Пленки растягивали в 4% растворе  $H_3BO_3$  при  $45 \pm 2$  °С. После их промывки в дистиллированной воде сушили 1 ч в термокамере при 60 – 70 °С. ПВС-пленки до растяжения имели толщину 110 – 120 мкм, а после одноосной ориентации она уменьшалась до 50 – 60 мкм. Степень растяжения пленок ( $R_s = l/l_0$ , где  $l$  и  $l_0$  – длина растянутой и исходной пленок, соответственно) составила 3,5 – 4,0.

Спектры поглощения и пропускания пленок регистрировали в поляризованном свете на UV-NIR Spectrometer HR4000CG (Ocean Optics, США) с Wire-Grid polarizer UBB01A (Moxtek, США) и определяли:

$$T_o = (T_{||} + T_{\perp}) / 2 \quad (1) \text{ – светопропускание;}$$

$$PC = (T_{\perp} - T_{||}) / (T_{||} + T_{\perp}) \cdot 100\% \quad (2) \text{ – поляризующую способность;}$$

$S_{кр} = (D_{\perp} - D_{||}) / (D_{\perp} + 2 D_{||}) \quad (3) \text{ – степень упорядоченности молекул красителя в полимерной матрице, где } D_{||}, D_{\perp} \text{ и } T_{||}, T_{\perp} \text{ – поглощение (D) и пропускание (T) линейно-поляризованного света при параллельном (||) и перпендикулярном (\perp) расположении плоскости колебаний электрического вектора и оси одноосной ориентации пленки [4].}$

Для определения устойчивости пленок к УФ-излучению использовали Hg-лампу высокого давления ДРШ-1000. Интенсивность светового потока, падающего перпендикулярно к поверхности образца, составляла  $0,12 \text{ Вт/см}^2$ . Спектры поглощения и пропускания пленок регистрировали сразу после их облучения.

Раствор ПК в ДМФА в области 550 – 850 нм имеет две явно выраженные максимумы поглощения при 602 ( $D = 0,75$ ) и 761 ( $D = 3,68$ ) нм. Растворение ПК в воде сопровождается уменьшением его интенсивности поглощения примерно в 2 раза и

сдвигом максимумов экстинкции в коротковолновую область спектра: 580 ( $D = 1,39$ ) и 675 (1,62) нм. Кроме того, в спектре обнаруживается плечо в области 800 нм. По-видимому, это связано с большей степенью агломерации ПК в водной среде, чем в ДМФА. В ПВХ-пленке наблюдается батохромное смещение полос поглощения ПК (таблица), вызванное межмолекулярным взаимодействием между полимером и красителем, а также изменением энергетического состояния связей в молекулах и макромолекулах в результате растяжения [5].

С ростом концентрации ПК в пленке уменьшается  $S_{кр}$  (таблица), так как усиливаются межмолекулярные взаимодействия между молекулами красителя, приводящие к изменению его ориентационного распределения в полимерной матрице [4].

Спектрально-поляризационные характеристики анизотропных ПВХ-пленок при разном содержании ПК ( $\lambda_{max} = 781-785$  нм)

ПК, мас. %	$T_{\perp}$ , %	$T_{\parallel}$ , %	$D_{\perp}$	$D_{\parallel}$	$S_{кр}$	$T_o$ , %	ПС, %
0,2	51,0	1,5	1,82	0,29	0,63	26,3	94
0,3	17,0	0,8	2,09	0,77	0,36	8,9	91
0,4	2,9	0,8	2,09	1,54	0,10	1,9	58

Окрашенная ПК анизотропная ПВХ-пленка в спектральном диапазоне 767 – 800 нм характеризуется поляризующей способностью 90 – 94 % (рис. 1, а). Введение в пленку  $N_2H_4(Fe_3O_4)$  ПК (рис. 1, б) расширяет диапазон до 750 – 812 нм, при этом максимальное светопропускание пленки при 785 нм составляет 43,2 %, а ПС в области 750 – 812 нм 90 – 95 %. В случае  $(Fe_3O_4)$  ПК (рис. 1, в) ПС составляет 90 – 93 % в спектральном диапазоне 756 – 804 нм, а максимальное светопропускание при 785 нм – 30,4 %. Значения  $S_{кр}$  в пленке (при 785 нм), рассчитанные по формуле (3), равны 0,60 (рис. 1, б) и 0,48 (рис. 1, в). Это



свидетельствует о том, что ассоциаты практически не влияют на ориентацию ПК в полимерной матрице.

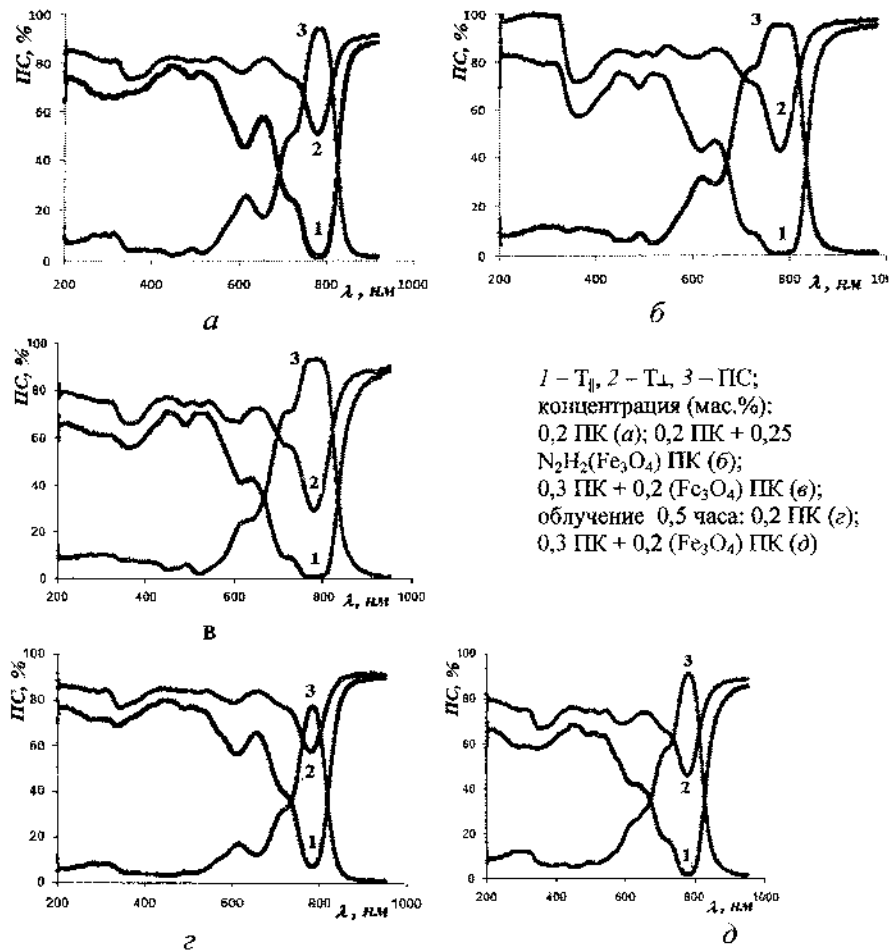


Рис. 1 – Спектры пропускания (1, 2) и поляризующая способность (ПС) (3) анизотропных ПВХ-пленок

Для светостойких поляризаторов необходимы красители, не подвергающиеся деструкции на свету. Светостойкость ПК оценивали по изменению светопропускания и ПС анизотропных

ПВС-пленок как с одним красителем (рис. 1, *з*), так и совместно с ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ПК (рис. 1, *д*) при их облучении УФ светом ртутной лампы.

Облучение пленок сопровождается уменьшением интенсивности поглощения красителя (рис. 1, *з, д*) по сравнению с необлученными пленками (рис. 1, *а, в*), что указывает на разрушение сопряженных цепочек двойных связей в молекуле ПК. Светостойкость окрашенной анизотропной пленки значительно повышается в присутствии ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ПК (рис. 1, *д*) по сравнению с пленкой без ассоциата (рис. 1, *з*): ПК после облучения пленки с ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ПК уменьшается лишь на 2 % и составляет 90 – 91 % (*д*), а у пленки, содержащей только ПК, на 16 – 20 % (ПК = 70 – 78 %) (рис. 1, *з*). Не исключено, что ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) ПК поглощает световую энергию и излучает ее с меньшей энергией кванта, не способного разрушить ПК.

Таким образом, используя новый ПК, можно повлиять на поляризующую способность на границе между видимой и инфракрасной областью спектра. Включение ассоциатов магнетита с ПК в ПВС-пленку позволяет увеличить ее светостойкость и расширить спектральный диапазон поляризующей способности до 750 – 812 нм без изменения ориентации ПК в полимерной матрице.

#### Литература

1. Алмодарресие, Х. А. Поляризационные пленки широкого спектрального диапазона на основе поливинилового спирта, дихроичных красителей и наночастиц: Автореф. дисс. на соиск. уч. степ. кандидата химич. наук / Х. А. Алмодарресие. – Минск, 2014. – 22 с.
2. Bernabo, M. Polymer Nanocomposites Containing anisotropic Metal Nanostructures as Internal strain Indicators / M. Bernabo, A. Pucci, H. H. Ramanitra, et al. // *Materials*. – 2010. – Vol. 3. – Pp. 1461–1477.
3. Еремич, А. Н. Наночастицы для доставки биоактивных соединений в клетки и ткани / А. Н. Еремич // *Весті НАНБ. Сер. хім.* – 2013, № 4. – С. 62–67.

4. Han, S. E. Modeling of the optical anisotropy of a dye polarizer / S. E. Han, I. S. Hwang // *J. Polymer Science. Part B. Polymer Physics.* – 2002. – Vol. 40. – Pp. 1363–1370.

5. Ya, Q. The synthesis of aminoazobenzenes and the effect of intermolecular hydrogen bonding on their photoisomerization / Q. Ya // *Dyes Pigments.* – 2008. – Vol. 79. – № 2. – Pp. 159–165.

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ СВОЙСТВ  
СФЕРИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ  
РАЗНЫХ РАЗМЕРОВ**

**Г. С. Бокуп, В. С. Вихренко, И. И. Наркевич**

БГТУ, г. Минск, Беларусь, inarkevich@mail.ru

Для описания микро- и макроструктуры сферических кристаллических наночастиц и их равновесных характеристик используется двухуровневый молекулярно-статистический подход, который позволяет рассчитывать радиальные профили плотности с учетом пространственной релаксации решетки на границе таких наночастиц и существенной анизотропии в распределении атомов или молекул в окрестности новых положений узлов деформированной решетки.

**Введение.** Для теоретического описания отдельных наночастиц и наноструктурированных систем, которые являются существенно неоднородными объектами, оказывается эффективным двухуровневый молекулярно-статистический подход [1], позволяющий реализовать учет неоднородного распределения средних чисел заполнения  $n_i$  микроячеек объемами  $\omega_i$  метода условных распределений Л. А. Ротта [2], форма и размеры которых претерпевают существенные изменения вблизи границ наночастиц. При этом используется  $F_{11}$ -приближение, учитывающее множество наиболее вероятных состояний конденсированной системы из  $N$  молекул в объеме  $V$ , причем в каждой микроячейке может содержаться не более одной частицы. Количество микроячеек  $M$  превышает число частиц, так что некоторые микроячейки с определенной вероятностью могут быть вакантными. В результате средние числа заполнения ячеек меньше единицы, а поле их распределения по объему отражает неоднородность наночастицы.

**Конфигурационный интеграл конденсированной системы с неоднородным распределением плотности.** В двухуровневом подходе [1] для описания структуры используются потенциалы средних сил  $\varphi_j(\vec{q}_i)$ , которые в случае неоднородных систем являются функционалами от искомых полей средней плотности. Они удовлетворяют достаточно сложной системе интегральных уравнений, которые не имеют аналитического решения. Это создает непреодолимые трудности для последующего их использования при решении соответствующих вариационных задач [3] по определению, например, профилей плотности на границе раздела двух однородных сосуществующих фаз или наночастиц с неоднородным распределением плотности на их границе.

Для решения этой проблемы введем аппроксимирующие средние потенциалы  $\varphi_j^a(\vec{q}_i)$  с набором параметров, которые позволяют использовать их в качестве искомых потенциалов средних сил  $\varphi_j(\vec{q}_i)$ . По определению, в  $F_{11}$ -приближении с вакантными ячейками запишем:

$$\varphi_j^a(\vec{q}_i) = n_j \int_{\omega_j} \Phi(\vec{q}_i, \vec{q}_j) \hat{F}_{11}^{(1)}(\vec{q}_j/\vec{q}_i) d\vec{q}_j, \quad (1)$$

где  $\Phi(\vec{q}_i, \vec{q}_j)$  - парный потенциал молекул, находящихся в двух разных ячейках с объемами  $\omega_i$  и  $\omega_j$  и имеющих радиус-векторы  $\vec{q}_i$  и  $\vec{q}_j$  ( $\vec{q}_i \subset \omega_i$ ;  $\vec{q}_j \subset \omega_j$ ),  $n_j$  - числа заполнения ячеек, определяющие вероятности попадания молекул в ячейки с номерами  $j$  ( $i, j = 1, 2, \dots, M$ ), а  $\hat{F}_{11}^{(1)}(\vec{q}_j/\vec{q}_i)$  - нормированная на единицу условная функция распределения молекулы в ячейке  $\omega_j$  при условии, что другая молекула в ячейке  $\omega_i$  находится в точке с радиус-вектором  $\vec{q}_i$ .

Заменяя потенциалы  $\varphi_j$  на  $\varphi_j^a$ , запишем выражение для одночастичной нормированной на единицу функции распределения  $\hat{F}_{11}(\vec{q}_i)$  ( $\beta = 1/kT$ ):

$$\hat{F}_{11}(\vec{q}_i) = Q_i^{-1} \exp\{-\beta \sum_{k(i)}^M \varphi_k^a(q_i)\}; Q_i = \int_{\omega_i} \exp\{-\beta \sum_{k(i)}^M \varphi_k^a(\vec{q}_i) d\vec{q}_i\}. \quad (2)$$

Здесь  $\varphi_k^a$ ,  $Q_i$  и функция  $\hat{F}_{11}(\vec{q}_i)$  являются функционалами от искомого набора  $\{n_p\}$  и  $\{\omega_p\}$ , определяющих числа заполнения ячеек  $\omega_p$  и все геометрические параметры для ячеек объемами  $\omega_p$  ( $p = 1, 2, \dots, M$ ).

Двухчастичная нормированная на единицу функция

$$\hat{F}_{11}^{(1)}(\vec{q}_i, \vec{q}_j) = \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) \cdot \hat{F}_{11}^{(1)}(\vec{q}_i/\vec{q}_j) \quad (3)$$

также выражается через средние потенциалы  $\varphi^a$  (значок  $a$  далее опускаем).

Выражение для внутренней энергии  $U_N$  системы  $N$  молекул

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M \sum_{j(i)}^M n_i n_j \int_{\omega_i} \int_{\omega_j} \Phi(\vec{q}_i, \vec{q}_j) \hat{F}_{11}^{(1)}(\vec{q}_i, \vec{q}_j) d\vec{q}_i d\vec{q}_j \quad (4)$$

с учетом соотношений (1) - (3) преобразуется к следующему виду:

$$U_N = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^M n_i \int_{\omega_i} \sum_{j(i)}^M \varphi_j(\vec{q}_i) \hat{F}_{11}(\vec{q}_i) d\vec{q}_i = -\frac{\partial}{\partial \beta} \cdot \prod_{i=1}^M \ln Q_i^{\frac{n_i}{2}}. \quad (5)$$

Используя уравнение Гиббса – Гельмгольца, получим:

$$Q_N = C(\{\omega_p\}, \{n_p\}, V) \prod_{i=1}^M \ln Q_i^{\frac{n_i}{2}}. \quad (6)$$

Функциональное выражение для постоянной интегрирования  $C$  находим, используя определение для конфигурационного интеграла  $Q_N$  и вычисляя его с учетом парадокса Гиббса в  $F_{11}$ -приближении при  $\beta \rightarrow 0$ :

$$\lim_{\beta \rightarrow 0} Q_N = \prod_{i=1}^M \frac{\omega_i^{n_i}}{n_i^{n_i} (1-n_i)^{(1-n_i)}} \equiv C(\{\omega_p\}, \{n_p\}, V) \prod_{i=1}^M \omega_i^{\frac{n_i}{2}}. \quad (7)$$

В правой части соотношений (7) учтено, что при  $\beta \rightarrow 0$  нормировка  $Q_i \rightarrow \omega_i$ . В результате получаем окончательное выражение

$$Q_N = \prod_{i=1}^M (Q_i \omega_i)^{n_i} / [n_i^{n_i} (1 - n_i)^{(1-n_i)}], \quad (8)$$

которое определяет функционал свободной энергии ( $\theta = kT$ ):

$$F(\{n_p\}, \{\omega_p\}) = \theta \sum_{i=1}^M \left( n_i \ln n_i + (1 - n_i) \ln(1 - n_i) - \frac{n_i}{2} \ln(\omega_i Q_i) \right) \quad (9)$$

Равновесные функции распределения молекул и поле чисел заполнения  $n_p$  объемов  $\omega_p$  ячеек будем находить в результате решения соответствующих вариационных задач [3].

**Усреднение потенциала Леннарда - Джонса.** В случае кристаллических наночастиц функции распределения молекул вблизи узлов имеют сильно выраженные максимумы, что позволяет функции  $\hat{F}_{11}$  заменить на вспомогательные функции  $\hat{F}_{11}^*$  с равномерным распределением внутри сфер с радиусами  $b_i$ , центры которых совпадают с узлами решетки. Параметры  $b_i$  подбираем так, чтобы среднеквадратичные отклонения  $\sigma_i$  молекул от узлов были равными для функций  $\hat{F}_{11}$  и  $\hat{F}_{11}^*$ :

$$\sigma_i = \int_{\omega_i} r^2 \hat{F}_{11}(x, y, z) d\omega_i = \sqrt{3/5} b_i, \quad \hat{F}_{11}(x, y, z) = A_i \exp \left\{ -\beta \sum_{j \neq i} \Phi_{ij}(\vec{r}_i) \right\}. \quad (10)$$

Здесь  $\vec{r}_i$  - радиус-вектор молекулы в ячейке  $\omega_i$  по отношению к системе координат, начало которой совмещено с узлом ячейки  $\omega_j$ , а  $A_i = 1/Q_i$ .

Функции  $\hat{F}_{11}^*$  позволяют вычислить интеграл (1) для потенциала Леннарда - Джонса  $\Phi(r)$  с параметрами  $\sigma$  и  $\epsilon$ , который используем в безразмерных переменных ( $r^* = r/\sigma$  и  $\Phi^*(r) = \Phi(r)/\epsilon$ , далее звездочки опускаем):

$$\varphi(\rho) = n_j \frac{\int_{V_b} \Phi(r) E(r-d) dV_b}{\int_{V_b} E(r-d) dV_b} = n_j \frac{I(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}{V(r, b, d)|_{r_1}^{r_2}}. \quad (11)$$

Здесь  $E(r-d)$  - ступенчатая функция Хевисайда, учитывающая тот факт, что молекулы не могут находиться на расстояниях меньше, чем  $d$  ( $d$  - параметр обрезания, в расчетах

принимался равным 0,9).

Вычисляя в сферической системе определенные интегралы по углам  $\varphi$ ,  $\theta$  и неопределенный интеграл по  $r$ , получим:

$$I(r, b, d) = 8\pi \left[ \frac{1}{r^{10}} \left( \frac{\rho^2 - b^2}{20\rho} - \frac{r}{9} + \frac{r^2}{16\rho} \right) - \frac{1}{r^4} \left( \frac{\rho^2 - b^2}{8\rho} - \frac{r}{3} + \frac{r^2}{4\rho} \right) \right] + C_1, \quad (12)$$

$$V(r, b, d) = -2\pi \left[ \frac{r^2(\rho^2 - b^2)}{4\rho} - \frac{r^3}{3} + \frac{r^4}{8\rho} \right] + C_2. \quad (13)$$

После подстановки в выражении (11) пределов по  $r$ , запишем окончательно:

$$\varphi^*(\rho, b, d) = \frac{\varphi(\rho, b, d)}{n_j} = \begin{cases} \frac{I(\rho+b, b, d) - I(\rho-b, b, d)}{4\pi b^3/3} & \text{при } \rho \geq b + d; \\ \frac{I(\rho+b, b, d) - I(d, b, d)}{V(\rho+b, b, d) - V(d, b, d)} & \text{при } d - b < \rho < b + d; \\ \Phi(\rho + b) & \text{при } \rho \leq d - b. \end{cases} \quad (14)$$

**Изучение влияния размера сферических кристаллических наночастиц с ГЦК решеткой на их микроструктуру и температуру плавления.** Для исследования микроструктуры наночастиц используем систему уравнений (1), которая для наночастицы из  $M$  узлов имеет следующий вид ( $i = 1, 2, \dots, M$ ):

$$\sigma_i^2 = \int_{\omega_i} r_i^2 \hat{F}_{11}(\vec{r}_i, \{b_j\}, \{n_j\}) d\omega_i = \sqrt{\frac{3}{5}} b_i. \quad (15)$$

Потенциалы  $\varphi_{ij}$  для сферической наночастицы являются функциями координат в ячейке  $\omega_i$  и функционалами от дискретных полей  $\sigma_j$  и  $n_j$ . Среднеквадратичные отклонения  $\sigma_j$  в каждой ячейке  $\omega_j$ , принадлежащей координационной сфере с номером  $l$  относительно центра наночастицы, одинаковы. Поэтому при вычислении суммы в выражении (10) для  $\hat{F}_{11}$  проводим суммирование по  $j$  для заданного номера  $l$ , а затем суммируем по  $l$  ( $l = 1, 2, 3$ , а  $M = 13, 19, 43$ ).

На рисунке и в таблице приведены профили сечений одночастичной функции, температуры плавления и данные, отражающие радиальную релаксацию решетки сферических



наночастиц (без учета изменения чисел заполнения вблизи их границ, поэтому все расчеты выполнены при  $n_i = 1$ , так как в кристаллическом состоянии  $1 - n_i < 10^{-3}$ ). Из рисунка и таблицы видно, что одночастичная функция в ячейке  $\omega_0$  центрально-симметрична, а в ячейках второй координационной сферы она существенно анизотропна. При этом радиальные смещения узлов возрастают при удалении от центра наночастицы.

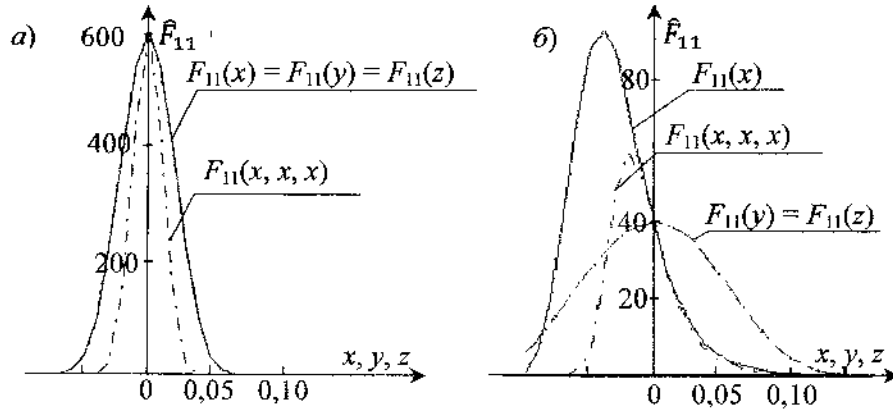


Рисунок. Профили сечений одночастичной функции, температуры плавления и данные, отражающие радиальную релаксацию решетки сферических наночастиц

Температуры плавления  $\theta_{пл}$  наночастиц, среднеквадратичные отклонения  $\sigma_l$  и радиальные смещения  $\Delta r_l$  узлов решетки

$l$	$M$	$R_l$	$\theta_{пл}$	$\sigma_0$	$\sigma_1$	$\Delta r_1$	$\sigma_2$	$\Delta r_2$	$\sigma_3$	$\Delta r_3$
1	13	1,15	0,30	0,070	0,146	0,038	-	-	-	-
2	19	1,62	0,37	0,081	0,159	0,050	0,314	0,146	-	-
3	43	1,99	0,50	0,108	0,197	0,064	0,296	0,167	0,420	0,176

**Изучение влияния размера сферических алмазоподобных наночастиц на их микроструктуру и температуру плавления.** Решетка алмаза состоит из двух подрешеток, одна из которых смещена относительно основной на четверть пространственной диагонали ее элементарной ячейки. С помощью компьютерной программы рассчитывалось число узлов алмазной решетки, принадлежащих координационной сфере с заданным номером  $l$ , и

их радиус-векторы в системе координат с началом в центре сферической наночастицы. Поскольку атомы углерода образуют тетраэдры с прочной ковалентной связью, то параметры потенциала Леннард - Джонса подобраны с использованием литературных данных по температуре плавления и длине химической связи в тетраэдрах макроскопического образца. Зависимость энергии атомов тетраэдров от деформации валентных углов определялась с помощью коэффициента угловой жесткости в соответствии с данными работы [4]. Расчеты, выполненные по описанной выше методике, позволили изучить влияние размера углеродных наночастиц на распределение молекул в наночастице и ее температуру плавления.

**Заключение.** Исследования проведены в соответствии с «Координационным планом работ, выполняемых в ОИЯИ (г. Дубна, РФ) с участием организаций и учреждений Республики Беларусь в 2015 г. Авторы благодарны главному научному сотруднику лаборатории теоретической физики доктору физико-математических наук В. Б. Приезжеву за возможность детального обсуждения полученных результатов и выбор нанообъектов для дальнейших статистических исследований.

#### **Литература**

1. Narkevich, I. I. Statistical theory of nonuniform systems and reduced description in the density fluctuation theory / I. I. Narkevich // *Physica*. - 1982. - Vol. 112 A. - Pp. 167-192.
2. Rott, L. A. Statistical Method of Conditional Distributions / L. A. Rott, V. S. Vikhrenko // *Fortschr. Phys.* - 1975. - Vol. 23. - Pp. 133-164.
3. Наркевич, И. И. Статистическая термодинамика наночастиц в рамках двухуровневого молекулярно-статистического подхода / И. И. Наркевич, Г. С. Бокун, В. С. Вихренко // V Конгресс физиков Беларуси (27-30 октября 2015): Сб. науч. трудов / С. Я. Килин (гл. ред.) [и др.] – Минск : Ковчег, 2015. – С. 24-25.
4. Schröder, C. Molecular Dynamics Simulation of Heat Conduction through a Molekular Chain / C. Schröder, D. Schwarzer, V. Vikhrenko // *Journ. Phys. Chem. A*. - 2009. - Vol. 113, №. 51. - Pp. 14039-14051.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВОДОРОДНОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕТАЛЛОВ  
С УЧЕТОМ ПОЛЕЙ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ  
РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

**А. В. Звягинцева**

Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия, zvygincevaav@mail.ru

Рассмотрена водородная проницаемость металла в зависимости от уровня и характера распределения внутренних напряжений. Проведен анализ диффузионных потоков через внешнюю поверхность полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений. Получены соответствующие аналитические зависимости для поля концентрации атомов водорода. Показано, что водородная проницаемость полого цилиндра в первую очередь зависит от характера распределения внутренних напряжений (растягивающих и сжимающих). Результаты математического моделирования диффузионных процессов показали возможность управления водородной проницаемостью металлов.

**Введение.** Среди основных особенностей взаимодействия водорода с металлами ведущее место занимают вопросы диффузионной миграции атомов водорода в металлах. Ключевым вопросом водородной энергетики является создание принципиально новых материалов для хранения и беспрепятственного использования водорода в качестве альтернативного топлива. В перспективе необходимо разработать такие материалы, которые легко принимали бы и отдавали водород при незначительных изменениях внешних условий (например, температура и давление). Здесь явно высвечивается возможность управления водородной проницаемостью металлов путем всевозможных структурных изменений. Такие структуры должны откликаться на изменение внешних условий, то есть ускорять или замедлять диффузионную миграцию атомов

водорода. Поскольку при размещении водорода в металлах увеличивается параметр кристаллической решетки, то наиболее эффективным способом управления водородной проницаемостью металлов является использование внутренних напряжений различной физической природы. Уровень и характер распределения последних в каждом конкретном случае должен отвечать меняющейся структуре материала.

**Теория процесса. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов при наличии внутренних напряжений различной физической природы.** Физическая природа различных типов внутренних напряжений в конечном итоге определяет водородную проницаемость металлов. Эти напряжения создают давление в объеме твердого тела и потому взаимодействуют с атомами водорода. Внутренне давление описывается соотношением  $\sigma_v/3$ , где  $\sigma_v$  – первый инвариант тензора внутренних напряжений. К числу наиболее важных типов внутренних напряжений относятся температурные, концентрационные, остаточные, в окрестностях структурных несовершенств металла. В качестве конструктивной схемы рассматривается цилиндрическая оболочка.

Температурные напряжения возникают вследствие неоднородного распределения температуры по объему материала [1]. Для решения задач диффузионной кинетики ограничимся стационарным распределением температуры, которое находится из решения задачи:

$$\frac{d^2T}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{dT}{dr} = 0, \quad r_0 < r < R, \quad (1)$$

$$T = T_1 \text{ при } r = r_0, \quad T = T_2 \text{ при } r = R, \quad T_1 > T_2,$$

где  $T_1$  и  $T_2$  – температуры внутренней и внешней поверхностей полого цилиндра. Решение задачи (1) дает распределение температуры в полном цилиндре:

$$T = T_1 + \frac{T_2 - T_1}{\ln \frac{R}{r_0}} \ln \frac{r}{r_0}. \quad (2)$$

Для решения задач диффузионной кинетики важен первый инвариант тензора термонапряжений, который имеет вид [2]:

$$\sigma_v = \frac{2\alpha\mu(T_1 - T_2)(1+\nu)}{(1-\nu)\ln\frac{R}{r_0}} \left\{ 1 + 2\ln\frac{r}{R} + \frac{2\left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1-\left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln\frac{r_0}{R} \right\}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  – коэффициент линейного расширения,  $\mu$  – модуль сдвига,  $\nu$  – коэффициент Пуассона. Диффузия атомов водорода определяется величиной  $\sigma_v$ .

Появление концентрационных напряжений обусловлено неоднородным распределением концентрации атомов примеси. Коэффициенту термического расширения ставится в соответствие изменение параметра кристаллической решетки за счет единичной концентрации атомов примеси. Его первый инвариант по аналогии с выражением (3) имеет вид:

$$\sigma_v = \frac{2\beta(c_1 - c_2)(1+\nu)}{(1-\nu)\ln\frac{R}{r_0}} \left\{ 1 + 2\ln\frac{r}{R} + \frac{2\left(\frac{r_0}{R}\right)^2}{1-\left(\frac{r_0}{R}\right)^2} \ln\frac{r_0}{R} \right\}, \quad (4)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрации атомов примеси на поверхности полого цилиндра ( $c_1 > c_2$ ),  $\beta(c_1 - c_2)$  – неоднородная концентрационная деформация. Физический смысл коэффициента  $\beta$  поясним на примере системы Ni-B-N. Коэффициент показывает изменение объема металла при замещении одного атома Ni, например, атомом бора. Концентрационные напряжения оказывают влияние на кинетику диффузии атомов водорода. Это существенно при низких температурах, так как при повышении температуры концентрационная неоднородность «расплывается» и напряжения исчезают. Однако при комнатных температурах неоднородная концентрация примесей замещения остается неизменной и оказывает заметное влияние на диффузию атомов водорода. Это обусловлено тем, что при комнатных температурах коэффициент диффузии атомов водорода в металлах на несколько порядков превышает эту характеристику для примесей замещения и других примесей внедрения.

Физическая сущность процесса образования остаточных напряжений заключается в следующем. Если величина

напряжений при внешней нагрузке (силовой или температурной) превышает предел текучести материала, то в материале начинается пластическое течение. Первый инвариант  $\sigma_v$  имеет логарифмическую зависимость от радиальной координаты:

$$\sigma_v = \frac{\mu\omega(1+\nu)}{2\pi(1-\nu)} \left\{ 1 + 2 \ln \frac{r}{R} + \frac{2 \left( \frac{r_0}{R} \right)^2 \ln \frac{r_0}{R}}{1 - \left( \frac{r_0}{R} \right)^2} \right\}, \quad (5)$$

где  $\omega$  – угол поворота берегов разреза полого цилиндра.

Водородная проницаемость полого цилиндра (цилиндрической оболочки) зависит от каждого типа рассмотренных внутренних напряжений. Эти напряжения могут входить в уравнения диффузионной кинетики с разными знаками. Отсюда возникает принципиальная возможность управления напряженным состоянием с целью уменьшения водородной проницаемости. Например, можно создать концентрационные напряжения противоположного знака: концентрация примесей замещения большого атомного радиуса на внешней поверхности превышает соответствующее значение на внутренней поверхности полого цилиндра. В общем виде задача определения концентрации атомов водорода с учетом внутренних напряжений различной физической природы математически формулируется следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} &= \Delta c + \frac{\nabla(c\nabla V)}{kT}, \quad r_0 < r < R, \\ c(r, 0) &= 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0, \end{aligned} \quad (6)$$

где  $D$  – коэффициент диффузии атомов водорода,  $c_0$  – концентрация атомов водорода на внутренней поверхности полого цилиндра,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $V$  – потенциал взаимодействия атома водорода с различными типами внутренних напряжений. Для иллюстрации рассмотрим внутренние напряжения, определяемые соотношениями (3), (4) и (5). После несложных математических преобразований получим более простой (в математическом отношении) вариант задачи (6):

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1 - \alpha_1 - \alpha_2 - \alpha_3}{r}, \quad r_0 < r < R, \quad (7)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0.$$

Постоянные  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  и  $\alpha_3$  характеризуют отношение энергии связи атома водорода с полем внутренних напряжений к энергии теплового движения. Для принятых типов внутренних напряжений безразмерные параметры имеют вид:

$$\alpha_1 = \frac{4\alpha(T_1 - T_2)\mu(1+\nu)\delta\nu}{3kT(1-\nu)\ln\frac{R}{r_0}}, \quad \alpha_2 = \frac{4\beta(c_1 - c_2)\mu(1+\nu)\delta\nu}{3kT(1-\nu)\ln\frac{R}{r_0}}, \quad \alpha_3 = \frac{\omega\mu(1+\nu)\delta\nu}{3kT\pi(1-\nu)}.$$

(8)

Рассмотрим два предельных случая распределения внутренних напряжений. В первом случае на внутренней поверхности полого цилиндра имеются только сжимающие напряжения, которые плавно переходят в напряжения растяжения на внешней поверхности. Второй случай описывает противоположную ситуацию: напряжения растяжения на внутренней поверхности сменяются напряжениями сжатия на внешней стороне. Это сводится к изменению знака безразмерных параметров задачи (7). Если  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$ , то из уравнения (7) получаем:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2}, \quad r_0 < r < R, \quad (9)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0.$$

В этом предельном случае внутренние напряжения изменяют закон образования концентрационного поля из атомов водорода: профиль концентрации в полом цилиндре образуется по закону для полосы. Таким путем внутренние напряжения ускоряют процесс формирования концентрации атомов водорода. Если на внутренней поверхности полого цилиндра все рассмотренные напряжения являются растягивающими, а на внешней поверхности сжимающими, то для  $\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 1$  получим:

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c}{\partial r}, \quad r_0 < r < R, \quad (10)$$

$$c(r, 0) = 0, \quad c(r_0, t) = c_0, \quad c(R, t) = 0.$$

И снова внутренние напряжения изменяют закон образования поля концентрации атомов водорода: концентрационный профиль в полном цилиндре формируется по закону для полый сферы. Скорость образования концентрационного профиля уменьшается. Это непосредственно видно из уравнения (7).

Решение задач (9) и (10) запишем в следующем виде:

$$c = c_0 f(r, t) \quad (11),$$

$$c = c_0 \frac{r}{r_0} (r, t) \quad (12)$$

Процесс формирования концентрационных полей из атомов водорода согласно соотношениям (11) и (12) протекает одинаково во времени. Однако при прочих равных условиях скорость изменения концентрации атомов водорода согласно (12) замедлена по сравнению с (11). Отношение эти потоков характеризует водородную проницаемость полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений при условии  $f(R, t) = 0$ :

$$\frac{|\bar{j}_1|}{|\bar{j}_2|} = \frac{R}{r_0}, \quad (13)$$

где  $|\bar{j}_1|$  и  $|\bar{j}_2|$  – диффузионные потоки атомов водорода для соотношений (11) и (12). В рамках принятой модели водородная проницаемость полого цилиндра в зависимости от знака внутренних напряжений определяется отношением  $R/r_0$ .

**Заключение.** Результат математического моделирования диффузионных процессов представляет определенный интерес для водородной энергетики, а также для разработки материалов покрытий с целью удержания атомов водорода.

#### Литература

1. Боли, Б. Теория температурных напряжений: Пер. с англ. / Б. Боли, Дж. Уэйнер. – М. : Мир, 1964. – 517 с.



2. Драгунов, Ю. Г. Самоуравновешенные внутренние напряжения / Ю. Г. Драгунов, Н. М. Власов, С. Д. Иванов [и др.]. – М. : МГОУ, 2010. – 391 с.

3. Власов, Н. М. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов: Монография / Н. М. Власов, А. В. Звягинцева. – Воронеж : ВГТУ. – 2012. 247 с.

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЛУЧАЙНОГО  
РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВЫСОТ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ  
БАРЬЕРОВ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ  
ХАРАКТЕРИСТИКИ КВАЗИОДНОМЕРНОЙ МОДЕЛИ  
ТОПЛИВНОЙ ЯЧЕЙКИ**

**В. С. Вихренко, Я. Г. Грода**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск, Беларусь, groda@bstu.unibel.by

В рамках динамического метода Монте-Карло выполнено моделирование процесса переноса заряда в квазиодномерной решеточной модели топливной ячейки на основе иттрий-стабилизированного диоксида циркония при нормальном распределении высот межузельных барьеров.

Топливные элементы на основе иттрий – стабилизированного диоксида циркония широко используются в различных электрохимических устройствах. С целью описания электрофизических свойств данной системы в работе [1] была предложена квазиодномерная решеточная модель системы, представленная на рис. 1 и допускающая моделирование, процесс переноса заряда через массив электролита с помощью динамического метода Монте-Карло (ДМК).

В рамках используемой ниже модификации этой модели весь массив электролита разбит на укрупненные ячейки, каждая из которых содержит по одной вакансии в подрешетке кислорода и по два иона иттрия, что обеспечивает электронейтральность системы. Ионы иттрия и циркония малоподвижны, тогда как ионы кислорода могут перемещаться в вакантные узлы. На рисунке укрупненные ячейки показаны вертикальными слоями, в каждом из которых положительные ионы представлены одним темным кружком. В каждом слое могут находиться либо два иона кислорода, либо две вакансии (светлые кружки), либо одна вакансия и один ион кислорода. Ионы кислорода могут совершать

термоактивированные, с учетом действия электрического поля, переходы из одного слоя в другой.

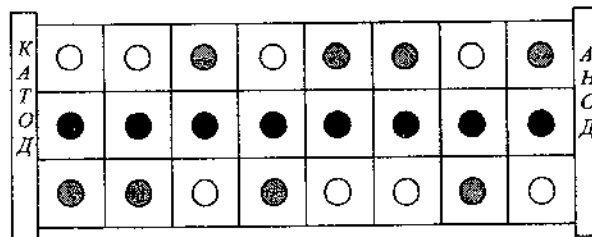


Рис. 1. Квазиодномерная решеточная модель топливного элемента на основе иттрий – стабилизированного циркония

Проведенное в работах [2, 3] моделирование описанных систем с равномерным и экспоненциальным распределением высот межузельных барьеров показало, что электростатическое взаимодействие между ионами вносит значительный вклад в энергию активации миграции частиц. Также было установлено, что при заблокированных электродах в приэлектродных областях образуются двойные электрические слои толщиной не более нескольких постоянных решеток. В настоящей работе представлены результаты моделирования системы с нормальным (гауссовским) распределением высот межузельных барьеров и исследовано влияние электростатических свойств электролита и дисперсии распределения на энергию активации системы.

Основное отличие ДМК от классического алгоритма Метрополиса [4] состоит в явном вычислении энергии активации  $E_a$ , которая определяет вероятность перехода частицы в соседний слой и является ключевым понятием данного подхода. Поскольку мигрирующие частицы не являются электронейтральными, необходимо учитывать влияние на энергию активации как неоднородности кристаллического поля, вызванное, например, наличием межузельных границ в электролите, так и электрических полей. Это позволяет представить энергию активации в следующем виде:

$$E_a = E_B(E_0, \sigma) + E_F, \quad (1)$$

где величина межузельного барьера  $E_B$  представляет собой случайную величину, подчиняющуюся нормальному распределению с математическим ожиданием  $E_0$  и среднеквадратичным отклонением (дисперсией)  $\sigma$ . Вклад  $E_F$  электрических полей в энергию активации определяется электростатическим взаимодействием ионов и может быть записан как

$$E_F = h(U + E_{\text{ion}}) + E_{\text{sheet}}, \quad (2)$$

где  $h = \pm 1$  и определяется направлением прыжка отрицательно заряженного иона со слоя  $j$  на слой  $j-1$  либо  $j+1$ , соответственно;  $U$  – энергия внешнего электрического поля,  $E_{\text{ion}}$  – вклад в общее электрическое поле со стороны подвижных и неподвижных ионов электролита всех его слоев за исключением слоя  $j$ ;  $E_{\text{sheet}}$  – вклад в общее электрическое поле со стороны ионов, расположенных в слое  $j$ , т. е. в том же слое, что и движущийся ион:

$$E_{\text{ion}} = \frac{\Delta E}{2} \left( \sum_{k=j+1}^N Q(k) - \sum_{k=1}^{j-1} Q(k) \right), \quad E_{\text{sheet}} = \frac{\Delta E}{2} (Q(j) - q), \quad (3)$$

где  $\Delta E$  – энергия взаимодействия двухзарядных ионов кислорода, находящихся в соседних плоскостях в расчете на 1 ион;  $Q(k)$  – заряд  $k$ -го слоя модели.

Вычисленная в соответствии с соотношениями (1) – (3) энергия активации позволяет определить вероятность перехода подвижного иона в соседний слой как

$$P = P_0^{-1} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где  $P_0$  – нормировочный предэкспоненциальный фактор,  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура.

Вероятность (4) непосредственно используется в процедуре моделирования. Детальное описание алгоритма приведено в работе.

В соответствии с данными работы [1] параметр укрупненной решетки и средняя величина межузельного барьера  $E_0$  принимаются равными 0,737 нм и 0,83 эВ, соответственно, а энергия внешнего поля полагается равной 0,0015 эВ. Принимая, с учетом частичной экранировки ионов электронной подсистемой твердого электролита, диэлектрическую проницаемость электролита равной 1000, получим, что энергия взаимодействия двухзарядных ионов кислорода  $\Delta E$  равна 0,05 эВ.

Моделирование равновесного распределения зарядов в массиве электролита показало, что вблизи каждого из электродов образуется двойной электрический слой. При этом суммарный заряд такого двойного слоя и его ширина практически не зависят ни от температуры, ни от флуктуаций высот межузельных барьеров.

При использовании в алгоритме моделирования периодических граничных условий появляется возможность определить суммарный заряд, проходящий через электрод за время моделирования. Моделирование показало, что зависимость от обратной температуры логарифма заряда, прошедшего через электроды, при различных значениях среднеквадратичного отклонения является практически точно линейной, что позволяет определить энергию активации электропроводности рассматриваемой модели по наклону данных прямых.

На рис. 2 представлена зависимость средней энергии активации от дисперсии распределения. Анализ данной зависимости показывает, что при выбранных параметрах модели электростатическое взаимодействие приводит к незначительному (около 0,05 эВ при  $\sigma = 0$ ) увеличению энергии активации. Увеличение же дисперсии  $\sigma$ , напротив, приводит к снижению энергетического барьера. При  $\sigma \approx 0,065$  эВ средняя энергия активации становится равной средней величине межузельного барьера.

Такое поведение системы может быть объяснено увеличением числа относительно низких энергетических барьеров, движение частицы вдоль которых и приводит к снижению среднего значения энергии активации. Моделирование системы при больших нежели 0,14 эВ значениях среднеквадратичного

отклонения не имеет физического смысла, поскольку в данном случае становится значительным число барьеров с отрицательной высотой. Фактически, в данном случае исчезает возможность применения к рассматриваемой системе решеточной модели.

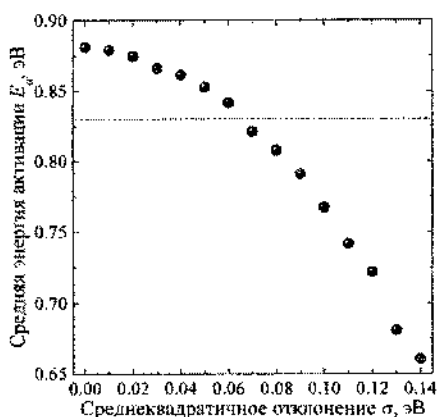


Рис. 2. Зависимость средней энергии активации от дисперсии

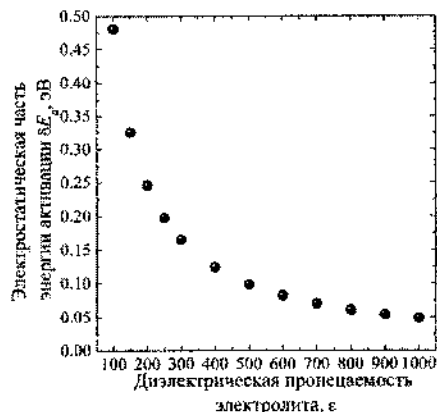


Рис. 3. Зависимость электростатической части энергии активации от диэлектрической проницаемости

Можно предположить, что влияние электростатического взаимодействия будет возрастать при снижении диэлектрической проницаемости электролита.

Для проверки данного предположения было выполнено моделирование рассматриваемой модели в случае одинаковых значений межузельных барьеров при различных значениях диэлектрической проницаемости, определяющей параметр  $\Delta E$ . Результаты данного моделирования представлены на рис. 3.

Как и ожидалась, при снижении диэлектрической проницаемости модели роль электростатического взаимодействия резко возрастает. Фактически при  $\epsilon = 100$  энергия активации, обусловленная данным взаимодействием, оказывается сопоставимой со средней энергией активации системы.

### Литература

1. Modak, A. U. Kinetic Monte Carlo simulation of a solid-oxide fuel cell: I. Open-circuit voltage and double layer structure / A. U. Modak, M. T. Lusk // Solid State Ionics. – 2005. – Vol. 176. – Pp. 2181–2191.
2. Грода, Я. Г. Квазиодномерная решеточная модель топливной ячейки / Я. Г. Грода // Труды БГТУ. – 2015. – № 6 (179): Физ.-мат. науки и информатика. – С. 38–42.
3. Charge distribution around nanoscale nonhomogeneities in solid state ionics / G. S. Bokun, et al. // Nanomaterials: Applications and Properties. – 2015. – Vol. 4, no. 1. – art. # 01PCSI07 (4 p.).
4. Грода, Я. Г. Влияние параметров случайного распределения высот межузельных барьеров на энергию активации проводимости в квазиодномерной решеточной модели топливной ячейки / Я. Г. Грода, В.С. Вихренко // Тр. БГТУ. – 2016. – № 6: Физ.-мат. науки и информатика. – В печати.

**ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ПЛЕНКИ,  
ДОПИРОВАННЫЕ НАНОПОРОШКАМИ ОКСИДОВ  
ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

**Я. В. Акулич, Т. Г. Космачева, Н. А. Иванова**

Институт химии новых материалов НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, ichnm-lpp@mail.ru

В данной работе исследовали влияние наночастиц оксидов титана и кремния на светостойкость йодных поливинилспиртовых пленок.

**Материалы и методы.** Объектами исследований являлись йодсодержащие поляризующие пленки на основе ПВС марки «Mowiol 28-99», допированные нанопорошками оксидов титана и кремния.

Исходная композиция для отлива ПВС-пленок представляет собой водно-спиртовой раствор полимера, содержащий KI (прекурсор дихроичного агента), глицерин (пластификатор), KBr, борную кислоту и тетраборат натрия (желирующие добавки) [1].

Принцип действия йодного поливинилспиртового поляризатора основан на дихроизме поглощения анизотропного комплекса ПВС – йод [2–3].

Устойчивость ПВС-пленок к воздействию света оценивали при облучении лампой ДРШ-1000 в течение 300 мин (облучение проведено в 3 этапа с интервалом 100 мин). Спектральные зависимости поляризующей способности (ПС), а также максимального ( $T_{\max}$ ) и минимального ( $T_{\min}$ ) пропусканий пленок в поляризованном свете регистрировали на спектрофотометре Ocean Optics HR 4000 CG. Для сравнения облучению подверглась и йодная ПВС-пленка, не содержащая каких-либо наночастиц.

**Результаты и их обсуждение.** На рис. 1–3 показаны спектральные зависимости ПС,  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  обычной ориентированной йодной ПВС-пленки и ориентированных йодных



ПВС-пленок, допированных наночастицами оксидов титана и кремния.

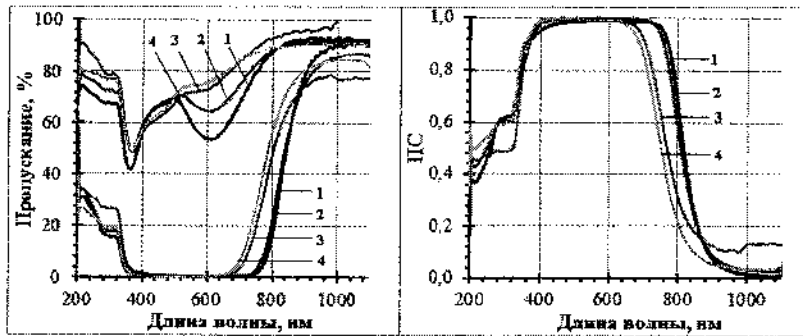


Рис. 1. Спектральные зависимости  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  и ПС йодной ПВС-пленки до облучения – 1 и после облучения 100 мин – 2, 200 мин – 3, 300 мин – 4

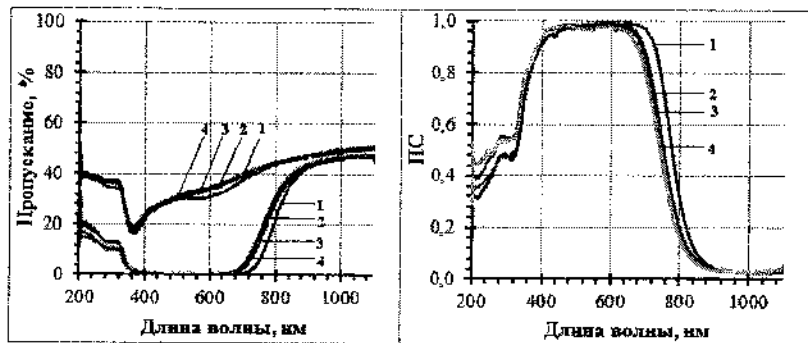


Рис. 2. Спектральные зависимости  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  и ПС йодной ПВС-пленки, допированной наночастицами оксида титана до облучения – 1 и после облучения 100 мин – 2, 200 мин – 3, 300 мин – 4

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что более стойкой к облучению лампой ДРШ-1000 оказалась йодная ПВС-пленка, допированная наночастицами оксида титана. На рис. 2 видно, что значительные изменения спектральных характеристик данного образца наблюдаются после первого этапа облучения (100 мин), а дальнейшее облучение практически никакого влияния на пленку не оказало.

Для йодной ПВС-пленки, не содержащей каких-либо добавок, значительные изменения спектральных характеристик наблюдаются после 2 этапа облучения (200 мин).

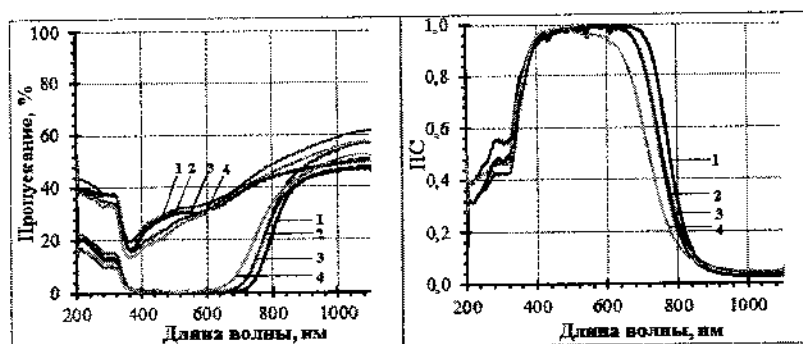


Рис. 3. Спектральные зависимости  $T_{\max}$ ,  $T_{\min}$  и ПС йодной ПВС-пленки, допированной наночастицами оксида кремния до облучения – 1 и после облучения 100 мин – 2, 200 мин – 3, 300 мин – 4

Для образца, допированного наночастицами оксида кремния, значения ПС после 100 и 200 мин облучения остаются примерно одинаковыми, а после 3 этапа наблюдаются их изменения. В то же время значения максимального и минимального пропусканий уменьшаются в видимой области и увеличиваются в ближней ИК-области спектра.

Наибольшее влияние облучение оказало на пропускания  $T_{\max}$  и  $T_{\min}$  йодной ПВС-пленки, не содержащей наночастиц. Следовательно, введение в йодную ПВС-пленку наночастиц оксидов титана и кремния препятствует ее выцветанию.

**Заключение.** Йодная ПВС-пленка, не содержащая наночастиц, обладает высокой ПС в более широком спектральном диапазоне, чем образцы, допированные наночастицами оксидов титана или кремния. Однако под действием облучения она выцветает сильнее – пропускания этой пленки изменяются значительно, в то время как для пленки, допированной наночастицами оксида титана, они изменяются только после 100 мин облучения, а при дальнейшем облучении данный образец больше не изменяет своих свойств.

### Литература

1. Агабеков, В. Е. Пленочные поляризаторы для жидкокристаллических устройств отображения информации / В. Е. Агабеков, Н. Г. Арико, Н. А. Иванова // Весті НАН РБ, серія хім. навук, 2002. – № 4. – С. 98–112.

2. Oishi, Y. Formation of Poly(vinyl alcohol)-Iodine Complex in Water Swollen Films on Extension / Y. Oishi, K. Miyasaka // Polym. J. 1987. – Vol. 19. – № 3. – Pp. 331–336.

3. Kojima, Y. Sorption and permeation of iodine in water-swollen poly(vinyl alcohol) membranes and iodine complex formation / Y. Kojima, K.-I. Furunata, K. Miyasaka // J. Appl. Polym.Sci. 1985. – Vol. 30. – № 4. – Pp. 1617–1628.

**KINETIC DETERMINANTS OF LIPOSOMAL  
PHOTOSENSITIZERS**

**V. P. Zorin<sup>1</sup>, V. A. Reshetov<sup>1, 2</sup>, T. E. Zorina<sup>1</sup>, M. V. Belevtsev,<sup>3</sup>  
L. N. Bolotine<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Laboratory of Biophysics and Biotechnology, Physics Faculty,  
Belarusian State University, Minsk, Belarus, vpzorin@mail.ru

<sup>2</sup>Centre de Recherche en Automatique de Nancy, Universita de Lorain,  
CNRS, Centre Alexis Vautrin, Nancy, France

<sup>3</sup>Center for Pediatric Oncology, Hematology and Immunology, Minsk  
region, Borovlyani, Belarus

Рассмотрены возможности использования наноразмерных липосомальных форм в качестве носителей гидрофобных фотосенсибилизаторов хлоринового ряда. Проведен анализ кинетических характеристик перераспределения пигментов из классических и пегиллированных липосом на биологические структуры *in vitro* и *in vivo*.

Poor solubility is a well-recognized property of many drug molecules. Unprotected administration of poorly water-soluble drugs is problematic. Aggregation, precipitation, uncontrolled binding, and direct exposure to a harsh biological environment render this process inefficient. The putative 'solution' of using higher drug concentrations narrows the window between a therapeutic success and unwanted side effects such as locally toxic drug levels. It comes as no surprise that the administration of poorly water-soluble drugs can benefit dramatically from using delivery vehicles. Such vehicles can, in principle, be designed not only to encapsulate a drug and protect it from biological defense mechanisms, but also to release the drug in a controlled manner at the target site and then to be recycled through biodegradation. Different types of delivery vehicles are currently being investigated, including microemulsions, gels, micelles, liposomes, polymersomes, dendrimers, and nanocrystals, or lipid nanoparticles [1].

Nanosized liposomes are popular pharmaceutical carriers for drugs with poor water solubility, since they can be solubilized in the hydrophobic lipid bilayer. Upon intravenous administration the liposomal drug is likely to be transferred to target site by blood flow in vascular system, implying the interaction with blood components, including cells and serum proteins. A proper understanding of interaction of liposomal drug with blood serum proteins and cell membranes and the knowledge of the rates of drug release from the carrier is a prerequisite for the assessment of drug efficacy [2]. The use of liposomal formulations requires the development of non-invasive methods of drug release control in biological systems.

In our study several chlorin-type photosensitizers (meta-tetra(hydroxyphenyl)chlorin, chlorin  $e_6$ , chlorin  $e_6$  dimethylester and chlorin  $e_6$  trimethylester) have been loaded into conventional or PEGylated unilamellar phosphatidylcholine-based vesicles. All these sensitizers, while possessing similar spectral properties, are quite different in their behavior in solutions and biological systems. A comparison of dye spectral properties in liposomes with lipid/pigment ratio from 20 to 10000 strongly supports a monomeric state of photosensitizers. For liposomes with high lipid/pigment ratio different effects are observed: a) laser fluorometry shows a significant decrease in the quantum yield of the photosensitized generation of singlet oxygen by chlorins; b) fluorescence depolarization for sensitizer bound to lipid vesicles, c) a decrease in relative fluorescence quantum yield, d) significant increase of FRET between lipid vesicle-bound probes and chlorins. All these concentration-dependent fluorescence characteristics may be used for analyzing the rate of pigment release from lipid carriers.

We developed different techniques to analyze the redistribution of sensitizers from liposomes to biological substrates: chlorins fluorescence anisotropy measurements (Fig. 1), photoinduced fluorescence quenching and excitation energy transfer from the fluorescent probe (diphenylhexatrien (DPH), pyrene) to chlorine [3]. Despite the fact that each of the techniques shows similar results in the assessment of chlorins redistribution, they have their own sensitivity limitations. The developed experimental approaches have been used to compare the rates of chlorins release from lipid vesicles in model systems and *in vivo* [4, 5]. According to the data obtained characteristic

values of retention time changes in very wide range, from seconds for chlorin e6 to several hours for meta-tetra(hydroxyphenyl)-chlorin. Our recent results show that the recovery kinetics may play significant role in the application of photosensitizer liposomal formulations and make possible to assume the possibility of sensitizer biodistribution control [6]. Fluorescent microscopy studies of photosensitizers distribution in several *in vivo* models confirm this conclusion.

A major challenge in the application of a nanoparticle-based drug delivery system for anticancer agents is the knowledge of the critical properties that influence their *in vivo* behavior and the therapeutic performance of the drug. The effect of a liposomal formulation, as an example of a widely-used delivery system, on all aspects of the drug delivery process, including the drug's behavior in blood and in the tumor, has to be considered when optimizing treatment with liposomal drugs, but that is rarely done.

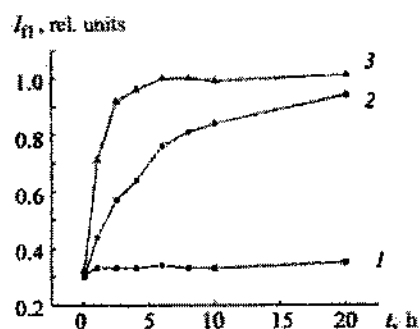


Fig. 1. Redistribution kinetics of mTHPC between donor and acceptor ULV made up of DMPC at incubation temperatures of 11 (1), 40 (2), and 55 °C (3); the ratio of the concentrations of the donor and acceptor vesicles is 1:10, the donor ULV consist of DMPC:DPH = 300:1, DMPC:mTHPC = 400:1;  $t$  is the incubation time for the mixed suspension of unilamellar lipid vesicles

This article presents a comparison of conventional (Foslip®) and polyethylene glycosylated (Fospeg®) liposomal formulations of temoporfin (meta-tetra[hydroxyphenyl]chlorin) in tumor-grafted mice, with a set of comparison parameters not reported before in one model.

Foslip® and Fospeg® pharmacokinetics, drug release, liposome stability, tumor uptake, and intratumoral distribution are evaluated, and their influence on the efficacy of the photodynamic treatment at different light–drug intervals is discussed (Fig. 2, 3) [7].

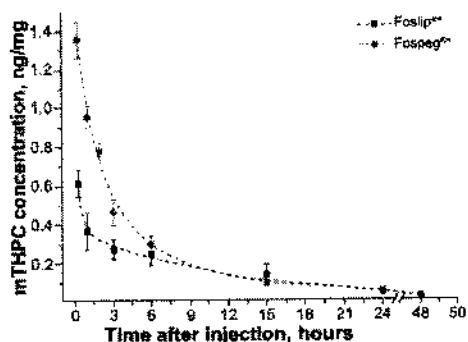


Fig. 2. The mTHPC concentration in plasma after injection of 0.15 mg/kg of mTHPC as Foslip® or Fospeg® into tumor-bearing mice

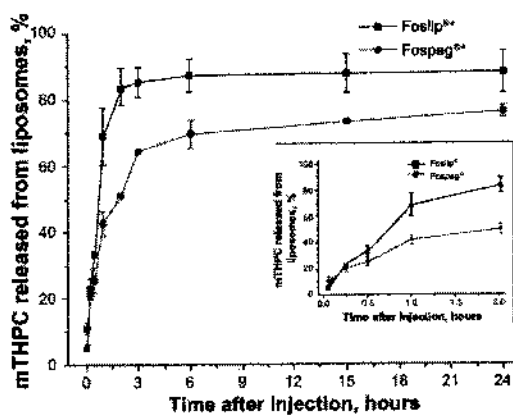


Fig. 3. Release of mTHPC from Foslip® and Fospeg® in the blood circulation after injection into tumor-bearing mice.

The use of whole-tumor multiphoton fluorescence macroscopy imaging is reported for visualization of the *in vivo* intratumoral

distribution of the photosensitizer. The combination of enhanced permeability and retention-based tumor accumulation, stability in the circulation, and release properties leads to a higher efficacy of the treatment with Fospeg® compared to Foslip®. A significant advantage of Fospeg® lies in a major decrease in the light–drug interval, while preserving treatment efficacy.

#### References

1. May, S. Self-assembled delivery vehicles for poorly water-soluble drugs: basic theoretical considerations and modeling concepts / S. May, A. Fahr // *Drug Delivery Strategies for Poorly Water-Soluble Drugs*. - John Wiley & Sons, Ltd, 2013. – 2013. – Pp. 1–35.
2. Factors affecting the selectivity of nanoparticle-based photoinduced damage in free and xenografted chorioallantoic membrane model / J. Garrier, et al. // *J. Drug Target*. – 2013. – Vol. 22, № 3. – Pp. 220–231.
3. Fluorescence methods for detecting the kinetics of photosensitizer release from nanosized carriers / V. Reshetov, et al. // *J. of Appl. Spect.* – 2011. – Vol. 78. – Pp. 103–109.
4. Interaction of Liposomal Formulations of Meta-tetra(hydroxyphenyl)chlorin (Temoporfin) with Serum Proteins: Protein Binding and Liposome Destruction / V. Reshetov, et. al. // *Photochem. Photobiol.* – 2012. - Vol. 88. – Pp. 1256–1264.
5. Redistribution of meta-tetra(hydroxyphenyl)chlorin (m-THPC) from conventional and PEGylated liposomes to biological substrates / V. Reshetov, et al. // *Photochem. Photobiol. Sci.* – 2011. - Vol. 10. – Pp. 911–919.
6. Evaluation of Phototoxicity and Cytotoxicity for Chlorine 6 Ester Derivatives and Liposomal Forms / T.E. Zorina [et al.] // *Biophysics*. – 2015. – Vol. 60, № 5. – Pp. 759–766.
7. Photodynamic therapy with conventional and PEGylated liposomal formulations of mTHPC (temoporfin): comparison of treatment efficacy and distribution characteristics in vivo / V. Reshetov [et al.] // *Int J Nanomedicine*. – 2013. – Vol. 8. – Pp. 3817–3831.



**HETEROPHASE SYNTHESIS OF FULLERENE  
WATER-SOLUBLE ADDUCTS FOR  
BIOCONJUGATION**

**B. V. Ranishenka, V. V. Shmanai**

Institute of Physical Organic Chemistry, National Academy of Sciences  
of Belarus, Minsk, Republic of Belarus,  
ranishenka@gmail.com v.shmanai@gmail.com

The water-soluble C<sub>60</sub> fullerene-β-alanine adduct was obtained by modifying the fullerene with the amino acid in a two-phase system. The product was isolated and characterized by IR spectroscopy and dynamic light scattering. Fullerene-DNA conjugate was obtained by condensation of carboxyl groups with amino-modified oligonucleotide. Similar, aminoethanesulphonic acid was shown to react with fullerene giving water soluble fullerene modified with sulpho groups.

Fullerene C<sub>60</sub> is a perspective biocompatible material for biomedical applications. The ability of the fullerene molecule to scavenge or generate free radicals can be used for bioprotection or photodynamic therapy [1]. Some fullerene derivatives can find application as enzyme inhibitors. Good permeability through cell membrane allows development of fullerene-based drug delivery systems [2].

The most important challenges in practical application of fullerene are its low water solubility and formation of aggregates in concentrated solutions. On the other hand, fullerene cage needs to be functionalized for bioconjugation purposes. A lot of approaches to solve these problems have been proposed [3], including amino acid modification of fullerene [4].

In this study, we used a simple yet effective method to produce a water-soluble fullerene-β-alanine derivative capable for bioconjugation. The product was isolated and purified by repeated reprecipitation followed by gel exclusion chromatography. The

characterization of the adduct was performed by IR spectroscopy and dynamic light scattering (DLS).

In the experiment, 150 mg (1,68 mmol) of  $\beta$ -alanine and 85 mg (2,13 mmol) of sodium hydroxide were dissolved in 300  $\mu$ l of Milli-Q water, and 2 ml of ethanol was added. The solution was mixed with 3,5 ml of toluene solution containing 5,5 mg (7,63  $\mu$ mol) of  $C_{60}$  fullerene. The mixture was stirred at room temperature under inert (Ar) atmosphere for 48 h. The aqueous layer was separated from the colorless organic layer by centrifugation and diluted with 300  $\mu$ l of water. The product was precipitated with 4 ml of ethanol, purified by water/ethanol triple reprecipitation and dissolved in 0,5 ml of water. The aqueous solution was centrifuged to remove insoluble byproducts and desalted by gel exclusion chromatography. The reaction scheme is presented on Fig. 1.

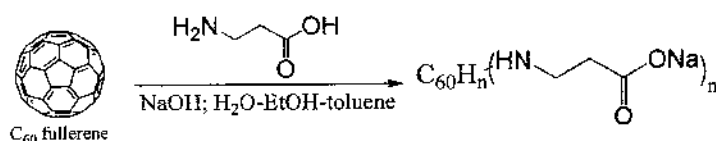


Fig. 1. Functionalization of fullerene with  $\beta$ -alanine

The product (sodium salt of the fullerene amino acid) was obtained as a dark-brown powder. Upon titration of its aqueous solution with hydrochloric acid, partial precipitation occurs followed by re-dissolution of the precipitate. Such behavior is in good agreement with the amphiphilic nature of the product.

The amino acid/fullerene ratio in the adduct was shown [4] to be 5-10. Fig. 2 represents the infrared spectra of its sodium salt and a zwitterionic form. The spectra show presence of carboxylic ( $1707$  and  $1578 \text{ cm}^{-1}$ ) functional groups in the adduct.

Solubility of the fullerene amino acid in different solvents was investigated. The adduct was found to be insoluble in acetonitrile, chloroform, pyridine, DMSO and alcohols. It is only soluble in DMF and slightly soluble in methylimidazole. DLS analysis of the sodium salt in the aqueous solution showed the presence of 100 nm particles with zeta potential about  $-30 \text{ mV}$ . Dissolving the adduct in DMF/water

(1:1) reduced the nanoparticles size to 50 nm changing their zeta potential to - 11 mV.

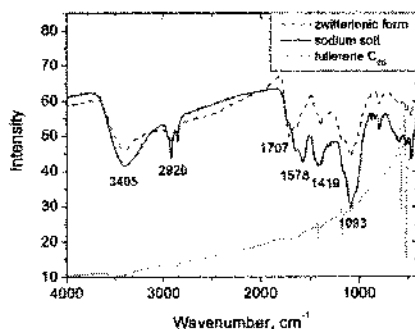


Fig. 2. IR spectra of the two ionic forms of fullerene  $\beta$ -alanine adduct

Similar experiments were performed for several other substances using the same protocol to check the ability for the fullerene modification by thioacids (mercaptopropionic acid) and aminosulphonates (aminoethanesulphonic acid). It was found that mercaptopropionic acid doesn't bind to fullerene but aminoethanesulphonic acid reacts like  $\beta$ -alanine giving a water-soluble adduct.

The conjugation of the fullerene- $\beta$ -alanine adduct with DNA was performed by carbodiimide approach. To eliminate side reactions, the adduct was treated by acetic anhydride. The product of acylation was purified and used for conjugation with amino functionalized oligonucleotide bearing cyanine fluorescent label Cy5 ( $[\text{NH}_2]\text{TTTTTTTTTTTTTTCCTGCGATCTCTCTATCCAG}[\text{Cy5}]$ ). The amide linkage formation was mediated by EDC and sulfo-NHS (Fig. 3) using the excess of the fullerene adduct to yield conjugate 1:1.

The reaction mixture was desalted by gel exclusion and separated by polyacrylamide gel electrophoresis (Fig. 4). Because of the fullerene extinction is unknown, the modification degree was characterized by comparison of absorption peaks of the oligonucleotide in the work and referent samples (Fig. 5).

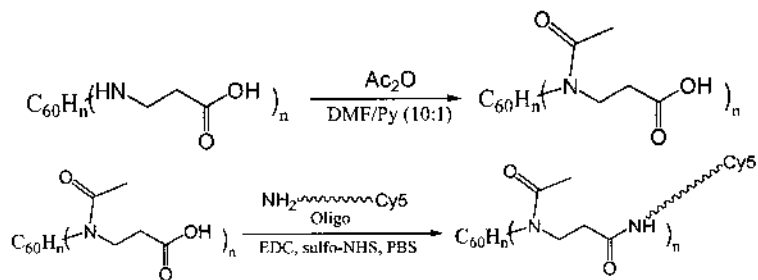


Fig. 3. Conjugation of fullerene-β-alanine derivative with amino modified oligonucleotide



Fig. 4. Electrophoretic separation of the fullerene-oligonucleotide conjugate (referent sample is identical to the reaction mixture without the fullerene adduct)

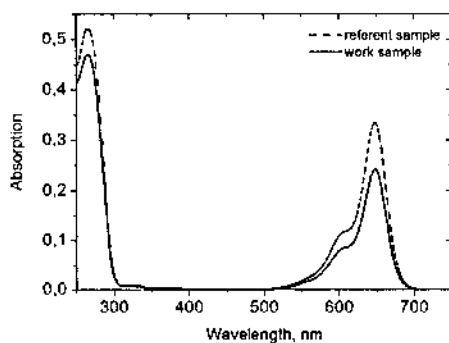


Fig. 5. Absorption spectra of unreacted oligonucleotide in the samples

One-step heterophase reaction of β-alanine with fullerene is a simple way to obtain water-soluble carboxy-functionalized fullerene

derivative that can be used for further fullerene modification and bioconjugation.

#### References

1. Fullerene C<sub>60</sub> as a multifunctional system for drug and gene delivery / A. Montellano, T. Da Ros, A. Bianco, M. Prato // *Nanoscale*. – 2011. – Vol. 3. – Pp. 4035–4041.
2. Bioapplication and activity of fulleranol C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> / I. Rade, R. Natasa, G. Biljana, et al. // *African Journal of Biotechnology*. – 2008. – Vol. 7. – Pp. 4940–4050.
3. Fullerene–biomolecule conjugates and their biomedical applications / X. Yang, et al. // *International Journal of Nanomedicine*. – 2014. – Vol. 9. – Pp. 77–92.
4. Different hydroxyl radical scavenging activity of water-soluble β-alanine C<sub>60</sub> adducts / T. Sun, Z. Jiab, Z. Xub // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2004. – Vol. 14. – Pp. 1779–1781.

**NANOMULTILAYER STRUCTURES ON THE BASE  
OF CHALCOGENIDE GLASSES: PROPERTIES  
AND APPLICATION IN OPTICAL ELEMENTS  
FABRICATION**

**A. Stronski<sup>1</sup>, E. Achimova<sup>2</sup>, O. Paiuk<sup>1</sup>, A. Meshalkin<sup>2</sup>,  
P. Lytvyn<sup>1</sup>, O. Senchenko<sup>1</sup>, A. Prisacar<sup>2</sup>, G. Triduh<sup>2</sup>,  
V. Abashkin<sup>2</sup>, P. Oleksenko<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>V.Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics, NAS Ukraine,  
Ukraine

<sup>2</sup>Institute of Applied Physics AS Moldova, Moldova

Direct one-stage formation of surface relief using multilayer nanostructures is considered. For the first time possibility of direct formation of magnetic relief under optical recording using  $As_2S_3:Mn$ -Se multilayer nanostructures is shown.

Planar nanostructure formation using chalcogenide glasses becomes of particular interest due to following reasons: the glassy nanostructure may yield a greater variety than the crystalline, since the bonding constraint arising from crystalline unit cells does not exist, the properties control of nanometer-scale structures could be an ultimate research subject for glassy structures. Chalcogenide glass (ChG) possesses unique characteristics which are different from other glasses: photoinduced phenomena; molecular (low-dimensional) structures; broad optical transmission window; high (non) linear refractive index – 1.5÷2.7.

Diffraction optical elements (representing planar structures) have many applications – gratings, lenses, filters, beam-couplers and/or beam combiners. They have advantages over conventional refractive/reflective components as regards weight, cost and ease of manufacture.

The properties of ChG can be changed by doping with transitional metals or rare-earth elements resulting in change of thermal, optical, luminescent and magnetic properties. Also the

properties of ChG can be changed by external light-, electron-, or ion-beam source resulting in change of: refractive index; optical transmittance; volume (thickness); viscosity. Based on the changes of these parameters different optical elements (lenses, gratings, beam splitters, waveguides, etc.) on micro/nanoscale can be fabricated by laser/electron -irradiation directly or followed by chemical development.

Composite nanomultilayer structures on the base of chalcogenide glasses are particular interesting because they enable to realize one-step direct recording of surface relief without selective etching [1–3].

**Experiment.** The  $\text{As}_2\text{S}_3$  glasses with manganese concentration 2 wt.% Mn were prepared by standard melt-quenching technique using constituent elements of 6N purity in vacuum-sealed silica ampoules.

Composite nanomultilayer structures on the base of chalcogenide glasses were prepared by co-condensation vacuum (Fig. 1).

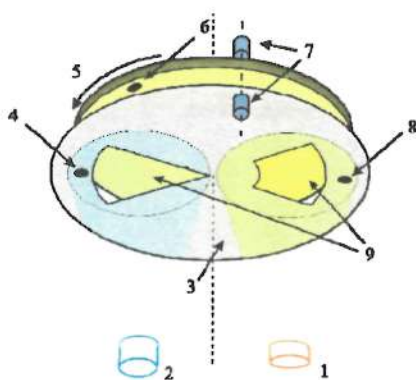


Fig. 1 Setup for vacuum co-condensation: 1 – ChGs evaporator; 2 – Se evaporator; 3 – stationary protective shield; 4, 8 – stationary quartz micro-balance fixed on shield; 5 – rotating sample holder; 6 – quartz microbalance fixed on rotating sample holder; 7 – spectro-photometer fibers; 9 – evaporation aperture

Scheme of samples cross-section is shown in Fig. 2.

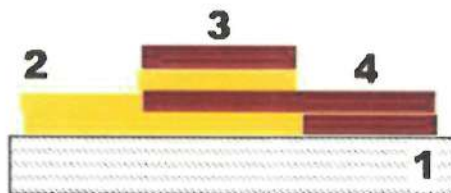


Fig.2. Sample scheme:  
1 – glass substrate;  
2 –  $\text{As}_2\text{S}_3$ : Mn 2 wt.% layer by layer;  
3 –  $\text{As}_2\text{S}_3$ : Mn 2 wt.% /Se nanostructure; 4 – Se layer by layer

Overlapping part of samples (Fig.2) contains alternating nanolayers of Se and  $\text{As}_2\text{S}_3$ : Mn 2 wt.%, i.e. two wide rings overlap in the central part of substrate forming nanostructure. Outside and internal rings of layers on the substrate contain pure compositions of Se and  $\text{As}_2\text{S}_3$ : Mn 2 wt.%, respectively.

Control layers of Se and  $\text{As}_2\text{S}_3$ : Mn 2 wt.% were deposited at the same time onto the same substrate consequently through masks and used to check the composition and calculate the ratio of the sub-layer thicknesses in one modulation period. Modulation period was  $\sim 21$  nm = 10 nm + 11 nm; number of periods 90; thickness of one  $\text{As}_2\text{S}_3$ :Mn 2% layer  $d \approx 11$  nm; thickness of one Se layer  $d \approx 10$  nm; total structure thickness  $\sim 2000$  nm.

**Results and Discussion.** X-ray diffraction patterns confirm the amorphous nature of the bulk samples of chalcogenide glasses. Spectra are shifted on some distance (Fig. 3). Calculated radial distribution functions have shown no significant change with the introduction of manganese

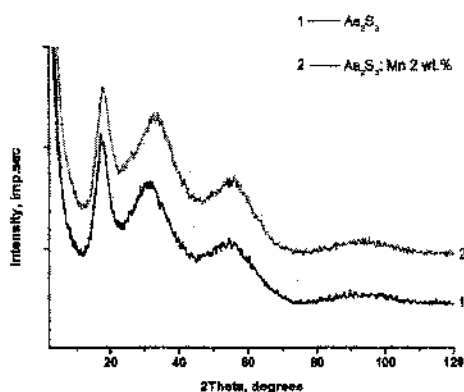


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for  $\text{As}_2\text{S}_3$  (1) and  $\text{As}_2\text{S}_3$ :Mn glasses (2)

**Magnetic properties.** Chalcogenide glasses are diamagnetics, in particular glass of  $\text{As}_2\text{S}_3$  composition (Fig.4).



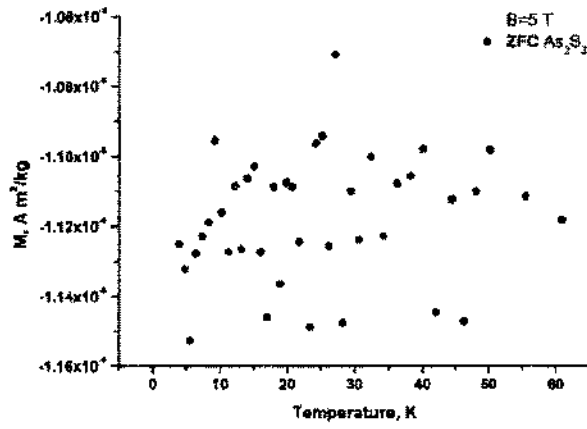


Fig.4. Dependence of mass magnetization  $M$  on temperature for  $\text{As}_2\text{S}_3$

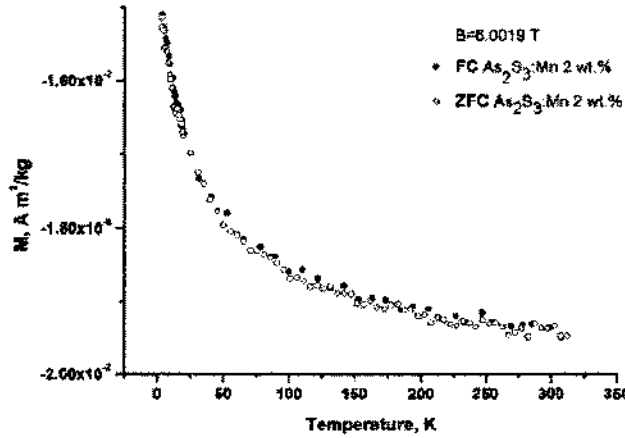


Fig. 5. Dependence of mass magnetization  $M$  on temperature for  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn}$

In constant magnetic field dependence of mass magnetization  $M=M(T)$  on temperature is observed for doped by Mn glasses (Fig.5) which is characteristic for paramagnetics and ferromagnetics in paramagnetic region of temperature and described by Curie-Weiss law.

**Optical properties.** Transmission spectra of  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn 2 wt.}\%$  layers, Se layers and  $\text{As}_2\text{S}_3:\text{Mn 2 wt.}\%/\text{Se}$  multilayer structures are shown in Fig.6.

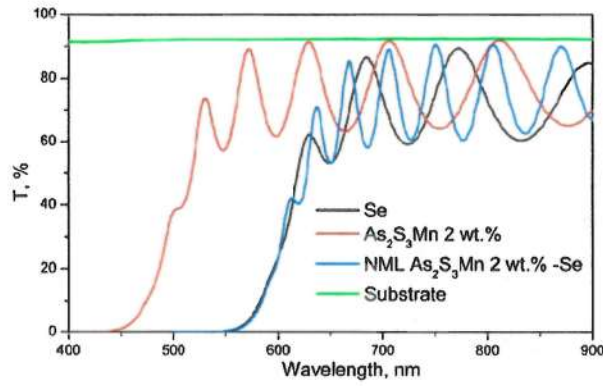


Fig. 6. Transmission spectra of of As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Mn 2 wt.% layers, Se layers and As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Mn 2 wt.%/Se multilayer structure

Optical constants of layers were obtained from transmission spectra using Swanepoel method and analyzed within the frames of single oscillator model. The absorption edge was determined by the relation  $\alpha \times hv = const \cdot (hv - E_g)^2$ , where  $hv$  is the energy of light quantum.  $E_g$  values were: Se – 1.9eV, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Mn 2 wt.%, composite As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>: Mn 2 wt.%/Se layer – 1.93 eV. Absorption edge of the multilayer structure As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>:Mn 2% /Se is close to the absorption edge of the optical gap of the Se layer (Fig. 6).

**Holographic Gratings Recording.** Scheme of diffraction gratings recording is shown in Fig. 7.

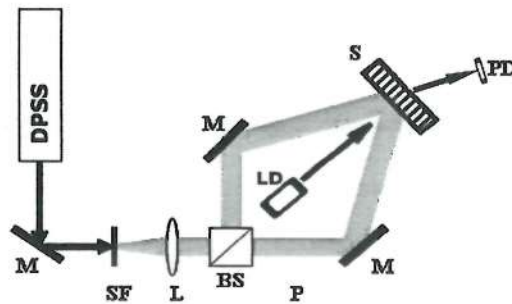


Fig. 7. Scheme of diffraction gratings recording: DPSS – laser; SF and L – collimator; BS – beam-splitter; M – flat mirrors; S – registering media (sample); LD – LED; PD – registering unit

Gratings were recorded with spatial frequency  $\sim 1000 \text{ mm}^{-1}$ ; for recording green laser wavelength 532 nm was used; red laser wavelength 650 nm was used for readout. Diffraction efficiency of recorded gratings was  $\sim 7\%$  in transmission on 650 nm wavelength, absolute values. AFM image of recorded grating is shown in Fig. 8.



Fig. 8. AFM image of recorded holographic grating

**Magnetic Relief Formation.** Local magnetic properties of gratings surface relief were studied using Gradient Magnetic Force Microscopy. AFM and MFM images of the recorded reliefs are shown in Fig. 9.

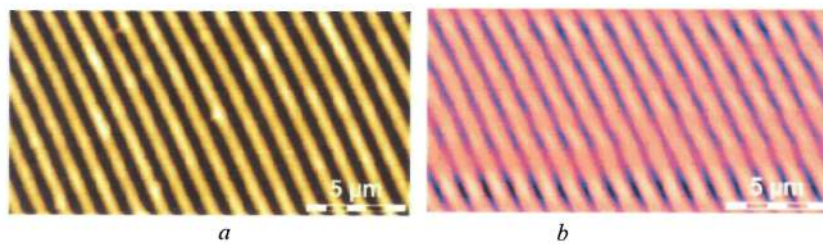


Fig. 9. AFM image of gratings surface relief a- and MFM image – b

MFM images show that distribution and value of magnetic field correlates with gratings relief in phase or counter phase depending on the tip magnetization direction.

**Conclusions.** The presented results demonstrated direct, one-step process of holographic recording by green light beam of surface relief structures using  $\text{As}_2\text{S}_3$ : Mn 2 wt.% /Se nanomultilayer structures;

For the first time it was shown that direct one-step magnetic relief formation is possible during gratings recording using  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$ :Mn–Se nanomultilayer structures.

Due to the changes in transmission, reflection, and in thickness under the influence of laser irradiation,  $\text{As}_{40}\text{S}_{60}:\text{Mn}$ -Se nanomultilayer structures may be used for effective amplitude-phase optical information recording, for the production of surface-relief optical elements with unique properties.

This work was supported by FP-7 project SECURE-R2I.

#### **Literature**

1. Takats, V. Surface patterning on amorphous chalcogenide nanomultilayers. / V. Takats, P. Nemeč, A. C. Miller, H. Jain, S. Kokenyesi // *Optical Materials* 32 (2010) 677–679.
2. Stronski, A. Surface relief formation in  $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ -Se nanomultilayers *Journal of Non-Crystalline*. / A. Stronski, E. Achimova, A. Paiuk, et al. // *Solids* 409 (2015) 43–48.
3. Stronski, A. Optical and electron-beam recording of surface relief's using  $\text{Ge}_5\text{As}_{37}\text{S}_{58}$ -Se nanomultilayers as registering media *Journal of Nano Research*. / A. Stronski, E. Achimova, O. Paiuk, et al. // Vol. 39 (2016). – Pp 96–104.

**GROWTH OF C<sub>70</sub> LAYERS ON THE AU/SI(111) SURFACE  
MODIFIED BY Tl AND IN ADSORBATES****D. A. Olyanich, V. V. Mararov, T. V. Utas,  
A. V. Zotov, A. A. Saranin**

Institute of Automation and Control Processes, Vladivostok, Russia

The close-packed array of C<sub>70</sub> was observed by scanning tunneling microscopy (STM) on silicon surface modified by In and Tl.

Nucleation, growth, and structure of molecular layers on solid surface has attracted considerable attention due to possible applications for molecular-based devices. Modification of the substrate surface have an impact on the growth of molecular layers. For example, recent studies [1-3] have demonstrated that C<sub>60</sub> adsorption onto the Si(111)- $\alpha$ - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surface, modified by Tl and In atoms, results in developing of modulated C<sub>60</sub> monolayers with specific dim-bright C<sub>60</sub> patterns in STM images.

In the present work, instead of modifying the substrate surface, we have replaced the C<sub>60</sub> molecules to C<sub>70</sub> and have investigated by STM the growth of C<sub>70</sub> layers on the same substrates, namely the Si(111)- $\alpha$ - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au and its In and Tl-induced modifications. The C<sub>70</sub> molecule is different from the C<sub>60</sub> one by more elongated non-spherical shape. It has been found that C<sub>70</sub> fullerenes are highly mobile on these surfaces at room temperature (RT), hence at the early growth stages fullerenes are accumulated along the atomic steps forming their two-dimensional islands. With further C<sub>70</sub> deposition, almost ideal two-dimensional close-packed molecular monolayers are formed. On the In and Tl-induced Si(111)- $\alpha$ - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surfaces the C<sub>70</sub> layer is modulated by a periodic pattern of dim and bright stripes, that was not observed for the C<sub>60</sub> molecules [1-3]. Contrast difference between dim and bright stripes is supposed to have a topographical origin. The C<sub>70</sub> adsorption at 112K onto In and Tl-induced Si(111)- $\alpha$ - $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Au surfaces lead to the formation of islands with irregular shape randomly

distributed on the surfaces. Upon the heating to RT, the faceted islands are produced.

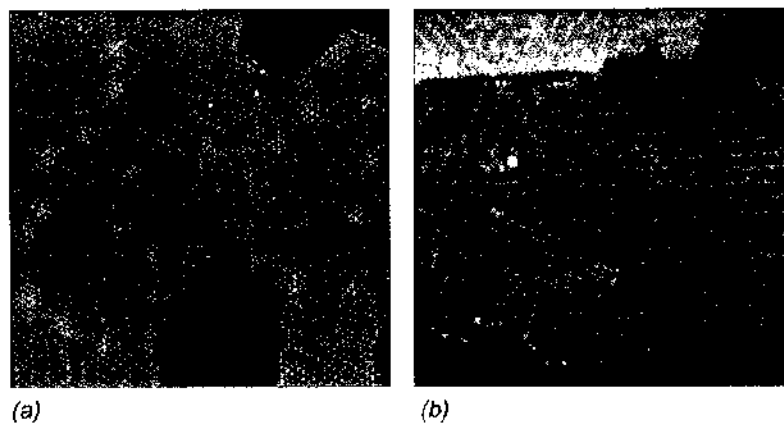


Fig. 1.  $75 \times 75 \text{ nm}^2$  STM images of the C70 layer after depositing about 0,8 monomolecular layer of fullerenes onto (a)  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,In)}$  and (b)  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-(Au,Tl)}$  surfaces held at RT

The work was supported by Russian Science Foundation under Grant No. 14-12-00482.

#### Literature

1. Matetskiy, A. V. Modulated C60 monolayers on  $\text{Si}(111)\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{-Au}$  reconstructions. / A. V. Matetskiy, et al. // *Phys. Rev. – B* 83, 195421 (2011) Modulated.
2. Gruznev, D. V. Stepwise self-assembly of C60 mediated by atomic scale moire magnifiers. / D. V. Gruznev, et al. – *Nat. Comm.* 4 (2013) 1679
3. Utas, O. A. Molecular simulations of C60 self-assembly on metal-adsorbed Si(111) surfaces. / O. A. Utas, et al. // *Surface Science* 635 (2015). – Pp. 94–98.

**PRODUCTION OF HEAT-INSULATING  
NANOMODIFIED AUTOCLAVE AERATED CONCRETE**

**A. Mechay<sup>1</sup>, M. Kovalyonok<sup>2</sup>, Ye. Baranovskaya<sup>3</sup>,  
M. Popova<sup>4</sup>, V. Kolpashchikov<sup>5</sup>**

<sup>1-4</sup>Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

<sup>5</sup>A. V. Luikov Heat and Mass transfer Institute, National Academy of  
Sciences of Belarus, Minsk, Belarus

E-mail: <sup>1</sup>aa\_m@tut.by, <sup>2</sup>m.misnik08@yandex.by, <sup>3</sup>elf01@tut.by,  
<sup>4</sup>marinnova@tut.by, <sup>5</sup>vlk@hmti.ac.by

Resources of using carbonic nanotubes in the production of autoclaved aerated concrete (AAC) with decreased density were considered in this work. Various versions of the introduction of carbon nanotubes into a aerated concrete mixture are investigated. The possibility of forming a dense finely crystalline structure of interpore partitions in using carbon nanotubes as centers of oriented crystallization has been established. The coefficient of constructive quality of nanomodified aerated concrete with density 300 kg/m<sup>3</sup> 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.

**Introduction.** At the present time the prospects of using carbon nanotubes (CNT) in the industry of building materials have aroused a great interest. This is due to the fact that introduced in very small concentrations they improve the physicommechanical characteristics of building materials: increase their strength, water impermeability, and cold resistance, decrease the value of shrinkage strain. The nanotechnologies are widely used for improving the structure and properties of a number of building materials. It has been established that on introduction of carbon nanosystems the structure of the solidification products of gypsum binders is altered substantially. The plate-shaped CaSO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O crystals are transformed into rhomb-like ones with a denser packing, with the imperfection of the crystals

themselves being decreased. When a dosage of carbon nanotubes is 0,05 %, a 30...50 % increase in the strength of the air-entrained acid fluoride composition is attained [1]. It is noted in [2] that on introduction of CNT the activation of the processes of hydration of anhydrite is achieved in an air-entrained acid fluoride composition, the strength increases, the homogeneity and stability of pores is improved, and the thermal conductivity of the composition is decreased.

At the present time considerable interest has been directed to the use of CNT for nanoreinforcement of cement-based materials. A nanomodified heavy-weight concrete displays a relatively small increase in the strength (10...15 % as compared to an ordinary sample), but is characterized by higher cold and fracturing resistance, lower shrinkage, and higher chemical corrosion resistance. On introduction of CNT into a concrete mixture, the cement stone is reinforced at the microlevel and its structure is optimized [3]. In [4] CNTs were introduced into a concrete mixture as a dispersed suspension with the use of surfactants. An optimum content of CNT was 0,006% of the cement mass, with the bending strength being increased by 45,1% as compared to a control sample and the compression strength by 96,8 %. The introduction of a dispersion of carbon nanotubes leads to the structuring of the hydrosilicate matrix with the formation of a dense defect-free envelope over the surface of solid phases, including hydrated cement and filler particles. Moreover, the processes of hydration of Portland-cement are intensified, which promotes the healing of contraction cracks (Fig. 1).

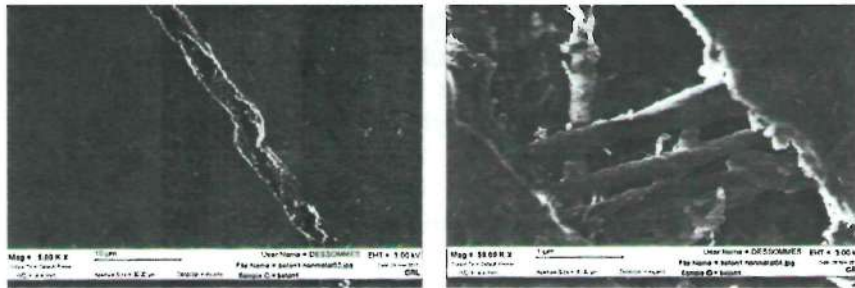


Fig. 1. Healing crack in the structure of the hydrosilicate matrix modified by carbon nanotubes [4]



We are familiar with a number of works on the use of CNT for improving the properties of nonautoclaved foam concretes. In [5], CNTs were preliminary dispersed by an ultrasound, with the compression strength being increased by 18,6 %. At the same time, there are data that show that in the presence of carbon nanotubes the strength of the cement foam concrete increases 1,7...2 times, with the thermal conductivity of the products decreasing by 20 %. Due to the application of nanotubes, the mineral matrix develops submolecular structures that form interphase layers reinforced with nanoformations [6].

The possibility of using a dispersion of carbon nanomaterials in the composition of autoclaved aerated concrete has been established [7, 8]. In it the CNTs serve as the centers of crystallization of calcium hydrosilicates and stimulate the formation of the structure of a solidifying limy-sand binder with a high degree of crystallization as compared to a control sample without such additives. An increment in the compression strength amounted to 24 %.

An analysis of the works related to the use of CNT in building materials shows that the efficiency of CNT depends on two basic factors: the high degree of dispersion of CNT and the uniformity of their distribution in the mixture. In the process of synthesis, carbon nanotubes merge into agglomerates and possess a high surface energy, with nanoparticles being isolated with difficulty into single nanostructures in an aqueous dispersion medium and require special technologies for being dispersed. The problem is solved by using CNTs dispersed with the aid of an alternating magnetic field, ultrasound, and hydrodynamic cavitation. Surfactants can be used to stabilize the resulting suspensions. The application of these methods of dispersion does not lead to a considerable increase in the mechanical strength of the modified cement matrix or to the use of complex equipment. In this connection, it is of great interest to develop new approaches to the efficient use of carbon nanomaterials in order to modify solidifying binding compositions.

**Basic Characteristics of Carbon Nanotubes.** By their chemical composition nanotubes may relate to simple substances, binary, ternary, and more complex compounds. They also can have a laminated structure consisting of two or more substances. The most widespread and studied carbon nanotubes are formed on rolling grapheme planes.

The general view of the structure of the given material is presented in Fig. 2.

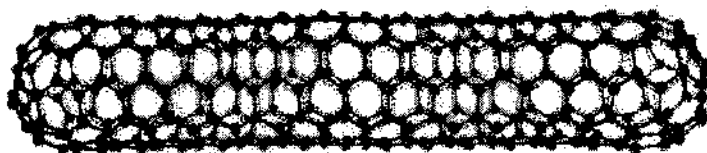


Fig. 2. General view of the structure of a carbon nanotube

Carbon nanotubes can consist of two separate surfaces with different physical and chemical properties: the lateral (cylindrical) part of a tube and of a closed face resembling in the form half the fullerene molecule. One can identify one-layer, two-layer, and multilayer carbon nanotubes. The smallest and largest diameters of one-layer CNT are equal to 0,3 and 5 nm, respectively. A distinctive feature of one-layer nanotubes (Fig. 3 – 1) is the simplicity of their structure, the small number of defects, and, as a consequence, the high mechanical and physicochemical characteristics. At the same time, it should be noted that the practical application of these nanostructures is restricted to electronics and instrument making, where their comparatively small quantities are needed. The cost of pure one-layer carbon nanotubes attains \$1000 per gram.

Two-layer nanotubes may compete with one-layer ones in a number of their characteristics, in particular, their mechanical properties. They have larger thermal stability and thermal and electrical conductivity than one-layer carbon nanotubes. At the same time, less complex synthesis and subsequent purification of two-layer nanotubes determines their somewhat lower cost at the market of carbon nanomaterials. The most numerous in structure, morphological characteristics and properties are multilayer carbon nanotubes. Most often the number of layers does not exceed 10 but in some cases it may reach few dozens. Some of the variants of multilayer nanotubes are presented in Fig. 3 – 2 [9].

A broad range of the conditions for carrying out the processes of synthesizing CNTs determines the same broad range of their qualitative characteristics. The properties of nanotubes differ considerably at a

seemingly insignificant difference in the conditions of their production [9]. The cost of carbon nanotubes depends on the degree of purification, therefore it may differ by hundred times. For building materials use is more often made of carbon nanotubes obtained by primary synthesis without the costly operation of purification (about €100 per kg).

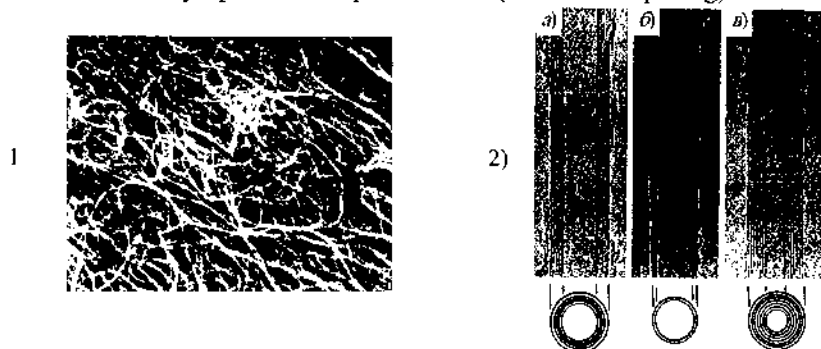


Fig. 3. One-layer (1) nanotubes and multilayer (2) nanotubes consisting of five (a), two (b), and seven (c) graphene layers

At the A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus a unique setup for synthesizing multilayer carbon nanotubes by the method of catalytic deposition from a gas phase in a fluidized bed has been developed. Figure 4 presents the photograph of the obtained nanotubes of length from 2  $\mu\text{m}$  or more and diameter of 12–20 nm.



Fig. 4. Carbon nanotubes obtained at the A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute

The tentative cost of this material is \$20...25 per kg, which is economically advantageous since they are used in dosages of 0,001...0,015 %.

**Results of Investigations and Discussion.** At the Chair of Chemical Technology of Binding Materials at the Belarusian State Technological University investigations were carried out on the use of carbon nanotubes to modify the structure of autoclaved aerated concrete with low-density. With account for the foregoing analysis of the works, at the initial stage of the investigation CNTs were introduced into an aerated concrete mixture in the form of a suspension, however, the strength of the AAC remained at the former level. A hypothesis has been advanced explaining the situation. The aerated concrete mixture contains a considerable fraction of water (the water/solid ratio is 0,5...0,6), which determines the presence of nanotubes mainly in the pore liquid. For their efficient operation as centers of oriented crystallization in hydrosilicate solidification it is necessary to ensure the presence of nanotubes not in the pores but rather directly in the region of the interaction of quartz with calcium hydroxide. One is familiar with the effect of mechanical activation during joint grinding of lime with sand to obtain a limy-siliceous binder due, among other things, to the penetration of lime particles into the micro- and macrodefects of quartz particles formed in grinding. This makes it possible to speed up the process of the quartz-calcium hydroxide interaction in autoclaving due to the larger surface of contact of the reacting phases. The joint milling of these materials promotes the penetration of nanotubes into microdefects of quartz grains and ensures the formation of the centers of oriented crystallization of calcium hydrosilicates of different basicity directly in the region where the cementing substance is formed. To confirm this assumption, several variants of the introduction of CNTs into an aerated concrete mixture were investigated: with dry and wet milling of sand and with milling of a limy-sand binder.

To prepare an aerated concrete mixture we used the following raw materials: calcium lime CL70 with 72 % of active CaO, Portland cement CEM1-42,5R, quartz sand with 89 % of free quartz, and aluminum powder with 92...93 % of active aluminum. The aerated concrete mixture was prepared to yield a concrete density of 300 kg/m<sup>3</sup>. It contained 16,75 % of Portland cement, 49,74 % of sand slime calculated for dry quartz sand, 33,16 % of limy-sand binder with 40 %

activity, 0,35 % aluminum powder at a water/solid ratio of 0,48. The dosage of carbon nanotubes was selected on the basis of the tests carried out by us and was equal to 0,01 % of the mass of the dry components of the aerated concrete mixture. The milling of the components was done at the laboratory. The mass of the samples milled was the same. The samples were autoclaved at an excess pressure of saturated steam of 1,0 MPa with a curing time at a working pressure of 6 h. An analysis of the results obtained has shown that the introduction of carbon nanotubes into the limy-sand binder during joint milling of quartz sand and lime is most efficient. The coefficient of constructive quality of the nanomodified AAC increased 1,5...1,9 times (depending on the time of milling) as compared to the control sample. At the same time, the introduction of carbon nanotubes into sand during its milling in a dry and wet state is not efficient or leads to an insignificant increase in strength (by 15...20 %). The results obtained can also be explained from the viewpoint of mechanical chemistry that studies the change in the properties of substances and their mixtures and physicochemical conversions in response to mechanical actions. It is noted in [10] that part of calcium hydroxide interacts with quartz already in the process of milling on account of mechanical-chemical solid-phase reactions, forming on the surface of quartz grains, quasi-amorphous calcium silicate that are hydrates in the process of autoclaving. In this connection we may assume that the process of hydration of quasi-amorphous new formation is activated in the presence of carbon nanotubes and the mechanism of the formation of the crystalline structure of the hydrosilicate solidification products also undergoes a change, precisely which determines the physicomechanical properties of the finished material. The x-ray photograph of a nanomodified sample (Fig. 5) reveals diffraction reflections of the following compounds:  $\beta$ -quartz, low-basicity calcium hydrosilicates of CSH(I) group (generally accepted designation of calcium hydrosilicates with the molar ratio Ca:Si equal to 0,8...1,5 according to H. Taylor's classification), tobermorite, and xonotlite.

As compared to the control sample, the intensity of diffraction reflections of low-basicity calcium hydrosilicates increases, including those of tobermorite and xonotlite, which is responsible for the strengthening of interpore partitions and, consequently, for the increase in the strength of finished products. The presence of the indicated

compounds is confirmed by the results of the differential-thermal analysis, as is shown in Fig. 6.

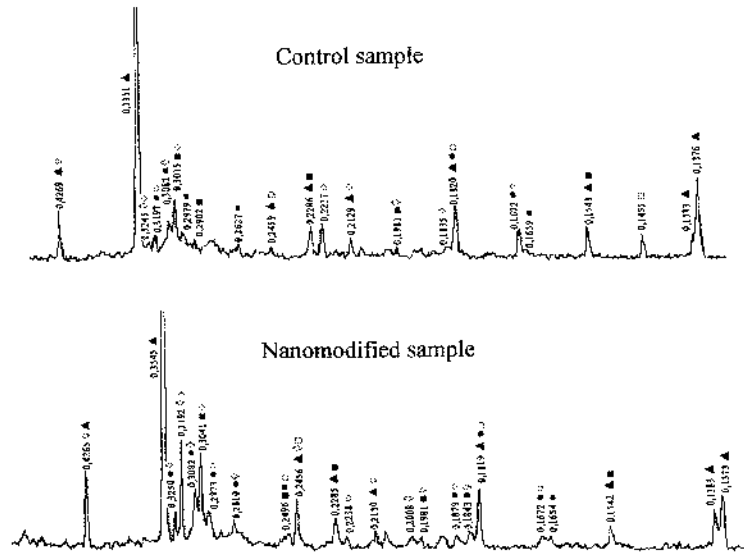


Fig. 5. X-ray photograph of aerated concrete: ▲,  $\beta$ -quartz; ○,  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; ●, tobermorite  $5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ; ■, calcite  $\text{CaCO}_3$ ; ◇, xonotlite  $6\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

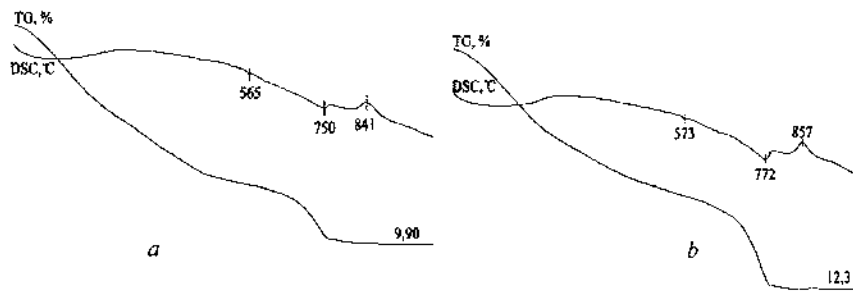


Fig. 6. Differential-thermal analysis of aerated concrete samples: a) control sample; b) nanomodified sample

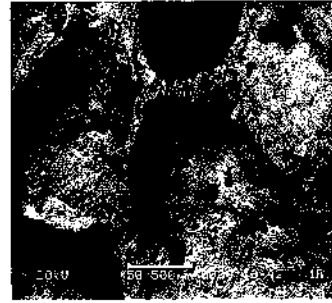
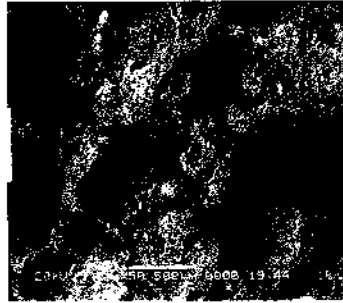
The endoeffect with its minimum at a temperature of 750...770°C is the cumulative effect of the decarbonization of calcite introduced into the system together with lime and of the dehydration of low-basicity calcium hydrosilicates of variable composition. The mass loss high-temperature region allows one to judge the amount of low-basicity calcium hydrosilicates in samples. Based on the data of the thermogravimetric analysis it has been established that the mass loss within the temperature range 750–770 °C in the control sample amounts to 2,1 wt.% and in a nanomodified sample 3,4 wt.%, indicating a higher content of low-basicity calcium hydrosilicates.

The exoeffect at 840...860 °C corresponds to the crystallization of wollastonite formed on the dehydration of tobermorite-like hydrosilicates of calcium. This effect is stronger in the nanomodified sample pointing to the higher content of tobermorite that ensures the high strength of the material of inter-pore partitions.

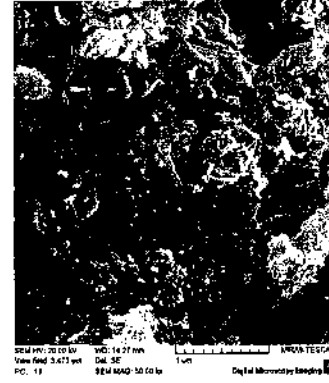
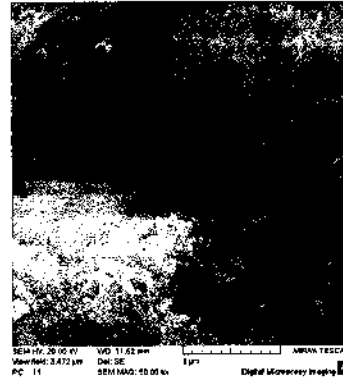
Based on the analysis of the electronic-microscopic photographs (Fig. 7), it has been established that the macrostructure of the nanomodified sample is less defective than the control sample.

Investigation of the most typical portions of the microstructure has shown that the characteristic feature of the nanomodified AAC is the presence of a large amount of fibrous and needle-shaped crystals of low-basicity calcium hydrosilicates in the inter-pore partitions. These crystals create a strong spatial crystalline skeleton. The microstructure of the control sample is distinguished by the presence of a large number of gel-like submicrocrystalline phases.

Xx 50



x50000  
*fracture*



x5000  
0

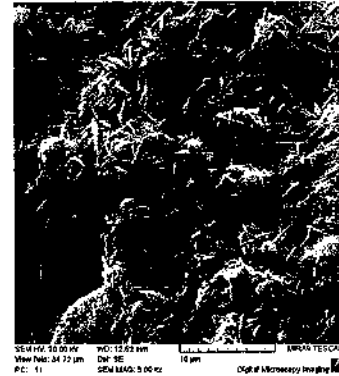
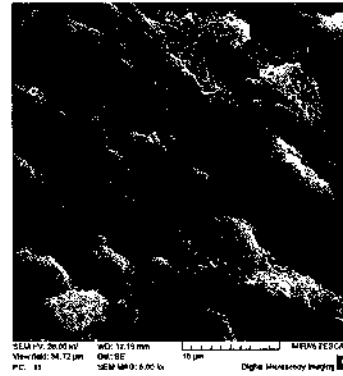


Fig. 7. Electronic-microscopic photographs of aerated concrete



### Conclusions

1. At the present time, of great promise is the use of CNTs of primary purification in the industry of building materials. Supersmall doses of CNT promote a substantial change in the physicomechanical properties of the materials: an increase in their strength, cold resistance, a decrease in the shrinkage strain, an increase in the resistance against chemical corrosion.

2. The investigations carried out have revealed the positive influence of carbon nanotubes on the process of the formation of hydrosilicate solidification products. CNTs function as centers of oriented crystallization of hydration and solidification products and ensure a quantitative change in the structure of autoclaved aerated concrete.

3. The microstructure of inter-pore partitions of nanomodified AAC is characterized by a high degree of crystallization of calcium hydrosilicates and by a smaller number of gel-like submicrocrystalline phases.

### References

1. Bur'yanov, A. F. Modification of structure and properties of materials based on gypsum and anhydrite ultra and nanodispersed additives / A. F. Bur'yanov // *Budivel'ni materiali, virobi ta sanitarna tehnika: Building materials, products and technical equipment*, 2011, issue XLI. – Pp. 91–95 (in Russian).

2. Yakovlev, G. I. Aerated concrete based on fluoro- anhydrite modified by carbonic nanostructures / G. I. Yakovlev, G. N. Pervushin, V. A. Krutikov // *Stroitel'nye materialy. – Constructional materials*, 2008, no 3. – Pp. 70–72 (in Russian).

3. Batyanovskij, Je. I. Specialities of high-strength concrete based on local materials technology including nanocarbonic additives / Je. I. Batyanovskij, V. D. Yakimovich // *Problemy sovremennogo betona i zhelezobetona, Materialy III Mezhdunarodnogo simpoziuma, Issues of modern concrete and reinforced concrete: materials of International symposium*. Minsk, 2011, Vol. 2. – Pp. 53–68 (in Russian).

4. Yakovlev, G. I. Modification of cement concretes by multiarrayed carbonic nanotubes / G. I. Yakovlev, G. N. Pervushin,

A. Korzhenko // *Stroitel'nye materialy*. – Constructional materials, 2011, no 2. – Pp. 47–50 (in Russian).

5. Pat. 2422408 RF C04B 38/02. Raw mix for cellular materials production and method of its preparation, (in Russian).

6. Yakovlev, G. I. Modification of porous cement matrices by carbonic nanotubes / G. I. Yakovlev, G. N. Pervushin, A. F. Bur'yanov // *Stroitel'nye materialy*. – Constructional materials, 2009, no 3. – Pp. 99–102 (in Russian).

7. Keriene, J. The influence of multi-walled carbon nanotubes additive on properties of non-autoclaved and autoclaved aerated concretes / J. Keriene, M. Kligys, A. Laukaitis // *Construction and Building Materials*, 2013, issue 49. – Pp. 527–535.

8. Yakovlev G. I., Pervushin G. N., Korzhenko A. Applying multi-walled carbon nanotubes dispersions in producing autoclaved silicate cellular concrete . *Stroitel'nye materialy* [Constructional materials], 2013, no 2, Pp. 25–29. (in Russian).

9. Mishhenko, S. V. Uglerodnye nanomaterialy. Proizvodstvo, svoystva, primeneniye / S. V. Mishhenko, A. G. Tkachyov // *Carbonic nanomaterials. Production, properties, application*. – Moscow: Mechanical engineering Publ., 2008. – 320 p. (in Russian).

10. Tihomirova I. N. Mechanism of phase formation and hardening of mechanoactivated lime-silica mixes at steam treatment / I. N. Tihomirova, A. V. Makarov // *Stroitel'nye materialy*. – Constructional materials, 2013, no 1. – Pp. 44–48 (in Russian).

**МЕХАНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ  
ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ КАРБИДОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**Т. Ф. Григорьева<sup>1</sup>, С. А. Ковалева<sup>2</sup>, Б. П. Толочко<sup>1,3</sup>,  
А. И. Анчаров<sup>1,3</sup>, И. А. Воронин<sup>1</sup>, С. В. Восмериков<sup>1</sup>,  
Т. А. Удалова<sup>1</sup>, Е. Т. Девяткина<sup>1</sup>, П. А. Вятизь<sup>2</sup>, Н. З. Ляхов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт химии твердого тела и механохимии» СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия, grig@solid.nsc.ru

<sup>2</sup>Государственное научное учреждение  
«Объединенный институт машиностроения» НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, sveta\_kovaleva@tut.by

<sup>3</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
«Институт ядерной физики им. Г. И. Будкера» СО РАН,  
г. Новосибирск, Россия, bptolochko@yahoo.com

Методом механохимической активации синтезированы ультрадисперсные порошки карбидов титана, тантала, гафния. Образцы исследованы методами рентгенофазового анализа с применением синхротронного излучения и сканирующей электронной микроскопии.

Карбиды титана, гафния и тантала, обладая высокой тугоплавкостью, твердостью, жаростойкостью, электропроводностью и низкой скоростью испарения, находят широкое применение в различных отраслях промышленности [1]. Высокая твердость карбидов (28 – 38 ГПа) позволяет использовать их в качестве абразивной компоненты для механохимического получения магнитно-абразивных материалов [2].

Перспективными методами получения высокодисперсных порошков являются механохимический синтез в высокоэнергетических системах и механохимическое взаимодействие твердого и жидкого металлов.

В высокоэнергетических системах в ходе механической активации процессы часто идут в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Механизмы этих реакций достаточно сложны, поэтому сначала проводят изучение классических СВС-процессов [3, 4]. Температуры плавления титана, гафния, тантала и углерода – ~1940, ~2510, ~3270 и ~4300 К, соответственно. В зависимости от температуры плавления исходных металлов характер взаимодействия может быть разным. Например, температура плавления титана существенно ниже адиабатической температуры реакции  $Ti + C$  (~3000 К), поэтому при МА системы  $Ti - C$  титан плавится. Появление жидкого металла резко снижает прочностные характеристики твердой фазы [5], при этом на несколько порядков увеличивается площадь контактной поверхности между ними по сравнению с твердофазным взаимодействием за счет диспергирования твердофазной компоненты и растекания жидкого металла по ее поверхности.

Объединение таких факторов, как высокая энергетика системы, плавление и механическая активация твердой и жидкой фаз позволяют обеспечить высокие скорости взаимодействия.

Синтез  $TiC$  проводили в кварцевом реакторе вибромельницы с высокоскоростной видеосъемкой и двумя высокоскоростными инфракрасными термометрами [6]. Время активации смеси углерода и титана (в соотношении 50:50) до начала резкого подъема температуры составило 600 мин. Прямое изучение процесса показало, что он инициируется локально, реакция горения распространяется по цепному механизму и происходит в течение долей секунды. Кинетика процесса контролируется расплавленной фазой.

Можно предположить, что длительность индукционного периода, в течение которого формируется механокомпозит  $Ti/C$ , и время достижения температуры плавления титана существенно зависят от режимов механической активации.

Целью этой работы было изучение динамики, морфологических и структурно-фазовых превращений в системах  $Ti-C$ ,  $Hf-C$  и  $Ta-C$  с соотношением компонентов 50:50 в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице.

**Экспериментальная часть.** В работе использовались порошки титана марки ПТОМ, гафния марки ГФМ-1, тантала марки ТаПА и углерода марки ПМ-15.

Ультрадисперсные порошки карбидов и механокомпозитов Me/C были получены в высокоэнергетической шаровой планетарной мельнице АГО-2, в атмосфере аргона, скорость вращения барабанов вокруг общей оси ~1000 об/мин.

Дифракционные исследования структуры полученных образцов проводились с использованием «жесткого» (энергия квантов 33,7 кэВ) синхротронного излучения (СИ). Эксперименты проводились на станции 4-го канала СИ накопителя ВЭПП-3 Сибирского центра синхротронного и терагерцового излучения.

Исследования морфологических характеристик полученных образцов выполнены с использованием сканирующих электронных микроскопов (СЭМ): высокого разрешения OXFORD INSTRUMENT; сканирующего электронного микроскопа Hitachi TM 1000.

**Результаты и обсуждение.** В соответствии с диаграммами состояния [7] в системах Ti–C и Hf–C образуются карбиды TiC и HfC и в системе Ta–C карбиды TaC, Ta<sub>2</sub>C с широкой областью гомогенности [8]. Системы Me–C (Me–Ti, Hf, Ta) являются высокоэнергетическими, энтальпии образования карбидов  $\Delta H_{298\text{K}}$  составляют -231 кДж/моль для TiC, -227 кДж/моль для HfC, -145 кДж/моль для TaC.

По данным электронной микроскопии, порошки исходных металлов имеют большой разброс по размерам (от 0,2 – 50 мкм для Ti, от десятков до сотен мкм для Hf и десятки мкм для Ta). Частицы углерода имеют размеры  $\leq 0,2$  мкм. Для получения смесей металл – углерод (50:50) проводили кратковременную активацию в течение нескольких секунд.

**Система Ti–C.** На дифрактограмме смеси, активированной в течение 2 мин, регистрируются уширенные рефлексы титана (рис. 1, а, кривая 1). На микрофотографиях фиксируются агломераты из частиц композита Ti/C с размерами до ~0,5 мкм (рис. 1, б, фото 1). При механической активации в течение 4 мин в смеси образуется карбид титана с четкими рефлексами на дифрактограмме (рис. 1, а, кривая 2), пластинчатые частицы которого с размерами  $< 1$  мкм

агломерированы (рис. 1, б, фото 2). На дифрактограмме фиксируются и следы титана. Дифрактограммы такого типа, с узкими и интенсивными рефлексами, обычно свидетельствуют о предварительном плавлении одной из фаз и кристаллизации продукта из расплава.

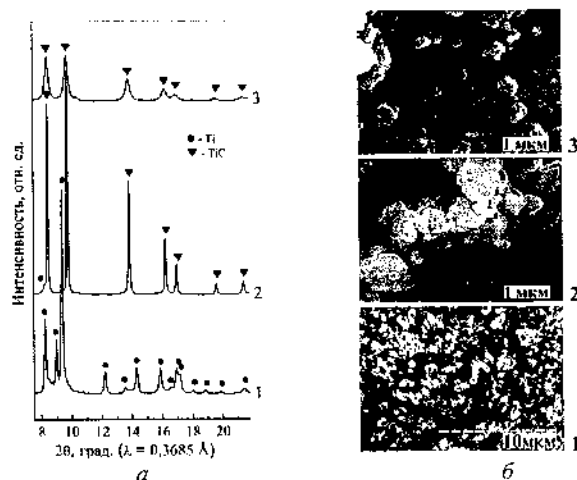


Рис. 1. Дифрактограммы (а) и СЭМ-изображения (б) смеси титан + углерод(50:50) после МА в течение 2, 4 и 20 мин

На дифрактограмме смеси, активированной в течение 20 мин (рис. 1, а, кривая 3), регистрируются рефлексы только карбида титана, их интенсивность существенно снижается, а ширина увеличивается, что согласуется с уменьшением размеров частиц карбида титана (рис. 1, б, фото 3); количество мелких частиц увеличивается.

**Система Hf-C.** Поскольку температура плавления Hf на  $\sim 500^\circ$  ниже адиабатической, а энтальпия образования Hf/C высока, можно предположить, что, как и в случае с Ti, механохимическое взаимодействие будет происходить с участием жидкого гафния. МА в течение 2 мин приводит к образованию композита Hf/C. При дальнейшей МА (до 4 мин) формируется Hf/C и сохраняется непрореагировавший гафний (рис. 2, а, кривая 1). По данным СЭМ, на частицах гафния наблюдается начало формирования

частиц карбида гафния (рис. 2, б, фото 1). Размеры частиц уменьшаются от десятков и даже сотен микрон - у исходного гафния до агрегатов с размерами 1-8 мкм, состоящих из более мелких частиц с размерами ~0,5 мкм. Более длительная МА (8 мин) приводит к завершению механохимической реакции – образованию чистого карбида гафния, что подтверждается дифракционными данными (рис. 2, а, кривая 2). Его частицы с размерами 0,2-0,3 мкм формируют агрегаты, которые могут достигать размеров ~1-5 мкм (рис. 2, б, фото 2).

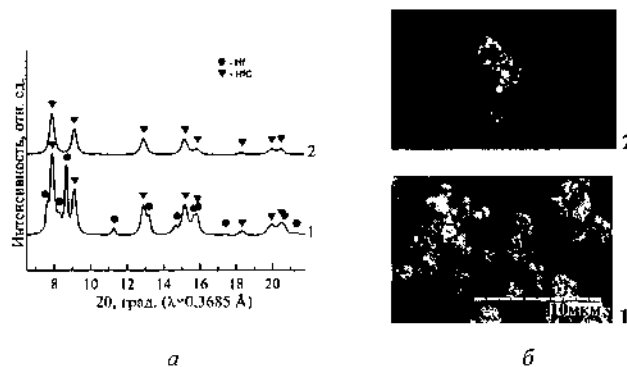


Рис. 2. Дифрактограммы (а) и СЭМ-изображения (б) смеси гафний + углерод (50:50) после МА в течение 4 и 8 мин

**Система Та–С.** Данные рентгенографического анализа свидетельствуют о том, что к 4 мин МА (рис. 3, а, кривая 1) формируется карбид тантала и сохраняется непрореагировавший тантал. Монофазный образец ТаС образуется при МА в течение 8 мин. Все дифракционные пики уширены и малоинтенсивны. Размеры частиц на порядок уменьшаются от десятков микрометров у исходного тантала до 0,5 - 2 мкм при МА в течение 4 мин и до ~0,2 мкм при МА в течение 8 мин (рис. 3, б, фото 1 и 2).

Таким образом, проведенные исследования механохимического взаимодействия в системе титан – углерод при соотношении 50:50 в предлагаемых условиях МА показали, что после формирования механокомпозита титан – углерод начинается плавление титана, который растекается по поверхности частиц

сажи с одновременной кристаллизацией TiC из расплава Ti. Формирование TiC заканчивается к 4 мин МА. Дальнейшее механохимическое воздействие ведет только к измельчению образующихся кристаллитов карбида титана.

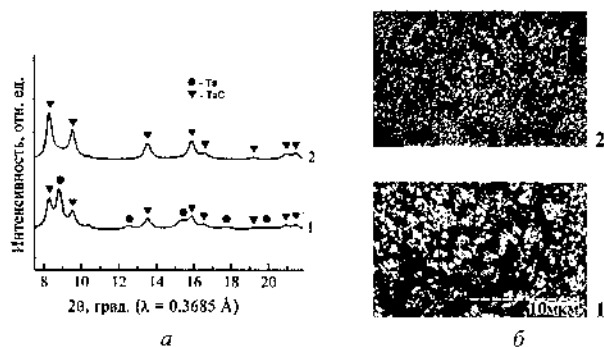


Рис. 3. Дифрактограммы (а) и СЭМ изображения (б) смеси тантал + углерод после МА в течение 4 и 8 мин

Для системы Hf-C также можно предположить, что механохимическая реакция взаимодействия идет с участием жидкого гафния, однако для завершения реакции требуется большее время. В системе Ta-C, вероятно, механохимическое взаимодействие носит твердофазный характер вследствие более высокой температуры плавления тантала по сравнению с адиабатической температурой реакции Ta + C (~2930 K).

Работа выполнена в рамках Программы РАН: № 14. «Научные основы создания новых функциональных материалов».

#### Литература

1. Кипарисов, С. С. Карбид титана: получение, свойства, применение / С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, А. П. Петров // Москва: Металлургия, 1987. – 216 с.
2. Витязь, П. А. Механосинтез композиционных порошков Fe/SiC, для магнитно-абразивной обработки / П. А. Витязь, В. И. Жорник, С. А. Ковалева, Н. С. Хомич, Т. Ф. Григорьева // Механика машин, механизмов и материалов. 2016. – Т. 1, № 34. – С. 52–57.



3. Мержанов, А. Г. Макрокинетика структурных превращений при безгазовом горении смесей порошков титана и углерода / А. Г. Мержанов, А. С. Рогачев, А. С. Мукасьян [и др.] // Физика горения и взрыва. 1990. – № 1. – С. 104–114.
4. Мержанов, А. Г. Твердопламенное горение. / А. Г. Мержанов, А. С. Мукасьян // М. : ТОРУС ПРЕСС, 2007. – 336 с.
5. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания. / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов // М. : Химия, 1976. – 231 с.
6. Deidda, C. A Direct View of Self Combustion Behaviour of the TiC System under Milling. / C. Deidda, S. Doppiu, M. Monagheddu, // J. Metast. Nanocryst. Mater, 2003. – Vol. 15–16. – Pp. 215–220.
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т. Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. – М. : Машиностроение, 1997. – 1024 с.
8. Гусев, А. И. Нестехиометрия, беспорядок и порядок в твердом теле. / А. И. Гусев, А. А. Ремпель // Екатеринбург : Изд-во УрО РАН, 2001. – 580 с.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ НАНОУГЛЕРОДА  
НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
КЕРАМИКИ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ**

**В. С. Урбанович<sup>1</sup>, Л. В. Судник<sup>2</sup>, В. С. Нисс<sup>3</sup>,  
С. В. Григорьев<sup>3</sup>, В. М. Ойченко<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению»,  
г. Минск, Беларусь, urban@physics.by

<sup>2</sup>ОХП НИИ ИП с ОП, г. Минск, Беларусь, lsudnik@tut.by

<sup>3</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь, niss@metolit.by

<sup>4</sup>ФТИ им. А. Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург, Россия,  
oychenko@mail.ioffe.ru

Исследовано влияние добавок черни (0,5 – 10 масс.%) и фуллереновой сажи (0,5 масс.%) на фазовый состав, плотность и микротвердость керамических композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C(нано)}$ , спеченных при давлении 4 ГПа в интервале температур 1100–1900 °С. Установлено, что более высокое повышение микротвердости композита до 34 ГПа, в 1,7 раза по сравнению с нитридом кремния, достигается в случае добавки фуллереновой сажи, что связано с более низким содержанием оксида кремния и наличием содержания фуллеренов в исходной шихте.

Керамика на основе нитрида кремния является перспективным материалом для деталей подшипников, поскольку имеет высокие физико-механические свойства [1]. Добавка наноструктурного углерода позволяет улучшить его физико-механические и трибологические свойства за счет подавления рекристаллизации или образования новых соединений в процессе активированного спекания, поскольку наличие несопряженных двойных атомных связей в структуре фуллереновой черни или фуллереновой сажи [2, 3] может приводить к активному взаимодействию с материалом основы. Наличие свободного углерода может способствовать уменьшению коэффициента

трения. Использование высоких давлений и температур для спекания керамики на основе нитрида кремния также позволяет улучшить ее физико-механические свойства за счет формирования дисперсной микроструктуры и варьирования фазового состава [4, 5]. Поэтому представлялось целесообразным исследовать влияние содержания добавки фуллереновой черни и фуллереновой сажи на физико-механические свойства нитрида кремния [6–8].

В настоящей работе исследованы плотность, микротвердость и фазовый состав нанокompозитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$  (чернь, сажа) с содержанием 0,5, 1, 5 и 10 масс.% черни и 0,5 масс.% фуллереновой сажи, спеченных при давлении 4 ГПа и температурах 1100 – 1900 °С. В качестве исходных использовали субмикронный порошок нитрида кремния  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  (E-10, Industries Inc., Япония) с размером частиц 150 – 200 нм, имеющих на поверхности тонкий слой оксинитрида кремния, и порошки наноконтура (ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт-Петербург) с размером частиц 40 – 50 нм.

Порошки смешивали в смесителе типа «пьяная бочка» в среде этилового спирта в течение 12 часов с использованием шаров из оксида циркония. Полученные смеси подвергали сушке на воздухе, а затем из них прессовали заготовки диаметром 8 и высотой 6 мм при давлении 400 МПа. Методика приготовления образцов описана в работе [5]. Для спекания нанокompозитов использовали устройство высокого давления типа «наковальни с углублениями» [9] (рис. 1, а) с контейнером из литографского камня (рис. 1, б).

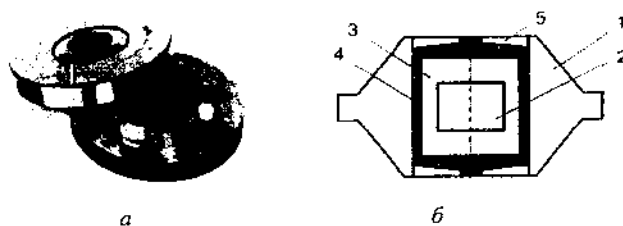


Рис. 1. Устройство высокого давления для спекания нанокompозитов (а) и конструкция ячейки (б): 1 – контейнер; 2 – спекаемый образец,  $\varnothing$  5–10 мм х 3–5 мм; 3 – оболочка из h-BN; 4 – нагреватель; 5 – теплоизолирующие прокладки

Плотность спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде. Микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке 1,5 Н. Рентгеновские исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3 в  $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении.

Результаты исследований представлены на рис. 2 и в таблице. На рис. 2 приведены зависимости плотности и микротвердости нанокompозитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C(нано)}$  от состава и температуры спекания. Результаты рентгеновских исследований представлены в таблице.

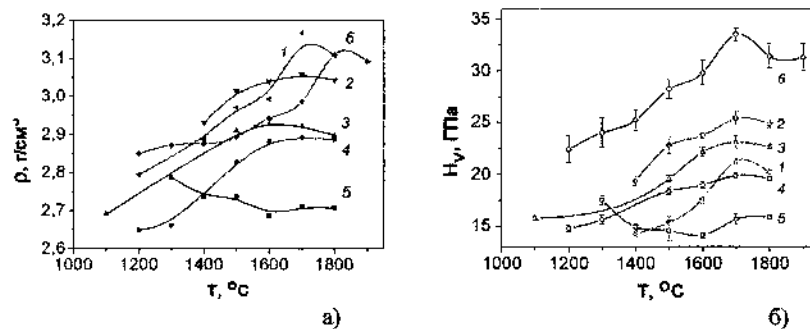


Рис. 2. Зависимость плотности (а) и микротвердости (б) композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C(нано)}$  с различным содержанием (масс.%) черни (2–5) и фуллереновой сажи (6) от температуры спекания: 1–0; 2–0,5; 3–1; 4–5; 5–10; 6–0,5

Установлено, что зависимость микротвердости от температуры спекания является немонотонной (рис. 2). С увеличением температуры до  $1700\text{ }^\circ\text{C}$  плотность и микротвердость нанокompозитов возрастают до максимальных значений, если содержание черни составляет 0,5 – 5 масс.%. При этом микротвердость композитов выше, чем нитрида кремния без добавок, если содержание черни составляет 0,5 – 1 масс.%. Для добавки 0,5 масс.% это превышение достигает 20%, хотя плотность композита ниже, что может быть связано с меньшей плотностью черни. Как следует из рис. 2, добавка 0,5 масс.% фуллереновой сажи позволяет увеличить микротвердость нанокompозитов на основе нитрида кремния до 34 ГПа, т. е. на

70%. Можно предположить, что такое увеличение обусловлено наличием фуллеренов в составе фуллереновой сажи.

Фазовый состав нанокompозитов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -0,5 масс.% C(нано), спеченных при давлении 4 ГПа, и параметры решетки  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Номер образца*	Температура спекания, °C	Параметры решетки $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , Å		Содержание, масс.%		
		a	c	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\text{SiO}_2$
Исх. шихта	–	–	–	94,6	5,4	–
SNA-31	1600	–	–	69,9	15,3	14,8
SNA-32	1700	7,6069	2,9105	10,4	84,4	5,2
SNA-33	1800	7,6052	2,9113	–	97,5	2,5
SND-4	1500	–	–	71	29	–
SND-6	1700	7,6048	2,9102	4	94	2
SND-7	1800	7,6048	2,9202	–	95,5	4,5
SND-8	1900	7,6048	2,9102	–	97	3
PDF-2 (33-1160) $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	–	7,6044	2,9075		100	

\*Образцы SNA – чернь, SND – сажа

Анализ фазового состава нанокompозитов по данным рентгеновского анализа (таблица) показывает, что с увеличением температуры спекания происходит увеличение содержания  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  в образцах композита за счет фазового перехода в нитриде кремния. Следует отметить, что фазовое превращение в образцах нитрида кремния с добавками 0,5 масс.% нанокуглерода при спекании под высоким давлением, начинается при более низкой температуре спекания, чем без добавок [5]. При этом в образцах с фуллереновой сажей содержание  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  на 10% выше, чем для образцов с чернью, что, по мнению авторов, свидетельствует о более высокой степени активации полиморфного превращения в нитриде кремния в присутствии фуллереновой сажи.

Как видно из таблицы, в процессе спекания композитов образуется диоксид кремния, содержание которого с увеличением температуры спекания уменьшается. В образцах композита с добавкой фуллереновой сажи, спеченных при температуре

1700 °С, его содержание в 2,5 раза ниже, чем с добавкой такого же количества черни, что может быть одной из причин их более высокой твердости.

В результате проведенных исследований установлено, что добавка черни и фуллереновой сажи позволяет увеличить микротвердость нитрида кремния при спекании под высоким давлением и получить нанокompозиты с более высокими физико-механическими свойствами. Наиболее высокую микротвердость, до 34 ГПа, имеют нанокompозиты с добавкой фуллереновой сажи, что в 1,7 раза выше, чем у нитрида кремния без добавок.

#### Литература

1. Development of Preparation process for CNT/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composites / Cs. Balazsi, F. Weber, Zs. Kover, et al. // *Key Eng. Mater.*, 2005. – Vol. 290. – P. 135.

2. Бланк, В. Д. Нанокompозиты // *Наноструктурные материалы* / В. Д. Бланк, С. А. Перфилов, М. Ю. Попов, Д. А. Овсянников // Беларусь–Россия–Украина. НАНО-2014: сб. плен. докл. IV Междунар. конф., Минск, 7–10 окт. 2014 г. НАН Беларуси, Науч.-практ. центр НАН Беларуси по материаловедению редкол. : П. А. Витязь, В. С. Урбанович, Е. Н. Шлома. Минск: Беларуская навука, 2015. – С. 104–200.

3. Куш, С. Д. Фуллереновая чернь: структура, свойства и каталитические приложения / С. Д. Куш, Н. С. Куюнко // *Альтернативная энергетика и экология: Междунар. науч. журн.* 2005. – Т. 58, № 2. – С. 59.

4. Urbanovich, V. S. Properties of high dense  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, sintered at high static pressure / V. S. Urbanovich, Y. G. Gogotsi, K. G. Nickel, et al. // *British ceramic proceeding*, No 60. Book 718, Vol. 2, IOM Communications Ltd, Cambridge, 1999. – Pp. 9–10.

5. Урбанович, В. С. Влияние параметров термобарической обработки под высоким давлением на фазовый состав, структуру и свойства нанокompозитов нитрида кремния / В. С. Урбанович, Л. В. Судник, Г. П. Окатова // *Известия НАН Беларуси, сер. физ.-мат. наук*, 2013, № 5. – С. 68–72.

6. Влияние высоких давлений и температур на свойства нанокompозитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ (чернь) / В. С. Урбанович, А. И. Кривулец, Л. В. Судник, [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах, Минск, Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси. 2014. – С. 21–25.

7. High pressure sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ (black) nanocomposites / V. S. Urbanovich, A. I. Krivulets, L. V. Sudnik, et al. // 14th International Conference of the European Ceramic Society. Book of abstracts. 2015. ISBN: 978-84-606-9257-7. – 2526.

8. High pressure sintering of  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-C}$ (nano) nanocomposites and their properties / V. S. Urbanovich, A. I. Krivulets, D. G. Pavlovskaya, L. V. Sudnik, et al. // Book of Abstracts of 12th International Conference «Advanced Carbon Nanostructures» (ACNS-2015). Saint-Petersburg, Russia, June 29 – July 3, 2015. – P. 243.

9. Мазуренко, А. М. Устройство высокого давления для спекания керамики на основе тугоплавких соединений / А. М. Мазуренко, В. С. Урбанович, В. М. Кучинский // Весці АНБ, сер. фіз.-тэхн. навук - 1994 – № 1. – С. 42–45.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕЙ САЖИ ДЛЯ СИНТЕЗА КАРБИДА КРЕМНИЯ

Р. Ф. Мюллер<sup>1</sup>, В. И. Герасимов<sup>2</sup>, О. В. Проскурина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>НТЦ им. Николы Тесла, г. Йошкар-Ола, Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский государственный политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург, Россия, vgerasimov53@gmail.com

Предложен метод синтеза монокристаллического карбида кремния в печи Таммана из фуллеренсодержащей сажи и ортокремниевой кислоты без заправки. Получен монокристалл карбида кремния, неоднородный по цвету и составу. Основной политип – 4H.

**Введение.** Карбид кремния (SiC) обладает уникальным набором физико-химических свойств, включая низкую плотность, высокую твердость и прочность, химическую стойкость в окислительных средах и термостойкость [1, 2]. Благодаря этим свойствам SiC имеет широкий спектр применений: в аэрокосмической и химической промышленности, в микроэлектронике и др.

При выращивании полупроводниковых монокристаллов карбида кремния наиболее распространенным является метод сублимации, т. е. испарение и конденсация синтезируемого материала. Впервые для получения кристаллического материала метод сублимации был предложен в конце XIX века Ачесоном и до сих пор используется лишь с небольшими изменениями. Новой точкой отсчета в развитии технологии получения монокристаллов полупроводникового SiC методом сублимации явилась работа голландского физика Лели [3]. Кристаллы, выращиваемые по его методу, позволили провести исследования основных фундаментальных свойств карбида кремния и изготовить первые полупроводниковые приборы на этом материале. Вместе с тем оба



представленных метода принципиально не позволяли выращивать кристаллы SiC большого размера, пригодные для серийного производства электронных приборов.

Впервые результаты по выращиванию объемных монокристаллов-слитков SiC были представлены сотрудниками Ленинградского электротехнического института (ЛЭТИ) Ю. М. Таировым и В. Ф. Цветковым на Первой в 1976 г., а первая полномасштабная публикация по выращиванию кристаллов SiC, получившему название «метод ЛЭТИ», появилась в 1978 г. [4].

В основу метода были положены: классическая схема конденсации пересыщенного пара на монокристалл-затравку, ограничение на начальном этапе скорости кристаллизации за счет реализации данной стадии в атмосфере инертного газа и откачка инертного газа из камеры вплоть до достаточно высокого вакуума. В качестве затравок использовались монокристаллы гексагональной формы размером не более 20x20 мм<sup>2</sup>, полученные методом Лели, а в качестве источника материала – поликристаллический карбид кремния, синтезируемый из кремния и углерода полупроводниковой чистоты [5].

Следует заметить, что в настоящее время «метод ЛЭТИ» является по сути единственным промышленно применяемым способом синтеза монокристаллического карбида кремния. Так в незначительно модифицированном виде данный метод используется мировым лидером, фактически монополистом на рынке монокристаллического SiC, американской компанией Cree.

Недостатками сублимационных методов являются неуправляемое зарождение кристаллов и дендритный характер их роста, что приводит к разбросу электрических и структурных параметров кристаллов, выращенных в одном процессе.

Факторов, влияющих на качество выращиваемых кристаллов, достаточно много. И одним из немаловажных является качество поверхности затравки. Особенности основного на настоящий момент метода получения объемных монокристаллов карбида кремния – «метода ЛЭТИ» – таковы, что исключить влияние затравки на растущий кристалл путем, например, уменьшения ее размера невозможно. Диаметр растущего монокристалла определяется диаметром затравки, и его

разращивание в процессе кристаллизации возможно лишь в небольших пределах.

Для достижения температуры около 3000 °С и выше используются модернизированные печи Таммана. Нагревателем служит графитовый тигель. В тигель помещают нагреваемый материал. К концам тигля прижимаются токоподводы, через которые к нему подводится напряжение от понижающего трансформатора. Печь работает в вакууме или в инертной атмосфере [6].

**Экспериментальная часть.** В качестве источника кремния использовалась свежеприготовленная ортокремниевая кислота.

В качестве источника углерода – фуллеренсодержащая сажа, полученная электродуговым методом из графита чистотой 99,99%. Удельная поверхность использованной фуллеренсодержащей сажи – около 450 м<sup>2</sup>/г, размеры частиц сажи 25 – 40 нм.

Расчет количества реагентов определялся объемом графитового тигля печи Таммана – 200 мл исходной смеси.

Метод включал в себя следующие стадии:

1. приготовление водной суспензии фуллеренсодержащей сажи по специальной технологии;
2. смешение этой суспензии с ортокремниевой кислотой и перемешивание;
3. сушка при 120 °С до практически сухого состояния;
4. предварительная термическая обработка при температуре 1500 °С в течение 2 ч;
5. высокотемпературное спекание при температуре 3200 °С в течение одного часа и остывание тигля в печи в течение 16 ч.

Синтез карбида кремния в печи Таммана осуществлялся без заправки, в атмосфере аргона. Температура определялась с помощью пирометра.

**Результаты и обсуждение.** Вырезанный из остывшего графитового тигля монолитный блок карбида кремния толщиной около 7 мм был распилен на диски толщиной 1 мм, диски были отполированы. Несколько дисков имели дефекты (каверны, пустоты, непрореагировавшие реагенты, поликристаллический карбид кремния). Для анализа и последующих исследований был выбран диск без видимых дефектов диаметром 75 мм. Однако выбранный диск имел неоднородную окраску: основной цвет –

зеленовато-коричневый с включениями: темно-коричневое пятно площадью около 1,5 см<sup>2</sup> и зеленое пятно площадью 0,5 см<sup>2</sup>. Пластина была распилена на кусочки в соответствии с цветами.

Полученные образцы были обозначены: 1 – основной, 2 – темный, 3 – изумрудный. Данные элементного анализа, проведенного на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA55VP с приставкой для элементного анализа X-MAX EDS/SEM Oxford Instruments, приведены в таблице.

Данные элементного анализа образцов SiC

Состав, атом. %	Номер образца		
	1	2	3
Si	49,36	49,91	50,45
C	50,64	50,09	49,55

По данным элементного анализа видно, что состав всех образцов немного отличается от стехиометрического соотношения Si:C = 1:1. Возможно это связано с отсутствием затравки и недостаточной гомогенностью исходной смеси.

По данным рентгенофазового анализа, проведенного на дифрактометре Дрон 2.0 (CuK<sub>α</sub>-излучение), для образца 1 установлено, что полученный образец соответствует монокристаллу карбида кремния (рис. 1).

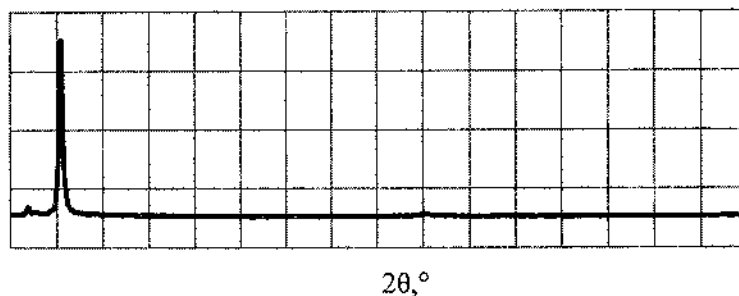


Рис. 1. Дифрактограмма образца 1

Для образца 1 была получена лауэграмма (рис. 2), характер расположения пятен на которой соответствует политу типу SiC 4H.

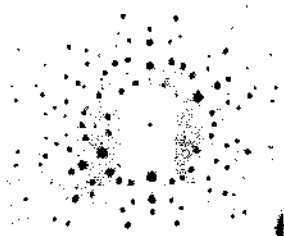


Рис. 2. Лауэграмма образца 1

**Заключение.** С использованием печи Таммана без затравки получен монокристаллический образец карбида кремния неоднородного цвета и состава. Охарактеризован элементный и фазовый состав полученных образцов. Установлено, что отклонение от соотношения Si:C, равного 1:1, составило менее 1%. Синтезированный в вышеописанных условиях образец представлял собой карбид кремния политипа 4H.

#### **Литература**

1. Abderrazak, H. Silicon Carbide: Synthesis and Properties / H. Abderrazak, E. S. Hmida // Pp. 361 – 388 in Properties and Applications of Silicon Carbide, Edited by R. Gerhardt. InTech, Janeza Trdine, 2011.

2. Кальнин, А. А. Закономерность эволюции кристаллической структуры при синтезе веществ, обладающих множеством структурно-устойчивых состояний. / А. А. Кальнин, В. В. Лучинин, Ф. Нойберт, Ю. М. Таиров // – Журнал технической физики, 1984, т. 54, вып.7. – С. 1388–1390.

3. Lely, J. A. Darstellung von Einkristallen von Siliciumcarbide und Beherrschung von Art und menge der Eingebauten Verunreinigungen. / J. A. Lely// – Ber. Dt. Keram. Ges. (1955), Vol. 32. – P. 229.

4. Таиров, Ю. М. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide single crystals. / Yu. M. Tairov, V. F. Tsvetkov – J. Crystal Growth., 1978. – Vol. – 43. – P. 209.

5. Лучинин, В. Карбид кремния – алмазоподобный материал с управляемыми наноструктурно-зависимыми свойствами / В. Лучинин, Ю. Таиров // Наноиндустрия. – 2010. – Вып. 1. – С. 36.

6. Свенчанский, А. Д. Электрические промышленные печи. Ч.1. / А. Д. Свенчанский // Печи сопротивления. – М., Л. : 1958. – 288 с.

**MECHANICAL CHARACTERISTICS OF NANOCOMPOSITE  
BASED ON MULTIWALLED CARBON NANOTUBES +  
POLYMER AND AUTOMATED SYSTEM «KERN-DP» OF  
DIAGNOSTICS PARAMETERS OF DESTRUCTION PROCESSES**

**A. P. Onanko, N. P. Kulish, O. P. Dmytrenko, G. T. Prodayvoda,  
S. A. Vyzhva, Y. A. Onanko, A. Y. Kolendo, N. V. Kutsevol**

Taras Shevchenko Kyiv national university,  
Kyiv, Ukraine, onanko@univ.kiev.ua

**Abstract.** The influencing of variable deformation  $\varepsilon$  was researched on mechanical characteristics: static elastic module  $E$ , elasticity limit  $\sigma_E$ , inelasticity limit  $\sigma_{0.2}$ , ultimate stress limit  $\sigma_s$  of nanocomposite based on multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) + polymer.

**Introduction.** The determination method of the distributing function of microcracks orientation is developed from data of the azimuthal measurements of elastic waves velocities  $V$ . The anharmonic effects are studied on measuring of elastic characteristics descriptions of crystals, because elastic constants  $C_{ik}$  is determined through the second derived quantity from energy of co-operation between the atoms of crystalline grate on deformation. As the variation of these effects is small, it is necessary to choose the high-fidelity measuring methods, which would allow to find out these changes [1]. The non-destructive method of the technological control the structure defects by measuring internal friction (IF) and elastic module  $E$  is developed.

Especially substantial influence on the elastic anisotropy value  $A_d$  the spatial coincidence of directions the orientation of structural elements, the type of emptiness space: pores, microcracks, cavities carries out. The main factor of elastic anisotropy forming is the crystallography orientation and grains orientation in a due form together with the microcracks, pores, cavities orientation [2 –4]. The research of elastic waves velocities anisotropy presents the considerable

interest in connection with the development of three-component 3D azimuth methods, which provide the prognosis and the estimation of cracks.

The software «KERN-DP» is developed for the automated system of monitoring of diagnostics parameters of destruction processes. The automated system of the anisotropy ultrasound measurements data treatment of velocities is built on windows principle. The structure of database is developed on language of MySQL information, physical properties, the special procedures of data management are developed.

**Description of approach and techniques.** The measuring error of internal friction (IF) measuring was  $\frac{\Delta Q^{-1}}{Q^{-1}} \approx 10\%$  and the elastic module relative changing was  $\frac{\Delta E}{E} \approx 0,1\%$  [3, 4]. The measured velocity error is equal  $\frac{\Delta V}{V} = 0,5 \div 1,5\%$ . Modernizing device USMV-KSU measuring by the echo-impulse method on frequency  $f_1 \approx 1,67$  MGz and  $f_2 \approx 5$  MGz is represented on Fig. 1.

The ultrasound (US) computer device KERN-4 measuring of velocities is consist in measuring block and computer with operation system «Windows XP» are represented on Fig. 2. The program KERN-4 ensures the management of measured block basic subsystems, the reflection of receiving signal in digital oscilloscope regime, which remember, and the calculation of ultrasound velocity and indication of its size on indicators. The measuring block is consist of generator, force magnifier, management-1 module, management-2 module, receiver, power module.

The management block is consist of the generator created pair impulses selection scheme, which follow with clock rate, the standard and measuring impulses forming scheme and synchronization scheme of deflection. The frequency range  $f = 0,3 \div 2$  MGz [2-4].

For measuring diagram  $\sigma - \varepsilon$  the device «ALA-TOO» (IMASH-20-75) was used. The front panel of control of setting of ALA-TOO device (IMASH-20-75) and the atomic force microscope (AFM) microstructure of  $\text{SiO}_2$  pores on Si (100) are represented on Fig. 3 and Fig. 4.

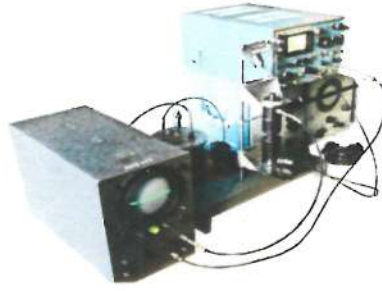


Fig. 1. Modernizing device USMV-KSU measuring by the echo-impulse method on frequency  $f_1 \approx 1,67$  MGz and  $f_2 \approx 5$  MGz

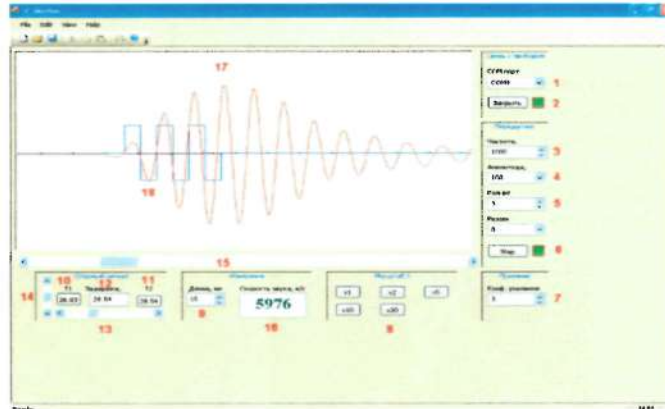


Fig. 2 The window illustration of data treatment of elastic waves velocities measuring by the echo-impulse method on frequency  $f_{||} \approx 1,11$  MGz,  $f_{\perp} \approx 0,43$  MGz and appearance of computer device KERN-4

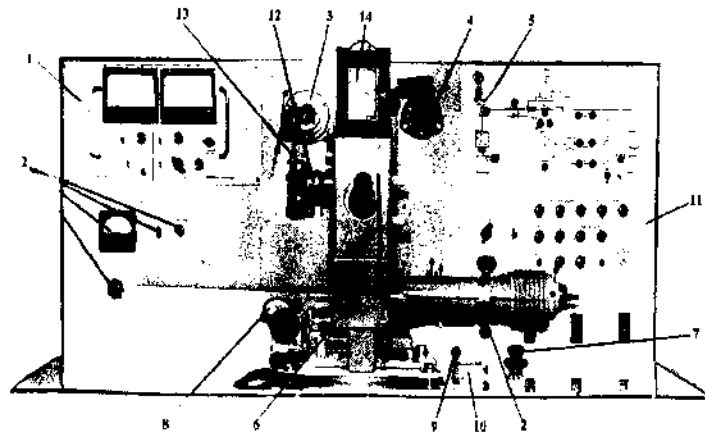


Fig.

3. Front panel of control of setting of ALA-TOO device (IMASH-20-75).

- 1 – the vacuum-gauge, 2 – organs of management and control of the power of mercury-quartz lamp DRSH-250 of microscope module, 3 – the thermopair switch, 4 – the clock, 5 – the annunciator panel, 6 – the microscope, 7 – the nest for connecting of electrode welding thermopair, 8 – the reflection device, 9 – the moving handle of protective glass



Fig. 4. AFM microstructure of  $\text{SiO}_2$  pores on Si (100) ( $15 \times 15 \times 10^3$  nm;  $1 \times 1 \times 10^3$  nm)

**Experimental Results and Discussion.** The oscillogramma of impulses with longitudinal polarization  $V_{\parallel}$  and «fast»  $V_{\perp}$ ,



transversal polarization in  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_{2[100]}$ ,  $\text{CaO}_{[100]}$  are represented on Fig. 5.

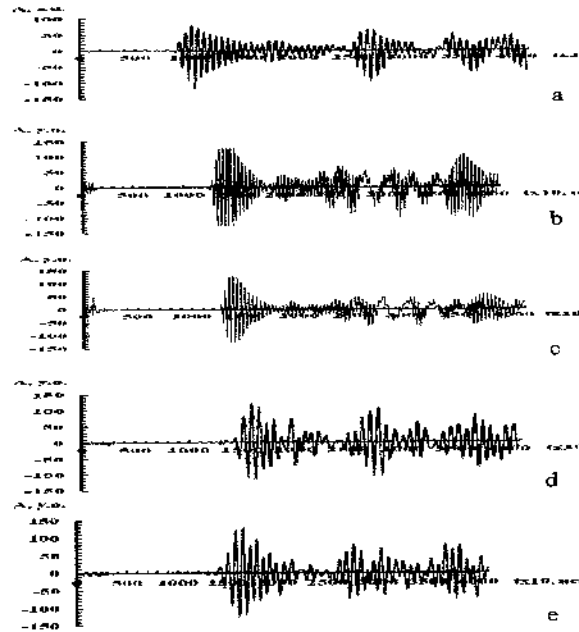


Fig. 5. Oscilloscopegramma of impulses: a – with longitudinal polarization  $V_{\parallel}$  in  $\text{TiO}_2$ ; b – with longitudinal polarization  $V_{\parallel}$  in  $\text{SiO}_{2[100]}$ ; c – with longitudinal polarization  $V_{\parallel}$  in  $\text{SiO}_{2[001]}$ ; d – with «fast» transversal polarization  $V_{\perp 1}$  in  $\text{CaO}_{[100]}$ ; e – with «fast» transversal polarization  $V_{\perp 1}$  in  $\text{SiO}_{2[100]}$

At writing down of curves the 2 cycles of strain – unloading of diagram  $\sigma$ - $\epsilon$  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  $\sigma_E$ , inelasticity limit  $\sigma_{0.2}$ , ultimate stress limit  $\sigma_S$  were determined. The diagram of strain – deformation  $\sigma - \epsilon$  of nanocomposite based on MWCNT 5% and polypropylene is represented on Fig. 6.

For nanocomposite based on MWCNT 5% and polypropylene the elastic module  $E \approx 1,623 \text{ GPa}$ , elasticity limit  $\sigma_E \approx 20,83 \text{ MPa}$ , inelasticity limit  $\sigma_{0.2} \approx 30,72 \text{ MPa}$ , ultimate stress limit  $\sigma_S \approx 40,09 \text{ MPa}$  were determined.

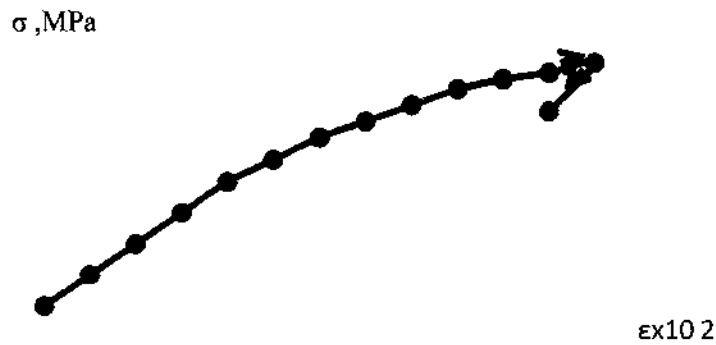


Fig. 6. Diagram of strain – deformation  $\sigma - \epsilon$  of nanocomposite based on multiwalled carbon nanotubes 5% + polymer

At the mechanical loading of the real crystal total deformation consists of elastic and inelastic constituents  $\epsilon_{\Sigma} = \epsilon_E + \epsilon_{IE}$  [5, 6]. Elastic deformation  $\epsilon_E$  takes a place «instantly», and the inelastic deformation has temperature dependence  $\epsilon_{IE}(t)$ . 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  $\omega$  the experimental elastic module takes the intermediate value  $E_R < E < E_{IR}$ . The diagram of strain – deformation  $\sigma - \epsilon$  of nanocomposite based on MWCNT 0,5% and polypropylene is represented on Fig. 7.

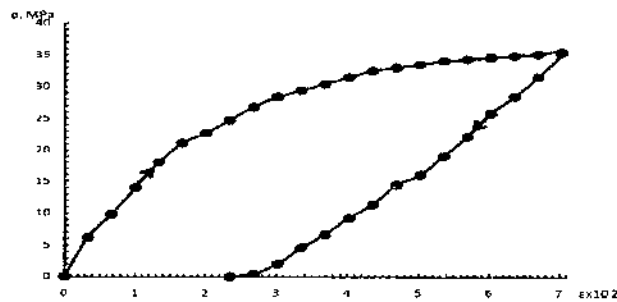


Fig. 7. Diagram of strain – deformation  $\sigma - \epsilon$  of nanocomposite based on MWCNT 0,5% + polymer

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. 8.

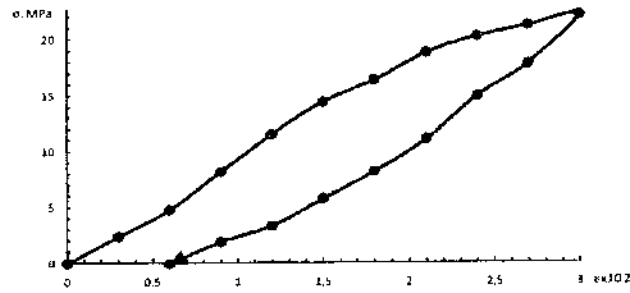


Fig. 8. Diagram of strain – deformation  $\sigma - \varepsilon$  of nanocomposite based on MWCNT 0,1% + polymer

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  $\Delta$  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. The diagram of strain – deformation  $\sigma - \varepsilon$  of polymer is represented on Fig. 9.

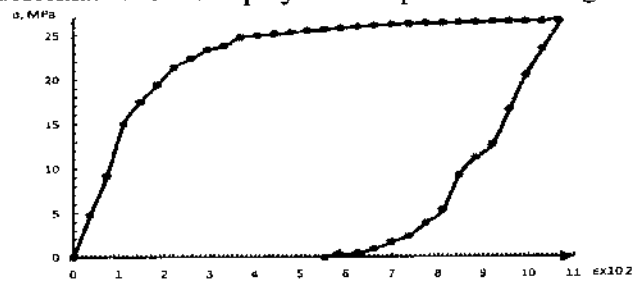


Fig. 9. Diagram of strain – deformation  $\sigma - \varepsilon$  of polymer

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  $\sigma_E$ , inelasticity limit  $\sigma_{0,2}$ , ultimate stress limit  $\sigma_S$  of the composites carbon nanotubes 5% + polypropylene, carbon nanotubes 0,5% + polypropylene, carbon nanotubes 0,1% + polypropylene were determined.

#### Literature

1. Shpak, A. P. Cluster and nanostructure materials / A. P. Shpak, Y. A. Kunickiy, V. L. Karbovskiy. – Kyiv : Academy periodic, 2001. – 588 p.
2. Onanko, A. P. Acoustic attenuation in silicon and silicon oxide / A. P. Onanko, O. V. Lyashenko, I. O. Lyashenko, et al. // J. Acoust. Soc. Am. – 2008. – V. 123, № 5, Pt. 2. – P. 3701.
3. Onanko, Y. A. Automated system of treatment of ultrasound longitudinal and transversal velocities measuring. / Y. A. Onanko, G. T. Prodayvoda, S. A. Vyzhva, A. P. Onanko, N. P. Kulish // Metalphysics and new technology, 2011. – V. 33(13). – Pp.529–533.
4. Onanko, A. P. Influence of temperature, ultrasound, electrical current on inelastic-elastic characteristics, relaxation processes in Ge-Si and SiO<sub>2</sub> / A. P. Onanko, O. V. Lyashenko, S. A. Vyzhva, et al. // Sensor electronics and microsystem technologies, 2011. – V. 2(8), № 3. – Pp.14–21.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОСФАТНЫХ КЕРАМИК  
С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭФФЕКТИВНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ  
ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В КА-ЗОНЕ**

**Г. В. Горохов<sup>1</sup>, Д. С. Быченко<sup>1,2</sup>, Д. Н. Мейсак<sup>1</sup>, А. О. Плющ<sup>1</sup>,  
П. П. Кужир<sup>1</sup>, А. Сокол<sup>3</sup>, К. Н. Лапко<sup>3</sup>, А. Sanchez-Sanchez<sup>4</sup>,  
V. Fierro<sup>4</sup>, A. Celzard<sup>4</sup>, C. Gallagher<sup>5</sup>,  
A. P. Hibbins<sup>5</sup>, F. Y. Ogrin<sup>5</sup>, C. Brosseau<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>НИИ Ядерных Проблем БГУ, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Рязанский государственный радиотехнический университет,  
г. Рязань, Россия

<sup>3</sup>Учреждение БГУ «НИИ физико-химических проблем»,  
г. Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Institut Jean Lamour – UMR Université de Lorraine, Epinal, France

<sup>5</sup>University of Exeter, Exeter, United Kingdom

<sup>6</sup>Université Européenne de Bretagne, Université de Brest, Brest, France

**Введение.** Разработка компактных многофункциональных поглотителей микроволнового излучения востребована для множества различных применений, включая разработку систем связи 5G, защиту от радиоэлектронного обнаружения и другие задачи. Создание эффективных компактных поглотителей электромагнитного излучения возможно на основе нанокompозитных материалов [1-2].

В данной работе представлены результаты исследований электромагнитных свойств фосфатных керамик, содержащих наноразмерные частицы магнетита, титаната бария и многостенные углеродные нанотрубки.

**Моделирование поглощения электромагнитного излучения композитом.** Рассмотрим нормальное падение плоской волны на плоскопараллельный слой композита, расположенный на металлической подложке (здесь и далее уравнения записаны с использованием единиц СИ для плоских волн  $\exp[i\omega t - ikz]$ ).

Амплитуда отраженного сигнала в волноводе может быть записана в виде [3]:

$$S_{11}(\lambda, \tau, n) = -\frac{k_z(\exp[2i\tau k_{z2}] - 1) + k_{z2}(1 + \exp[2i\tau k_{z2}])}{k_z(1 - \exp[2i\tau k_{z2}]) + k_{z2}(1 + \exp[2i\tau k_{z2}])}, \quad (1)$$

$$k_z = \frac{\pi}{\lambda a} \sqrt{4a^2 - \lambda^2}, k_{z2} = \frac{\pi}{\lambda a} \sqrt{4n^2 a^2 - \lambda^2}, n = \sqrt{\varepsilon \mu}, \quad (2)$$

где  $\tau$  – толщина слоя композита,  $\lambda = c/\nu$  – длина волны излучения,  $a$  – ширина волновода,  $n = n' + in''$  – комплексный коэффициент преломления композита,  $\varepsilon, \mu$  – его комплексные диэлектрическая и магнитная проницаемости.

По формулам (1), (2) можно рассчитать коэффициент поглощения в композите  $A = 1 - |S_{11}|^2$ . Также выражение (1) можно использовать и для расчета поглощения и в свободном пространстве.

В таком случае волновые векторы должны быть записаны как

$$k_z = 2\pi/\lambda \text{ и } k_{z2} = 2\pi n/\lambda.$$

Выражение (1) является функцией частоты, толщины образца и комплексного показателя преломления. Таким образом, достигнуть максимума поглощения на необходимой частоте возможно при помощи варьирования толщины слоя композита, а также модификации его показателя преломления путем использования наполнителей различной природы и концентрации.

Из рис. 1 видно, что при фиксированной частоте и толщине существуют значения  $\text{Re}(n)$  и  $\text{Im}(n)$ , при которых может достигаться максимальное поглощение, близкое к 100%. Анализ выражения (1) показывает, что увеличение толщины образца приводит к монотонному смещению пика поглощения в сторону увеличения действительной части коэффициента преломления в то время, как положение данного пика практически не зависит от его мнимой части. С ростом частоты излучения пик поглощения

смещается в направлении увеличения мнимой и уменьшения действительной части коэффициента преломления.

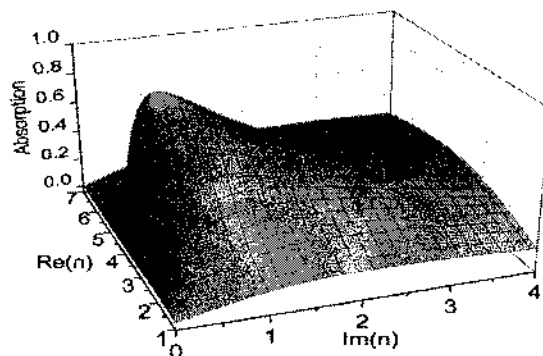


Рис. 1. Зависимость коэффициента поглощения композита толщиной 0,65 мм от компонент показателя преломления на частоте 30 ГГц в волноводе

**Экспериментальная часть.** Композиционные материалы, имеющие коэффициент преломления, близкий по значениям к положению максимума поглощения электромагнитного излучения, были изготовлены путем смешивания магнитных (магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), пьезоэлектрических (титанат бария  $\text{BaTiO}_3$ ) наночастиц и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) с алюмофосфатной композицией [4], обладающей диэлектрическими свойствами.

В работе использованы коммерчески доступные (Aldrich) наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  кубической формы с размерами 50 – 100 нм, наночастицы  $\text{BaTiO}_3$  кубической формы со средним размером 50 нм. Указанные компоненты и фосфатная матрица были смешаны в равных пропорциях и спрессованы под давлением 20 МПа. Для коррекции коэффициента преломления материала в смесь перед прессованием также вводили многостенные углеродные нанотрубки концентрацией 0,1% по массе [Ошибка! Источник ссылки не найден.]. После 12 ч отвердевания при комнатной температуре спрессованные образцы подвергали термообработке до 200 °С со скоростью нагрева 1 °С/мин.

Измерения электромагнитных свойств композитов в Ка-диапазоне производились с помощью скалярного анализатора ELMICA R2-408R. Образцы композитов различной толщины соответствовали сечению волновода  $7,2 \times 3,4$  мм. Все измерения производились в конфигурации, в которой позади плоскопараллельного слоя композита располагалась металлическая пластина с коэффициентом отражения, равным 100%. Параметр  $S_{11}$  был получен как отношение амплитуд падающего и отраженного сигналов.

На рис. 2, а в виде точек представлена частотная зависимость амплитуды отраженного сигнала  $S_{11}$  в волноводе для слоя композита без добавления нанотрубок толщиной 0,65 мм. Экспериментальные данные хорошо вписываются выражением (1) при  $n = 3.95 + i0.45$ . Как показано на рис. 2, б, коэффициент поглощения такого композита варьируется от 70 до 100% в Ка-диапазоне, причем максимум поглощения приходится на частоту 30 ГГц. Результаты расчетов зависимости  $S_{11}$  от частоты для случая свободного пространства представлены на рис. 2, а в виде прерывистой линии. Как видно из рисунка, в свободном пространстве наблюдается ухудшение поглощающей способности исследуемых композитов. Это происходит из-за различий волновых векторов  $k_z$  и  $k_{z,z}$  в волноводе и в свободном пространстве. При переходе в свободное пространство положение максимума поглощения на рис. 1 смещается в область больших значений  $\text{Im}(n)$ .

Для улучшения поглощательной способности исследуемых композитов в свободном пространстве в процессе приготовления вводили многостенные углеродные нанотрубки концентрацией 0,1% по массе. Добавление МУНТ привело к существенному изменению коэффициента преломления композита [6], усредненные значения которого в Ка-диапазоне оказались равными  $n = 4.70 + i0.61$ . Результаты измерений параметров  $S_{11}$  в волноводе, по формуле (1) с  $n = 4.70 + i0.61$  и расчеты в свободном пространстве для композита толщиной 0,55 мм с содержанием 0,1% МУНТ представлены на рис. 3.



Из рис. 3 следует, что добавление МУНГ привело к улучшению поглощательных свойств исследуемых керамик в свободном пространстве. Как уже упоминалось выше, увеличение показателя преломления привело к уменьшению общей толщины образца с 0,65 до 0,55 мм для получения максимального поглощения в районе 30 ГГц.

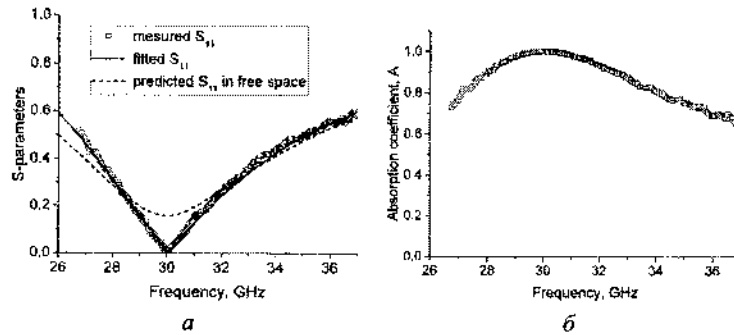


Рис. 2. (а) Частотная зависимость измеренных  $S_{11}$ -параметров композита толщиной 0,65 мм в волноводе (точки). Сплошная линия соответствует результатам расчетов  $S_{11}$  по формуле (1) с  $n = 3,95 + i0,45$ . Прерывистая линия обозначает результаты расчетов в свободном пространстве; (б) Частотная зависимость коэффициента поглощения композита толщиной 0,65 мм в волноводе

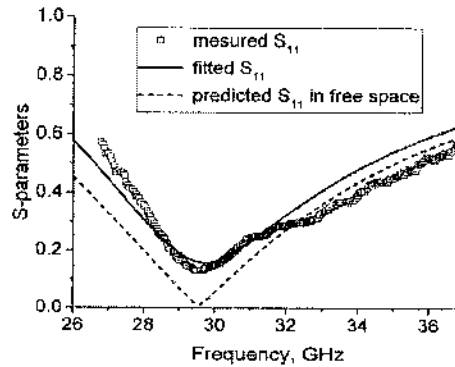


Рис. 3. Частотная зависимость измеренных  $S_{11}$ -параметров композита с 0,1% МУНГ толщиной 0,55 мм в волноводе (точки). Сплошная линия соответствует результатам расчетов  $S_{11}$  по формуле (1) с  $n = 4,70 + i0,61$ . Прерывистая линия обозначает результаты расчетов в свободном пространстве

**Заключение.** Представленные результаты демонстрируют эффективность использования композиционных материалов на основе фосфатных керамик в качестве поглотителей микроволнового излучения. Способность поглощать до 100% падающего излучения в сочетании с возможностью варьирования частоты максимального поглощения путем использования нанодисперсных наполнителей с различными свойствами делает данные композиционные материалы перспективными для множества применений.

Экспериментально наблюдаемый коэффициент поглощения изготовленных композитов в волноводе варьировался от 70 до 100% в диапазоне 26 - 37 ГГц. Добавления к композиту малых (ниже порога перколяции) количеств углеродных нанотрубок позволяет существенно изменять показатель преломления материала, что приводит к улучшению поглощения электромагнитного излучения в свободном пространстве.

Работа выполнена при поддержке ФЦП Министерства образования и науки Российской Федерации, ПНИЭР RFMEFI57715X0186.

#### **Литература**

1. Qiang, C. *Journal of Alloys and Compounds* / C. Qiang, et al. // 506(1) : 2010. – Pp. 93–97.
2. Tsay, C. Y. *Journal of Applied Physics* / C. Y. Tsay, et al. // 107(9). – 2010.
3. Duan, M. C. *Journal of Applied Physics* / M. C. Duan // 115(17). – 2014.
4. Bychanok, D. *Physica Scripta* / D Bychanok, et al. // 90(9): 094019. – 2015.
5. Bychanok, D. *Applied Physics Letters* / D. Bychanok, et al. // Pp. 108:013701, – 2016.
6. Suslyayev, V. *Materials Sciences and Applications* / V. Suslyayev, et al. // 5(11) : 2014. – Pp. 803–811.
7. Plyushch *Phys. Status Solidi A* / Plyushch, et al. /, Plyushch et al. / 211(11) : November, 2014. – Pp. 2580–2585.
8. Plyushch *Physics of the Solid State* / Plyushch et al. // 56(12) : 2014. – Pp. 2537–2542.

9. Bychanok, D. J. Appl. Phys. / D. Bychanok, et al. // 113(12) : 124103 – 6, – March 2013.
10. Kuzhir, P. Thin Solid Films / P. Kuzhir, et al. // 519(12) : 2011. – Pp.4114–4118.

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МДО-ПОКРЫТИЙ,  
ПОЛУЧЕННЫХ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НАНОАЛМАЗОВ  
НА ВЫСОКОПРОЧНЫХ СПЛАВАХ АЛЮМИНИЯ**

**А. И. Комаров<sup>1</sup>, В. И. Комарова<sup>1</sup>, А. П. Корженевский<sup>2</sup>,  
Ю. И. Фролов<sup>1</sup>, А. С. Романюк**

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, al\_kom@tut.by

<sup>2</sup>Научно-производственное закрытое акционерное общество  
«Синта», г. Минск, Беларусь, sinta92@yandex.ru

Исследовано влияние алмазсодержащей шихты (ША-А) на процесс МДО, структурные характеристики и микротвердость керамических покрытий, созданных на алюминиевых сплавах АД35 и В95. Установлено, что ША-А интенсифицирует микроплазменные процессы, приводит к увеличению толщины покрытия в 1,5 – 2,0 раза. Максимальный уровень микротвердости для АД35 составляет 30 ГПа (в 1,8 раз выше базового), а В95 – 24 ГПа (в 1,4 раза выше базового).

**Введение.** Наноалмазы детонационного синтеза, обладая уникальным сочетанием структурных характеристик, таких, как размеры кристаллитов в пределах 4 – 10 нм, удельная поверхность до 450 м<sup>2</sup>/г, плотность кристаллов 3,1 г/см<sup>3</sup>, наличие активной оболочки, состоящей из различных функциональных групп, гидрофильность оказывают существенное воздействие на структурообразование различных материалов [1]. Выполненные ранее исследования [2–6] показали, что ультрадисперсная алмазсодержащая шихта (УДАГ) с объемной долей алмазной фазы до 40 – 50%, введенная в электролит для микродугового оксидирования (МДО), приводит к значительному увеличению толщины керамического покрытия (КП) на сплавах алюминия (а следовательно, существенно интенсифицирует этот процесс [6]), его микротвердости, износостойкости, несущей способности [4]. Например, при МДО дозвтектического силумина АК5М2,

являющегося сложным объектом для МДО-обработки, использование добавок УДАГ позволило снизить неоднородность структуры КП, достичь повышения его толщины в 1,5 – 2,8 раза, микротвердости в 1,3 – 1,5 раза, износостойкости и несущей способности в 3 – 4 раза [5]. Наряду с этим было отмечено снижение на 10 – 15% коэффициента трения без смазочных материалов покрытия по стали [7] и на 40 – 45% для пары КП-КП, что связано с повышенным содержанием в покрытии высокопрочной фазы  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и включением в структуру оксидокерамического слоя наноразмерных частиц алмаза и графита [2, 3].

Дальнейшие исследования показали, что эффект интенсификации микроплазменных процессов, лежащих в основе формирования покрытий методом МДО, и связанных с ней повышенных характеристик и свойств покрытий, может быть достигнут добавками других форм нанокремния, в частности УНТ [8], продуктов синтеза фуллеренов [9], аморфного нанокремния [10], шунгита [11], графена [12]. Повышение характеристик покрытий и интенсификация микроплазменного процесса при использовании различных форм кремния было достигнуто благодаря разработанной методологии подготовки суспензий и обеспечения их седиментационной и агрегативной устойчивости. Целью настоящей работы является систематическое исследование структурообразования керамических покрытий, создаваемых на высокопрочных деформируемых сплавах алюминия под воздействием алмазосодержащей шихты ША-А.

**Методика исследования.** В качестве основы для создания КП использовался деформируемый сплав АД35 и высокопрочный В95 (таблица), из которых изготавливались образцы размером 18x10x6 мм для микродуговой обработки. Процесс МДО проводился в анодно-катодном режиме на разработанной в Объединенном институте машиностроения установке УЭМПО при использовании силикатно-щелочного электролита – базового (4 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 2 г/л КОН) и модифицированного шихтой ША-А, включающей до 60% алмазной фазы. Концентрация добавок ША-А в раствор составляла 125, 250 мг/л.

Химический состав матричных сплавов

Сплав	Элементы и их содержание, мас. %									
	Si	Mn	Cr	Ti	Cu	Mg	Zn	Ni	Fe	Al
АД35	0,7 – 1,3	0,4 – 1,0	0,25	0,1	0,1	0,6 – 1,2	0,2	–	0,5	ост.
В95	0,5	0,2 – 0,6	0,10 – 0,25	0,05	1,4 – 2,0	1,8 – 2,8	5,0 – 7,0	0,1	0,5	ост.

Структурно-фазовое состояние КП изучалось на поперечных шлифах методами рентгеноструктурного и металлографического анализов. Рентгеноструктурные исследования проводились на автоматизированном комплексе на базе дифрактометра ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении с применением вторичной монохроматизации рентгеновского пучка кристаллом пиролитического графита. Для получения информации о характере изменения фазового состава КП по его глубине осуществлялось послойное механическое удаление слоев с поверхности к основе с последующей рентгеновской съемкой каждого слоя. Съемка проводилась в режиме сканирования с шагом  $0,1^\circ$  продолжительностью 20 с в каждой точке. Морфология структурных составляющих образцов КП изучалась на поперечных шлифах на микроскопах МИМ-8, JX-200E. ДюрOMETрический анализ поперечных шлифов КП проводился на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,20; 0,49 Н в зависимости от исследуемого участка шлифа.

**Результаты и их обсуждение.** Деформируемый сплав АД35 относится к группе авиалей (авиационных алюминиевых сплавов) системы Al-Mg-Si, имеет гранецентрированную кубическую решетку с периодом  $a = 0,40496$  нм. Вследствие относительно низкой легированности (таблица) сплавы данной группы уступают дюралюминам по прочности, но более пластичны как в холодном, так и горячем состоянии и обладают лучшей коррозионной стойкостью. Одновременно с этим сплавы системы Al-Mg-Si характеризуются высоким пределом выносливости. Высокая пластичность этих сплавов позволяет подвергать их штамповке, вытяжке, изготавливать из них прессованные изделия сложной формы, для которых требуется сочетание средней прочности,

высокой пластичности и коррозионной стойкости. Высокопрочный деформируемый сплав В95 относится к системе Al-Zn-Mg и также обладает ГЦК-структурой с постоянной решетки  $a = 0,4050$  нм. Как и все сплавы этой группы, В95 отличается высоким временным сопротивлением (600 – 700 МПа), близким к нему по значениям предела текучести. Вместе с тем, высокопрочные сплавы не являются теплопрочными и при длительной эксплуатации их можно использовать до температур, не превышающих 100 – 120 °С.

Оба исследуемые сплава термоупрочняемые, при этом традиционно средний уровень их упрочнения достигается закалкой с последующим естественным или искусственным старением [13–15]. Хотя все авиали предназначены для работы при комнатной или близкой к ней температуре, все же в производственных условиях в процессе изготовления деталей, а иногда и при эксплуатации некоторых деталей возможны перегревы, приводящие к значительному уменьшению прочности и коррозионному растрескиванию В95 [16]. Основываясь на ранее полученных результатах, можно ожидать, что модифицирование керамическим покрытием поверхности сплавов АД35, В95 обеспечит достижение значительного повышения уровня упрочнения, а, следовательно, расширения области применения этих сплавов вплоть до тяжело нагруженных узлов конструкций различного назначения и повышенных температур.

На рис. 1 приведены микроструктуры КП на образцах из АД35, полученных в базовом (а) и модифицированном ША (б, в) электролитах. Как следует из анализа полученных металлографических результатов, модифицирование электролита наноалмазами оказывает существенное воздействие на структурообразование КП на деформируемом сплаве АД35. Последнее, прежде всего проявляется в росте скорости образования покрытия, иными словами толщины  $\delta$ , которая в случае базовых образцов составляет 130 мкм (рис. 1, а). Добавка в электролит ША-А в количестве  $c = 125$  мг/л сопровождается резким возрастанием величины  $\delta$ , достигающей 230 мкм, что превышает базовое значение в  $\sim 1,8$  раз (рис. 1, б). При повышении концентрации до 250 мг/л интенсивность микроплазменного процесса по сравнению с  $c = 125$  мг/л замедляется и толщина КП

здесь становится равной 250 мкм (рис. 1, в), что выше базового в 1,9 раз.

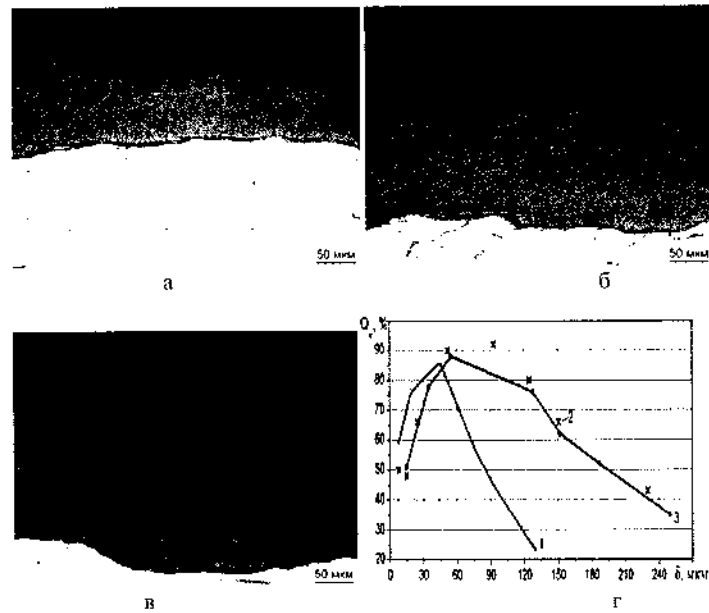


Рис.1. Микроструктуры КП на образцах из АД35, полученных в базовом электролите (а) и с добавкой ША-А с концентрацией: 125 мг/л (б); 250 мг/л (в); послойное распределение корунда ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) по глубине покрытия без добавки (1), с ней при концентрации 125 мг/л (2), 250 мг/л (3)

Другой характер воздействия концентрации наноалмазов на процесс микродугового оксидирования регистрируется при микроплазменной обработке высокопрочного деформируемого сплава В95 (рис. 2). Здесь, наоборот, при добавке ША-А в количестве 125 мг/л скорость структурообразования покрытия по сравнению с базовым относительно невелика – толщина КП с величины 145 мкм (базовое; рис. 2, а) возрастает до  $\delta = 173$  мкм (в 1,2 раза; рис. 2, б). Дальнейшее увеличение концентрации ША-А до 250 мг/л интенсифицирует микроплазменный процесс, о чем свидетельствует толщина КП 300 мкм (рис. 2, в), превосходящего базовое значение  $\delta$  в ~2 раза. Другой особенностью исследуемых



покрытий на высокопрочных деформируемых сплавах является формирование развитой (волнистой) границы раздела между КП и основой. В то же время, согласно ранее полученным данным [2, 3], в случае микроплазменной обработки деформируемых сплавов Д16, АК4 между этими структурными составляющими формируется практически прямолинейная граница, что, по-видимому, обусловлено более гомогенной структурой этих сплавов в исходном состоянии.

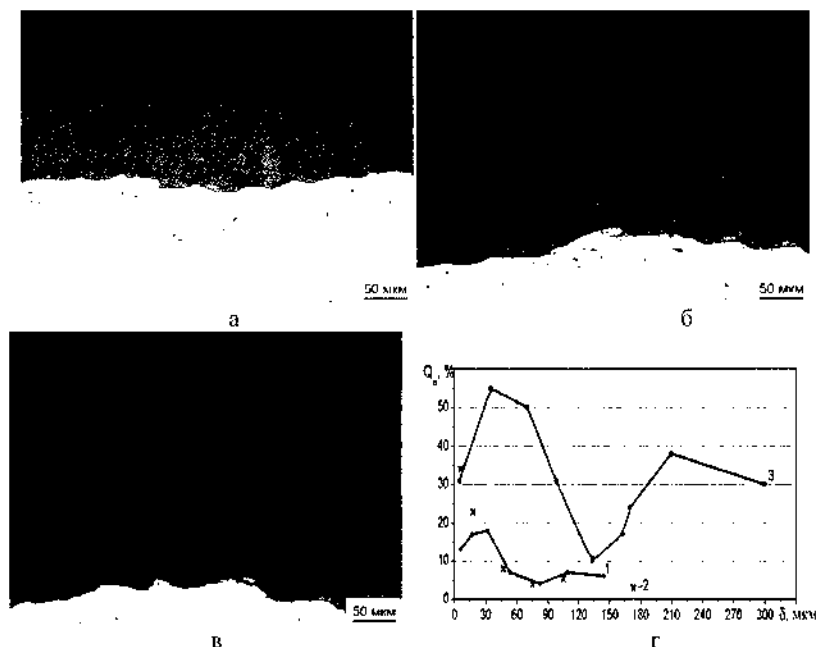


Рис. 2. Микроструктуры КП на образцах из В95, полученного в базовом (а) и модифицированном ША-А электролите с концентрацией: 125 мг/л (б), 250 мг/л (в); послойное распределение  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  по глубине покрытия без добавки (1), с ней концентрацией 125 мг/л (2), 250 мг/л (3)

На рис. 3 приведены фрагменты дифрактограмм слоев немодифицированного покрытия (рис. 3, а, б) и модифицированного алмазсодержащей шихтой, полученного на сплавах АД35 (а, в), В95 (б, г). Анализ этих данных позволяет заключить, что в обоих случаях состав покрытия на этих сплавах представлен двумя

формами оксида алюминия – корундом ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и низкотемпературной фазой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

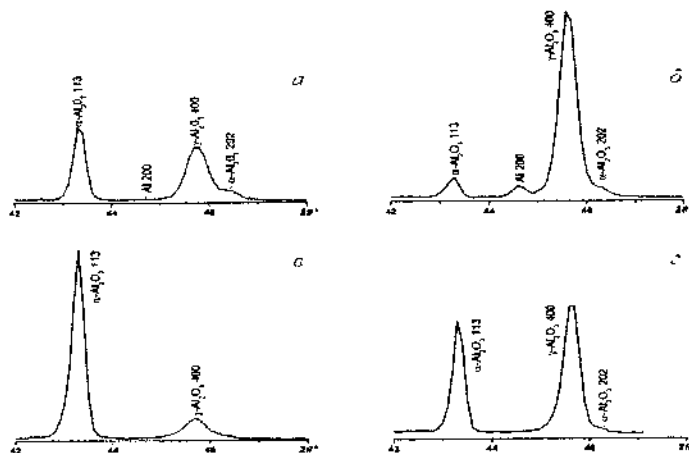


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм КП, созданного на сплавах АД35 (а, в), В95 (б, г) в базовом (а, б) и модифицированном ША-А (250 мг/л) электролитах (в, г); распределение интенсивности в дифракционных линиях приведено для слоев, удаленных от основы:  $\delta = 94$  мкм (а); 128 (в); 109 (б); 210 мкм (г)

Видно также, что преимущественной фазой в покрытии, полученном на сплаве АД35, является  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а В95 –  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Для последнего это особенно характерно для базового КП (рис. 3, б). Вследствие пониженных по сравнению с корундом свойств для слоя  $\delta = 128$  мкм на соответствующей дифрактограмме регистрируется линия 200 основы (Al). Модифицирование электролита в обоих случаях сопровождается резким ростом в покрытии объемной доли корунда (рис. 3, в, г). Полученные результаты показали, что соотношение фаз  $\alpha$ -,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  как в базовом, так и модифицированном покрытии существенно изменяется по мере приближения от поверхности к основе (рис. 1, г; сплав АД35), (рис. 2, г; сплав В95).

В случае КП на сплаве АД35 влияние ША-А на фазовый состав особенно значимо для слоев, расположенных от основы на расстоянии  $\delta = 60 - 130$  мкм, где содержание корунда в покрытии в 1,3 – 4 раза выше по сравнению с базовым. Следует отметить,

что эффект роста количества корунда  $Q_a$  для анализируемого КП практически близок для концентраций ША-А  $c = 125$  мг/л,  $c = 250$  мг/л (рис. 1, г).

Воздействие ША-А на структурообразование КП при МДО сплава В95 проявляется по-иному. При концентрации этой сажи 125 мг/л в электролите регистрируется возрастание величины  $Q_a$  в слоях покрытия, расположенных вблизи (5 – 15 мкм) к основе, а в более удаленных слоях отличия фазового состава КП от базового не отмечается (рис. 2, г, кривая 2). При увеличении концентрации ША-А до 250 мг/л, напротив, происходит интенсивное (за исключением слоя  $\delta = 130$  мкм) образование в покрытии  $\alpha$ - $Al_2O_3$ , что подтверждается превышением  $Q_a$  до 3-х раз относительно базового КП (рис. 2, г, кривая 3).

Учитывая наиболее высокие среди оксидов алюминия физико-механические свойства корунда, следует ожидать повышения прочностных свойств модифицированного алмазосодержащей шихтой ША-А покрытия, что непосредственно подтверждается результатами дюрометрического анализа (рис. 4).

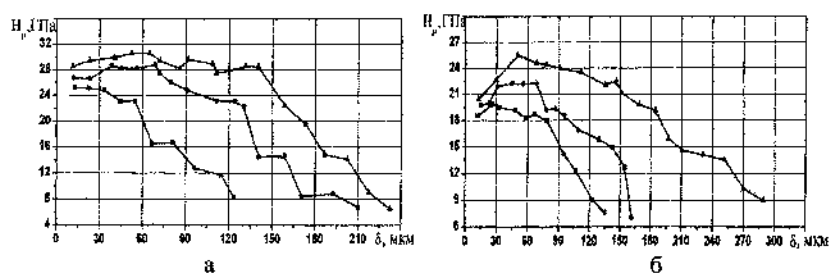


Рис. 4. Распределение микротвердости в слоях модифицированного ША-А покрытия на образцах из АД35 (а) и В95 (б)

**Заключение.** В результате проведенных исследований показано, что введение алмазосодержащей шихты (ША-А) в базовый электролит приводит к значительной интенсификации процесса МДО, что, в свою очередь, приводит к росту толщины керамических покрытий и микротвердости.

В частности, толщина покрытия на сплаве АД35 даже при низкой концентрации модификатора ( $c = 125$  мг/л) возрастает в 1,8

раз и достигает 230 мкм, что говорит о высокой эффективности ША-А для данного сплава. Установлено, что увеличение концентрации до 250 мг/л не оказывает значительного влияния на толщину КП, прирост которой составляет всего 8%. В то же время для сплава В95 характерны иные результаты: при  $c = 125$  мг/л значительной интенсификации процесса не происходит и толщина возрастает всего на 16,2%. Увеличение концентрации до 250 мг/л приводит к значительному (в ~2 раза) росту толщины КП.

Выявлено, что модифицирование ША-А также оказывает значительное влияние на фазовый состав покрытия, а именно позволяет значительно увеличить долю высокотемпературной модификации корунда (до 95% для АД35 и до 50% для В95). Это, в свою очередь, оказывает значительное влияние на микротвердость покрытий: у сплава АД35 возрастает в 1,2 – 1,8 раза по сравнению с базовой и достигает ~30 ГПа (при  $c=250$  мг/л), у сплава В95 возрастает в 1,1 – 1,4 раза и достигает ~26 ГПа (при  $c = 250$  мг/л).

### Литература

1. Долматов, В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб. : СПбГПУ, 2003. – 344 с.
2. Витязь, П. А. Модифицирование материалов и покрытий нанораз-мерными алмазосодержащими добавками / П. А. Витязь, В. И. Жорник, В. А. Кукареко [и др.] – Минск : Беларус. навука, 2011. – 527 с. (монография).
3. Комаров, А. И. Создание износостойких упрочняющих покрытий микродуговым оксидированием, непосредственной и последующей модификацией углеродными наноматериалами: (монография) / А. И. Комаров // Перспективные технологии под ред. В. В. Клубовича – Витебск : УО «ВГТУ», 2011. – С. 114–148.
4. Пат. 7607 Респ. Беларусь, МПК С 25D 11/06. Электролит для микродугового оксидирования алюминия и его сплавов / П. А. Витязь, В. И. Жорник, А. И. Комаров [и др.]; заявитель ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси» – 20020116; заявл. 13.02.2002; опубл. 30.12.2005. Афіцыйны бюлетэнь // Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 6.
5. Комаров, А. И. Особенности формирования покрытий на алюминиевых сплавах с гетерогенной структурой методом

микродугового оксидирования / А. И. Комаров // *Материалы, технологии, инструменты*. – Гомель, 2003. – Т. 8, № 1. – С. 97–101.

6. Витязь, П. А. Интенсифицирующее воздействие углеродных наночастиц на формирование микродуговых покрытий на сплавах алюминия / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова // *Коррозия: материалы, защита*. – 2011, № 5. С. 42.

7. Комаров, А. И. Структурные изменения в поверхностных слоях допированного фуллеренами МДО-покрытия при фрикционном контакте со сталью без смазочных материалов / А. И. Комаров // *Сб. научных трудов VII МНТК Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин*. – Новополоцк : ПГУ, 2009, Т. 2, С. 45–49.

8. Комаров, А. И. О структурообразовании МДО-покрытий в модифицированных углеродными нанотрубками электролитах / А. И. Комаров, В. И. Комарова, В. А. Крауклис [и др.] // *Сб. научных статей Наноструктуры в конденсированных средах : VIII МНК Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах*. – Минск: ИТМО НАН Беларуси.–2014. – С. 190–196.

9. Витязь, П. А. Роль фуллеренсодержащих саж в структурообразовании МДО-покрытий / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова [и др.] // *Сб. научных статей Наноструктуры в конденсированных средах: VIII МНК Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах*: – Минск : ИТМО НАН Беларуси, 2014. – С. 3–12.

10. Витязь, П. А. Влияние наноразмерных частиц углерода на формирование структуры и свойств микродуговых керамических покрытий на сплавах алюминия / П. А. Витязь, А. И. Комаров, В. И. Комарова // *Докл. НАН Беларуси*. – 2013, т. 57, № 2. С. 96–101.

11. Комаров, А. И. Интенсифицирование микроплазменных процессов под воздействием шунгитового наноуглерода в процессе формирования керамических покрытий на сплавах алюминия / А. И. Комаров, В. И. Комарова, Н. Н. Рожкова [и др.] // *Графен: молекула и 2d-кристалл: I Российская конф.* – Новосибирск, 2015: – С. 139.

12. Золотая, П. С. Модифицированные графеноподобным углеродом керамические микродуговые покрытия / П. С. Золотая //

Сб. материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов Физико-химия и технология неорганических материалов: (с международным участием). – М. : ИМЕТ РАН, 2015. – С. 216–218.

13. Промышленные алюминиевые сплавы: Справочник, 2-ое изд. / под ред. Квасова Ф. И., Фридляндера И. Н. – М. : Металлургия, 1984. – 528 с.

14. Фридляндер, И. Н. Высокопрочные деформируемые алюминиевые сплавы / И. Н. Фридляндер // – М. : Оборонгиз, 1960. – 290 с.

15. Фридляндер, И. Н. Алюминиевые деформируемые конструкционные сплавы / И. Н. Фридляндер // – М. : Металлургия, 1979. – 208 с.

16. Романов, В. В. Коррозионное растрескивание металлов / В. В. Романов // – М. : Гостехиздат, 1960. – 179 с.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИЙ  
ФУЛЛЕРЕНОВ  $C_{20}$  И  $C_{60}$  С МОЛЕКУЛАМИ  
ВОДОРОДА, ХЛОРА И ВОДЫ**

**Н. А. Поклонский, С. В. Раткевич, С. А. Вырко, А. Т. Власов**

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

Методом РМЗ проведены расчеты химических реакций с участием молекул  $C_{20}$ ,  $C_{60}$ , водорода, хлора и воды. По изменению энергии Гиббса выявлены реакции с выделением водорода при комнатной температуре и атмосферном давлении.

**Введение.** В настоящее время широко обсуждаются разнообразные применения фуллеренов. Известно несколько структур замещенных функционализированных фуллеренов с высокой симметрией [1]. Показано, что малые концентрации смеси фуллеренов в графитовой шихте с металлами-катализаторами Ni–Mn в 1,6 раза снижают энергию активации фазового перехода графит – алмаз (в интервале температур 1600 – 1800 К при давлении 5 ГПа) [2]. Для получения фуллеренов все еще актуально исследование энергетики элементарных химических реакций в углеродной плазме [3, 4]. Изучаются преимущества хлорированных фуллеренов  $C_{60}Cl_{30}$  [5]. В работе [6] показан способ получения  $C_{60}Cl_{30}$  и обсуждается его структура на основе спектрального анализа, а в [7] исследуют энтальпию образования чистого хлорированного фуллерена  $C_{60}Cl_{30}$ . Авторы работы [8] детально исследуют термодинамику (изменения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса) кристаллического сольвата хлорида фуллерена  $C_{60}Cl_{30} \cdot 0.09Cl_2$ , который был экспериментально синтезирован.

Описана возможность хлорирования фуллеренов и существования их устойчивых структур, а также исследовано при комнатной температуре хлорирование одно- и многозарядных катионов  $C_{60}$  методом потока избранных ионов [9, 10]. Результаты

согласуются с тенденциями сродства хлорида и энергии ионизации. Обсуждается, как электрохимический способ может отделить анионы хлора, для получения из  $C_{60}Cl_{30}$  менее устойчивых хлорированных фуллеренов для последующего частичного замещения атомов хлора другими органическими группами [11]. Обсуждается экспериментальное присоединение перхлоропирацилена к  $C_{60}$  в присутствии хлора с помощью радиочастотной печи [12]. Изучаются химические процессы галогенизации чистых фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , также показано сравнение процессов бромирования, фторирования и фенилизации [13]. Галогенпроизводные подвержены нуклеофильному замещению, которое обеспечивает путь к образованию многих соединений фуллеренов, но исключает использование фторпроизводных в качестве смазочных материалов. С помощью теоретических расчетов методами AM1 и MM+ изучены электронные спектры хлорированных производных и термодинамическая спонтанность реакции нуклеофильного замещения хлорфуллерена [14]. Также было показано, что теплота образования хлорированных производных  $C_{60}$  достигает минимума при присоединении 20 – 26 атомов хлора, далее появляется другой минимум (при более высокой энергии) при 36 атомах хлора. В [15] авторы показывают, что  $nC_{60}$  подвергается значительному окислению в присутствии свободного хлора и скорость реакции окисления возрастает с концентрацией свободного хлора, будучи в обратной зависимости от pH – раствора. При этом кластеры продуктов являются относительно более гидрофильными, чем исходный  $nC_{60}$ . Подчеркивается важность понимания реакционной способности  $nC_{60}$  и идентификации соответствующих стабильных дочерних продуктов, свойства которых, вероятно, существенно отличаются от свойств исходного материала.

Ранее методом DFT в приближении псевдопотенциала с гибридным потенциалом UB3LYP нами были исследованы возможные реакции молекул  $H_2O$  с фуллереном  $C_{20}$  и найдена химически допустимая реакция, в которой выделяется водород [16]. С учетом имеющихся работ о существовании устойчивых хлоридных фуллеренов и их модификаций в химических реакциях представляется возможным использовать хлор в качестве реагента и катализатора реакций.



Цель данной работы – провести расчет реакций фуллеренов  $C_{20}$  и  $C_{60}$  с хлором и водой, в результате которых в газовой смеси может выделяться водород при температурах, близких к комнатной. Для этого были проведены квантово-химические расчеты  $\Delta G$  для основных возможных реакций.

**Методология и результаты расчета реакций.** Расчеты энергии Гиббса для реакций между углеродными молекулами, молекулами воды и хлора проводились методом молекулярных орбиталей PM3 в программе Gaussian 09 [17]. В расчетах была выполнена полная оптимизация молекул-реактантов  $C_{60}$ ,  $C_{60}Cl_{20}$ ,  $C_{60}Cl_{60}$ ,  $H_2O$  и др. при температурах в диапазоне 278–528 К. Использовалась квазиньютоновская ионная релаксация, реализованная в алгоритме метода Бройдена–Флетчера–Гольдфарба–Шанно (BFGS).

Для оценки возможностей протекания химических реакций при расчете состояний углеродных молекул вычислялась зависимость изменения энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  от абсолютной температуры  $T$ , где  $\Delta H$  – изменение энтальпии,  $\Delta S$  – изменение энтропии. На рис. 1 приведены результаты термохимических расчетов изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  в реакциях 1 – 9. Это лишь те реакции, которые химически возможны и представляют особый интерес для цели работы.

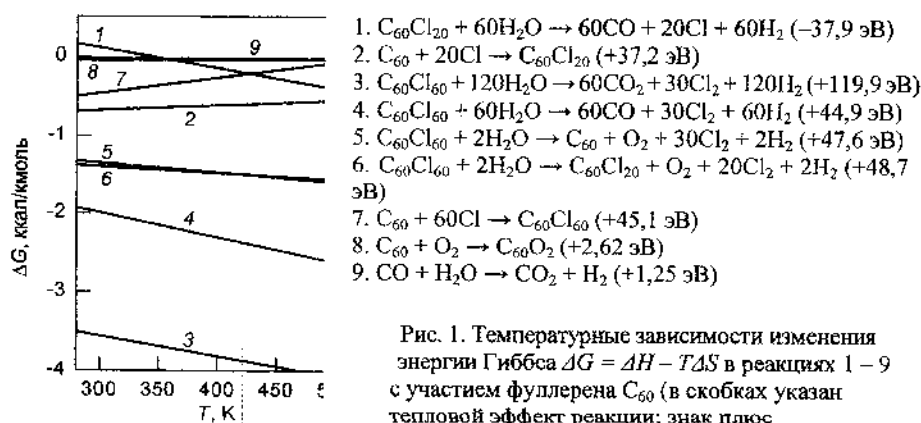


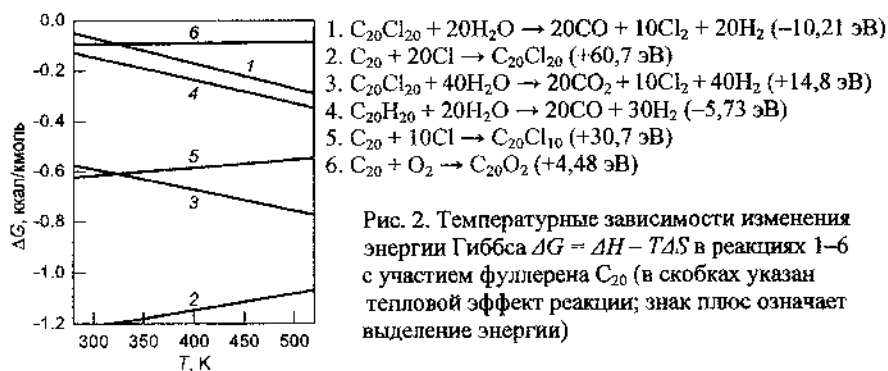
Рис. 1. Температурные зависимости изменения энергии Гиббса  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  в реакциях 1 – 9 с участием фуллерена  $C_{60}$  (в скобках указан тепловой эффект реакции; знак плюс означает выделение энергии)

Если в указанных реакциях изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  окажется меньше нуля, то такие реакции возможны с высокой долей вероятности. Согласно результатам, приведенным на рис. 1, видно, что во всем рассматриваемом температурном диапазоне при взаимодействии с водой все реакции 3 – 6, энергетически допустимы с выходом водорода. Однако реакция 1 возможна лишь при температурах  $T > 378$  К. Реакции 2 и 7 также возможны и показывают, что атомы хлора легко присоединяются к фуллерену  $C_{60}$  даже при комнатных температурах. В реакциях 5 и 6 энергия  $\Delta G$  приблизительно одинакова, хлор в них играет роль катализатора для получения водорода. Из реакций 1, 3, 4 видно, что вода может разрушать фуллерен с выделением водорода. При протекании реакций 5 и 6 видно, что наряду с водородом может выделяться кислород, который впоследствии может присоединяться к фуллерену (рис. 1, реакция 9), образуя молекулу  $C_{60}O_2$  с малой вероятностью по энергии.

Заметим, что при температуре около  $100$  °С реакции 5 и 6 протекают энергетически равновероятно, при этом может образовываться  $C_{60}Cl_{20}$ , который при наличии паров воды может мгновенно разрушаться (как в реакции 1). В реакциях 1 и 4 выделяется угарный газ, который при взаимодействии с водой в цикле реакций превращается в углекислый газ ( $CO_2$ ), и выделяется водород (рис. 1, реакция 9).

Согласно рис. 1, наиболее вероятным по энергии является протекание реакций 3 и 4, причем разрушение фуллерена неблагоприятно для технологического процесса, так как в циклическом процессе нужны новые фуллерены  $C_{60}$ . Поэтому эти реакции могут представлять интерес лишь для получения водорода в большом молекулярном количестве, но с расходом фуллерена. Для увеличения вероятности протекания реакций 5 и 6, сохраняющих фуллерен, и для подавления реакций 3 и 4 возможно, необходимо будет воздействие внешнего излучения или не допускать насыщения фуллерена хлором.

На рис. 2 представлены реакции с участием малого фуллерена  $C_{20}$ . Реакции с молекулами  $C_{20}$  с большей вероятностью протекают при полном насыщении  $C_{20}$  атомами хлора. Присоединение атомарного хлора к  $C_{20}$  энергетически возможно (рис. 2, реакции 2, 5).



Анализ этих реакций на рис. 2 показывает, что увеличение числа атомов хлора, присоединенного к молекуле  $C_{20}$ , понижает ее энергетику (как  $\Delta H$ , так и  $\Delta G$ ). Реакция с выделением водорода при взаимодействии  $C_{20}H_{20}$  с водой также возможна (реакция 4), причем зависимость  $\Delta G$  качественно совпадает с  $\Delta G$  такой же реакции рассчитанной методом DFT UB3LYP в работе [16]. На рис. 2 также видно, что может происходить реакция 1, в которой  $C_{20}Cl_{20}$  взаимодействует с водой, в результате выделяются угарный газ (CO), водород ( $H_2$ ) и молекулы хлора ( $Cl_2$ ). Реакции с участием фуллерена  $C_{20}$ , аналогичные реакциям 1, 5, 6 с участием  $C_{60}$  (см. рис. 1), не протекают, так как  $\Delta G > 0$ .

Тепловой эффект реакций (изменение энтальпии с обратным знаком  $-\Delta H$ ) представлен на рис. 1 и 2. Видно, что реакции 2 – 9 с участием фуллерена  $C_{60}$  (рис. 1) протекают с выделением тепловой энергии, а реакция 1 происходит с поглощением энергии. С другой стороны, из химических реакций с участием фуллерена  $C_{20}$  (рис. 2) энергия выделяется лишь в реакциях 2, 3, 5 и 6, а в реакциях 1 и 4 энергия поглощается.

**Заключение.** Для химических реакций с участием молекул  $C_{20}$ ,  $C_{60}$ , водорода, хлора и воды полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 в программном пакете Gaussian 09 рассчитаны зависимости изменения энергии Гиббса  $\Delta G$  от температуры, оказавшиеся линейными. Выявлены возможные химические реакции, протекающие в газовой смеси при взаимодействии с водой и с выделением водорода. Реакции 2, 5, 6,

7 (рис. 1) составляют замкнутый цикл реакций, в которых для уменьшения расхода фуллеренов  $C_{60}$  хлор является своеобразным катализатором при получении водорода. В реакциях 1, 3, 4 (рис. 1) фуллерены разрушаются. Поэтому следует избегать насыщения фуллеренов хлором, а также желателно из среды выводить кислород, т. е. поддерживать в реакторе вакуум. Взаимодействие с водой в реакциях с участием молекулы  $C_{20}$  приводит к ее разрушению.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция» Республики Беларусь.

#### Литература

1. Synthesis of highly functionalized  $C_{60}$  fullerene derivatives and their applications in material and life sciences / W. Yan, et al. // *Org. Biomol. Chem.* 2015. Vol. 13. – Pp. 25–54.
2. Шахов, Ф. М. Влияние фуллеренов на энергию активации фазового перехода графит – алмаз / Ф. М. Шахов, С. В. Кидалов // *ФТТ.* 2014. Т. 56, № 8. – С. 1571–1574.
3. Красинькова, М. В. О механизме образования фуллеренов и углеродных нанотрубок / М. В. Красинькова, А. П. Паугурт // *Письма в ЖТФ.* 2005. – Т. 31, № 8. – С. 6–11.
4. Возможная схема синтеза-сборки фуллеренов / Ф. Н. Томилин [и др.] // *ФТТ.* 2001. Т. 43, № 5. – С. 936–943.
5. Popov, A. A. Electronic structure and spectroscopic studies of  $D_{3d}-C_{60}Cl_{30}$ , a chlorofullerene with a [18]trannulene ring, and its relation to other [18]trannulenes / A. A. Popov, V. M. Senyavin, S. I. Troyanov // *J. Phys. Chem. A.* 2006, Vol. 110, № 23. – Pp. 7414–7421.
6. Synthesis and structure of the highly chlorinated [60]fullerene  $C_{60}Cl_{30}$  with a drum-shaped carbon cage / P. A. Troshin, et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. – Vol. 44, № 2. – Pp. 234–237.
7. Стандартная энтальпия образования хлорида фуллерена  $C_{60}Cl_{30}$  / Т. С. Папина [и др.] // *Журнал физической химии.* Т. 81, № 2. – С. 211–215.
8. The standard thermodynamic functions of fullerene chloride,  $C_{60}Cl_{30}$  / A. I. Druzhinina, et al. // *J. Chem. Thermodynamics.* 2010. – Vol. 42, № 2. – Pp. 165–168.

9. Sheka, E. Fullerenes: nanochemistry, nanomagnetism, nanomedicine, nanophotonics / E. Sheka. – Boca Raton: CRC Press, 2011. – 312 p.

10. Chlorination of charged buckyballs: reactions of  $C_{60}^{x+}$  cations ( $x = 1-3$ ) with  $Cl_2$ ,  $CCl_4$ ,  $CDCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ , and  $CH_3Cl$  / Y. Ling, et al. // *Int. J. Mass Spectrometry*. 1999. Vol. 182 – 183. Pp. 349–356.

11. Chemical and electrochemical reduction of the highly chlorinated fullerenes  $C_{60}Cl_{24}$  and  $C_{60}Cl_{30}$  / P.A. Troshin, et al. // *Mendeleev Commun.* 2006. – Vol. 16, № 4. – Pp. 206–208.

12. Mueller, A. Perchloropyracylene and its fusion with  $C_{60}$  by chlorine-assisted radio-frequency furnace synthesis / A. Mueller, et al. // *Chem. Eur. J.* 2011. – Vol. 17, № 42. – Pp. 11797–11804.

13. Isolation, characterization, and chemical reactions of fullerenes / R. Taylor, et al. // *Pure & App. Chem.* 1993. – Vol. 65, № 1. – Pp. 135–142.

14. Mondini, P. Chlorinated fullerenes: a theoretical study / P. Mondini, F. Cataldo // *Fullerene Sci. Technol.* 2001. – Vol. 9, № 1. – Pp. 25–36.

15. Ground state reactions of  $nC_{60}$  with free chlorine in water / J. Wu [et al.] // *Environ. Sci. Technol.* 2016. – Vol. 50, № 2. – Pp. 721.

16. Poklonski, N. A. Thermochemistry modeling of hydrogen and water influence on  $C_{20}$  cage decay / N. A. Poklonski, S. V. Ratkevich, S. A. Vyrko // *Contributed Papers of VIII Int. Conf. Plasma physics and plasma technology (PPPT-8)*, Minsk, Sept. 14–18, 2015: In 2 vols. / B.I. Stepanov Institute of Physics, NASB. – Minsk : Kovcheg, 2015. – Vol. I. – Pp. 177–180.

17. Gaussian 09, Revision A. 1 / M. J. Frisch, et al. // Wallingford CT: Gaussian, Inc. 2009. [Электронный ресурс] режим доступа: <http://www.gaussian.com>. – Дата доступа : 10.06.2016.

**ПОЛУПРОВОДНИКОВАЯ ДВУХСЕНСОРНАЯ  
МИКРОСИСТЕМА НА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ  
ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ  
ГАЗОВ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ**

**А. И. Захлебаева<sup>1</sup>, О. Г. Реутская<sup>2</sup>,  
Г. Г. Горох<sup>1</sup>, И. А. Таратын<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, zakhlebayeva@bsuir.by

<sup>2</sup>Белорусский национальный технический университет,  
г. Минск, Беларусь, oreutskaya@gmail.com

<sup>3</sup>ОАО Минский научно-исследовательский институт  
радиоматериалов, г. Минск, Беларусь, mems.irma@gmail.com

Разработана конструкция и технология изготовления двухсенсорной газовой микросистемы на подложке из нанопористого анодного оксида алюминия. Исследованы электрофизические характеристики разработанной микросистемы, получены отклики к воздействию активных газов.

Одним из путей улучшения рабочих характеристик сенсорных микросистем для контроля состава окружающей среды является использование в их конструкции нанопористых подложек из анодного оксида алюминия (АОА). Хорошая механическая прочность АОА позволяет формировать на одном кристалле микросистемы, содержащие несколько сенсоров, сохраняя при этом размеры монокристаллической структуры [1]. Структурирование сформированных по золь-гель технологии металлооксидных газочувствительных слоев обеспечивает высокие сенсорные отклики на ряд токсичных и горючих газов. Изготовление на одной подложке мультисенсорных микросистем с различными газочувствительными слоями позволяет проводить распознавание состава многокомпонентных газовых сред.

В данной работе представлены результаты разработки конструкции и технологии формирования, а также исследования

электрофизических характеристик двухсенсорной микросистемы на подложке из АОА.

**Изготовление сенсоров на подложках из анодного оксида алюминия.** Подложки из АОА толщиной  $60 \pm 1$  мкм и пористостью 25 – 55% изготавливали методом двухстадийного электрохимического анодирования в 0,5 М растворе щавелевой кислоты при напряжении анодирования 50 В [1, 2]. На первой стадии анодирования формировали первичный неупорядоченный слой АОА, после чего проводили его селективное растворение. На второй стадии анодирования по отпечаткам оксидных ячеек, оставшимся на поверхности алюминия после удаления первичного слоя АОА, формировали слой упорядоченного оксида.

Был разработан технологический маршрут изготовления кристалла газового сенсора на АОА подложке [2]. На планарную сторону подложки методом магнетронного распыления осаждали слой платины, после чего методами фотолитографии и ионно-лучевого травления формировали нагреватель и электроды с контактными площадками. За счет шероховатости пористой поверхности, а также частичного проникновения платины в открытые верхние части пор пленка приобретала структурированную поверхность и высокую адгезию к подложке, которая сохранялась при многократных температурных перепадах.

Формирование сквозных окон для минимизации тепловых потерь в конструкции сенсора проводили по разработанной в ОАО «Минский НИИ радиоматериалов» инновационной технологии микромеханической обработки нанопористого анодного оксида алюминия, которая заключалась в химическом травлении анодного оксида через маску V-Al, сформированную на планарной и обратной сторонах подложки магнетронным распылением с последующей фотолитографией.

Газочувствительный металлооксидный слой изготавливали золь-гель методом и наносили капельным методом из раствора на соответствующую область нагревателя таким образом, чтобы пленка замыкала собой концы сигнальных электродов. Для создания хорошего контакта к платиновым электродам и формирования необходимой структуры слоя проводили соответствующую термообработку нанесенного слоя.

Технологический маршрут изготовления сенсора на подложке из АОА схематически показан на рис. 1.

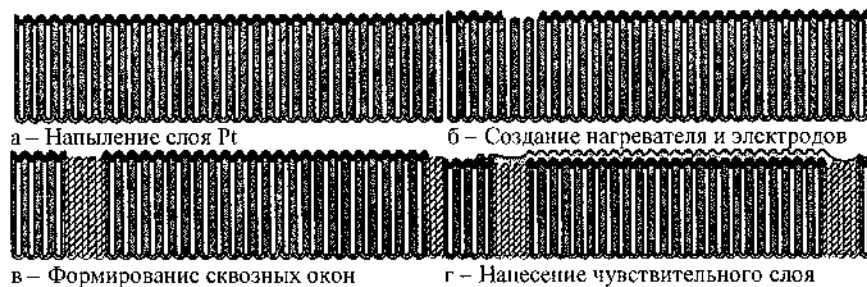


Рис. 1. Технологический маршрут формирования сенсора на АОА подложке

### Конструкция и технология изготовления двухсенсорной микросистемы.

Конструкция двухсенсорной газовой микросистемы представлена на рис. 2. Технологический маршрут изготовления кристалла микросистемы аналогичен описанному выше маршруту изготовления кристалла газового сенсора на АОА подложке.

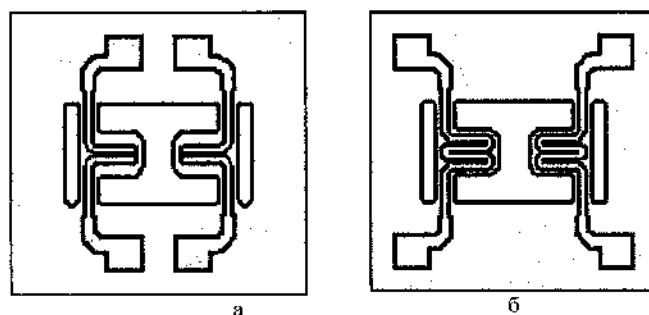


Рис. 2. Конструкция информационных электродов (а) и нагревательных элементов (б) двухсенсорной микросистемы

Сформированный кристалл микросистемы, изготовленный на подложке АОА толщиной 60 мкм и пористостью ~35%, имеет размер 1,25×1,25 мм. На планарной стороне кристалла сформированы две пары платиновых информационных электродов



шириной 50 мкм с нанесенными чувствительными слоями, на обратной стороне – два нагревательных элемента шириной 30 мкм в форме меандра. Расстояние между электродами – 10 мкм, толщина электродов и нагревателей – 5 мкм. Были изготовлены микросистемы с газочувствительными слоями  $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Pt}$  и  $\text{SnO}_2+\text{Pt-Pd}$ .

Использование в топологии газовой микросистемы сквозных отверстий, как и использование самой нанопористой диэлектрической подложки, позволяет снизить потребляемую мощность микросистемы за счет уменьшения объема контактирующего с нагревателем материала подложки и уменьшения коэффициента теплопроводности АОА, зависящего от его пористости [3].

Изготовленные кристаллы микросистемы были разварены в шестивыводной металлический корпус для проведения дальнейших электрофизических измерений. Фотографии микросистемы в корпусе представлены на рис. 3.



Рис. 3. Микросистема в корпусе

**Измерение характеристик микросистемы.** Исследование откликов микросистемы на активные газы проводили на экспериментальном стенде, состоящем из измерительной ячейки, системы создания и поддержания заданной газовой среды в ячейке и приборов измерения электрических сигналов. В качестве поверочных газовых смесей использовали газовые смеси с содержанием 2,8 ppm CO, 11,8 ppm CO, 4 ppm NO<sub>2</sub> и 100 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>. Величину сенсорного отклика определяли как разность между сопротивлением сенсоров при воздействии

активного газа ( $R_{gas}$ ) и сопротивлением сенсоров в воздухе ( $R_{air}$ ). Чувствительность микросистемы определяли как процентное отношение  $R_{gas}$  и  $R_{air}$ :  $S = [(R_{air}-R_{gas})/R_{gas}] \times 100\%$ . Результаты измерений чувствительности микросистемы к  $C_3H_8$ ,  $NO_2$  и  $CO$  приведены в табл. 1.

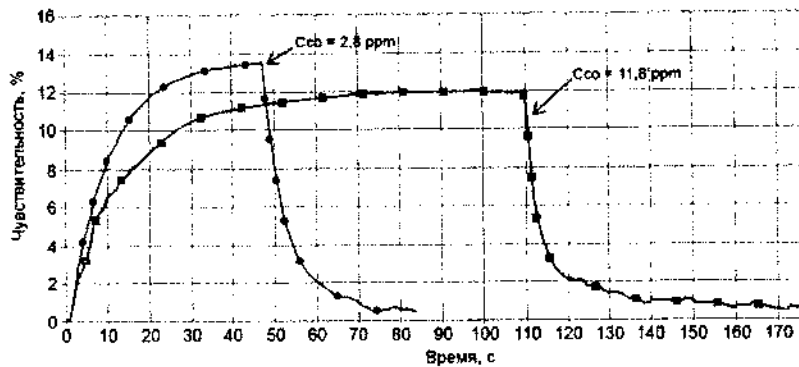
Таблица 1  
Чувствительность газовой микросистемы к  $C_3H_8$ ,  $NO_2$ ,  $CO$

Потребляемая мощность	Концентрация детектируемого газа, ppm	Чувствительность, %
48 мВт	$C(C_3H_8) = 100$	55
	$C(NO_2) = 4$	82
60 мВт	$C(C_3H_8) = 100$	73
	$C(NO_2) = 4$	72
85 мВт	$C(CO) = 11,8$	12
	$C(CO) = 2,8$	15
15 мкВт	$C(CO) = 11,8$	90
	$C(CO) = 2,8$	40

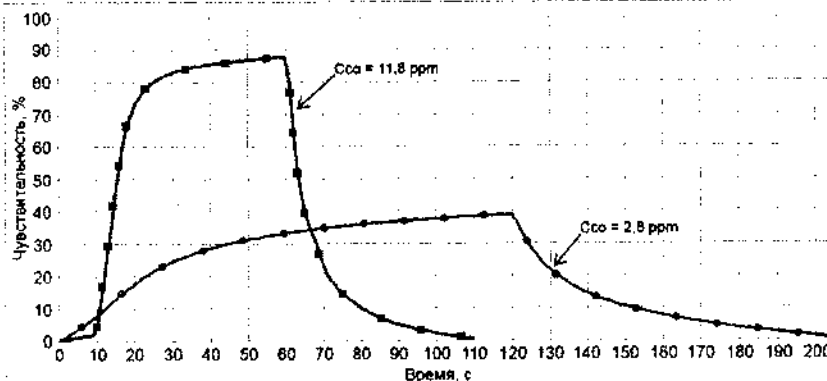
На рис. 4 приведены изотермические отклики микросистемы с чувствительным слоем  $In_2O_3+Al_2O_3+Pt$  при воздействии  $CO$ , полученные в различных режимах измерения.

При проведении измерений в первом режиме устанавливали значения рабочих токов и напряжений сенсоров равными  $I = 61$  мА и  $U = 1,4$  В спустя 5–10 мин, после выхода сопротивления микросистемы на «постоянное» значение, проводили измерения сенсорного отклика на 2,8 ppm и 11,8 ppm  $CO$  при мощности  $N = 85,4$  мВт. Полученные результаты представлены на рис. 4, а.

Во втором режиме измерения после кратковременной (в течение 5 с) работы сенсоров в режиме  $I = 61$  мА,  $U = 1,4$  В, значения рабочего тока и напряжения снижали до  $I = 11$  мА,  $U = 0,118$  В, после чего фиксировали отклики микросистемы на 2,8 ppm и 11,8 ppm  $CO$ , при этом величина потребляемой мощности снижалась до  $N = 14,1$  мкВт (рис. 4, б). Данный режим позволяет получить более высокий сенсорный отклик и снизить потребляемую мощность системы в целом, как показано на рис. 4.



а) Режим измерения:  $I=61$  мА,  $U=1,4$  В,  $N=85,4$  мВт



б) Режим измерения:  $I=61$  мА,  $U=1,4$  В, отжиг  $t=5$  сек, переход в  $I=11$  мА,  $U=0,118$  В,  $N=14,1$  мкВт

Рис. 4. Отклики микросистемы к СО при мощности 85,4 мВт (а) и 14,1 мкВт (б)

Таким образом, варьируя режимами измерения, а также составом чувствительных слоев, можно управлять чувствительностью и избирательностью микросистемы по отношению к различным газам. Использование в конструкции микросистемы нанопористой подложки из АОА позволяет существенно повысить ее чувствительность и понизить потребляемую мощность. Полупроводниковые газовые микросистемы на

наноструктурированных подложках могут быть использованы в инновационных системах обеспечения безопасности жизнедеятельности человека и охраны окружающей среды.

#### **Литература**

1. Газовая микросистема на подложке из пористого анодного оксида алюминия / О. Г. Реутская [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси. – Минск, 2014. – С. 138–145.
2. Химические газовые сенсоры на подложках из нанопористого оксида алюминия / Г. Г. Горох [и др.] // Нано- и микроэлектронная техника. – 2014. – № 9. – С. 45–51.
3. Конечно-элементное моделирование термомеханических свойств нанопористых материалов / В. В. Баркалин [и др.] // Нано- и микросистемная техника. – 2012. – № 1. – С. 18–24.

**ВЛИЯНИЕ pH РАСТВОРА И ТЕМПЕРАТУРЫ ОТЖИГА  
НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА  
МЕТАЛЛОКСИДНЫХ ПЛЕНОК, ФОРМИРУЕМЫХ  
ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДАМИ В МАТРИЦАХ АНОДНОГО  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

**М. В. Ярмолич<sup>1</sup>, А. И. Захлебаева<sup>2</sup>,  
Н. А. Каланда<sup>1</sup>, Г. Г. Горох<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Научно-практический центр НАН Беларуси по  
материаловедению, г. Минск, Беларусь, jarmolich@physics.by

<sup>2</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь, zakhlebayeva@bsuir.by

Разработана методика золь-гель синтеза композиционных ферромагнитных наноструктур в нанопористых диэлектрических матрицах анодного оксида алюминия. Исследовано влияние условий синтеза и внешних политермических воздействий на микроструктуру и свойства формируемых композиционных матричных пленок.

Соединение ферромолибдата стронция (ФМС)  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-x}$  со структурой двойного перовскита, характеризующееся уникальными физико-химическими и магниторезистивными свойствами, представляет большой интерес для создания слоистых магнитных структур, работающих на эффекте туннельного магнитосопротивления (ТМС) [1]. Одним из перспективных методов формирования слоистых нанокомпозитов является золь-гель синтез, позволяющий изготавливать многослойные композиции с варьируемым составом и регулируемой микроструктурой [2]. Магнитные характеристики формируемых таким образом композитов связаны с магнитным упорядочением в данных структурах, которое определяется наличием закономерности расположения элементарных магнитных моментов атомов и ионов, а активизирующее внешнее воздействие

(химическая или термическая обработка, воздействие ультразвука, плазмы и др.) оказывает влияние на структуру и свойства формируемых систем. Использование нанопористых матриц анодного оксида алюминия (АОА), обладающих упорядоченной ячеисто-пористой структурой, высокой упругостью, микротвердостью, износостойкостью и слабым взаимодействием с наноразмерными зёрнами различных соединений, позволяет формировать композитные структуры ФМС, обладающие контролируемыми размерами и поверхностным распределением массивов ферромагнитных нанокластеров [3]. В данной работе представлены результаты исследования влияния условий золь-гель синтеза соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  в матрицах АОА на параметры формируемых структур.

**Золь-гель синтез соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  в матрице АОА.** Низкопрофильные матрицы АОА изготавливали методом двухстадийного анодирования напыленного на Si подложку Al толщиной 1,2 мкм. Анодирование проводили в 0,4 М водном растворе винной кислоты при плотности тока  $6 \text{ mA/cm}^2$  и напряжении анодирования 180 В. На первой стадии анодирования формировали разупорядоченный слой АОА толщиной ~0,3 мкм, после чего проводили его селективное удаление в водном растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4:\text{CrO}_3$ , в результате чего поверхность непроанодированного алюминия оказывалась структурирована отпечатками оксидных ячеек. На второй стадии анодирования в электрохимических условиях, аналогичных первой стадии, по отпечаткам оксидных ячеек формировали упорядоченный АОА толщиной ~1 мкм. Полученные матрицы выдерживали в фосфорно-хромовом водном растворе при  $T = 60^\circ\text{C}$  для расширения диаметра пор сформированного АОА до 150 нм. Золь-гель синтез соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6.8}$  проводили из водных растворов нитратов стронция и железа и парамолибдата аммония.  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  смешивали с лимонной кислотой и водным раствором  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , pH регулировали добавлением этилендиамина. Затем раствор упаривали при температуре  $T = 80^\circ\text{C}$  до получения геля. Синтез ФМС в матрицах АОА осуществляли путем пульверизации полученного геля с последующим центрифугированием, после чего проводили трехступенчатый отжиг сформированных структур. На первой стадии для

высушивания раствора структуры выдерживали в политермическом режиме при  $T = 100\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Затем полученную композитную систему отжигали при  $p_{\text{O}_2} = 0,21 \times 10^5\text{ Па}$  и  $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 8 ч для формирования и распределения пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  по поверхности анодного оксида. На заключительной стадии проводили высокотемпературный отжиг матриц с нанокompозитами при  $T = 850\text{ }^\circ\text{C}$  в восстановительной среде смеси газов 5%  $\text{H}_2/\text{Ar}$  в течение 10 ч для структурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Mo}^{5+}$ . Технологический процесс синтеза композитов ФМС в матрицах АОА изображен на рис. 1.

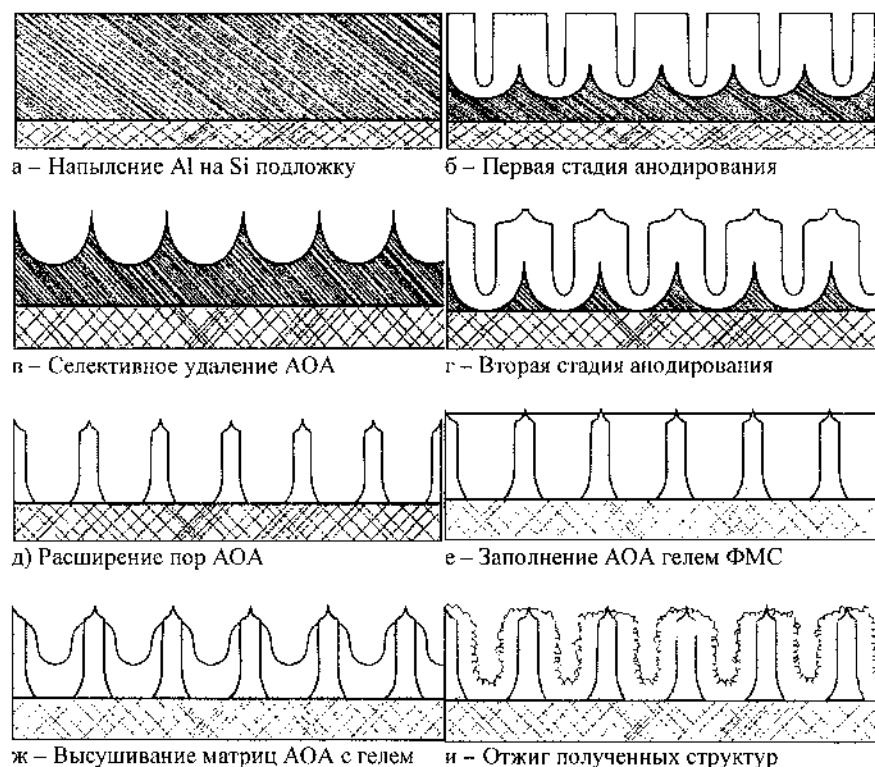


Рис. 1. Синтез соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в матрице АОА

**Исследование микроструктуры и свойств синтезированного в матрицах АОА соединения  $Sr_2FeMoO_{6-\delta}$ .**

По разработанной методике в матрицах АОА синтезировали ФМС из растворов с pH = 4, pH = 6 и pH = 9. Рентгенофазовый анализ (РФА) сформированных структур проводили на установке ДРОН-3 в  $CuK_{\alpha}$ -излучении при комнатной температуре. Согласно данным РФА, соединения ФМС, отожженные при  $T = 500\text{ }^{\circ}C$ , являются многофазными с содержанием фаз  $SrMoO_4$ ,  $SrCO_3$  и  $Fe_3O_4$ . Процентное содержание фаз нанокompозитов, сформированных из растворов с pH = 4, pH = 6 и pH = 9, в зависимости от температуры отжига, представлено на рис. 2.

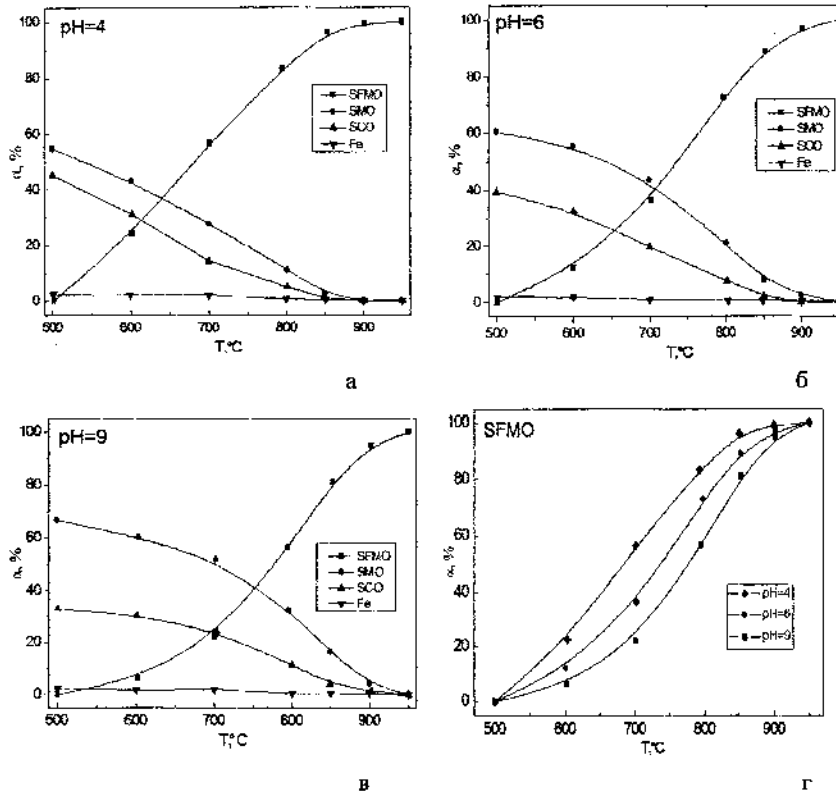


Рис. 2. Процентное содержание фаз  $SrMoO_4$ ,  $SrCO_3$ ,  $Fe_3O_4$  (а-в) и  $Sr_2FeMoO_6$  (г) в композитах, сформированных из растворов с pH = 4 (а), pH = 6 (б) и pH = 9 (в)



Исследования фазовых превращений соединения ФМС в процессе кристаллизации в политермическом режиме при  $T = 500\text{--}1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  показали, что синтез твердого раствора из стехиометрической смеси  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  протекает через ряд последовательно-параллельных стадий. На начальном этапе образующийся ФМС обогащен железом, с ростом температуры в ходе протекания химических процессов состав композита меняется в сторону увеличения содержания молибдена, что приводит к изменению параметров кристаллической решетки. С повышением температуры отжига до  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$  на рентгенограмме преобладают рефлексы соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

В результате высокотемпературного отжига сформированной системы АОА/ФМС происходит перекристаллизация, уплотнение и частичное проседание пленки  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в полость пор анодного оксида (рис. 3). При этом увеличение температуры отжига приводит к увеличению размеров зерен формирующегося композита, а увеличение рН исходных растворов приводит к агломерации зерен  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ .

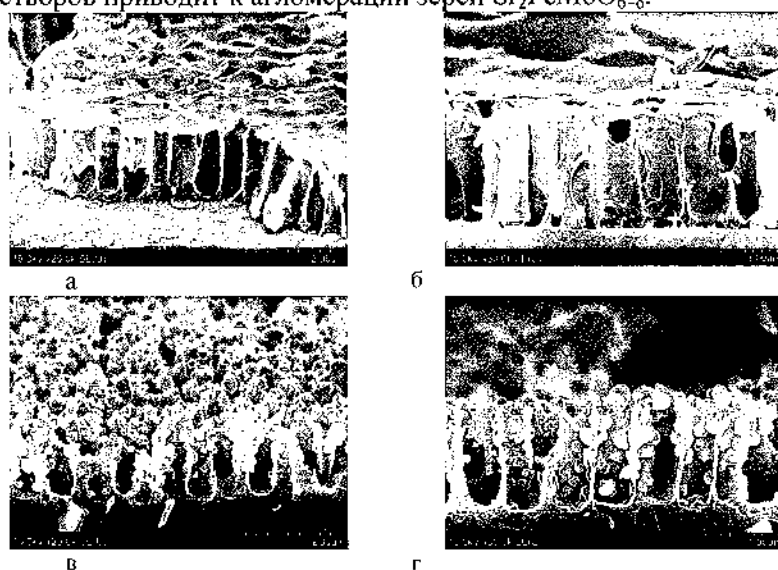


Рис. 3. Поверхности (а, в) и сколы (б, г) структур АОА/ФМС после отжига при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (а, б) и  $T = 850\text{ }^{\circ}\text{C}$  (в, г)

По результатам электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа были определены процентные соотношения железа, стронция и молибдена в составе синтезированных наноструктур  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , которые составили 14,81% Fe, 50,90% Sr, 34,29% Mo для весового и 24,05% Fe, 48,26% Sr, 27,69% Mo для атомарного соотношения соответственно. Обнаруженные в спектре исследуемых структур линии соответствуют элементному составу АОА матрицы (1,432 эВ – Al; 0,56 эВ – O; 1,77 эВ – Si) и сформированной пленки ФМС (0,637 эВ, 6,4 эВ, 7,05 эВ – Fe; 1,82 эВ – Sr; 2,32 эВ – Mo).

На магнитное состояние формируемых композитов оказывает влияние микроструктура пленок  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  и степень сверхструктурного упорядочения катионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mo}^{5+}$ . Композиты, полученные из раствора с pH = 9, имеют неоднородную магнитную структуру, что обусловлено наличием незначительного количества антиферромагнитных включений примесной фазы  $\text{SrFeO}_3$  и антиструктурных дефектов  $[\text{Fe}_{\text{Mo}}]$  и  $[\text{Mo}_{\text{Fe}}]$ . Композиты  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$ , полученные из раствора с pH = 4, характеризуются более однородной магнитной структурой, что следует из расхождения температур намагниченности:  $M \sim 1,27 \mu_B/\text{f.u}$  (pH = 9) и  $M_{\text{нас}} \sim 2,47 \mu_B/\text{f.u}$  (pH = 4) при  $T = 4,2 \text{ K}$ . Резкое увеличение намагниченности структур в интервале температур  $T = 4,2 - 35 \text{ K}$  указывает на наличие магнитных областей с низкой коэрцитивной силой, представляющих собой наноразмерные зерна, обменные силы которых обеспечивают однородную намагниченность и способствуют реализации в них суперпарамагнитного состояния [4].

Таким образом, варьирование качественным и количественным составом гелеобразующих растворов, а также режимами термообработки формируемых соединений, позволяет осуществлять направленное изменение фазового состава синтезируемых наноразмерных магнитных структур.

Синтез соединения  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  в пористых матрицах АОА золь-гель методом с последующим температурным отжигом позволяет формировать структурно-совершенные пленки ферромолибдата стронция, обладающие заданным образом ориентированными массивами нанокластеров, контролируемые

магниторезистивными характеристиками и высоким значением магниторезистивного эффекта в широком температурном диапазоне. Сформированные структуры могут найти широкое применение в магнитоупорядоченных системах с прогнозируемыми свойствами.

#### Литература

1. Structural and electromagnetic properties driven by oxygen vacancy in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  double perovskite / Q. Zhang, et al. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 649. – Pp. 1151–1155.
2. Origin of the unconventional magnetoresistance in  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_6$  / S. Ray, et al. // *Europhysics Letters*. – 2011. – Vol. 94. – No. 4. – P. 47007 (6 pp.).
3. Пленки ферромолибдата стронция в матрицах анодного оксида алюминия: получение и свойства / Г. Г. Горох [и др.] // *Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси*. – Минск, 2014. – С. 122–131.
4. Магнитное состояние в наноразмерных зернах  $\text{Sr}_2\text{FeMoO}_{6-\delta}$  / М.В. Ярмолич [и др.] // *Наноструктуры в конденсированных средах : сб. науч. ст. / Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси*. – Минск, 2015. – С. 62–71.

## **МАССИВЫ НАНОПРОВОДОВ В<sub>i</sub> ДЛЯ ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ТЕРМОМЕРОВ**

**Г. Г. Горох, А. А. Лозовенко**

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

Отработаны методики формирования упорядоченных массивов одномерных наноструктур висмута в пористых темплейтах из анодного оксида алюминия (АОА). Установлены оптимальные режимы электрохимического осаждения для воспроизводимого и равномерного синтеза массивов нанопроводов. Исследованы микроструктура и состав сформированных систем. Разработанные методы являются эффективными для создания перспективных наноструктур, используемых в термоэлектрических устройствах.

Разработка методов управляемого формирования нанопроводов заданных размеров открывает перспективы для использования широкого спектра квантовых явлений в качестве основы функционирования микроэлектронных приборов, в том числе термоэлектрических устройств [1]. Перспективными материалами для создания цепочек нанопроводов являются полуметаллы (висмут и сурьма) и полупроводники с высокой подвижностью и концентрацией электронов, в частности антимоноид индия [2]. Технологически привлекательным для получения наноструктур и нанопроводов из полуметаллов и полупроводников является метод электрохимического осаждения этих материалов на металлические контакты (Au, Ag, Pt, Ni, Cu) в специально приготовленные темплейты, такие, например, как матрицы пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [3, 4]. Структура оксида, создаваемого композитного материала, имеет в своей основе «скелет», который улучшает целый ряд механических свойств: упругость, микротвердость, износостойкость и др.. Так же, благодаря высокой плотности

упаковки наноструктур в ПАОА, возможно создание множества параллельных ветвей в батарее тепломера из нанопроводов, что позволит добиться принципиально высокого увеличения вольт-ваттной чувствительности и быстродействия тепломеров [5]. Однако для электрохимического осаждения квантовых наноструктур в пористые матрицы необходимо осуществление ряда требований. Первое – наличие электропроводящего контакта у основания пор матрицы АОА, на который возможно электрохимическое осаждение сложных полупроводников или полуметаллов. Второе – формирование регулярной матрицы с размерами пор, соизмеримыми с длиной размерного квантования осаждаемого материала, т. е. с размерами, при которых в наноструктурах проявляются квантоворазмерные эффекты [6]. В работе представлены результаты разработки методик создания нанопористых темплейтов из АОА и электрохимического заполнения пор в них висмутом, а также исследований микроструктуры и состава сформированных структур.

Экспериментальные образцы для проведения исследований готовили по следующей методике. На подготовленной фольге закрытой с одной стороны химически стойким лаком (ХСЛ) (рис. 1, а) методом двухстадийного одностороннего анодирования формировали матрицу АОА в 0,4 М растворе шавелевой кислоты при напряжении 40 В (рис. 1, б). При этом за время от 60 до 300 мин формировался слой АОА толщиной от 10 до 50 мкм. Далее для создания электрического контакта на пористую поверхность АОА методом магнетронного напыления в вакууме был нанесен слой меди толщиной 1 мкм (рис. 1, в). Затем после удаления ХСЛ был селективно растворен слой алюминия, оставшийся после анодирования, в течение 25 мин в растворе следующего состава: 1,25 г/л хлорида меди, 1 л соляной кислоты, 158 мл/л дистиллированной воды (рис. 1, г).

Далее в полученных свободных слоях АОА был удален барьерный оксидный слой в 5% растворе ортофосфорной кислоты в течение 10 мин (рис. 1, д). В таких условиях, скорость растворения БОС составила 3,7 нм/мин. Затем была проведена операция порорасширения в 2 М  $H_2SO_4$ , что позволило очистить поры от загрязнений и увеличить пористость до 25%. В результате были получены проницаемые пористые темплейты с диаметром

пор 30–50 нм в зависимости от времени расширения пор и медным контактом, готовые для осаждения висмута.

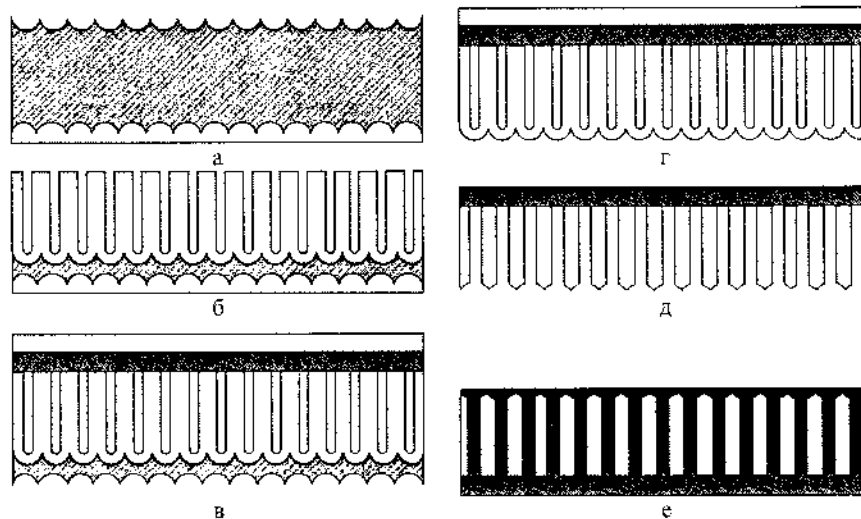


Рис. 1. Схематический маршрут изготовления массивов нанопроводов

Электрохимическое осаждение висмута проводили из раствора  $0,13\text{M BiCl}_3 + 1,2\text{M NaCl} + 1\text{M HCl}$  в приготовленные матрицы, через поры на медный подслоу, декапированный в 5% растворе серной кислоты (рис. 1, е). В процессе осаждения были сняты катодные поляризационные кривые (рис. 2) в диапазоне напряжений  $0 - -1,2\text{ В}$ , со скоростью сканирования  $0,005\text{ В/с}$  и шагом  $0,0025\text{ В}$ , в трехэлектродной ячейке с хлорсеребряным электродом (ХСЭ) сравнения. Электрические режимы задавались потенциостатом Autolab PGSTAT302N, подключенным к персональному компьютеру с установленным программным комплексом Nova 2.0. Анализ поляризационных кривых позволил определить оптимальные режимы для осаждения висмута. Наиболее равномерно осаждение висмута ведется в диапазоне напряжений  $0,16 - 0,24\text{ В}$  относительно ХСЭ и плотностями катодного тока  $5 - 24\text{ mA/cm}^2$ , плотность тока выше  $24\text{ mA/cm}^2$  соответствует предельному току диффузии. Дальнейшая

поляризация приводит к увеличению плотности тока за счет восстановления водорода. Осаждение при плотностях тока, превышающих предельный ток диффузии, приведет к образованию рыхлых осадков.

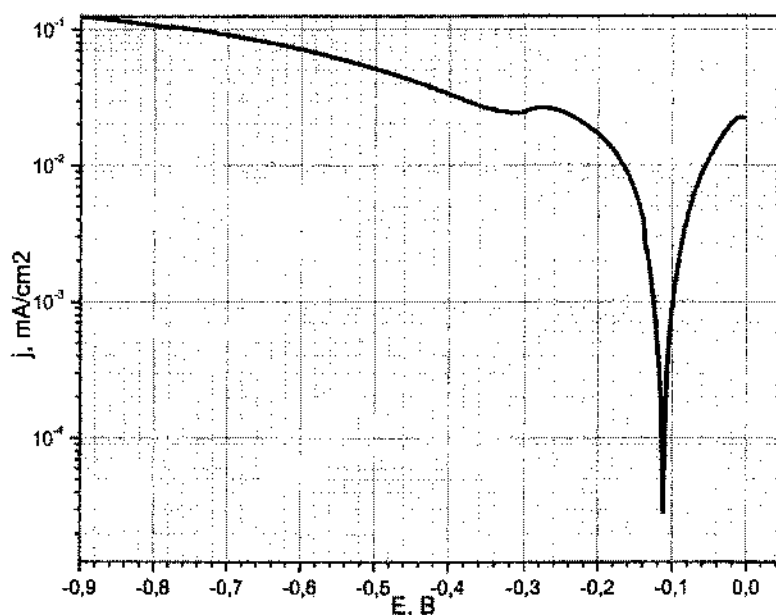


Рис. 2. Катодная поляризационная кривая осаждения висмута

Морфологию поверхности и сколов полученных структур с высоким разрешением изучали в СЭМ Supra 55 WDS при ускоряющем напряжении 15 кВ. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения сечений модифицированных пористых мембран АОА с нанопроводами Вi, полученных при осаждении при плотностях тока 9,6 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, а), 19,2 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, б) и 28,8 мА/см<sup>2</sup> (рис. 3, в). Электронно-микроскопические исследования показали высокую воспроизводимость при осаждении висмута из хлористого раствора со скоростью осаждения 0,61 мкм/мин при плотности тока 19,2 мА/см<sup>2</sup>. При плотности тока выше 25 мА/см<sup>2</sup> на медном подслое у основания пор начинает восстанавливаться водород, который препятствует

формированию нанопроводов висмута в порах матрицы АОА и осаждение происходит на поверхность мембраны, в порах висмут не обнаружен (рис. 3, в). Таким образом, наиболее воспроизводимое и равномерное электрохимическое осаждение в каждую пору ведется при плотностях тока  $10 - 20 \text{ mA/cm}^2$  с образованием нанонитей висмута с диаметрами, соответствующими диаметрам пор и равными 55 нм. Создавая темплеты из мембран АОА с различными размерами пор (от 10 до 70 нм) и варьируя время осаждения, можно получать наноструктуры с различным аспектным отношением диаметра к длине и, соответственно, с различными электрофизическими свойствами.

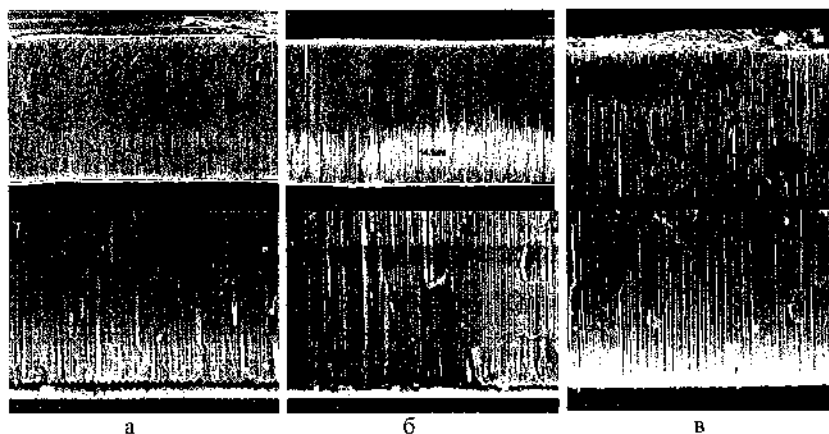


Рис. 3. Скол темплетов из АОА с нанопроводами Вi

В результате проведенных исследований разработан метод формирования нанопористых темплетов для электрохимического синтеза нанопроводов из полупроводников и полуметаллов с большим аспектным отношением диаметра к длине. При этом, варьируя условия формирования, можно контролируемо управлять размерами пор и их масштабированием. Нанопористые темплеты были использованы для получения массивов нанопроводов висмута методом электрохимического осаждения из хлоридных



растворов. Проведенные электронно-микроскопические исследования сформированных наноструктур  $\text{Bi}$  показали, что нанопровода образуются в каждой поре, при этом диаметры созданных структур соответствуют размерам пор, их длина определяется длительностью осаждения. Разработанные методики позволяют воспроизводимым образом получать нанопровода из полуметаллов с требуемыми физико-химическими свойствами, что открывает перспективы для создания широкого спектра термоэлектрических приборов и устройств, таких как термогенераторы, микроохлаждающие устройства, а также приборов, работающих на квантовых эффектах, с низкой себестоимостью изготовления.

#### Литература

1. Landis, S. Nano-lithography / S. Landis // London UK : ISTE Hoboken, NJ. : Wiley, 2011. – 345 p.
2. Ibrahim Khan, M. Templated Fabrication of InSb Nanowires for Nanoelectronics / M. Ibrahim Khan, Xu Wang, Krassimir N. Bozhilov, Cengiz S. Ozkan // Journal of Nanomaterials, 2008. – Vol. 2008. – Pp. 1–5.
3. Формирование нанонитей InSb в пористых матрицах анодного оксида алюминия / Г. Г. Горох, И. А. Обухов, А. А. Лозовенко, [и др.] // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах : сб. научн. ст. / Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова; редкол. : П. А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. – Минск, 2013. – С. 377–387.
4. Темплейтный метод формирования квантовых нанопроводов InSb с большим аспектным отношением / Г. Г. Горох, И. А. Обухов, А. А. Лозовенко, А. И. Захлебаева, Е.В. Сочнева // СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии: КрыМиКо'2013 : Материалы 23-й Междунар. Крым. конф. в 2 т., Севастополь, 8–13 сент. 2013 г. / Изд-во Вебер ; редкол. : П.П. Ермолов [и др.]. – Севастополь, 2013. – С. 820–823.
5. Qi, Y. Thermoelectric devices based on one-dimensional nanostructures / Y. Qi, et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Т. 1. – № 20. – Pp. 6110–6124.

## ПЛАСТИЧНЫЕ СМАЗКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОМАТЕРИАЛАМИ

**В. И. Жорняк, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник**

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

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.** К числу эффективных добавок в пластичные смазочные материалы (ПСМ) относятся различные углеродные материалы (графит, ультрадисперсные алмазы, фуллерены). Основным технический результат введения этих добавок – увеличение ресурса работы смазки и обеспечение работы узлов трения при высоких нагрузках за счет структурирования дисперсной фазы ПСМ или слоистого строения углеродной добавки. В последнее время все большее применение в качестве добавки в смазки начинают находить терморасширенный графит (ТРГ) и ультрадисперсные алмазы (УДА), которые могут проявлять и структурирующие качества, повышая нагрузочную способность ПСМ, и снижать энергию сдвига при трении, улучшая антифрикционные характеристики [1].

**Результаты исследований и их обсуждение.** Высокая удельная поверхность добавки позволяет обеспечить большое количество адсорбированных примесей, что обуславливает хорошие антифрикционные свойства ПСМ. Для сравнения адсорбционных качеств различных видов слоистых добавок в смазочный материал (природный чешуйчатый графит С-2, дисульфид молибдена, ТРГ) проводилось измерение их удельной поверхности на анализаторе SA-3100 фирмы «Bechman coulter»

(США). Исследования показали, что после термического расширения у графита удельная поверхность увеличивается в три раза (от 35,73 до 99,79 м<sup>2</sup>/г) и несколько превышает удельную поверхность дисульфида молибдена (98,87 м<sup>2</sup>/г), что является важной предпосылкой для высоких антифрикционных свойств модифицированной терморасширенным графитом смазки.

Для оценки загущающей способности терморасширенного графита и исследования свойств пластичного смазочного материала, модифицированного ТРГ, были подготовлены три варианта образцов смазок с различными добавками: графит С-2, дисульфид молибдена и ТРГ. Во всех случаях в качестве базовой смазки использовалась литиевая смазка (10 мас.% литий 12-гидрооксистеарата в минеральном масле с 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. Результаты исследования свидетельствуют о более высоких противозадирных качествах ТРГ по сравнению с графитом марки С-2 и дисульфидом молибдена.

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 практически невозможно ввести в смазку более 3 мас.% ТРГ из-за его высокой загущающей способности, в то время как в ряде смазок применяется большее количество твердой добавки (до 10 мас.%), необходимое для обеспечения смазочному материалу требуемых антифрикционных свойств. Следовательно, задача состоит в получении смазочных материалов, которые могли бы содержать до 10 мас.% добавки ТРГ и при этом оставались во 2–3 классе пенетрации ((210 – 290)·10<sup>-1</sup> мм), сохраняя характерные для этого класса пластичных смазок свойства.

Основываясь на предыдущем опыте получения пластичных смазок с бинарной дисперсной фазой на основе высокомолекулярных солей щелочных металлов и ультрадисперсных алмазов [3], 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  $260 \cdot 10^{-1}$  мм, пределом прочности на сдвиг 420 Па, при 20 °С, коллоидной стабильностью 4%, и эффективной вязкостью 240 Па (при 0 °С и среднем градиенте скорости деформации  $10 \text{ с}^{-1}$ ). Эти показатели смазки являются характерными для литиевых пластичных смазок, при этом смазка содержит 3 мас.% ТРГ и полностью применима в узлах трения, обслуживаемых пластичными смазками. Получение такой смазки традиционным подмешиванием невозможно. Ее микроструктура показана на рисунке. Как видно из представленного изображения, микроструктура дисперсной фазы смазки является уникальной и представляет собой взаимно внедренные частицы ТРГ и волокна 12-гидрооксистеарата лития. Частицы ТРГ выглядят в виде ломаных пластин, а 12-гидрооксистеарат лития в виде витых волокон. Пластины ТРГ и волокна высокомолекулярной соли равномерно распределены по области анализа. При этом отсутствуют отдельно расположенные элементы дисперсной фазы, волокна переплетены друг с другом, а также оплетают пластины ТРГ. В местах контакта пластин волокон последние повторяют контур пластин и прочно закреплены на их поверхности.

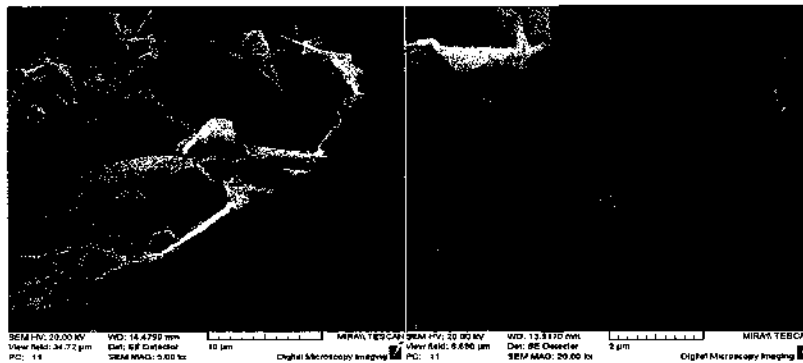


Рисунок – Микроструктура смазки с бинарной дисперсной фазой ТРГ – 12-гидрооксистеарат лития

Результаты исследований на четырехшариковой машине трения показывают, что в области средних нагрузок 1200 – 2300 Н

нагрузочные кривые пластичных смазок с ТРГ, полученных обоими способами, практически совпадают, т.е. в данном диапазоне нагрузок способ введения частиц ТРГ в состав смазочного материала 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, с возможностью их подтекания смазочного материала в зону трения и с сопротивлением смазочного слоя выдавливанию из зоны контактирования поверхностей трения.

Благодаря бинарности дисперсной фазы разрабатываемых смазок, возможно получение смазок со значительным содержанием ТРГ (примерно до 10–12 мас.%), обладающих повышенными антифрикционными свойствами и удовлетворяющих требованиям к пластичным смазкам по реологическим и физико-химическим параметрам. Нагрузочная способность подобных смазочных композиций может достигать 1,5–2,0 ГПа.

Следует также отметить, что полученная смазка № 2 благодаря бинарности дисперсной фазы приобрела также уникальную термостойкость. Так, у базовой литиевой смазки температура каплепадения составляет 195–200 °С, у литиевой смазки № 1 – 220–240 °С, в то время как для модифицированной литиевой смазки № 2 она превысила 300 °С. При этом следует отметить, что в случае применения ТРГ в качестве загустителя можно будет полностью отказаться от органических загустителей, тем самым повысив верхний уровень температур применения до 500–600 °С.

**Заключение.** Терморасширенный графит благодаря своей чрезвычайно высокой удельной поверхности (до 100 м<sup>2</sup>/г) может выступать в смазке в качестве загустителя, обеспечив возможность исключения использования органических загустителей и повышения термической стойкости пластичной смазки. ТРГ может выполнять еще целый ряд функций, являясь противозадирной, антифрикционной, противозносной добавкой. При этом стоимость модифицированных ТРГ смазок может быть снижена в

полтора раза по сравнению со смазками, содержащими дисульфид молибдена.

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

#### **Литература**

1. Жорник, В. И. Перспективы применения терморасширенного графита в пластичных смазках / В. И. Жорник, А. В. Ивахник, В. П. Ивахник // Углеродные наночастицы в конденсированных средах : Сб. науч. статей. – Минск : Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. – С. 133–139.

2. Исаев, Ю. О. Технология и аппаратное оформление процесса производства уплотнительных материалов из терморасширенного графита / О. Ю. Исаев, Д. В. Смирнов, В. П. Лепихин, [и др.] // Конструкции из композиционных материалов. – 2006. – № 4. – С. 76–79.

3. Жорник, В. И. Структурообразование бинарной дисперсной фазы пластичных смазок, модифицированных наноразмерными добавками / В. И. Жорник, А. В. Ивахник // Полимерные композиты и трибология (ПОЛИКОМТРИБ-2013): Тезисы докладов междунар. научн.-техн. конф. Гомель, 24–27 июня 2013 г. – Гомель: ИММС, 2013. – С. 84.

## СОДЕРЖАНИЕ

Пенязьков О. Г., Шпилевский Э. М. Развитие науки о наноматериалах в Беларуси	3
Комаров А. И., Витязь П. А., Комарова В. И., Рожкова Н. Н., Золотая П. С. Повышение толщины и микротвердости МДО-покрытий на силумине в электролитах с добавками шунгитового углерода	14
Витязь П. А., Сенють В. Т., Хейфец М. Л., Колмаков А. Г., Калашников И. Е., Кобелсва Л. И., Алексеева Ю. С. Получение методом центробежного литья градиентных композиционных наноструктурированных материалов на основе алюминисвевых сплавов	21
Насакина Е. О., Баикин А. С., Сергиенко К. В., Леонов А. В., Каплан М. А., Леонова Ю. О., Конушкин С. В., Севостьянов М. А., Колмаков А. Г., Симаков С. В., Витязь П. А., Хейфец М. Л. Применение наноструктурированного биоматериала с эффектом памяти формы в малоинвазивной хирургии	27
Шилагарди Г., Тувшинтур П., Шпилевский Э. М., Филатов С. А., Адашкевич С. В., Стельмах В. Ф. Парамагнитный резонанс углеродных наноматериалов	32
Filatov S. A., Chizhik S. A., Labunov V. A., Kheifets M. L., Dolgikh M. N., Baturev E. V., Filatova O. S. Functional nanoscale materials and structures in technologies of additive manufacturing	49
Куис Д. В., Окатова Г. П., Свидуневич Н. А., Урбанович В. С., Ойченко В. М. Влияние бора на микроструктуру и свойства сверхтвердого композита на основе наноуглерода с добавкой железа, спеченного при высоком давлении	53
Возняковский А. П., Калинин А. В., Поздняков А. О., Пушкарчук А. Л., Низовцев А. П., Килин С. Я. Функционализация наноалмазов. Эксперимент. Квантово-химические расчеты	62
Дикусар Е. А., Поткин В. И., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Килин С. Я., Низовцев А. П. Квантово-химическое моделирование эстронсодержащих бисфуллереноловых радиоуклидных агентов терапии онкологических заболеваний	67

Пушкарчук А. Л., Солдатов А. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Поткин В. И., Шпилевский Э. М., Пушкарчук В. А. Моделирование методом DFT электронных и спиновых свойств конъюгатов $C_{60}(OH)_{24}(Ni(CpCOOH)_2)_2$ с различной мультиплетностью и с учетом растворителя	72
Климович И. М., Комаров Ф. Ф., Зайков В. А., Пилько В. В. Влияние условий осаждения на механические свойства наноструктурных покрытий Ti-Al-N	77
Яковлев Р. Ю., Кулакова И. И., Лисичкин Г. В., Леонидов Н. Б. Получение и свойства гибридных материалов на основе детонационных наноалмазов как систем доставки лекарственных веществ	84
Куш С. Д., Куюнко Н. С., Арбузов А. А. Влияние способа восстановления оксида графита на активность осажденного на нем платинового катализатора в гидрировании	91
Звягинцева А. В. Формирование дефектов структуры в электрохимических системах и возможность создания многофункциональных наноматериалов для хранения водорода	97
Дубкова В. И., Судник Л. В., Виноградов Л. М., Бородуля В. А. Модифицирование сверхвысокомолекулярного полиэтилена наноструктурированным порошком карбида кремния	104
Барбин Н. М., Дан В. П., Терентьев Д. И., Алексеев С. Г. Компьютерное моделирование термических свойств высшего фуллерена $C_{94}$ в конденсированных средах	111
Венгер Е. Ф., Колядина Е. Ю., Матвеева Л. А., Нелюба П. Л., Шпилевский Э. М. Хвосты плотности состояний на краю фундаментального поглощения пленок с фуллеренами $C_{60}$ и с графитоподобной фазой	118
Filatov S. A., Dolgikh M. N., Kuchinski G. S., Batyrev E. V. Filatova O. S., Gavrilenko N. A. Visualization of the functional nanoparticle concentration spatial distribution in the biological and technical systems by multispectral diffusive optical tomography	124
Арбузов А. А., Калмыков П. А., Ключев М. В., Тарасов Б. П. Аминофункционализированный графеноподобный материал как носитель палладийсодержащих катализаторов гидрирования	129
Хмыль А. А., Кушнер Л. К., Кузьмар И. И. Наноструктурированные тонкопленочные материалы, содержащие ультрадисперсные агрегаты углерода, и их свойства	135



Тарасов Б. П., Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А. Графеноподобные наноструктуры и функциональные композиты на их основе	141
Володин А. А., Арбузов А. А., Можжухин С. А., Тарасов Б. П. Углерод-металлогидридные композиты для аккумуляторов водорода и электрохимических источников тока много- кратного действия	148
Логвинович Е. В., Игнатович Ж. В., Королёва Е. В., Еремин А. Н. Восстановительное алкилирование гетеро- ароматических аминов в присутствии церийсодержащих нанокатализаторов	155
Filatov S. A., Ahremkova G. S., Dolgikh M. N., Kuchinski G. S., Batyrev E. V., Filatova O. S. Mesoporous carbon and oxide sorbents for electrochemical energy storage systems	161
Панарин А. Ю., Еремин А. Н., Терехов С. Н. Температурная зависимость плазмонного резонанса наночастиц серебра и нанокомпозита гидроксиапатит/серебро на стеклянной подложке, модифицированной полиэтиленгликолем	169
Гусаков Г. А., Луговский А. А., Луговский А. П., Самцов М. П. Модификация поверхности ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза	176
Захаров Н. А., Новиков В. П., Сафонова А. М., Орлов М. А., Демина Л. И., Алиев А. Д., Киселев М. Р., Матвеев В. В., Захарова Т. В., Ткачев А. Г., Кузнецов Н. Т. Влияние оксида графена на морфологию и растворимость биосовместимого гидроксиапатита кальция в составе нанокомпозитов гидроксиапатит кальция/оксид графена	183
Захаров Н. А., Новиков В. П., Сафонова А. М., Орлов М. А., Демина Л. И., Алиев А. Д., Киселев М. Р., Матвеев В. В., Захарова Т. В., Ткачев А. Г., Кузнецов Н. Т. Композиты гидроксиапатит кальция/углеволокно: синтез, свойства, биосовместимость	190
Моховиков М. А., Комаров Ф. Ф., Власукова Л. А., Пархоменко И. Н., Мильчанин О. В., Мудрый А. В., Wendler E. Структурные и люминесцентные свойства слоев диоксида кремния, имплантированного ионами цинка, селена и серы	197
Аббасов В. М., Ибрагимов Х. Дж., Мухтарова Г. С., Эфендиева Н. Х. Использование наноструктурного катализатора при гидрокрекинге гудрона	204

Макоед И. И., Галас А. И., Демиденко О. Ф., Живулько А. М., Лозенко В. В., Ревинский А. Ф., Янушкевич К. И. Магнитные свойства тонких пленок катион-замещенного феррита висмута	211
Лясникова А. В., Дударева О. А., Гришина И. П., Маркелова О. А., Лясников В. Н., Пичхидзе С. Я. Синтез и исследование свойств медь- и сереброзамещенных трикальцийфосфатов	219
Чурилов Г. Н., Внукова Н. Г., Дудник А. И., Глущенко Г. А., Дубинина И. А., Гуляева У. Е. Физико-химические принципы высокопроизводительного получения фуллеренов и эндоздральных фуллеренов	224
Холтобина А. С., Кузубов А. А., Фёдоров А. С. Квантово-химическое исследование электронной структуры эндоздральных комплексов $Y@C82$ в кристаллической и молекулярной формах	231
Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Петтерссон Х. Влияние отжига на фотокаталитические свойства нанопористых оксидных пленок на сплаве Ti-40% Al	237
Степанов А. Л., Нуждин В. И., Валеев В. Ф., Галаяудинов М. Ф. Алмазная дифракционная решетка	243
Филатов С. А., Долгих М. Н., Батырев Е. В., Филатова О. С., Гавриленко Н. А. Теплообмен и транспортные процессы в наноструктурированных мезопористых структурах	250
Плиско Т. В., Силаева И. В., Пенькова А. В., Бильдюкевич А. В. Получение, структура и свойства ультрафильтрационных мембран на основе полифениленсульфона с добавками многостенных углеродных нанотрубок	257
Пасовец В. Н., Ковтун В. А., Плескачевский Ю. М. Исследование механизма повышения физико-механических характеристик композиционных материалов на основе порошковых систем медь – углеродные нанотрубки	264
Ильницкая Г. Д., Олейник Н. А., Базалий Г. А., Тимошенко В. В., Зайцева И. Н. Фильтровальный материал с использованием нанопорошков алмаза для очистки питьевой воды от тяжелых металлов	271
Никонова Р. М., Ладьянов В. И., Аксенова В. В., Ларионова Н. С., Мерзлякова М. А. Термическая и деформационная стабильность фуллеритов	277

Бункин Н. Ф., Ляхов Г. А., Шкирин А. В. Субмикронное расслоение в водных растворах полярных органических соединений	285
Макарова Д. Н., Дембелова Т. С., Бадмаев Б. Б., Дамдинов Б. Б., Гулгенов Ч. Ж. Физико-механические свойства суспензий наночастиц на основе полимерных жидкостей	292
Шестаков А. Ф., Шульга Ю. М., Лобач А. С. Концентрированные суспензии расслоенного графита в диметилформамиде: квантово-химическое моделирование	297
Мирошниченко Е. В., Мароячук А. И., Кулюткина Т. Ф. Монокристаллические наноструктуры с квантовыми точками	302
Бочаров Г. С., Елецкий А. В., Захаренков А. В., Козяр К. А., Лобач А. С., Федорович С. Д., Вуй Ngoc Нуу. Термическое восстановление оксида графена	308
Бардаханов С. П., Номоев А. В., Раднаев А. Р., Зобов К. В., Завьялов А. П., Хартаева Э. Ч. Особенности фазового состава нанопорошков меди марки М1, полученных методом газофазного синтеза	315
Карпович В. А., Комиссаров И. В., Лабунов В. А., Любецкий Н. В., Родионова В. Н., Свєргун О. А., Танана О. В. Радиопоглощающие покрытия с использованием наноструктурированного углерода	320
Аббасов В. М., Алиева Л. И., Алма Х. М., Нуриев Л. Г., Эфендиева Л. М. Жидкофазное окисление нефтяной нефтеновой фракции в присутствии наноструктурированного графена	330
Шульга Ю. М., Лобач А. С., Шестаков А. Ф., Шульга Н. Ю. Концентрированные суспензии расслоенного графита в диметилформамиде: спектральные данные	336
Почтенный А. Е., Русак Л. Д., Мисевич А. В. Адсорбционно-резистивный сенсор аммиака в воздухе на основе наноструктурированных пленок фторзамещенного фталоцианина меди	342
Почтенный А. Е., Лаппо А. Н., Мисевич А. В. Механизм проводимости наноструктурированных пленок диметилдимида перилентетракарбоновой кислоты	349
Петкевич А. В., Игнатович Ж. В., Еремин А. Н. Формирование <i>in situ</i> наночастиц магнетита и их ассоциатов с производными 2-ариламинопиримидина	356

Утас Т. В., Утас О. А., Олянич Д. А., Мараров В. В., Зотов А. В., Саранин А. А. Особенности роста слоев C <sub>60</sub> и C <sub>70</sub> на поверхности Si(111) $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Ag и на плотноупакованном слое фуллеренов	362
Шульга А. М., Кокатев А. Н., Чупахина Е. А., Яковлева Н. М. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия	366
Филиппович Л. Н., Еремин А. Н., Шахаб С. Н., Луговский А. П., Агабеков В. Е. Поливинилспиртовые пленки, содержащие полиметиновый краситель и наночастицы магнетита	371
Бокун Г. С., Вихренко В. С., Наркевич И. И. Статистическое описание свойств сферических углеродных наночастиц разных размеров	378
Звягинцева А. В. Математическое моделирование водородной проницаемости металлов с учетом полей внутренних напряжений различной физической природы	385
Вихренко В. С., Грода Я. Г. Влияние параметров случайного распределения высот энергетических барьеров на электрофизические характеристики квазиодномерной модели топливной ячейки	392
Акулич Я. В., Космачева Т. Г., Иванова Н. А. Поливинилспиртовые пленки, допированные нанопорошками оксидов титана и кремния	398
Zorin V. P., Reshetov V. A., Zorina T. E., Belevtsev M. V., Bolotina L. N. Kinetic determinants of liposomal photosensitizers	402
Ranishenka B. V., Shmanai V. V. Heterophase synthesis of fullerene water-soluble adducts for bioconjugation	407
Stronski A., Achimova E., Paiuk O., Meshalkin A., Lytvyn P., Senchenko O., Prisacar A., Triduh G., Abashkin V., Oleksenko P. Nanomultilayer structures on the base of chalcogenide glasses: properties and application in optical elements fabrication	412
Olyanich D. A., Mararov V. V., Utas T. V., Zotov A. V., Saranin A. A. Growth of C <sub>70</sub> layers on the Au/Si(111) surface modified by Tl and in adsorbates	419
Mechay A., Kovalyonok M., Baranovskaya Ye., Popova M., Kolpashchikov V. Production of heat-insulating nanomodified autoclave aerated concrete	421
Григорьева Т. Ф., Ковалева С. А., Толочко Б. П., Анчаров А. И., Ворсина И. А., Восмерилов С. В., Удалова Т. А., Девяткина	

Е. Т., Витязь П. А., Ляхов Н. З. Механохимическое получение высокодисперсных карбидов для создания магнитно-абразивных материалов	433
Урбанович В. С., Судник Л. В., Нисс В. С., Григорьев С. В., Ойченко В. М. Влияние добавки нанокремнезема на физико-механические свойства керамики из нитрида кремния	440
Мюллер Р. Ф., Герасимов В. И., Проскурина О. В. Использование фуллеренсодержащей сажи для синтеза карбида кремния	446
Onanko A. P., Kulish N. P., Dmytrenko O. P., Prodayvoda G. T., Vyzhva S. A., Onanko Y. A., Kolendo A. Y., Kutsevol N. V. Mechanical characteristics of nanocomposite based on multiwalled carbon nanotubes + polymer and automated system «Kern-DP» of diagnostics parameters of destruction processes	451
Горохов Г. В., Быченко Д. С., Мейсак Д. Н., Плющ А. О., Кужир П. П., Сокол А., Лапко К. Н., Sanchez-Sanchez A., Fierro V., Celzard A., Gallagher C., Hibbins A. P., Ogrin F. Y., Brosseau C. Использование фосфатных керамик с углеродными нанотрубками для получения эффективных поглотителей электромагнитного излучения в Ka-зоне	459
Комаров А. И., Комарова В. И., Корженевский А. П., Фролов Ю. И., Романюк А. С. Структурно-фазовое состояние МДО-покрытий, полученных под воздействием нанокремнезема на высокопрочных сплавах алюминия	466
Поклонский Н. А., Раткевич С. В., Вырко С. А., Власов А. Т. Квантовохимический расчет реакций фуллеренов $C_{20}$ и $C_{60}$ с молекулами водорода, хлора и воды	477
Захлебаева А. И., Реутская О. Г., Горох Г. Г., Таратын И. А. Полупроводниковая двухсенсорная микросистема на наноструктурированной подложке для определения концентрации газов в окружающей среде	484
Ярмолич М. В., Захлебаева А. И., Каланда Н. А., Горох Г. Г. Влияние pH раствора и температуры отжига на микроструктуру и свойства металлооксидных пленок, формируемых золь-гель методами в матрицах анодного оксида алюминия	491
Горох Г. Г., Лозовенко А. А. Массивы нанопроводов $W_1$ для высокочувствительных тепломеров	498
Жорник В. И., Ивахник А. В., Ивахник В. П. Пластичные смазки, модифицированные углеродными наноматериалами	504

Научное издание

**НАНОСТРУКТУРЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

---

Подписано в печать 06.09.2016.  
Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.  
Гарнитура Times New Roman.  
Усл. печ. л. 29,99. Уч.-изд. л. 34,17.  
Тираж 150 экз. Заказ 31.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:  
Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.  
Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий  
№ 1/275 от 04.04.2014.  
ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.  
ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск