## ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (5)

## ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

Восьмая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» была организована при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований и проведена в соответствии с программой конференции с 25 по 28 сентября 2012 г. в г. Троицк Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ) совместно с ОАО «НИИграфит», ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий» и Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродных материалов» (УгО).

В работе конференции приняло участие 252 человека, в том числе 238 представителей из 27 регионов России, а также из Украины, Белоруссии, Болгарии и Великобритании.

В целях ознакомления студентов и молодых ученых и специалистов с достижениями отечественной и зарубежной науки, вовлечения их в систему информационного обмена и развития научных исследований, было обеспечено широкое участие в работе конференции студентов, молодых ученых и специалистов – 102 человека, (более 40 % от общего количества участников конференции) в том числе 64 студента и 22 аспиранта.

На обсуждение конференции было представлено 73 пленарных и 91 стендовый доклад. Проведен круглый стол, посвященный тематике фундаментальных исследований и технологиям создания углеродных материалов.

Круглый стол и дискуссия по тематике конференции показывают, что выбранная тематика конференции представила значительный интерес для большинства ее участников. Участники конференции отметили хороший уровень организации проведения данной конференции. По сравнению с прошлой конференцией заметно вырос уровень докладов и расширилась сфера проводимых и освещаемых в докладах исследований. Значительное внимание уделялось вопросам практического применения получаемых результатов.

Из 73-х пленарных и устных докладов, представленных на конференции, молодыми участниками было выделено, как наиболее интересные, 35 докладов, а из 91 стендового доклада ими отмечено 42. На основе этих докладов авторами были подготовлены научные статьи, которые предлагаются Вашему вниманию на страницах данного журнала в выпусках №5 и 7.

Президент Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», д.ф-м.н., профессор В.Д. Бланк T 56 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 536.421.48:546.26-162

#### А.Ю. Башарин\*, И.Ю. Лысенко\*, Б.В. Спицын\*\*

## ПЕРЕХОД ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО УГЛЕРОДА В МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД: ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ, ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА

(\*Объединенный институт высоких температур РАН, \*\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) e-mail: ayb@iht.mpei.ac.ru, iul87@mail.ru, spitsyn@phyche.ac.ru

Представлен обзор работ, связанных с проблемой получения алмаза из переохлажденного жидкого углерода с давлением, близким к давлению в тройной точке углерода графит-жидкость-пар. Рассмотрены термодинамика и кинетика такого перехода, критически оценены результаты определения параметров тройной точки углерода, результаты определения алмаза в веществе переплавленного локально импульсом лазера графита. Приведены новые результаты определения алмаза и наноалмаза в веществе переплавленных островков дисперсного графита, нанесенных на подложку из природного алмаза, которые могут служить основой будущих технологий лазерной жидкофазной наплавки алмаза.

Ключевые слова: метастабильные состояния, переохлажденный жидкий углерод, алмаз, наноалмаз, фазовая диаграмма углерода

#### ВВЕДЕНИЕ

Прогресс в исследовании углеродных материалов связан с постоянным поиском новых методов синтеза различных форм углерода. Единственной стабильной формой углерода при нормальных условиях является графит. Все другие формы углерода, включая алмаз, карбин, молекулярные структуры (фуллерены, нанотрубки, графен и др.) метастабильны при нормальных условиях.

Общеизвестным, но нетрадиционным для углерода процессом получения метастабильной твердой фазы является затвердевание расплава, переохлажденного ниже температуры плавления метастабильной фазы. Именно таким образом получены метастабильные фазы олова, серы, фосфора, некоторых сплавов и других веществ. В экспериментах с капельными трубами фаза высокого давления висмута Bi(II) была получена из расплава с давлением, при котором с жидкостью должна сосуществовать фаза низкого давления Bi(I). Все это заставляет предпринять усилия для получения алмаза путем переохлаждения жидкого углерода с давлением существенно ниже 12 ГПа (тройная точка графит-алмаз-жидкость). Метод получения может быть пояснен на основе представлений классической теории нуклеации. Избыточная энергия  $\Delta G(r)$  зародыша кристаллической фазы (*C*) в расплаве (*L*) складывается из изменения объемной свободной энергии (потенциала Гиббса) при фазовом переходе  $\Delta G_V(r)$  и работы образования поверхности (поверхностной свободной энергии)  $\Delta G_S(r)$ :

$$\Delta G(r) = \Delta G_{V}(r) + \Delta G_{S}(r)$$
  
$$\Delta G_{V}(r) = -\frac{4}{3}\pi r^{3} \frac{\rho_{C}}{\mu} \frac{H\Delta T}{T_{M}}$$
  
$$\Delta G_{S}(r) = 4\pi r^{2} \gamma_{L,C} , \qquad (1)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{L,C} T_M \mu}{H \Delta T \rho_s}, \qquad (2)$$

$$\Delta G^{*} = \frac{16\pi\gamma_{L,C}T_{M}^{2}\mu^{2}}{3H^{2}\Delta T^{2}\rho_{s}^{2}},$$
(3)

где r – радиус зародыша;  $\gamma_L$ , C – средняя по поверхности удельная свободная поверхностная энергия границы раздела зародыш – расплав;  $\rho_C$  –

плотность твердой фазы;  $\mu$  – молярная масса углерода; H – скрытая теплота плавления;  $T_{\rm M}$  – температура плавления;  $\Delta T$  – переохлаждение. Максимум  $\Delta G^*$  этой функции имеет смысл потенциального барьера образования зародыша, а его положение соответствует радиусу критического зародыша  $r^*$ .

Кинетика перехода определяется тем, что при больших  $r^*$  (микроны)  $\Delta G^*$  определяется  $\Delta G_V$ . Для стабильной фазы (SC) и метастабильной фазы (MC) справедливо  $\Delta G^*_{SC} < \Delta G^*_{MC}$  за счет  $\Delta G_{V,SC} < <\Delta G_{V,MC}$ . Однако для  $r^*$  определяющим является соотношение  $\gamma_{L,SC}$  и  $\gamma_{L,MC}$ . В случае  $\gamma_{L,SC} > \gamma_{L,MC}$  при определенных  $\Delta G_{V,SC}$  и  $\Delta G_{V,MC}$ , и возможно  $\Delta G^*_{MC} < \Delta G^*_{SC}$ , и образование критического зародыша со структурой метастабильной фазы может оказаться энергетически предпочтительней. Поскольку  $r^*$  уменьшается с переохлаждением расплава (2), для достижения эффекта расплав должен быть охлажден за время, меньшее ожидаемого времени появления зародыша микронных размеров.



Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода с линией сосуществования метастабильного алмаза и переохлажденной жидкости (пунктирная линия) из работы [1]

Fig. 1. Carbon phase diagram including coexistence line of metastable diamond and undercooled liquid carbon (dotted line) from [1]

Основополагающей характеристикой процесса является температура плавления метастабильной фазы  $T_{\rm DM}$ , поскольку такая фаза может быть получена только, если жидкость кристаллизуется при температуре ниже  $T_{\rm DM}$ . Эта величина была оценена в [1] для алмаза при давлении кристаллизации около p = 10 МПа величиной  $T_{\rm DM} =$  $= 4160 \pm 50$  К в рамках термодинамического подхода. Была построена линия плавления метастабильного алмаза в виде двухпараметрического уравнения Симона. Она представлена на рис. 1 пунктирной линией. Как видим, минимальное переохлаждение  $T_{\rm GM}(P) - T_{\rm DM}(P)$ , необходимое для закалки жидкости в алмазную фазу, ведет себя немонотонно и существенно уменьшается только при p > 0,3 ГПа.

Детализация процессов зародышеобразования и роста должна включать рассмотрение процесса рекалесценции – адиабатического процесса образования двухфазной (в общем случае – многофазной) смеси жидкости и твердых зародышей, сопровождающегося возвратом температуры переохлажденного до температуры  $T^*$  расплава к температуре плавления за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. При переохлаждении  $\Delta T = T_{GM} - T^* < T_{GM} - T_{DM}$  температура такой смеси возвращается к температуре плавления  $T_{GM} = 4800$  K, а двухфазная смесь состоит из жидкого углерода и частиц графита.

При переохлаждении расплава до температуры  $T^* < T_{\rm DM}$  в результате рекалесценции температура может установиться на значении  $T_{\rm DM} =$ = 4160 K, а одним из компонентов многофазной смеси должны быть алмазные зародыши критического размера  $r^*$ , которые затем вырастают в кристаллы за счет присоединения частиц из жидкости.

Траектории обоих изобарных процессов в P - T координатах на рис. 1 условно представлены криволинейными стрелками: сплошной для переохлаждения жидкости до  $T^* > T_{\rm DM}$ , и пунктирной – для  $T^* < T_{\rm DM}$ .

Представляется перспективным использовать закалку жидкого углерода для получения именно алмаза. Это связано с тем, что энергия образования алмаза превышает энергию образования графита всего на 2,52 кДж/моль [2], и в то время как получение большинства других метастабильных форм углерода требует введения в графит теплоты сублимации 780 кДж/моль, для получения алмаза достаточно сообщить графиту теплоту его плавления 120 кДж/моль.

Исследования, направленные на жидкофазный синтез алмаза, имеют как фундаментальное, так и практическое значение. В настоящей работе исследуются возможности применения для решения этой задачи локального лазерного импульсного плавления графита с длительностью импульса 1 мс. На основе единого подхода обсуждаются как опубликованные результаты синтеза алмаза при локальном плавлении графита, так и новые результаты массовой кристаллизации алмаза и наноалмаза при переплаве островков дисперсного графита на подложке из природного алмаза.

#### ЗАКАЛКА ЖИДКОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ЛОКАЛЬНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ ГРАФИТА

Для получения сильно переохлажденной жидкости удобно использовать ее малые объемы. которые легко можно получить в экспериментах, проводимых в непосредственной близости по давлению р<sub>тт</sub> к тройной точке углерода графитжидкость-пар. Достаточно полная библиография работ, в которых ртт определялась экспериментально, приведена в обзоре [3]. Измеренные значения *р*<sub>тт</sub> группируются вокруг двух различных значений 0,1 МПа и 10 МПа. Обсуждение причины такой противоречивости данных, связанной с предполагаемым твердофазным переходом графит-карбин, выполнено в работах [4-6]. В наиболее последовательном виде учет «карбиновой» гипотезы в представленной фазовой диаграмме углерода изложено в [6], где вводится понятие фазовой диаграммы, «зависящей от скорости нагрева». Предположено, что плавление графита при р ≈ 10 МПа и  $T \approx 4800$  К реализуется только в быстрых неравновесных процессах при скоростях нагрева выше 10<sup>7</sup> К/с, в отличие от равновесного плавления карбина при  $p \approx 0.1$  МПа и  $T \approx 3800$  К. которому предшествует переход графит-карбин при температуре в диапазоне 2600-3800 К. В нашу задачу не входит подробный анализ этой проблематики, важно лишь подчеркнуть, что положение о том, что выше давления, условно, 10 МПа при соответствующей температуре конденсированный углерод находится в жидком состоянии, является общепризнанным. Однако точность опубликованных данных в 10-20 %, группирующихся условно вокруг давления 10 МПа, делает задачу гарантированного получения при плавлении малого объема жидкости трудновыполнимой. Поэтому была поставлена задача получить собственные данные по  $p_{\rm TT}$  и  $T_{\rm TT}$  в тех же условиях, в которых будет выполняться закалка жидкости (плавление графита лазерным импульсом длительностью 1 мс). Давление  $p_{\text{TT}} = 10.7 \pm 0.1$  МПа и температура  $T_{\rm TT} = 4800$  К были уточнены в работе [7].

В работе [8] была переплавлена призматическая грань (1010) НОРС при давлении  $p_{\rm He} = 15$  МПа. Структура переплавленного углерода исследовалась методом электронной микродифракции, а морфология его поверхности – методами атомно-силовой микроскопии (АСМ). Это позволило обнаружить в переплаве включения карбина, чаоита и кубического алмаза. АСМ исследования выявили глобулярную морфологию поверхности переплава. Было предположено, что глобулы являются признаком полимерной структуры переплавленного углерода. Такая структура твердой фазы связывалась с карбиноподобной природой жидкого углерода, предсказываемой молекулярно-динамическим моделированием структуры углерода с параметрами  $p \ge p_{\text{TT}}, T \ge T_{\text{TT}}$  в работах [9, 10].

В работе [1] был сделан акцент на обнаруженном в переплаве алмазе. Его наличие единственным образом может быть объяснено переохлаждением жидкого углерода ниже температуры плавления метастабильного алмаза  $T_{\rm DM}$ , при которой сравниваются потенциалы Гиббса метастабильного алмаза и переохлажденного жидкого углерода  $G_{\rm DM} = G_{\rm L}$ . Предположено, что алмаз является одной из ступеней в череде последовательных структурных переходов по правилу ступеней Оствальда в конденсированном углероде от метастабильной фазы, с наивысшим значением G, к стабильной фазе – графиту.

Численное моделирование процесса нагрева в работе [11] показало, что гомогенная нуклеация, необходимая для образования алмаза связана со вторым фронтом затвердевания на границе расплава с гелием, который движется навстречу основному фронту затвердевания на дне ванны расплава. Показана связь возникновения второго фронта с лазерно-индуцированными электромагнитными волнами на поверхности расплава, проявляющимися в виде поверхностных периодических структур с периодом 0,7 мкм и глубиной 100 нм, обнаруженными при АСМ-исследовании затвердевшего расплава призматической грани НОРG. Эффект связан с рассеиванием лазерного излучения за пределы пятна лазерного нагрева.

В работе [7] была предпринята попытка зафиксировать переохлаждение жидкого углерода при плавлении базисной грани (0001) графита НОРG пирометрически. Достоверность температурных измерений достигалась в результате устранения влияния газопаровой области на температурные измерения. Поставив на пути лазерного луча кварцевую пластину с минимальным зазором от образца, мы получили термограмму с «плато плавления» при  $T_{\rm GM} = 4800$  К. В конце плато конденсированный углерод полностью затвердевал, но этому не предшествовало ожидаемое падение температуры, которое можно было бы связать с процессом рекалесценции.

В работе [11] найдено объяснение этому явлению. Оказалось, что значительная часть поверхности переплавленного углерода покрыта отдельно расположенными ступенчатыми спиралевидными вицинальными холмиками. Интересно, что вицинали часто встречаются при росте графита в условиях природного метаморфизма [13] и берут начало на винтовых дислокациях. Спектр КРС от отдельного холмика соответствовал микрокристаллическому графиту с достаточно узкой (18 см<sup>-1</sup>) G-линией 1580 см<sup>-1</sup> и отношением интенсивностей G- и D-линий  $I_D/I_G = 0,06$ . Для глобул в работе [9]  $I_D/I_G = 0,86$ . Это свидетельствует о том, что углеродное вещество переплавленной грани (0001) находится в микрокристаллическом sp<sup>2</sup>-состоянии, что отличает его от сильно разупорядоченного углерода на переплавленной грани (1010).

Все это позволяет предположить, что при импульсном лазерном плавлении призматической грани НОРС, сопровождающимся образованием поверхностных периодических структур, в зоне локализации таких структур тонкий поверхностный слой жидкого углерода переохлаждается столь значительно, что при его затвердевании, нас графитом и разупорядоченным sp<sup>2</sup>ряду углеродом, образуется метастабильный углерод в кристаллической форме. В противоположность этому, на базисной грани НОРС наведенные при термоударе винтовые дислокации служат готовыми центрами гетерогенного зародышеобразования, которое, в этом случае, идет практически без переохлаждения жидкости. Метастабильный углерод в этом случае не образуется.

Опыты с локальным плавлением графита показали, что описанный синтез не позволяет получить высокое содержание sp<sup>3</sup> фазы. Видимо сказывается влияние нерасплавленного графита и, возможно, процессы отжига новообразования скрытой теплотой кристаллизации, которая не рассеивается достаточно эффективно. В дальнейшем опыт был видоизменен, и в качестве закалочной среды был использован алмаз, теплопроводность которого имеет рекордно высокое значение – около 2000 Вт/мК.

#### ЗАКАЛКА ЖИДКОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПЛАВЛЕНИЕМ ОСТРОВКОВ ГРАФИТА, НАНЕСЕННЫХ НА АЛМАЗ

Высокоориентированный пирографит (HOPG) размалывался в вибрационной мельнице. Чешуйки раскладывались по поверхности грани (111) природного алмаза. Форма алмаза была близка к плоской правильной треугольной призме толщиной около 1 мм с длиной грани у основания 3,3 мм. В результате получался экспериментальный образец из массивного алмаза, на грани которого адгезионными силами удерживались несвязанные между собой островки дисперсного графита произвольной формы с латеральными размерами 5–100 мкм и толщиной не более 2 мкм.

Поскольку длина волны лазера находилась в области прозрачности алмаза и непрозрачности

графита, алмаз не нагревался лазерным излучением непосредственно, а только путем кондуктивного переноса от конденсированного островка. Давление газовой среды pHe = 30 МПа обеспечивало надежное плавление графита в строго изобарных условиях.

Наблюдая переплавленный углерод в оптическом микроскопе, мы обнаружили ограненные гексагональные монокристаллы графита с латеральным размером до 40 мкм по характерному металлическому блеску. Их структура установлена по единственной *G*-линии графита 1583 см<sup>-1</sup> шириной 14 см<sup>-1</sup>, в спектре комбинационного рассеяния, соответствующей моде  $E_{2g}$ Г-точки центра зоны Бриллюэна графита. Монокристаллическая структура кристаллов и их огранка доказывают их жидкофазное происхождение.

После обработки облученного образца в ультразвуковой ванне графит, плохо связанный с подложкой, удалялся и в образованных просветах, в островках непосредственно на алмазной подложке, были найдены *полупрозрачные* в видимом свете пленки толщиной 100–200 нм. Структура и морфология новообразований определялась методами спектроскопии КР и атомно-силовой микроскопии.

АСМ-исследование позволило не только определить морфологию поверхности различных форм углерода, но и определить границы этих форм в направлении, перпендикулярном к подложке. Результаты представлены на рис. 2.



Рис. 2. Схематическое изображение взаимного расположения различных углеродных структур в затвердевшем островке и поверхность формы 3 (*a*) на скане  $0,5 \times 0,5$  мкм<sup>2</sup> и 2 (*b*) на скане  $1,5 \times 1,5$  мкм<sup>2</sup>

Fig. 2. Schematic picture of relative position of different carbon structures in the solidified islet and surfaces of the form 3 (*a*) on scan of  $0.5 \times 0.5 \text{ } \mu\text{m}^2$  and form 2 (*b*) on scan of  $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$  Форма 1 толщиной около 100 нм имела наноструктурированную поверхность со средним поперечным размером частиц 10–16 нм, как показано на рисунке слева. Углерод в форме 2 исчезает на расстоянии около 380 нм от подложки. Подробные исследования этой формы выявили ограненные октаэдрические кристаллы. Характерной особенностью некоторых кристаллов был угол 109° между гранями, типичный для октаэдрических алмазов. Кристаллы в центре правого изображения на рис. 2 имеют латеральный размер около 400 нм и толщину 30 нм. Гексагональные кристаллы (форма 3) расположены до отметки 2– 3 мкм от подложки.

Наноалмазная пленка в форме 1 была идентифицирована по уширению и смещению основной линии комбинационного рассеяния света (КР) алмаза 1332 см<sup>-1</sup> к величине 1328,7 см<sup>-1</sup> интерференционной окраске и наноструктуре, обнаруженной при изучении переплава методами атомно-силовой микроскопии. Полученное уширение КР линии 5,8 см<sup>-1</sup> является рекордно малым среди приведенных в научной литературе значений для наноалмазных частиц и пленок, и находится на уровне значений для наиболее совершенных нанокристаллов, полученных детонационным синтезом и пленок, полученных прямым переходом графит – алмаз, что свидетельствует о высоком структурном совершенстве и однородности полученной пленки, поскольку дефекты и включения других фаз, в том числе углеродсодержащих, ведут к уширению КР линии. Очень важным свойством пленки является отсутствие полиацетилена в межкристаллитном пространстве, характерного для CVD пленок, что связано с тем обстоятельством, что закалка проводилась в безводородной среде.

Гигантское переохлаждение жидкого углерода, более чем на 600 К, достигнуто за счет рекордно высокой теплопроводности алмазной подложки на уровне 2300 Вт/мК, в пять раз превышающей теплопроводность меди. Полученные результаты служат фундаментальной основой для будущих технологий жидкофазной лазерной наплавки наноалмазных пленок.

Авторы выражают благодарность В.В. Колташеву за исследование спектров КР, Л.Р. Фокину и В.Г. Плотниченко за обсуждение результатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 10-08-01-266.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Кириллин А.В., Турчанинов М.А., Фокин Л.Р. // Письма в журнал технической физики. 2010. Т. 36. Вып. 12. С. 39-47; Basharin A.Yu., Dozhdikov V.S, Kirillin A.V., Turchaninov М.А., Fokin L.R. // Tech. Phys. Lett. 2010. V. 36. N 6. P. 559-562.
- Spitsyn B.V., Bouilov L.L., Alexenko A.E. // Braz. J. Phys. 2000. V. 30. N 3. P. 471-481.
- 3. Savvatimskiy A.I. // Carbon. 2005. V. 43. N 6. P. 1115-1142.
- 4. Whittaker A.G. // Nature. 1978. V. 276. P. 695.
- Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931; Asinovskiy E.I., Kirillin A.V., Kostanovskiy A.V. // Phys.
- Usp. 2002. V. 45. N 8. P. 869-882. 6. Климовский И.И., Марковец В.В. // АЭЭ. 2007. № 5(49). С. 111-116; Klimovskiy I.I., Markovets V.V. // ISJAEE. 2007. V. 5(49). P. 111-116 (in Russian).
- 7. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахомов И.С., Ситников С.Ф. // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64-71; Basharin A.Yu., Brykin M.V., Marin M.Yu., Pakhomov I.S., Sitnikov S.F. // High Temp. 2004. V. 42. N 1. Р. 60-67.
- Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. // ПЖТФ. 2009. Т. 35. Вып. 9. С. 84-92;
   Basharin A.Yu., Dozhdikov V.S, Dubinchuk V.T., Kirillin A.V., Lysenko I.Yu., Turchaninov M.A. // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. N 6. P. 428-431.
- Galli G., Martin R.M., Car R., Parinello M. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. N 12. P. 7470.
- Wang C.Z., Ho K.M., Chan C.T. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 14835.
- Башарин А.Ю., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. // ТВТ. 2012. Т. 50. № 4. С. 496-503;
   Basharin A.Yu., Lysenko I.Yu., Turchaninov М.А. // High Temp. 2012. V. 50. N 4. P. 464-470.
- 12. Horn F.H. // Nature. 1952. V. 170. P. 581.

T 56 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 546.26:539.216

#### Д.М. Седловец\*, А.Н. Редькин\*, В.И. Корепанов\*, Г.В. Бондаренко\*\*

## ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ ТОНКИХ УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СМЕСЕЙ

(\*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН, \*\*Институт экспериментальной минералогии РАН) e-mail: sedlovets@iptm.ru, arcadia@iptm.ru, korepanov@iptm.ru, bond@iem.ac.ru

Описан простой, дешевый и безопасный метод получения тонких углеродных пленок. Возможность получать графеноподобные структуры на диэлектриках, минуя стадию переноса с поверхности металла, имеет важное практическое значение. Основной задачей данной работы было исследование влияния добавок воды на процесс осаждения углерода из паров этанола, а также на свойства полученных пленок. Изучены оптические и электрические характеристики материала, получены спектры комбинационного рассеяния. Исходя из представленных данных, пленки можно рекомендовать для испытания в качестве транзисторов или сенсоров.

Ключевые слова: углерод, тонкие пленки, газофазный синтез, водно-спиртовые смеси

#### ВВЕДЕНИЕ

В 2004 году механическим расщеплением графита впервые был получен монослой sp<sup>2</sup>гибридного углерода [1], что придало новый импульс исследованиям в области углеродных наноматериалов. На волне общего интереса к синтезу графена в последнее время появились работы, в которых в качестве исходного реагента для осаждения графеновых пленок использовался этанол. Так в [2] тонкие углеродные пленки получены на медной подложке в пламени спиртовой горелки. В [3] проводилось осаждение углеродной пленки из паров этанола на никелевую подложку. Авторы [4] установили, что графеновая пленка, синтезированная из паров этанола, содержит некоторое количество карбоксильных групп и имеет р-тип проводимости. Проведено также сравнение углеродных пленок, синтезированных из паров пентана и этанола [5]. Показано, что этанол является более предпочтительным реагентом, поскольку позволяет получить графеновую пленку лучшего качества. Считается, что активную роль в процессе осаждения углеродных наноматериалов из паров этанола играют кислородсодержащие частицы, обеспечивающие лучшее качество продукта синтеза за счет травления дефектов [6]. Следует отметить, что в большинстве работ синтез пленок проводился при температуре 900 - 1000°С. Ранее нами было обнаружено, что при этой температуре осаждение углеродной пленки из паров этанола происходит не только на медной, но и на кварцевой подложке без участия катализатора [7]. Электрическое сопротивление и оптические характеристики пленок, полученных на медных и кварцевых подложках при температуре выше 850°С, сопоставимы. Основным преимуществом некаталитического процесса является отсутствие необходимости переноса пленок с поверхности металлической фольги на диэлектрическую подложку. Это, во-первых, значительно упрощает технологию, а во-вторых, позволяет исключить повреждения пленки, неизбежные при переносе. Поэтому в данной работе основное внимание направлено на изучение пленок, полученных в результате высокотемпературного синтеза без участия медного катализатора. Основной задачей данной работы было исследование влияния добавок воды на процесс осаждения углерода из паров этанола, а также на свойства полученных углеродных пленок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка состояла из системы контролируемой подачи газа и жидкого реагента, горизонтального кварцевого реактора,

помещенного в трубчатую печь и соединенного на выходе с форвакуумным насосом. Процесс проводили при пониженном давлении (около 10<sup>3</sup> Па) в токе аргона высокой чистоты. Водно-спиртовая смесь (96%-ный этанол и дистиллированная вода) подавалась непосредственно в зону испарения, что позволяло обеспечить соответствие между составом исходного раствора и соотношением компонентов газовой фазы. Нагрев реакционной зоны осуществлялся при минимальной скорости подачи жидкого реагента (около 2 мл/час). При достижении заданной температуры ток раствора увеличивали в 2 раза и выдерживали систему в стационарных условиях в течение определенного времени. Затем прекращали подачу водноспиртовой смеси и охлаждали установку до комнатной температуры. Величину оптического пропускания полученных образцов определяли на приборе Specord 50. Для измерения электрического сопротивления на пленки наносили два медных контакта с помощью метода вакуумного испарения. Спектры комбинационного рассеяния углеродных пленок были получены на приборе Bruker Senterra, оснащенном зеленым лазером (длина волны 532 нм). Морфологию образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа марки ZEISS Evo 50.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами было проведено исследование влияния добавок воды на осаждение углеродных нанотрубок и нановолокон из паров этанола на никелевом катализаторе [8]. Было показано, что углеродные наноматериалы образуются даже при многократном разбавлении спирта водой. Этот удивительный результат повторился и при осаждении углеродных пленок. При этом в случае медной подложки при содержании воды выше 25 % наблюдалось осаждение углерода в виде относительно толстого рыхлого слоя с волокнистой структурой (рис. 1). В то же время на кварцевых подложках осаждалась углеродная пленка вплоть до концентраций воды 70%.

Поскольку изучение процесса образования углеродных волокон не входило в задачи настоящей работы, для исследования особенностей осаждения углеродных пленок из паров водноспиртовых смесей использовали кварцевые подложки.

Установлено, что при увеличении содержания воды в растворе растет прозрачность получаемых пленок (рис. 2). Причем они становятся темнее при возрастании температуры синтеза.

Углеродные структуры, полученные при высокой температуре, лучше проводят электрический

ток. Однако при введении в реакционную смесь воды их сопротивление увеличивается (рис. 3).



Рис. 1. Изображение углеродной структуры, осажденной из смеси этанола с водой (25% H<sub>2</sub>O) при температуре 950°C в течение 30 мин, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа (слева – вид сверху; справа – вид с торца медной фольги)

Fig. 1. Scanning electron microscopy image of carbon structure. Left – top view, right – side view. The initial mixture contained the 25% of  $H_2O$ , synthesis temperature was 950°C, deposition time was 30 min



Рис. 2. Зависимость оптического пропускания углеродных пленок, осажденных в течение 30 мин при температуре  $950^{\circ}$ С (1) и  $1050^{\circ}$ С (2), от количества воды в исходном реагенте.

Длина волны падающего света –550 нм Fig. 2. Dependence of the optical and transmittance at 550 nm on the reagent composition. Synthesis temperatures were 950°C (1) and 1050°C (2), deposition time was 30 min

Так же, как и рост температуры, влияет на свойства пленок увеличение продолжительности

синтеза – кинетические эксперименты показывают, что с увеличением длительности эксперимента снижается электрическое сопротивление и оптическая прозрачность пленок (табл. 1).



Рис. 3. Зависимость электросопротивления углеродных пленок, осажденных при температуре  $950^{\circ}$ C (1) и  $1050^{\circ}$ C (2) в течение 30 мин, от количества воды в исходном pearente Fig. 3. Dependence of the sheet resistance on the reagent composition. Synthesis temperatures were  $950^{\circ}$ C (1) and  $1050^{\circ}$ C (2), deposition time was 30 min

#### Таблица 1

Данные по электросопротивлению и оптической прозрачности пленок, полученных при температуре 950°С из смеси этанола с водой в течение различного времени

*Table 1.* Electrical properties and the optical transmittance at 550 nm of the films grown by the pyrolysis from the ethanol-water vapor at different synthesis times. Synthesis temperature was 950°C

<i>t</i> , час	Т, %	<i>R</i> , кОм/кв.
0,5	88	22,87
1	72	12,82
2	50	0,39

Очевидно, что при возрастании времени синтеза пленки становятся более толстыми, с чем связано их потемнение и улучшение электрических характеристик. Однако, говоря о влиянии воды, нельзя сделать столь однозначный вывод. С одной стороны, изменения в свойствах пленок могут быть вызваны простым уменьшением их толщины (т.к. снижается содержание в реакционной смеси источника углерода). С другой стороны, материал может претерпевать изменения на качественном уровне. Последнее предположение может быть подтверждено данными, полученными с использованием спектроскопии комбинационного рассеяния.

На рис. 4 приведены спектры для углеродных пленок, полученных при температуре 1050°С из чистого этанола и из этанола, в различной степени разбавленного водой. В таблице 2 приведены данные по соотношению интенсивностей D и G пиков (ок. 1350 см<sup>-1</sup> и 1590 см<sup>-1</sup> соответственно). D-пик отвечает за наличие аморфного и дефектного углерода, а величина соотношения  $I_D/I_G$  уменьшается с ростом содержания воды в реагенте следовательно, можно предположить, что вода, в данном случае, выполняет функцию травления дефектов.



Рис. 4. КР спектры углеродных пленок, осажденных в течение 30 мин при температуре 1050°С: *1* – из чистого этанола; 2 – из смеси этанола с водой (25% H<sub>2</sub>O); *3* – из смеси этанола с водой (50% H<sub>2</sub>O)

Fig. 4. Raman spectra of carbon samples prepared at  $1050^{\circ}$ C. Water content in an initial mixture is: 1 - 4%, 2 - 25%, 3 - 50%. Deposition time was 30 min

Таблица 2

Данные по соотношению интенсивностей D и G пиков для спектров, приведенных на рис. 4 *Table 2.* Data on the intensity ratio of D and G peaks for the spectra shown in Fig. 4

the speetra shown in Fig. 4					
H <sub>2</sub> O, %	$I_D/I_G$				
0	1,01				
25	0,91				
50	0,89				

Действительно, ранее группой японских исследователей была показана возможность синтеза чистых одностенных углеродных нанотрубок путем каталитического пиролиза паров этанола [6], и успешный результат авторы тоже связывали с присутствием в реакционной смеси ОН-радикалов. Может возникнуть вопрос, почему пленка, имеющая более совершенную структуру, хуже проводит электрический ток. Однако противоречие не столь очевидно, как кажется на первый взгляд. На электросопротивление тонких пленок углерода могут оказывать влияние многие факторы, и присутствие большого количества дефектов и аморфного углерода - лишь один из них. Существенным фактором является степень ориентации графеновых плоскостей относительно подложки. Сопротивление на границах между отдельными графеновыми островками также вносит заметный вклад.

#### выводы

Таким образом, показано, что графеноподобные пленки можно получить из водноспиртовых растворов. Тот факт, что прозрачные электропроводные углеродные пленки можно осадить из газовой фазы, на 70% состоящей из паров воды, интересен уже сам по себе. Электрическое сопротивление и оптическая прозрачность таких пленок возрастают с повышением степени разбавления спирта. У образцов, полученных из реагента одного и того же состава, с повышением температуры синтеза улучшается электропроводность, но заметно снижается оптическая прозрачность. На данном этапе исследования пленки можно рекомендовать для испытания в качестве транзисторов или сенсоров. Возможность получать графеноподобные структуры на диэлектриках, минуя стадию переноса с поверхности металла, имеет важное практическое значение, а дальнейшие исследования по поиску способов улучшения их свойств может привести к существенному прогрессу в области прикладной микроэлектроники.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011 г), РФФИ проект 11-02-00498-а,

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Geim A.K., Novoselov K.S. // Nat. Mat. 2007. V. 6. P. 183-191.
- 2. Li Z., Zhu H., Wang K., Wei J., Gui X., Li X., Li C., Fan L., Sun P., Wu D. // Carbon. 2011. V. 49. P. 237-241.
- Miyata Y., Kamon K., Ohashi K., Kitaura R., Yoshimura M., Shinohara H.A // Appl. Phys. Lett. 2010. V. 96. N 26. P. 263105-263107.
- Paul R.K., Badhulika S., Niyogi S., Haddon R.C., Boddu V.M., Costales-Nieves C., Bozhilov K.N., Mulchandani A. // Carbon. 2011. V. 49. P. 3789–3795.
- Dong X., Wang P., Fang W., Su C.-Y., Chen Y.-H., Li L.-J., Huang W., Chen P. // Carbon. 2011. V. 49. P. 4204-4210.
- Maruyama Sh., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi Sh., Kohno M. // Chem. Phys. Lett. 2002. V. 360. P. 229-234.
- 7. Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И., Трофимов О.В. // Неорганич. мат. 2012. Т. 48. № 1. С. 40–45; Sedlovets D.M., Redkin A.N., Korepanov V.I., Trofimov O.V. // Neorganich. Mat. 2012. V. 48. N 1. P. 40-45 (in Russian).
- Редькин А.Н., Кипин В.А. // Неорганич. мат. 2009. Т. 45. № 9. С. 1057–1062;
   Redkin A.N., Kipin V.A. // Neorganich. Mat. 2009. V. 45. N 9. P. 1057-1062.

УДК 661.66.665.1

## И.А. Бубненков\*, Ю.И.Кошелев\*, О.Ю. Сорокин\*, Т.В. Орехов\*, Н.И. Полушин\*\*, Н.Н. Степарева\*\* ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРЕМНИЯ С УГЛЕРОДНЫМИ МАТЕРИАЛАМИ

(\*ОАО «НИИграфит», \*\*НИТУ МИСиС) e-mail: os1981@list.ru

В статье представлены экспериментальные данные по взаимодействию углеродных материалов, прошедших термическую обработку, с расплавом кремния. Экспериментально обоснованна возможность разделения профиля линии (002) исследованных углеродных материалов на структурные составляющие углерода. Показано, что взаимодействие расплава кремния с углеродными материалами, в значительной степени, зависит от соотношения структурных составляющих в углеродном материале.

Ключевые слова: углерод, структурные составляющие, силицирование, степень графитации, реакционная способность

#### ВВЕДЕНИЕ

Пропитка пористой углеродной основы (или пористых графитов) расплавом Si при получении углеродкарбидокремниевых материалов включает в себя ряд физико-химических процессов – смачивание углеродного материала расплавом Si с его одновременным растеканием, капиллярную пропитку, взаимодействие углерода с расплавом Si, образование и рост слоя SiC, изменение вязкости расплава Si за счет насыщения углеродом и др.

Целенаправленное управление этими процессами возможно при помощи регулирования пористой структуры углеродной основы и ее реакционной способности по отношению к Si [1, 2].

Если общие подходы создания оптимальной пористой структуры для силицирования дос-

таточно хорошо освещены в литературе [3], то сведений по взаимодействию углеродных материалов с Si крайне мало.

Некоторые исследователи считают, что применение углеродных материалов, обладающих лучшей способностью к графитации, позволяет получить силицированный графит (СГ) с более высоким содержанием SiC [4]. С другой стороны, углеродные материалы, имеющие в своем составе неупорядоченную структуру (например, сажи), также обладают высокой реакционной способностью к Si [5]. Построенная авторами по результатам работы [6] зависимость содержания SiC в силицированном графите от степени графитации углеродных материалов на основе различных коксов подтверждает ее сложный характер. Как следует из рисунка 1, ярко выраженный экстремум зависимости расположен в относительно узком интервале значений степени графитации от 0,85 до 0,9. При степени графитации углеродного материала менее 0,75 реакционная способность к кремнию, выраженная количеством SiC в силицированном графите, также увеличивается.



Рис. 1. Влияние степени графитации на силицируемость графитов, полученных из различных коксов
 Fig. 1. Influence of the graphitization degree on the siliconizing of graphites obtained from various cokes

Крайне противоречивые данные приводятся в работах [7, 8] по взаимодействию углеродных волокон с различной температурой обработки. Так в работе [7] отмечается понижение степени эрозии (толщины слоя SiC на поверхности волокна) с повышением температуры обработки. Напротив, согласно данным, полученным в работе [8], в частности, по взаимодействию ПАН-волокна с расплавом кремния, высокомодульное (графитированное) волокно в наибольшей степени склонно к процессу карбидообразования в отличие от низкомодульного (карбонизованного) волокна.

Очевидно, что степень графитации, как структурная характеристика углеродного материала, не может быть достаточным параметром, характеризующим его взаимодействие с расплавом кремния.

Таким образом, анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что для создания углеродкарбидокремниевых материалов с возможностью регулирования в широком диапазоне их фазового состава требуются другие структурные характеристики углеродных материалов, используемых в качестве наполнителя для получения пористой углеродной основы для силицирования.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для выяснения особенностей взаимодействия углеродных материалов с Si были использованы углеродные материалы с различной надкристаллитной структурой и степенью совершенства кристаллической структуры: изотропные (сланцевый, нефтяной, пековый) и анизотропные (сланцевый, пековый), труднографитирующиеся материалы (технический углерод марки К354, кокс фибры, кокс резольной фенолоформальдегидной смолы), а также пековый и нефтяной коксы, применяющиеся в настоящее время для получения искусственных графитов. Использование углеродных материалов различной надкристаллитной структуры, прошедших термическую обработку в диапазоне температур (1200-2600)°С, позволяет искусственным путем получить ряд материалов с различной степенью совершенства кристаллической структуры.

Методика изготовления образцов для исследований порошков углеродных материалов включала: предварительное измельчение в лабораторной вибромельнице в течение 20 минут с последующим просеиванием через сито 50 мкм для получения близкого гранулометрического состава исследуемых порошков, смешивание в смесильной машине в течение 1 часа с порошкообразным фенолоформальдегидным связующим в массовом отношении 85:15.

Для получения идентичной пористой структуры (общей пористости и распределения пор по размерам), лабораторные образцы прессовали на гидравлическом прессе ПСУ-10 при фиксированной массе навески и фиксированном объеме для получения кажущейся плотности образцов  $d_k = (1000\pm25)$  кг/м<sup>3</sup>. Образцы имели следую-

щие габариты: диаметр – (32±0,05) мм, высота – (24±0,05) мм.

Полимеризацию образцов осуществляли в термошкафу при температуре (180±10)°С и выдержкой при данной температуре в течение четырех часов. Обжиг образцов проводили в лабораторной электропечи сопротивления СНОЛ 10/10 по графику, позволяющему исключить их растрескивание.

Процесс жидкофазного силицирования проводили в электровакуумной печи при температуре выше 1800°С.

Анализ полученных материалов проводили на рентгеновской установке ДРОН-3М на СоК<sub> $\alpha$ </sub> - излучении. Практическое разделение линии (002) всех исследуемых углеродных материалов на структурные составляющие углерода (G<sub>ам</sub>, G<sub>0</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>)<sup>\*</sup> проводили с помощью специальной программы, разработанной в НИТУ МИСиС.

Фазовый состав силицированного графита определяли гравиметрическим методом по разработанной в ОАО «НИИграфит» методике.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее Нагорным В.Г. в работах [9, 10] было показано, что в искусственных графитах могут существовать четыре типа структурных составляющих углерода - G<sub>0</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub>, графическое представление которых приведено на рис. 2, 3. Расчеты показали, что межслоевые расстояния, соответствующие различным трансляционным сдвигам при получении этих структурных составляющих, соответственно, равны:  $d_{G0} = 0,365$  нм,  $d_{G1} =$ 0,344 нм (турбостратная структура),  $d_{G2} = =0,3354$ нм (графитовая структура),  $d_{G3} = 0,334$  нм. Соответствующие трансляционные сдвиги равны:  $a_0 =$ 0 нм,  $a_1 = 0,071$  нм,  $a_2 = 0,142$  нм,  $a_3 = 0,213$  нм. В структурной составляющей углерода G<sub>0</sub> атомы каждого последующего слоя находятся под атомами предыдущего слоя без смещения.

Структурная составляющая углерода  $G_1$ называется «турбостратной» и, как правило, образуется при температурах, близких к температуре начала трехмерного упорядочения. Структурная составляющая углерода  $G_2$  является графитовой. Атомы последующего слоя в ней находятся под центрами шестиугольника, образованного атомами предыдущего слоя. Несмотря на то, что межслоевое расстояние в структурной составляющей углерода  $G_3$  меньше, чем в  $G_2$ , значительное смещение атомов второго слоя не дает возможности считать ее графитовой.



Рис. 2. Структурные составляющие углерода с различной упаковкой гексагональных слоев





Рис. 3. Появление структурных составляющих углерода при относительном повороте двух гексагональных слоев Fig. 3. Occurrence of structural components at relative rotating two hexagon layers

В качестве иллюстрации на рис. 4 приведены результаты разделения профиля линии 002 некоторых углеродных материалов с различной температурой обработки на структурные составляющие углерода.

В результате проведенных исследований по взаимодействию расплава кремния с образцами на основе исследуемых материалов было показано, что реакционная способность углеродного материала, определяемая количеством SiC в силицированном материале, а также степень капиллярной пропитки, вычисленная как отношение пропитанной кремнием области к общей площади силицированного образца, непосредственно зависит от наличия тех или

<sup>\*</sup> G<sub>ам</sub> – аморфный углерод, характеризующийся хаотичным расположением графеновых слоев

иных структурных составляющих углерода в материале образца. Согласно данным, представленным на рис. 5, реакционная способность максимальна для углеродных материалов, содержащих аморфную и турбостратную составляющие ( $G_{am}$  и  $G_1$ ) и убывает в следующей последовательности:  $G_1/G_{am} - G_2 - G_0$ . Степень капиллярной пропитки возрастает с появлением структурных составляющих углерода в ряду:  $G_{am} - G_2 - G_0$ .

В качестве примера на рис. 6, 7 приведены зависимости степени капиллярной пропитки по-

ристых образцов на основе хорошо графитирующегося и труднографитирующегося материалов – пекового кокса и кокса фибры и их реакционной способности по отношению к кремнию.

В табл. 1 и 2 приведены данные по значению степени графитации, межплоскостному расстоянию d<sub>002</sub> и относительной интенсивности структурных составляющих углерода в углеродных материалах с различной температурой обработки.



Рис. 4. Разделение профиля линии 002 некоторых углеродных материалов на структурные составляющие с различной температурой обработки (T<sub>обр</sub>) и времени выдержки: а– кокс резольной ΦΦС (T<sub>обр</sub> = 2400°С, τ<sub>выд</sub> = 60 мин); б– кокс нефтяной K3A (T<sub>обр</sub> = 1800°С, τ<sub>выд</sub> = 60 мин); в–кокс пековый анизотропный фирмы Mitsubishi (T<sub>обр</sub> = 2600°С, τ<sub>выд</sub> = 0 мин); г– кокс пековый анизотропный фирмы Mitsubishi (T<sub>обр</sub> = 2600°С, т<sub>выд</sub> = 60 мин);

Fig. 4. Deconvolution of the x-ray diffraction line profiles (002) into their structural components for some carbon materials at various temperatures and time exposition: a- coke of phenolic resin (T = 2400°C, τ = 60 min); 6-petrol coke (T = 1800°C, τ = 60 min);
B- needle coke Mitsubishi, Japan (T = 2600°C, τ = 0 min); r- needle coke Mitsubishi, Japan (T = 2600°C, τ = 60 min)





Fig. 5. Mean values of reactivity and degree of impregnation of carbon samples containing structural components of carbon



Рис. 6. Зависимость содержания SiC в образцах на основе пекового кокса (1) и кокса фибры (2) от температуры обработки

Fig. 6. Influence of heat treatments on the SiC content in samples on the base of pitch coke (1) and fiber coke (2)

Разделение линии 002 кокса фибры на структурные составляющие показало наличие аморфной составляющей  $G_{am}$  до 1600°С и  $G_0$  в интервале температур от 1600°С до 2600°С. Начиная с температуры обработки кокса фибры выше 2200°С, наблюдается появление турбостратной составляющей G<sub>1</sub>.



#### Температура, °С

Рис. 7. Зависимость степени пропитки образцов на основе пекового кокса (1) и кокса фибры (2) от температуры обработки

Fig. 7. Dependence of impregnation degree of samples on the base of pitch coke (1) and fiber coke (2) on the treatment temperature

Таблица 1 Рентгеноструктурные характеристики кокса фибры, термообработанного при разных температурах Table 1. X-ray parameters of the fiber coke heat-treated at various temperatures

T, ℃	структурной со- ставляющей углерода, отн.ед.		Среднее межплос- костное рас- стояние d <sub>002,</sub>	Степень графита- ции g, отн. ед.		
	$J_{\rm Gam}$	$J_{ m G0}$	$J_{ m G1}$	$J_{\rm G2}$	нм	
1200	1	0	0	0	0,3979	0
1400	1	0	0	0	0,3914	0
1600	0,45	0,55	0	0	0,3756	0
1800	0	1	0	0	0,3679	0
2000	0	1	0	0	0,3724	0
2200	0	0,88	0,12	0	0,3600	0
2400	0	0.82	0,18	0	0,3579	0
2600	0	0,86	0,14	0	0,3552	0

Для структурного перехода  $G_{am}$  в  $G_0$  при температуре 1600°С характерно 20 % снижение содержания SiC в силицированных образцах на основе кокса фибры, что свидетельствует о более высокой реакционной способности структурной составляющей  $G_{am}$  по сравнению с  $G_0$ .

#### Таблица 2

Рентгеноструктурные характеристики пекового кокса, термообработанного при разных температурах *Table 2.* X-ray parameters of the pitch coke heat-treated at various temperatures

<i>T</i> , °C	Относительная ин- тенсивность струк- турной составляю- щей углерода, отн.ел.				Среднее межплос- костное расстояние	Степень графита- ции g, отн. ед.
	$J_{\mathrm{Gam}}$	$J_{ m G0}$	$J_{\rm G1}$	$J_{ m G2}$	а <sub>002,</sub> нм	
1200	0,16	0	0,84	0	0,3586	0
1400	0,26	0	0,74	0	0,3568	0
1600	0,15	0	0,85	0	0,3543	0
1800	0	0,09	0,91	0	0,3449	0
2000	0	0	1	0	0,3432	0,09
2200	0	0	0,28	0,72	0,3412	0,32
2400	0	0	0,21	0,79	0,3407	0,38
2600	0	0	0	1	0,3385	0,63

С повышением температуры обработки материала происходит переход аморфного углерода в двумерную структуру с межплоскостным расстоянием более 0,344 нм и образованием перекрестных связей между образовавшимися упаковками графеновых слоев.

Уменьшение упорядоченности углеродного материала, характеризуемое увеличением межплоскостного расстояния до 0,3724 нм в предкристаллизационный период (в период формирования турбостратной структуры G<sub>1</sub>) вблизи температуры 2000°С, напротив, способствует повышению содержания карбида кремния в силицированных образцах.

Структурный переход  $G_0$  в турбостратную структуру  $G_1$  в пековом коксе, протекающий в температурном диапазоне (1800 – 2000)°С, также обусловливает максимальное содержание карбида кремния (более 80 масс. %) в силицированных образцах. Важно отметить, что появление графитовой составляющей  $G_2$  в углеродном материале приводит к снижению его реакционной способности по отношению к кремнию.

Таким образом, можно предположить, что наиболее интенсивное зародышеобразование карбида кремния происходит при наличии большого количества аморфной составляющей в углеродном материале, которая состоит из паракристаллитов малых размеров с неупорядоченной структурой, либо в предкристаллизационном периоде графитации, характеризуемом частичным разупорядочением структуры углеродного материала, а также разрывом поперечных связей между участками областей когерентного рассеяния.

Результаты жидкофазного силицирования пористых образцов на основе кокса фибры пока-

зали, что толщина образовавшегося слоя SiC в материале составляет всего 1-3 мм. Степень их пропитки, как следует из рис. 7, 8, плавно увеличивается во всем интервале температур обработки с 10% до 20%, указывая на невысокую смачивающую способность кокса фибры с появлением структур как G<sub>ам</sub>, так и G<sub>0</sub>.

Наличие аморфной структуры в диапазоне температур от 1200 до 1600°С, а также появление структуры углерода  $G_0$  обусловливают невысокую степень пропитки образцов (менее 45 %) на основе пекового кокса.



Рис. 8. Рентгеноскопические снимки силицированных образцов, иллюстрирующие степень их капиллярной пропитки, на основе: (а, б, в) – кокса фибры; (г, д, е) – пекового кокса. Температура обработки углеродных материалов: (а, г) – 1400°C; (б, д) – 2000°C; (в, е) – 2600°C

Fig. 8. X-ray images of siliconizing samples on the base of fiber coke (a – B) and pitch coke ( $\Gamma$  – e) showing their capillary impregnation degree. Temperatures of heat treatments are: (a,  $\Gamma$ ) – 1400°C; 6,  $\pi$  – 2000°C; (B, e) – 2600°C

Структурный переход  $G_0$  в  $G_1$ , происходящий в углеродном материале способствует улучшению его смачивающей способности, что позволяет увеличить степень пропитки до 95%.

Согласно рисункам 7 и 8, появление графитовой составляющей  $G_2$  при температуре выше 2200°С способствует получению силицированных образцов на основе пекового кокса со 100%-ной степенью пропитки.

#### выводы

Экспериментально доказано существование структурных составляющих углерода  $G_1$ ,  $G_0$ ,  $G_2$  на основании данных по взаимодействию расплава кремния с  $10^{10}$  различными углеродными материалами, прошедшими термическую обработку в диапазоне от  $1200^{\circ}$ С до  $2600^{\circ}$ С с интервалом  $200^{\circ}$ С;

Впервые установлено, что реакционная способность структурных составляющих углерода к кремнию убывает в следующей последовательности:  $G_1/G_{am} - G_2 - G_0$ , а степень капиллярной про-

питки образцов на основе углеродных материалов возрастает с появлением в них структурных составляющих углерода в ряду: G<sub>ам</sub> - G<sub>0</sub> - G<sub>1</sub> - G<sub>2</sub>;

На основании полученных экспериментальных данных показано, что степень графитации, выбранная в качестве структурной характеристики углеродного материала, не может быть достаточным параметром, характеризующим его взаимодействие с расплавом кремния.

Установлено, что в структуре углеродного материала, предназначенного для изготовления пористой углеродной основы для силицирования, должны присутствовать одновременно как турбостратная составляющая  $G_1$  (для высокого содержания SiC и пониженной скорости тепловыделения), так и графитовая составляющая  $G_2$  (для высокой смачивающей способности).

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Margiotta J.C., Zhang D., Nagle D.C., Feeser C.E. // J. Mater. Res. 2008. V. 23. N 5. P. 1237–1248.
- Кошелев Ю.И., Бубненков И.А., Чеблакова Е.Г., Сорокин О.Ю., Сорокин А.И. // Цвет. мет. 2007. № 12. С. 61-63;
   Koshelev Yu.I., Bubnenkov I.A., Cheblakova E.G.,

Sorokin O.Yu., Sorokin A.I. // Tsvet. Met. 2007. N 12. P. 61-63 (in Russian).

3. Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.; **Tarabanov A.S., Kostikov V.I.** Siliconizing graphite. M. Metallurgia. 1977. 208 p. (in Russian).

- 4. Calderon N.R., Martinez-Escandell M., Narciso J., Rodriguez-Reinoso F. // Carbon. N 47. 2009. P. 2200-2210.
- Бауэр К.В., Нонишнева Н.П., Подкопаев С.А., Свиридов А.А., Тюменцев В.А. // Тез. докл. науч. конф. "Керамика и композиционные материалы". Сыктывкар. 2004. С. 38–39;
   Bauer K.V., Nonishneva N.P., Podkopaev S.A., Sviridov

**A.A. Tyumentsev V.A.** // Theses of presentations of Sci. Conf. Ceramics and Composites. Syktyvkar. 2004. P. 38-39 (in Russian).

- Сухоруков И.Ф., Павловский А.М., Тиняков О.Н. Карбид кремния. Киев: Наукова Думка. 1966. С. 147–150; Sukhorukov I.F., Pavlovskiy A.M., Tinyakov O.N. Silicon carbide. Kiev: Naukova Dumka. 1966. P. 147–150. (in Russian)
- Галигузов А.А., Кенигфест А.М., Малахо А.П., Селезнев А.Н., Авдеев В.В. // Хим. волокна. 2012. № 2. С. 28-31;
   Galiguzov A.A., Kenigfest А.М., Malakho A.P., Seleznev A.N., Avdeev V.V. // Khimicheskie Volokna. 2012. N 2.
- P. 28-31 (in Russian).
  8. Сапронов Р.Л., Мех В.А., Румянцев В.И. // Физика и химия стекла. 2011. № 5. С. 770-788;
  Sapronov P.L., Mekh V.A., Rumyantsev V.I. // Physika i Kmimiya Stekla. 2011. N 5. P. 770-788 (in Russian).
- Нагорный В.Г., Шевенкова Н.В. Исследования в области углеродных материалов. М.: Металлургия. 1990. С. 71–75;

**Nagornyiy V.G., Shevenkova N.V.** Researches in the field of carbon materials. M.: Metallurgia. 1990. P. 71–75 (in Russian).

- Нагорный В.Г. Исследования в области углеродных материалов. М.: Металлургия. 1980. N 15. C. 32–45;
- 11. **Nagornyiy V.G.** Researches in the field of carbon materials. M.: Metallurgia. 1980. P. 32–45 (in Russian).

## Н.С. Бригаднова, Г.Ф. Потапова, Р.И. Давыдов, Э.В. Касаткин, А.В. Мантузов, Е.В. Кузнецов

## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ УГЛЕГРАФИТОВЫЕ ВОЛОКНИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЭЛЕКТРОСИНТЕЗА ПЕРЕКИСИ ВОДОРОДА

(Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова) e-mail: flower20\_05@mail.ru, pot1511@rambler.ru, elchem@cc.nifhi.ac.ru, hellfair@yandex.ru, antoniovm@mail.ru, shulga@icp.ac.ru, evkuzn07@yandex.ru

Модифицирование поверхности углеграфитовых волокнистых материалов (УГВМ) является важнейшим направлением регулирования их свойств и получения электрокатализаторов с новыми функциональными характеристиками. При модифицировании поверхности УГВМ жидкофазным окислением изменяется состав, количество поверхностных функциональных кислородосодержащих групп на поверхности УГВМ, и, благодаря этому, изменяются каталитические характеристики УГВМ, что позволяет управлять процессом электросинтеза пероксида водорода.

Ключевые слова: углеграфитовые волокнистые материалы (УГВМ), перекись водорода, электросинтез, модифицирование поверхности, поверхностные функциональные кислородосодержащие группы

#### ВВЕДЕНИЕ

Основной целью данной работы являлось изучение влияния модифицирования поверхности УГВМ путем озонирования в разбавленных щелочных растворах и в процессе электросинтеза пероксида водорода.

Модификация поверхности углеродных материалов – это трансформация структуры поверхностного и переходного слоев, позволяющая разрабатывать технологии получения качественно иных материалов с комплексом улучшенных физико-химических и эксплуатационных свойств. Разрабатываемый нами способ модифицирующего комплексного электрохимического и химического воздействия по характеру протекающих процессов можно отнести к химико-физической модификации, а по глубине протекания – к поверхностной модификации.

В настоящее время известны различные способы модификации углеродных материалов. Известны методы химической и электрохимической обработки модифицирования активированных углеродных волокон (АУВ) в виде тканых, жгутовых волокон. Заметим, что эти методы модификации поверхности АУВ традиционные, трудоемкие и затратные, что является их недостатком. Кроме того, не известны данные о коррозионной стойкости углеродной матрицы и металла, т.е. стабильности модифицированных АУВ оксидами металлов [1].

Также изучались методы стабилизации наночастиц благородных металлов, включенных в состав твердых матриц, в частности, углеродных, стекол и керамики. Для стабилизации наночастиц металлов используются, как пленки хитозана, так и наночастицы самого полимера. Этим методом получаются хитозан-углеродные материалы (ХУМ) при электрохимической модификации углеродного волокнистого материала в растворах хитозана. Однако углеродные волокнистые материалы и гетерогенные системы находятся в коллоидном состоянии, и это обусловливает невоспроизводимость свойств, неустойчивость, изменчивость, высокую лабильность данных систем при сохранении состава [2-5].

Проводились изучения влияния электрохимического модифицирования на закономерности изменения параметров пористой структуры и химию поверхности активированного углеродного волокнистого материала (АУВМ) [6-10].

Возможно модифицирование поверхности углеродных волокон (УВ) обработкой  $H_2O_2$ . При этом улучшается диспергируемость их в воде. Установлено, что диспергируемость в воде УВ, обработанных  $H_2O_2$ , лучше, чем у чешуйчатого графита или у необработанного УВ. Как считают, это связано с увеличенной гидрофильностью поверхности УВ, обработанной пероксидом водорода [11].

Существуют методы модифицирующего влияния озона на углеродные волокнистые материалы. В результате взаимодействия углеродного волокна с озоном происходит образование поверхностных функциональных групп и увеличение удельной поверхности. Установлено, что при окислении углеродных материалов озоном одновременно протекают несколько взаимосвязанных конкурирующих процессов, которые, в конечном итоге, позволяют получать совершенно различные по своим свойствам образцы. К таким процессам относятся каталитическое разложение озона, выгорание неупорядоченной части образца с образованием двуокиси углерода, образование на поверхности и в объеме продуктов деструкции, растворимых в воде и других растворителях [12-14].

В настоящее время модифицирование поверхности углеродных материалов, т.е. целенаправленное изменение химии поверхности, гидрофобно-гидрофильных характеристик, электрокаталитической активности, коррозионной стойкости, сорбционных характеристик проводится или электрохимическим или химическим методами. Как правило, это ресурсо- и энергозатратные, экологически опасные технологии методики.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Количества поверхностных функциональных кислородосодержащих групп на углеграфитовых волокнистых материалах определяли обменным методом, то есть по обмену подвижного иона водорода на ион щелочного металла [15].

Модифицирование поверхности углеграфитовых волокнистых материалов осуществляли различными способами в 3-х электродной электрохимической ячейке, где катионообменная мембрана МФ-СК разделяет анодное и катодное пространство. Первый способ – химическое модифицирование поверхности УГВМ в растворе 1% NaOH потоком озон-кислородной смеси. Второй способ – сочетание химического и электрохимического способов модифицирования. Озон высоких концентраций получали на аноде стеклоуглерода в озонаторе тип СУ-2000.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ

Наносвойства УГВМ. Нами были проведены исследования наносвойств УГВМ, с помощью отечественного сканирующего зондового микроскопа "Solver EC", для более детального изучения были использованы электронные микроскопы моделей «JCEL» и «ZEISS», а для еще более высокого разрешения C3M «Solver» с атомносиловой головкой. Внешний вид ткани из углеграфитового волокна представляет собой типичное тканое плетение из отдельных волокон диаметром около 0,5 мм. Каждое из этих волокон, в свою очередь, состоит из более тонких фрагментов.

Данные фрагменты – волокна имеют цилиндрическую форму, их диаметр близок к 6 мкм. При большем разрешении видно, что поверхность этих волокон содержит продольные «царапинки» шириной около 1-2 нм (рис. 1). Так же видно, что поверхность волокна покрыта «наростами» – глобулами округлой формы диаметром 15-100 нм и высотой 5-50 мкм, они имеют форму овала или не вполне правильного шара. Природа этих глобул не совсем ясна, так как измерения были проведены в условиях высокого вакуума, они не могут быть микрокаплями или пустотелыми.



Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки единичного волокна УГВМ в исходном состоянии (усиление 50000 раз) Fig. 1. Electron microscopic images of single fiber of UGVM at initial state (magnification is 50000)

На рис. 2 показано поле 250×250 нм поверхности волокна УГВМ. На этом изображении видно, что на некоторых участках волокна такие глобулы образуют цепочки.



Рис. 2. ACM-изображение фрагмента поверхности волокна УГВМ. Измерения на воздухе при комнатной температуре Fig. 2. AFM image of a fragment of the UGVM fiber. Measurements were carried out in air at room temperature

Далее нами были проведены эксперименты по воздействию различных способов обработки на поверхности УГВМ. Модификация поверхности углеродного волокна отражается, как на внешнем виде, так и на его свойствах.

Покрытие поверхности волокна глобулами на разных образцах не одинакова. На одних образцах вся поверхность практически покрыта глобулами, а на других много свободных мест от них. На тех образцах, где глобул мало, в этих местах хорошо просматриваются нанотрещины, которые продольны волокну, имеют длину 1000 нм и ширину 2-3 нм.

На рис. 3 видно, что после модифицирования поверхности УГВМ 1% раствором NaOH с насыщающим этот раствор озоном не происходит увеличение глобул на поверхности, но уменьшилось количество нанотрещин и характер глобул скорее приблизил их к полусферам. После обработки озоном поверхность стала более гладкой.



Рис. 3. Электронно-микроскопический снимок УГВМ после комбинированной обработки озоном и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> с большим увеличением

Fig. 3. Electron micrograph of UGVM after combined treatment with ozone and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with high magnification

После озонирования поверхности УГВМ на одних волокнах сохранилась характерная глобульная текстура, но на других она практически исчезла. На поверхности остались характерные продольные нанопоры. При большом увеличении волокна просматривается нанорельеф с шагом около 10 нм, возможный родоначальник формирования глобул. На поверхности нитей, помимо глобул, можно увидеть выделения белого цвета, так как эти выделения наблюдаются только на образцах, подверженным обработке, то они связаны с остатками электролита.

Спектральный анализ состояния поверхности УГВМ. На рис. 4а и б представлены ИК спектры поверхности УГВМ. Видно, что спектры имеют характерный фон, обусловленный высокой проводимостью исследованных образцов. Для исходного образца спектр представляется гладкой кривой, тогда как на образцах, подвергшихся модификации, видны слабые полосы поглошения.

Наиболее интенсивные полосы поглощения в области 2800-2900 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями связей С-Н. В области 1600-1700 см<sup>-1</sup> располагаются валентные колебания связей С=О в карбонильных и карбоксильных группах на поверхности исследуемого образца. Полосу поглощения при 1400-1500 см<sup>-1</sup> связывают с колебанием связи С-ОН. Валентные колебания связей О-Н также можно видеть в области выше 3000 см<sup>-1</sup>.



Рис. 4а. ИК спектры поверхности образца УГВМ: 1 - исходная поверхность; 2 - после модифицирования путем химического озонирования в 10 % NaOH + синтез H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 10 mA; 3 - после модифицирования путем химического фторирования и озонирова-

ния, далее электросинтез H2O2 в 10% NaOH, ток 1 mA Fig. 4a. IR spectra of the sample surface of UGVM: 1 - the original surface, 2 - after modification by chemical ozonation in 10%

NaOH + synthesis of  $H_2O_2$ , 10 mA; 3 - after modification by chemical fluorination and ozonation followed by electrosynthesis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in 10% NaOH, current is 1 mA



ν, см<sup>-1</sup> Рис. 4б. ИК спектр поверхности образца УГВМ после химического модифицирования O<sub>3</sub> - O<sub>2</sub> смесью в 10% NaOH в

течение 1 часа, далее синтез H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> при токе 10 мА Fig. 46. IR spectrum of UGVM sample surface after chemical modification with  $O_3 - O_2$  mixture in 10% NaOH during 1 hour followed by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> synthesis at current of 10 mA

Нами были изучены различные спектры поглощения поверхности УГВМ, модифицированные химическим окислением озоном в растворе NaOH и был сделан вывод, что состав поверхностного слоя зависит от концентрации NaOH. На поверхности УГВМ после окисления озоном в разбавленных растворах образуется примерно в 3 раза большее количество поверхностных, фенольных групп, адсорбированной воды, практически

одинаковое количество карбоксильных групп и отсутствуют карбонильные группы. На поверхности УГВМ после окисления озоном в концентрированных растворах NaOH присутствуют, кроме вышеперечисленных поверхностных групп, еще и карбонильные группы практически в таких же количествах, что карбоксильные.

Стоит отметить отличие между ИК спектрами поверхности УГВМ после модифицирования химическим окислением озоном и после модифицирования химическим окислением озоном и электрохимическим модифицированием в процессе электросинтеза H2O2. На последнем спектре отсутствуют полосы поглощения, отвечающие колебаниям связей С-Н и колебаниям связей С=О, и выросла в 3 раза интенсивность полосы поглощения, отвечающая колебаниям связей С-ОН, то есть протекают процессы восстановления – окисления поверхностных функциональных кислородсодержащих групп.

Модифицирующее влияние окисления озоном поверхности УГВМ на электрокаталитические характеристики в процессе электросинтеза  $H_2O_2$ . На диаграмме представлены данные по влиянию предварительного модифицирования поверхности УГВМ жидкофазным окислением  $O_3$  на эффективность образования  $H_2O_2$  в растворе 1% NaOH.



Диаграмма. Влияние предварительного модифицирования поверхности УГВМ жидкофазным окислением O<sub>3</sub> на эффективность образования H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> в растворе 1% NaOH при токовой нагрузке – 10 mA, скорости инжекции O<sub>3</sub> – O<sub>2</sub> смеси 0,5 л/ч, с концентрацией O<sub>3</sub> =3,2-4,6 об.%. Столбцы: 1 – без предварительного модифицирования O<sub>3</sub>; 2 – предварительное модифицирование O<sub>3</sub>

Diagram. Influence of preliminary surface modification of UGVM by liquid phase  $O_3$  oxidation on the efficiency of formation of  $H_2O_2$  in a solution of 1% NaOH at current load of 10 mA, injection velocity of  $O_3 - O_2$  mixture is 0.5 1/h, with the concentration of  $O_3 = 3.2$ -4,6. %. Columns: 1 – no modifying  $O_3$ ; 2 – pre-modification of  $O_3$ 

Таким образом, можно сделать вывод, что модифицирование поверхности УГВМ жидкофазным окислением О<sub>3</sub> изменяет состав, количество поверхностных функциональных кислородосодержащих групп, и, благодаря этому, электрокаталитические характеристики УГВМ. Комплекс полученных экспериментальных данных подтверждает модифицирующее воздействие разработанных химических и электрохимических способов на углеграфитовые волокнистые материалы. Также на основании полученных данных можно заключить, что только комплексное модифицирующее электрохимическое и химическое воздействие позволяет целенаправленно управлять свойствами поверхности УГВМ и создавать качественно новые материалы с наноразмерными возобновляемыми поверхностными группами и с улучшенными функциональными характеристиками.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

 Шевелева И.В., Земскова Л.А., Баринов Н.Н., Войт А.В. // Сборник тезисов докладов XLIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 2007. С. 1133;

Sheveleva I.V., Zemskova L.A., Barinov N.N., Voiyt A.V. // Abstracts of the XLIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 2007. P. 1133 (in Russian).

- Кудрявый В.Г., Земскова Л.А., Шевелева И.В. Сборник тезисов докладов XLIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва. 2007. С. 871; Kudryavyiy V.G., Zemskova L.A., Sheveleva I.V. // Abstracts of the XLIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 2007. P. 871 (in Russian).
- Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Кайдалова Т.А. // Сборник тезисов докладов XLIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Москва. 2007. С. 774; Zemskova L.A., Voiyt A.V., Sheveleva I.V., Kaiydalova T.A. // Abstracts of the XLIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moscow. 2007. P. 774 (in Russian).
- Земскова Л.А., Шевелева И.В. // РХЖ. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 53-57;
   Zemskova L.A. Sheveleva I.V. // Ross. Khim. Zhurn. 2004. T. XLVIII.No 5. P. 53-57 (in Russian).
- Войт А.В., Земскова Л.А., Мин Эй, Трошкина И.Д., Шиляев А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 87-91;
   Voiyt A.V., Zemskova L.A., Min Ey, Troshkina I.D., Shilyaev A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 87-91 (in Russian).
- Бондарева Г.В., Гулько Н.В., Китикова Н.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 3. С. 415-419;
   Bondareva G.V., Gulko N.V., Kitikova N.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N. 3. P. 415-419 (in Russian)
- Бондарева Г.В., Гулько Н.В., Капуцкий Ф.Н. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 3. С. 1117-1120;
   Bondareva G.V., Gulko N.V., Kaputskiy F.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 3. P. 1117-1120 (in Russian).
- Ратько А.И., Бондарева Г.В. // Материалы симпозиума 3-ий Национальный симпозиум «Теоретические основы сорбционных процессов». Москва. С. 58-59; Ratko A.I., Bondareva G.V. // Proceedings of Symp 3rd National Symposium "Theoretical Foundations of sorption processes". Moscow. P. 58-59 (in Russian).

- Бондарева Г.В., Гулько Н.В. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. Вып. 6. С. 953;
   Bondareva G.V., Gulko N.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. No 6. P. 953. (in Russian).
- Бондарева Г.В. "Электрохимическое модифицирование активированных углеродных волокнистых материалов". Автореф. дисс...к.х.н. Минск. 1999. 20 с.;
   Bondareva G.V. "Electrochemical modification of activated carbon fiber materials". Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Minsk. 1999. 20 с.(in Russian).
- Lee Yyh-Tsung, Chu Yung-Iu,Wang Fu-Ming, Yang Chahy-Rung, Li Chio-Chen // Journal Mater. Sci. 2007. V. 42. N 24. P. 1018-1023.
- 12. Атякшева Л.Ф., Горленко Л.Е., Лазарева Т.С., Емельянова Г.И., Страхов Б.В. // Вестник Московск. ун-та. Серия 2. ХИМИЯ. 1987. Т. 28. № 2. С. 162;

Atyaksheva L.F., Gorlenko L.E., Lazareva T.S., Emelyanova G.I., Strakhov B.V. // Vestnik Moskovskogo Unversiteta. Series 2. Khimiya. 1987. V. 28. N 2. P. 162 (in Russian).

- Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // Вестник Московск. ун-та. Химия. 1983. Т. 24. С. 462;
   Atyaksheva L.F., Emelyanova G.I. // Vestnik Moskovskogo Unversiteta. Khimiya. 1983. V. 24. P. 462 (in Russian).
- Атякшева Л.Ф., Емельянова Г.И. // ЖФХ. 1989. Т. LXIII. № 10. С. 2606;
   Atyaksheva L.F., Emelyanova G.I. // Zhurn. Phys. Khimii. 1989. V. LXIII. N 10. P. 2606 (in Russian).
- Boehm H.P. Chemical identification of surface groups // Advances in catalysis and related subjects. 1966. N 16. P. 197–274.

УДК 539.2:536.75

## А.Г. Колмаков\*, П.А. Витязь\*\*, М.Л. Хейфец\*\*, В.Т. Сенють\*\*\*

# АНАЛИЗ МИНЕРАЛОВ ШУНГИТА НА МИКРО- И МЕЗОСТРУКТУРНЫХ УРОВНЯХ ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ

(\*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, \*\*Президиум НАН Беларуси,

\*\*\*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси) e-mail: kolmakov@imet.ac.ru, vitiaz@presidium.bas-net.by, vsenyut@tut.by

Изучены образцы шунгитовой породы с содержанием углерода 96–98 %, термобарическую обработку которых осуществляли в аппарате высокого давления в диапазоне давлений 1,0–3,5 ГПа при температуре более 1000°С. Показано, что высокотемпературный отжиг активно влияет на структуру шунгитового углерода: наблюдается слияние глобул с образованием более крупных, увеличение размеров кристаллитов шунгитового углерода и частичное разрушение глобул с их графитизацией. Методом мультифрактального анализа установлено снижение показателя упорядоченности структуры поверхности разрушения шунгита после отжига и термобарической обработки.

**Ключевые слова:** шунгитовый углерод, высокие давления и температуры, модифицирование, отжиг, мультифрактальная параметризация

#### ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития техники требуют разработки и применения новых износои коррозионностойких материалов с повышенными прочностными характеристиками. Резерв повышения характеристик материалов различного назначения состоит в целенаправленном формировании в них наноразмерной структуры, например, путем введения в матрицу наноразмерных модифицирующих добавок. Широкое применение для этих целей получили углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки, фуллерены, ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза) [1].

Шунгитовый углерод, структуру которого составляют глобулярные или эллипсовидные многослойные частицы размерами 6–10 нм, имеющие внутреннюю полость, также может быть отнесен к углеродным наноматериалам с ресурсом порядка 25·10<sup>10</sup> тонн [2]. Шунгитовые порошки используются в качестве модифицирующей технологически активной добавки при производстве шин, резинотехнических изделий, полимерных, радиопоглощающих материалов, способствуют улучшению технических и эксплуатационных характеристик материалов и изделий на их основе [3]. Свойства наноматериалов в значительной степени зависят от их структуры [4], поэтому целью данной работы было изучение изменений на микро- и мезоструктурных уровнях, происходящих в шунгитовом углероде в результате его отжига в различных газовых средах и последующей термобарической обработки.

#### ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДИКА МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ

Изучались образцы шунгитовой породы месторождения Шуньга (Карелия, Россия) с содержанием углерода 96–98 %. Термическую обработку образцов шунгита осуществляли в печи «Naber» с программируемой установкой режимов в различных газовых средах (NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub>) при температуре 1000°С, время изотермической выдержки составляло 1 ч.

Термобарическую обработку образцов шунгита осуществляли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 1,0–3,5 ГПа. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом [5].

Для количественного описания структуры поверхности разрушения образцов шунгита использовали оригинальную методику мультифрактальной параметризации структур [6].

Наиболее информативными мультифрактальными характеристиками являются обобщенные энтропии (размерности) Реньи D<sub>q</sub>, которые позволяют оценить термодинамические условия формирования изучаемых структур, а также эффективные количественные характеристики их однородности  $f_q$  и упорядоченности  $\Delta_q$  [7]. При сравнении большие значения  $D_q$  соответствуют более неравновесным условиям формирования структур, большие значения  $f_a$  отвечают более равномерному распределению единичных элементов рассматриваемой структуры в евклидовом пространстве, охватывающем эту структуру, а увеличение  $\Delta_a$  для исследуемой серии структур показывает, что в них становится больше периодической составляющей.

В ходе дискретной аппроксимации составляющие изучаемой структуры выделялись на изображении черным цветом, а остальные – белым. В результате получали компьютерные черно-белые изображения в виде графических файлов формата bmp. Вычисление мультифрактальных характеристик –  $f(\alpha)$ -спектров и Dq-спектров размерностей Реньи с проверкой их корректности производилось для набора величин  $q \in [-100, +100]$ . Из исследуемых аппроксимированных изображений поверхности разрушения размером 10×10 мкм вырезали по 3-5 участков (что соответствовало матрице 360×360 пикселей). Мультифрактальные характеристики для структуры получали как средние значения их величин для вырезанных участков. Среднеквадратичные отклонения рассчитывали для вероятности 95 %. Поскольку при мультифрактальном анализе рассматривается распределение заданной величины на геометрическом носителе, то в данном случае изучали распределение единичных элементов структуры поверхности разрушения. Черным пикселям на аппроксимированных изображениях соответствовали границы кристаллитов и поры (минимальная толщина границ составляла 5 пикселей). Перед расчетами все изображения структур приводились к одному масштабу.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отжиг и термобарическая обработка образцов. Термообработка до температуры в 1000°С при нормальном давлении в инертной атмосфере не приводит к изменению структурных параметров шунгитового углерода. Сравнительный анализ структуры исходного образца шунгита и образца после термобарической обработки в аппарате высокого давления при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°С показал, что на макроструктурном уровне видимых изменений в материале не произошло, но при этом внутри исходных агрегатов наблюдается формирование овализованных частиц с направленным характером структуры.

В результате анализа структуры излома образца шунгита после отжига в атмосфере аммиака при температуре 1000°С и последующей термобарической обработки при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°С показано, что происходит слияние исходных глобул шунгитового углерода с образованием полиэдрических частиц размером до 0,5 мкм (рис. 1). На рис. 2 представлена соответствующая аппроксимированная структура образца шунгита.

После отжига образца шунгита в окислительной атмосфере при температуре 1000°С в течение 1 ч и последующей термобарической обработки при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°С в материале наблюдается образование достаточно крупных частиц призматической формы размером 6–10 мкм с гладкой поверхностью, обладающих четкой огранкой (рис. 3). В данном случае также отмечена частичная графитизация материала. На рис. 4 представлена аппроксимированная структура образца шунгита после отжига в окислительной атмосфере и термобарической обработки.



Рис. 1. АСМ-изображение структуры излома образца после отжига в восстановительной атмосфере и термобарической

обработки при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°C Fig. 1. AFM-image of the sample's fracture after annealing in reducing atmosphere and high pressure and high temperature treatment under the pressure of 1.5 GPa and a temperature of 1200°C



Рис. 2. Аппроксимированная структура образца шунгита после отжига в восстановительной атмосфере и термобарической обработки при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°C Fig. 2. The approximated structure of the sample of schungite after annealing in reducing atmosphere and high pressure and high temperature treatment under the pressure of 1.5 GPa and a temperature of 1200°C

Аппроксимированные по методике мультифрактальной параметризации структуры изучаемых образцов сравнивали с соответствующими АСМ-изображениями. Основные рассчитанные мультифрактальные характеристики структур приведены в таблице.

Мультифрактальный анализ структуры поверхности разрушения шунгита после отжига в различных атмосферах и термобарической обработки показал, что дополнительная упорядоченность в структуре, связанная с наличием направленных овализованных частиц исчезает, и показатель упорядоченности структуры  $\Delta_{100}$  снижается.

Однако, вследствие наличия определенной волновой составляющей в структуре, значение  $\Delta_{100}$  после термобарического спекания выше, чем у исходных образцов. Показатель однородности  $f_{100}$ близок к таковому для исходных образцов. В то же время разрушение шунгита со структурой полиэдрических частиц, имеющих меньший размер по сравнению с исходными образцами, происходит в более неравновесных условиях (некоторое увеличение показателя  $D_{100}$ ). Это может быть связано с большей прочностью этих образцов вследствие мелкозернистости (появление разрушающей трещины происходит при больших значениях напряжения и скоростью ее роста выше по сравнению с другими образцами). Сходный эффект наблюдали в работах [8, 9].



Рис. 3. АСМ-изображение структуры излома образца после отжига в окислительной атмосфере и термобарической обработки при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°С

Fig. 3. AFM-image of the sample's fracture after annealing in oxidizing atmosphere and high pressure and high temperature treatment under the pressure of 1.5 GPa and a temperature of 1200°C



Рис. 4. Аппроксимированная структура образца шунгита после отжига в окислительной атмосфере и термобарической обработки при давлении 1,5 ГПа и температуре 1200°C Fig. 4. The approximated structure of the sample of schungite after annealing in oxidizing atmosphere and high pressure and high temperature treatment under the pressure of 1.5 GPa and a temperature of 1200°C

## Таблица

Мультифрактальные характеристики поверхности разрушения образцов шунгита

<i>Table</i> . Multifractal ch	aracteristics (	of the frac	cture sur			
face of schungite samples						

Режими собработии	Мультифрактальные характе-					
гежимы обработки	ристики структуры					
шунгита	$\Delta_{100}$	$f_{100}$	$D_{100}$			
Исходные образцы	0,27±0,08	0,3±0,2	1,55±0,04			
Р, Т-обработка: 1,5 ГПа, 1200°С, 10 с	0,33±0,04	0,3±0,1	1,53±0,02			
Отжиг в восстанови- тельной атмосфере: 1000°С, 1 ч; Р, Т-обработка: 1,5 ГПа, 1200°С, 10 с	0,29±0,03	0,3±0,1	1,58±0,07			
Отжиг в окислительной атмосфере: 1000°С, 1 ч; Р, Т-обработка: 1,5 ГПа, 1200°С, 15 с	0,26±0,07	0,29±0,09	1,52±0,03			

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Высокотемпературный отжиг оказывает активное влияние на структуру шунгитового углерода: наблюдается слияние глобул с образованием более крупных, увеличение размеров кристаллитов шунгитового углерода и частичное разрушение шунгитовых глобул с их графитизацией.

При высокотемпературном отжиге в восстановительной и окислительной атмосферах с последующей термобарической обработкой наблюдается трансформация исходных глобул в кристаллы кубической (полиэдрической) формы, при этом размер исходных глобулярных образований увеличивается после отжига в окислительной атмосфере и термобарической обработки более чем на порядок (с 0,1–0,3 до 6–10 мкм).

Наилучшие сочетания структурных характеристик и ожидаемых прочностных показателей обеспечивает комплексная обработка шунгитовой породы с высоким содержанием углерода (96– 98%), включающая отжиг в восстановительной атмосфере при 1000°С с изотермической выдержкой 1 ч и термобарическую обработку при давлении 1,5 ГПа, температуре 1200°С в течение 10 с.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сенють В.Т. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. / Под ред. П.А. Витязя. Минск: Белорусская наука. 2011. 522 с.;

Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A., Komarov A.I., Senyut V.T. Modification of Materials and Coatings by Nanosized Diamond-Containing Additives. / Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 522 p. (in Russian)

- Рожкова Н.Н., Емельянова Г.И., Горленко Л.Е., Лунин В.В. // ЖРХ общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. XLVIII. № 5. С. 107-115;
   Rozhkova N.N., Emelyanova G.I., Gorlenko L.E., Lunin V.V. // Zhurn. Ross. Khim. Obshchestva by Mendeleev 2004. V. XLVIII. N 5. P. 107-115 (in Russian).
- Шунгиты–новое углеродистое сырье. / Под ред. В.А. Соколова, Ю.К. Калинина, Е.Ф. Дюккиева. Петрозаводск: КНЦ РАН. 1984. 239 с.; Schungites–new carbonaceous raw materials. / Ed. V.A. Sokolov, Yu.K. Kalinin, E.F. Dyukkiev. Petrozavodsk: KNZ RAN. 1984. 239 p. (in Russian).
- 4. Витязь П.А. // Сб. науч. тр. VI МНТК «Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин». Новополоцк: ПГУ. 2007. Т.1. С. 3-10.

Vityaz P.A. // Collection of Scient. Proceedings of VI MNTK Materials, Technologies and Equipments in Production, Operation, Repair and Modernization of Machinery. Novopolotsk. PGU. 2007. V.1. P. 3-10 (in Russian).

 Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Белорусская наука. 2005. 359 с.;
 Vitrag D.A. Criteral, V.D. Samuel V.T. Samuel Are

Vityaz P.A., Gritsuk V.D., Senyut V.T. Synthesis and Applications of Superhard Materials. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2005. 359 p. (in Russian).

 Встовский Г.В., Колмаков А.Г., Бунин И.Ж. Введение в мультифрактальную параметризацию структур материалов. Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика». 2001. 116 с.;
 Vaturalia: C.V. Kalmahar, A.C. Bupin I.Zh. Introduction

Vstovskiy G.V., Kolmakov A.G., Bunin I.Zh. Introduction to multifractal parameterization of materials structures. Izhevsk: Regular and chaotic dynamics. 2001. 116 p. (in Russian).

 Колмаков А.Г. // Нелинейный мир. 2006. Т. 4. № 3. С. 126-136;
 Колмаков А.С. // № 1;
 Колмаков А.С. // № 1;

**Kolmakov A.G.** // Nonlinear world. 2006. V.4. N 3. P. 126-136 (in Russian).

- Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Молоканов В.В., Заболотный В.Т., Умнов П.П., Куракова Н.В. // Деформация и разрушение материалов. 2010. № 3. С. 28-35; Sevostyanov М.А., Kolmakov A.G., Molokanov V.V., Zabolotnyi V.T., Umnov P.P., Kurakova N.V. // Deformatsiya and razrushenie materialov. 2010. N 3. P. 28-35 (in Russian).
- Колмаков А.Г., Геров В.В., Баранов Е.Е., Краснобаев Н.Н., Терентьев В.Ф. // Деформация и разрушение материалов. 2006. № 1. С. 21-28;
   Kolmakov A.G., Gerov V.V., Baranov E.E., Krasnobaev N.N., Terentiev V.F. // Deformatsiya and razrushenie materialov. 2006. N 1. P. 21-28 (in Russian).

А.А. Хомич\*', \*\*, В.Г. Ральченко\*, А.В. Хомич\*\*, И.И. Власов\*, Р.А. Хмельницкий\*\*\*, А.Е. Карькин\*\*\*\*

## ФОРМИРОВАНИЕ НОВЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ АЛМАЗАХ

(\*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, \*\*Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, \*\*\*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, \*\*\*\*Институт физики металлов УрО РАН) e-mail: antares-610@yandex.ru, alex-khomich@mail.ru, roma@lebedev.ru, karkin@uraltc.ru

В осажденных из газовой фазы алмазах исследовано влияние изохронного вакуумного отжига при температурах до 1680 °С на процессы трансформации дефектов после облучения образцов быстрыми нейтронами либо имплантации ионов изотопов водорода (энергия иона 350 кэВ, дозы  $(2-12)\cdot10^{16}$  см<sup>-2</sup>). Установлено, что границы зерен в поликристаллических алмазах существенно не влияют на процессы отжига радиационных дефектов и графитизации. В спектрах фотолюминесценции обнаружены и исследованы ранее не наблюдавшиеся в оптических спектрах алмазов полосы с максимумами на 580 нм, 730 нм и ряд полос в диапазоне 760–795 нм. Показано, что неоднородное распределение фотолюминесцирующих центров окраски вдоль поверхности имплантированного слоя обусловлено латеральной диффузией водорода (дейтерия) в области радиационного повреждения.

Ключевые слова: алмаз, фотолюминесценция, центры окраски, ионная имплантация, нейтронное облучение, отжиг

#### ВВЕДЕНИЕ

Алмаз занимает исключительное положение в современной цивилизации, являясь и драгоценным камнем, и сверхтвердым кристаллом, и эталонным полупроводником для электроники, прежде всего – высокотемпературной, мощной и радиационно-стойкой [1]. В настоящее время стало возможным получение поликристаллического CVD (chemical vapor deposited) алмаза в виде пластин площадью десятки кв. см и толщиной от долей микрометра до нескольких миллиметров на кремниевых подложках и гомоэпитаксиальное получение крупных монокристаллических CVD алмазов [2], которые по примесному составу и структурному совершенству превосходят самые лучшие природные кристаллы.

В последнее время большой интерес вызывает создание и исследование однофотонных эмиттеров на основе фотоактивных центров (центров окраски) в алмазе. Ряд центров окраски в алмазе обладает высокими яркостью, квантовой эффективностью и стабильностью при комнатной температуре, короткими излучательными временами жизни и узкими линиями, что открывает перспективы для создания алмазных однофотонных эмиттеров для квантовых оптических исследований, обработки информации, криптографии и наноразмерной магнитометрии [3-4]. Ионная имплантация и высокотемпературный отжиг – стандартная процедура [5] для формирования в алмазе центров окраски в широком спектральном диапазоне.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Метолами фотолюминесценции (ФЛ). комбинационного рассеяния света (КРС) и оптического поглощения исследованы трансформации структуры, происходящие в CVD и природных алмазах в результате имплантации в них ионов дейтерия и водорода с энергиями 350 кэВ и дозами  $2 \cdot 10^{16} - 1, 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , при этом имплантация проводилась как с «ростовой» стороны CVD алмазов с более совершенной структурой (размеры зерен порядка 80 мкм), так и с «нуклеативной» стороны, состоящей из субмикронных зерен и прилегающей к кремниевой подложке. Образцы CVD алмазов также были подвергнуты облучению быстрыми нейтронами [6] с флюенсами до  $2 \cdot 10^{20}$  см<sup>-2</sup>. После имплантации (облучения) образцы отжигались в графитовой печи в вакууме (давление остаточных газов 1 мПа) при температурах  $T_a$  до 1700°С. Для удаления тонкого поверхностного слоя графита, образующегося после отжига, образцы травились в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при температуре ≈ 180°С.

Спектры ФЛ и КРС измерялись при комнатной температуре на спектрометре LABRAM НR при возбуждении аргоновым лазером (длина волны 488 нм, диаметр лазерного пятна на образце около 1 мкм). Встроенная в спектрометр цветная ССD система визуализации образца позволяла контролировать область возбуждения спектров ФЛ и КРС на поверхности CVD алмазной пленки.

## ОБЛУЧЕНИЕ БЫСТРЫМИ НЕЙТРОНАМИ

Высокодозовое облучение нейтронами приводит к частичной аморфизации алмазной решетки, что проявляется в спектрах КРС, где регистрируется широкая структурная полоса [7], отражающая частотную зависимость плотности фононных состояний в алмазе. Термический отжиг приводит к появлению в спектрах ФЛ (рис.1) узкой полосы вблизи 522 нм (это соответствует ~1330 см<sup>-1</sup> в спектрах КРС), обусловленной восстановлением алмазной решетки, а также к сужению, сдвигу и изменению интенсивностей полос в спектрах КРС [7] за счет уменьшения упругих напряжений и изменения структуры радиационных дефектов, при этом опережающими темпами (по сравнению с алмазной полосой в КРС) возрастает ФЛ полосы с максимумами вблизи 580 и 738 нм (рис. 1). Поскольку CVD алмазы осаждались на кремниевую подложку, алмазная пленка была обогащена технологической примесью кремния, что и обусловливает присутствие в спектрах ФЛ полосы, связанной с центром «кремний-вакансия» (Si-V) [8]. Люминесценция SiV центров в алмазе характеризуется бесфононной линией вблизи 738 нм и характерными фононными повторениями в более длинноволновой области (рис. 1б).

Обращает на себя внимание уширение и длинноволновый сдвиг (вставка на рис.1б) бесфононных линий SiV центров в спектрах ФЛ алмазов, подвергнутых облучению, что свидетельствует о значительных упругих напряжениях, уменьшающихся по мере повышения температуры отжига.

Судя по соотношению интенсивностей полос, максимум в спектрах  $\Phi$ Л вблизи 580 нм является бесфононной линией, а особенности вблизи 587, 597, 605.5 и 616 нм — ее фононными повторениями, положение которых соответствует максимумам фононной плотности состояний в алмазе — TA(L), TA(K), LA(L) и LO(L) соответственно [9]. Следует отметить, что полоса на 580 нм ранее в спектрах  $\Phi$ Л алмазов не наблюдалась. Согласно общепринятой классификации спектральных полос в алмазе, центр «580 нм» относится к Нцентрам, проявляющимся в природных и синтетических алмазах после их облучения и отжига. На

сегодняшний день известно около 25 центров типа H - от H1a до H18, четыре из которых проявляются не только в поглощении, но и в ФЛ (H2÷TH5) [9].



Рис. 1. Влияние отжига в вакууме на спектры ФЛ CVD алмаза (ростовая сторона – a и нуклеативная сторона –  $\delta$ ), облученного нейтронами с флюенсом  $\Phi=2\cdot10^{20}$  см<sup>-2</sup>. Спектры

измерены после отжига в вакууме при : *1* –1080, *2* – 1375, *3* – 1465, *4* – 1550 и *5* – 1650°С. Все спектры нормированы по

интенсивности алмазного пика КРС (~522 нм). На рис. 1а спектры последовательно смещены по оси ординат. На вставке рис. 1а – нормированная на спектр КРС амплитуда полосы

580 нм в зависимости от температуры отжига. На вставке рис. 16 – положение максимума полосы Si-V в зависимости от температуры отжига

Fig. 1. Effect of vacuum annealing on the the photo luminescence (PL) spectra of CVD diamond (growth side - *a* and nuclear side - b) irradiated by fast neutrons with  $F = 2 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-2</sup>. The spectra: *1* was measured after the vacuum annealing at 1080, 2 - 1375, 3 – 1465, 4 - 1550 and 5 - 1650°C. All the spectra are normalized to the intensity of the diamond Raman peak (~ 522 nm). In Fig. 1a spectra were consistently shifted on the vertical axis. In inset of Fig. 1a - normalized to the Raman spectrum of the amplitude of the band at 580 nm vs. annealing temperature. In inset in Fig.16-the position of the band maximum of Si-V vs the annealing temperature

Тот факт, что центр «580 нм» никогда ранее не регистрировался в спектрах ФЛ и КЛ облученных и отожженных алмазов может быть объяснен тем, что большинство работ было выполнено либо на природных, либо на особочистых CVD алмазах. В исследуемых в статье образцах содержался одиночный азот замещения в концентрации  $1 \cdot 10^{17}$  см<sup>-3</sup> [10]. Не исключено, что в состав центра «580 нм» также входит водород, поскольку температура отжига, при которой этот центр начинает проявляться в спектрах ФЛ (~1300 °C) соответствует температуре, когда в CVD алмазе происходит разрыв СН-связей [11]. На вставке рис.1а видно, что амплитуда полосы «580 нм» экспоненциально возрастает при отжиге (E<sub>акт</sub>≈2.0 эВ), тогда как максимум интенсивности полосы Si-V достигается после отжига при 1610 °С (рис.1б). Для установления точной микроструктуры центра «580 нм» необходимы дополнительные исследования.

#### ИМПЛАНТАЦИЯ ДЕЙТЕРИЯ И ВОДОРОДА

На рис. 2 представлены спектры фотолюминесценции CVD алмаза, имплантированного ионами дейтерия и отожженного в вакууме при 1650 °С, измерения с ростовой стороны. В спектрах, измеренных в неповрежденной имплантацией области образца (рис. 1, спектр 1), присутствует хорошо известный набор полос – бесфононные линии на 575 и 637 нм с характерными фононными повторениями обусловлены комплексом из одиночного азота и вакансии (V) в нейтральном (NV)<sup>0</sup> и ионизированном (NV)<sup>-</sup> состоянии соответственно [9]. Кроме того, в спектре ФЛ присутствует алмазный пик КРС (522 нм) и слабоинтенсивная полоса на 738 нм, обусловленная центром Si-V.

В коротковолновой части спектра участков, имплантированных дейтерием, после отжига доминирует оптический центр с бесфононной линией 503 нм, образованный комплексом, содержащим два атома азота и вакансию (N-V-N)-центр H3 [9]. Как известно, азот в CVD алмазах присутствует, преимущественно, в форме одиночных атомов замещения, однако при высокотемпературных отжигах [12] происходит объединение двух дефектов (N–V) и формирование центра H3. Как было показано в [13], скорость диффузии при 1500 °С для комплекса азот-вакансия выше в 50 раз, чем для одиночного атома азота, что существенно стимулирует формирование центров НЗ в алмазе, причем радиационное повреждение существенно ускоряет этот процесс.

В образцах, имплантированных  $D^+$  с дозой ниже критической ( $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ ), интенсивность свечения центров H3 и Si-V заметно усиливалась (рис. 3) по сравнению с алмазным пиком КРС



Рис. 2. Фотолюминесценция участков CVD алмаза (ростовая сторона), отожженного в вакууме при  $T_{\text{отж}}$ =1610°C в течение 1 часа: I – неимплантированный, 2 – дозы ионов дейтерия  $2 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>,  $3 - 6 \cdot 10^{16}$ ,  $4 - 8 \cdot 10^{16}$ ,  $5 - 1, 0 \cdot 10^{17}$  и  $6 - 1.2 \cdot 10^{17}$  см<sup>-2</sup>. Спектры нормированы на алмазную линию КРС (522 нм). На вставке - варьирование амплитуды и формы спектров ФЛ CVD алмаза (ростовая сторона) в пределах одного алмазного кристаллита, имплантированного ионами дейтерия с дозой  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>

Fig. 2. Photoluminescence spectra of CVD diamond areas (growth side), annealed in vacuum at T=1610°C during one hour, I – non-implanted area, 2 - ion dose of deuterium is  $2 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, 3 -  $6 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, 4 -  $8 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>, 5 -  $1.0 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup> and 6 -  $1.2 \cdot 10^{17}$  cm<sup>-2</sup>. The spectra are normalized to the diamond Raman line (522 nm). In inset – the PL spectra amplitude and shape variations within diamond crystallite of CVD diamond (growth side) implanted with the deuterium ions with dose of  $8 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>

(~522 нм). Формирование графитизированного слоя в области максимального повреждения существенно меняет вид спектров (рис. 2, спектры 3-6), при этом, судя по соотношению амплитуд полос ФЛ и КРС, интенсивность ФЛ в целом возрастает. Форма спектров ФЛ была искажена интерференцией света в структуре «графитизированный слой – имплантированная область – поверхность алмазной пленки», что учитывалось при анализе спектров. В спектрах ФЛ появлялись индуцированные имплантацией ионов D<sup>+</sup> относительно узкие полосы, в том числе ранее не наблюдавшиеся в спектрах ФЛ алмаза [9]. Наиболее яркие из них - группа полоса «580 нм», полоса с максимумом вблизи 730 нм и структурированная полоса в области 760-800 нм (вставка на рис. 2). Полосы в области 575 и 638 нм проявлялись, преимущественно, в участках, на которых сплошной графитизированный слой отсутствовал, и сигнал ФЛ формировался также в неповрежденной имплантацией области CVD алмаза. Примечательно, что относительные интенсивности отдельных полос заметно варьировались в пределах области имплантации, что не может быть объяснено только распределением по глубине образца люминесцирующих центров, проявляющимся в спектрах ФЛ облученных протонами алмазов. Неоднородность распределения люминесцирующих центров вдоль поверхности имплантированного слоя, видимо, имеет ту же природу, что и островковая графитизация, характерная исключительно для имплантации изотопов водорода в алмаз [14–15]. С другой стороны, вариации спектров ФЛ в пределах одной дозы имплантации позволяли выявить корреляции между интенсивностями отдельных полос ФЛ, что облегчало интерпретацию спектров.



Рис. 3. Спектры ФЛ природного Iab алмаза, имплантированного ионами водорода, доза  $8 \cdot 10^{16}$  см<sup>-2</sup>,  $T_{\text{отж}}$ =1350°С. Спектры

1-3 измерены на различных участках внутри одной дозы имплантации и для наглядности смещены по вертикали. Интерференция спектров ФЛ обусловлена формированием графитизированного слоя в области максимального повреждения алмаза (~ 1.8 мкм).

Fig. 3. PL spectra of natural Iab diamond implanted with hydrogen ions (dose is  $8 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>) and annealed at 1350°C. The spectra were measured at different spots within the same implantation dose area and for clarity were shifted vertically. The interference of the PL spectra is due to the formation of graphitic layer at the depth of maximum damage (~ 1.8 mm)

На всех участках имплантации с дозой выше критической в красной области спектра ФЛ регистрировалось несколько относительно узких (полуширина от 3 до 6 нм) полос с максимумами вблизи 730, 738, 760, 771, 775, 781 и 789 нм, интенсивность которых также варьировалась вдоль области имплантации [16]. Полоса с максимумом около 730, как и полоса 738 нм, может быть обусловлена центрами, содержащими атомы кремния и вакансию. В наноразмерных CVD алмазах положение максимума в спектрах ФЛ изменяется от 733 до 747 нм [17], что может быть обусловлено высокими локальными напряжениями в нанокристаллах, причем для центров Si-V также характерна пространственная неоднородность распределения вдоль поверхности алмазных пленок [18]. Отметим, что полоса 730 нм наблюдалась в спектрах ФЛ [19] природных (то есть не содержащих Si в сколько-нибудь ощутимых концентрациях) алмазов после высокодозового облучения нейтронами и отжига при 1000 °С. Заметим, что бесструктурная полоса с максимумом на 785 нм и полушириной 20 нм присутствует в спектрах поглощения природных алмазов с высоким содержанием водорода [20]. Наблюдение при комнатной температуре серии из достаточно узких полос в спектрах ФЛ имплантированных дейтерием CVD алмазов представляет интерес с точки зрения их использования в качестве однофотонных эммитеров, для получения которых в алмазе обычно и применяется метод ионной имплантации [5].

В спектрах ФЛ природных алмазов, имплантированных  $[H^+]$  и отожженных в вакууме при 1350 °С (рис.3), наряду с известными из литературы центрами H3 и полосами с бесфононными линиями на 536, 546, 563 нм [9] и полосой 580 нм [7, 16] наблюдалась сложная структура относительно узких (полушириной 1-2 нм) полос в диапазоне от 525 до 760 нм, причем относительная интенсивность этих полос существенно варьировалась вдоль поверхности имплантированного алмаза. Таким образом, продемонстрировано, что имплантация изотопов водорода с последующим высокотемпературным отжигом является эффективным методом инженерии дефектов в природных и CVD алмазах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 11-03-01247, 11-02-01432 и 10-02-00825, Программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы, грант номер 14.132.21.1692, а также Гранта президента РФ номер 3076.2012.2.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ральченко В., Конов В. // Электроника: наука, технологии, бизнес. 2007. № 4. С. 58-67;
   Ralchenko V., Konov V. // Electronika: Nauka, tekhnologii, biznes. 2007. N 4. P. 58-67 (in Russian).
- Большаков А.П., Ральченко В.Г., Польский А.В., Конов В.И., Ашкинази Е.Е., Хомич А.А., Шаронов Г.В., Хмельницкий Р.А., Заведеев Е.В., Хомич А.В., Совык Д.Н. // Прикладная физика. 2011. № 6. С. 104-110; Bolshakov A.P., Ralchenko V.G., Polskiy A.V., Kononov V.I., Ashkinazi E.E., Khomich A.A., Sharonov G.V., Khmelnitskiy R.A., Zavedeev E.V., Khomich A.V., Sovyk D.N. // Plasma Phys. Rep. 2012. V. 37. N 13. P. 43-52.
- Aharonovich I., Castelletto S., Simpson D.A., Su C.-H., Greentree A.D., Prawer S. // Rep. Prog. Phys. 2011. V. 74. N 7. P. 076501(29).
- Naydenov B., Kolesov R., Batalov A., Meijer J., Rogalla D., Jelezko F., Wrachtrup J. // Appl. Phys. Lett. 2009. V. 95. N 18. P. 181109 (3).
- Pezzagna S., Rogalla D., Wildanger D., Meijer J., Zaitsev A. // New J. Phys. 2011. V. 13. N 3. P. 035024 (28).

- Karkin A.E., Voronin V.I., Berger I.F., Kazantsev V.A., Ponosov Yu.S., Ralchenko V.G., Konov V.I., Goshchitskii B.N. // Phys. Rev. B. 2008. V. 78. N 3. P. 033204 (4).
- Ralchenko V.G., Karkin A.E., Khomich A.V., Poklonski N.A., Vlasov I.I., Khomich A.A., Shiryaev A.A., Popovich A.F., Klokov A.Yu., Sharkov A.I., Aminev D.F., Poklonskaya O.N., Gorbachuk N.I. Structure, optical, electrical, thermal and acoustic properties of neutron irradiated CVD diamonds.// Materials of 4-th International Conference "Radiation interaction with material and its use in technologies". Kaunas:Techologiya. 2012. P. 342-345.
- Вавилов В.С., Гиппиус А.А., Конорова Е.А. Электронные и оптические процессы в алмазе. М.: Наука. 1985. 120 с.;
   Vavilov V.S., Gippius A.A., Konorova E.A. Electronic and Optical Processes in Diamond. M.: Nauka. 1985. 120 p. (in
- Russian). **Zaitsev A.M.** Optical properties of diamond: a data handbook. Berlin: Springer. 2001. 502 p.
- Nistor S.V., Stefan M., Ralchenko V., Khomich A., Schoemaker D. // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. N 12. P. 8741-8748.
- Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E., Khomich A., Vlasov I., Khmelnitskii R. // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. N 10. P. 1964-1970.
- 12. Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Ralchenko V.G., Vlasov I.I., Konov V.I., Khomich A.V., Khmelnitskii R.A.,

**Trushin A.S.** // Phys. Status Solidi A. 2008. V. 205. N 9. P. 2226-2232.

- 13. Collins A.T. // J. Phys. C. 1980. V. 13. N 14. P. 2641-2650.
- Gippius A.A., Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., and Khomich A.V. // Diam. Relat. Mater. 2003. V. 12. N 3-7. P. 538-541.
- Gippius A.A., Khmelnitsky R.A., Dravin V.A., and Khomich A.V. // Physica B:Condens. Matter. 2001. V. 308-310. P. 573-576.
- 16. Khomich A.V., Kmelnitskii R.A., Khomich A.A., Poklonski N.A., Ralchenko V.G., Vlasov I.I., Trushin A.S., Karkin A.E., Lapchuk N.M., Poklonskaya O.N. Study of radiation induced defects in microwave plasma CVD polycrystalline diamond films. // Materials of 4-th International Conference "Radiation interaction with material and its use in technologies". Kaunas:Techologiya. 2012. P. 338-341.
- Neu E., Steinmetz D., Riedrich-Möller J., Gsell S., Fischer M., Schreck M., Becher C. // New J. Phys. 2011. V. 13. N 2. P. 025012 (21).
- Basov A.A., Rahn M., Pärs M., Vlasov I.I., Sildos I., Bolshakov A.P., Golubev V.G., Ralchenko V.G. // Phys. Status Solidi A. 2009. V. 206. N 9. P. 2009-2011.
- Hainschwang T., Respinger A., Notari F., Hartmann H.J., Günthard C. // Diamond Relat. Mater. 2009. V. 18. N 10. P. 1223-1234.
- Fritsch E., Scarratt K., Collins A.T. // New Diamond Science and Technology. Mater. Res. Soc. Int. Conf. Proc., ed. R. Messier. Pittsburg. PA (1991) P. 671-676.

УДК 621.762.2

## В.С. Урбанович\*, Д.В. Куис\*\*, Г.П. Окатова\*\*, Н.А. Свидунович\*\*, В.М. Ойченко\*\*\*, Л.В. Баран\*\*\*\*

## ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОУГЛЕРОДА ПОД ВЫСО-КИМ ДАВЛЕНИЕМ НА ОБРАЗОВАНИЕ И ТОНКУЮ СТРУКТУРУ СВЕРХТВЕРДОЙ ФАЗЫ

(\*ГО НПЦ НАН Беларуси по материаловедению, \*\*Белорусский государственный технологический университет, \*\*\*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, \*\*\*\*Белорусский государственный университет) e-mail: urban@ifttp.bas-net.by, root@bstu.unibel.by, brlv@mail.ru

Показано, что методом термобарической обработки экстрагированной фуллереновой сажи, после исчерпывающей экстракции из нее фуллеренов и добавления 10 % железа под высоким давлением, получен высокотвердый углеродный аморфнонанокристаллический композит C-10%Fe с дисперсностью нанокристаллитов 2,5-14,5 нм в аморфной матрице, с микротвердостью включений сверхтвердой фазы до 107 ГПа, фазы "основа" – до 21,6 ГПа и плотностью 2,14-2,18 г/см<sup>3</sup>.

Ключевые слова: наноуглерод, фуллерены, термобарическая обработка, нанокомпозит, микротвердость, дифрактограмма, сверхтвердая фаза, глобулярная структура, нанокристаллиты, стеклообразный углерод

В течение нескольких последних лет авторами проведены работы в направлении поиска путей создания новых материалов на основе железа с использованием наноуглеродных компонентов [1]. Было показано, что в условиях спекания под высоким давлением (4-5 ГПа), при температурах 950-1200°С в нанокомпозите на основе железа с добавками наноуглерода образование сверх-

твердой углеродной фазы происходит не только из фуллеренов, но и из других, более дешевых нанодисперсных углеродных материалов – фуллеренсодержащей сажи ( $C_{\phi c}$ ), многостенных нанотрубок (МНТ), фуллереновой черни. В результате было сделано предположение о ведущем влиянии на образование "сверхтвердой углеродной фазы" в композитах Fe-C дисперсности наноуглеродного компонента и технологии спекания материала.

При исследовании полученных нанокомпозитов состава Fe–3...10 масс.% С был установлен ряд характерных структурных особенностей и отличительных свойств сверхтвердой углеродной фазы серого цвета.

Во-первых:

– все образцы содержат четыре модификации данной фазы: 1 - связующая серая фаза "основа", с микротвердостью до 78 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется; 2 - "камневидная" серая фаза со сглаженным рельефом и микротвердостью более 30 ГПа, без следов шлифованияполирования, отпечатки индентора почти не видны; 3 - серая фаза с рельефом "зигзаг", "волнистым" без следов шлифования-полирования с микротвердостью до 80-89 ГПа, отпечатки индентора почти не видны; 4 - "гладкая темно-серая фаза" с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36-64 ГПа, которая хорошо шлифуется и полируется;

- при измерении микротвердости углеродной серой фазы имеется ряд трудностей: многие отпечатки индентора не обнаруживаются, слабо видны, имеют сколы и микротрещины; в других случаях вместо обычных прямоугольных отпечатков видны изображения "светящихся оптических крестов", или тонко очерченных перекрестий "+" на месте диагоналей, без рельефа, или с очень слабо выраженным рельефом; при этом контуров отпечатков нет, так как это следы восстановившихся отпечатков индентора, поэтому они и не видны, что свидетельствует о высокой упругости материала; по размерам крестообразных "+" изображений отпечатков часто и определялась величина микротвердости; на части замеров были получены очень высокие значения – до 98 ГПа.

Такое поведение согласуется с данными [2] об абсолютной хрупкости материалов, которые в силу особенностей химической связи и сложности кристаллической структуры не претерпевают пластической деформации ни в какой форме даже при напряжениях, близких к теоретической прочности на отрыв. К материалам этой категории относятся вещества с прочной ковалентной связью: алмаз, бор, многие карбиды, кремний, германий и др. Во-вторых, анализ микроструктуры всех образцов, спеченных с различными добавками нанодисперсного углерода в различных режимах, показал, что главной особенностью серой фазы "основа", выполняющей роль связующей, является плотное заполнение ею пространства между частицами железа, как если бы она находилась при спекании в жидком состоянии (рис. 1).



Рис. 1. Морфология серой фазы "основа" в образце 90% Fe-10% масс  $C_{\varphi c}$  Fig.1. The morphology of gray phase " basis" in the sample of

Fig.1. The morphology of gray phase " basis" in the sample of 90wt.%Fe-10 wt.% fullerene-containing (C<sub>fs</sub>) soot

На основании анализа полученных результатов было сделано предположение, что в наших условиях консолидации нанокристаллического углерода при термобарической обработке под высоким давлением появление жидкой фазы может быть обусловлено смещением границ раздела графит – жидкость – пар – алмаз на фазовой диаграмме углерода в область более низких давлений и температур в соответствие с известной закономерностью, что с увеличением дисперсности кристаллитов происходит снижение температуры фазовых превращений [3].

В результате анализа полученных структурных данных и известных закономерностей нами была предложена идея создания нового композита – С-Fe с преобладанием сверхтвердой углеродной фазы на основе наноуглерода и обратным соотношением компонентов железа и углерода.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сверхтвердого композита на основе наноуглерода использовался высокоэнергетический метод консолидации порошковых материалов – термобарический под высоким давлением.

В качестве исходных использовались нанопорошок экстрагированной фуллереновой сажи ( $C_{s\phic}$ ) и микропорошок карбонильного железа с размером частиц 5-100 мкм в соотношении 90 масс.%  $C_{s\phic}$ : 10 масс.% Fe. В качестве наноуглеродного компонента использовалась экстрагированная фуллереновая сажа (С<sub>эфс</sub>) после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов из продукта электродугового испарения графита (ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН), рис. 2.



Рис. 2. Дифрактограмма фуллереновой сажи  $C_{3\phi c}$  с "аморфным гало" и линией графита  $C_{002}$ Fig. 2. X-ray diffraction of  $C_{efs}$  with "amorphous halo" and gra-

phite  $C_{002}$  line

Прессованные заготовки в виде дисков диаметром 11 мм и высотой 5 мм спекали при давлении 4 ГПа и температурах 1100-1500 °С в устройстве высокого давления типа наковальни с углублениями со ступенчатой рабочей поверхностью [4]. Задание и контроль параметров процесса спекания производились с помощью контроллера спекания КС-5 [5].

Образцы Эфс-15...18 нанокомпозита  $C_{3\phic}$ -10 масс. % Fe спекались при температурах 1200 °C (Эфс-15) и 1500 °C (Эфс-16...18), время спекания составляло, соответственно, 120, 120, 43 и 30 с.

Полученные образцы исследовались методами световой (СМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгеновской дифракции, микрорентгеноспектрального анализа EDX, измерения микротвердости.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование в световом микроскопе спеченных образцов показало, что микроструктура нанокомпозита C-10% Fe представляет собой сплошную сверхтвердую углеродную фазу серого цвета, содержащую ряд ее модификаций различных оттенков и морфологии (рис.3). При этом в спеченных образцах нанокомпозита отсутствует зеренная структура, что характерно для аморфного состояния. Полученный высокотвердый углеродный нанокомпозит является суперлегким – его удельный вес находится в пределах 2,14÷2,18 г/см<sup>3</sup>.

Микроструктура образцов нанокомпозита C-10% Fe состоит из серой фазы 3-х модификаций [6]: 1 – серая фаза "основа" в подавляющем количестве (рис. 3) находится при спекании в квазижидком состоянии, микротвердость – до 21,6 ГПа, 2 – включения сверхтвердых частиц с рельефами "зигзаг" и "зигзаг крапчатый", без следов шлифования, полирования, с различной морфологией поверхности и микротвердостью до 107 ГПа; 3 – "гладкая темно-серая" фаза с огранкой или округлая, с микротвердостью до 36 ГПа. Встречаются также выделения белого цвета (до 2-3%) – это частицы на основе Fe с высокой для Fe микротвердостью – 9,2...10,8 ГПа.



Рис.3. Микроструктура образца Эфс-17 из шихты  $C_{3\phi c}$ -10 масс.% Fe Fig. 3. Microstructure of sample of fullerene-extracted soot (Efs-17) from the charge  $C_{efs}$ -10 wt. % Fe

Исследованием нанокомпозита C-10%Fe в СЭМ установлен ряд характерных структурных особенностей серой фазы [6]:

- поверхность сверхтвердых частиц с рельефами "зигзаг", "крапчатый", "зигзаг крапчатый" оказалась составленной из сросшихся в разной степени "шаровидных" частиц разной морфологии и размеров (рис. 4) в зависимости от температуры и времени спекания; при низком разрешении светового микроскопа такой рельеф создает характерные "зигзаги" и "крапчатость";

- в публикации [7] приведены модели стеклоуглерода, состоящие из графитоподобных  $sp^2$ -фрагментов и из фуллереноподобных  $sp^2$ фрагментов; согласно одной из моделей стеклоуглерод имеет глобулярную структуру; вид поверхности частиц серой фазы с рельефом, названным нами "зигзаг крапчатый", очень похож на одну из этих моделей стеклоуглерода; термин "глобулярная" вполне характеризует структуру поверхности частиц с рельефом "зигзаг крапчатый", особенно при исследовании в сканирующем электронном микроскопе, где наблюдались "шаровидные" частицы (рис.4); это и позволяет термин "шаровидные" заменить термином "глобулярные";

- каждая из "глобул" с повышением микроскопического разрешения оказывается состоящей, в свою очередь, из еще более дисперсных "глобул", спаянных между собой, с образованием прочной "малиновидной" структуры; элементный микрорентгеноспектральный анализ показал, что сверхтвердые частицы с "глобулярным" рельефом состоят из углерода – С [6];

- вид связующей серой фазы "основа" в изломе (СЭМ) почти гладкий, характерный для стеклообразного полностью аморфного, некристалличного углерода [6], дифракция рентгеновских лучей которого показывает только "аморфное гало" [8]; это согласуется также с тем, что поверхность разрушения аморфных материалов при растяжении гладкая [2];

- серая фаза "основа" состоит из углерода с включениями железа от 1,8 до 7-10 масс.%, что близко к заложенному в шихту количеству – 10% Fe, распределено железо достаточно равномерно в виде дисперсных частиц различного размера [6];

- анализ строения частиц белого цвета на основе Fe [6] показал, что частицы железного порошка являются катализаторами зарождения сверхтвердой фазы: это убедительно иллюстрируется микроструктурой – серая фаза покрывает их, образуя твердый каркас; в продольном изломе обнаружено, что частицы Fe располагаются в центре больших частиц сверхтвердой фазы;

- микротвердость серой фазы с рельефом "зигзаг" и "зигзаг крапчатый" в образцах Эфс-15, 16, 17, 18 составляет, соответственно, 31,5 (1 H), 81 (0,5 H), 107 (5 H) и 26,8 (0,25 H) ГПа. В скобках указана величина нагрузки.



Рис. 4. Фрактограмма частиц серой фазы с рельефом "зигзаг крапчатый". Образец Эфс-17, СЭМ

Fig. 4. Fractograph of gray phase particles with a relief "zigzag spotted". Sample Efs-17, SEM

Анализ результатов рентгенодифрактометрического исследования нанокомпозита С-10% Fe с преобладанием наноуглеродной фазы показал:

- на дифрактограммах образцов нанокомпозита C-10%Fe, состоящего на ~90% из сверхтвердой углеродной серой фазы в интервале углов 20≈18...32° имеются самые интенсивные размытые линии спектров сложного профиля с сильной асимметрией со стороны больших углов (рис. 5); с ними по положению совпадает "гало" нанокомпозита Fe-10%C [1, 6]; - разложение профиля дифрактограмм на отдельные линии-синглеты 1, 2, 3 (рис. 5) показало, что в нем содержится несколько наложенных рентгеновских линий с широкими, размытыми пиками – "аморфные гало" (рис. 5, линии 2, 3) с центрами тяжести, располагающимися в интервале, соответствующем межплоскостным расстояниям d=3.4-3.6 Å, характерном для сверхупругих и твердых углеродных частиц, как показано авторами [9];

- расчет параметров тонкой структуры, проведенный по положению и полуширине линий-синглетов образцов Эфс-15...18 с применением программы [10] показал, что размер кристаллитов практически углеродного нанокомпозита находится в пределах 1,4...16,3 нм;

- согласно [11, 12], фаза с размерами кристаллитов 1,3...2,0 нм является аморфной; такое строение имеет сверхтвердая серая фаза "основа" со стеклообразным рельефом в образцах Эфс-15, 17, 18 [6];

- фаза с размером кристаллитов 2,5...14,5 нм является нанокристаллической; она представлена сверхтвердыми частицами с глобулярным рельефом во всех образцах Эфс-15...18 (рис. 4);

- линия-синглет 1 (рис. 5), приходится на основной пик (002) графита, идентифицированного при фазовом анализе несколькими карточками картотеки JCPDS [13]; однако в микроструктуре образцов нанодисперсного композита С<sub>эфс</sub>-10 % Fe нет признаков присутствия графита, который наблюдался в модельных образцах с графитом, полученных в нашей работе [1].



Рис. 5. Дифрактограмма образца Эфс-15 с разложением профиля на синглеты

Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the sample Efs-15 with profile deconvolution on singlets

Полученные результаты представляют интерес в связи с публикацией учеными из Геофизической Лаборатории Карнеги (США) о новой аллотропной форме супертвердого углерода – аморфном алмазе [14], имеющем потенциальное преимущество перед обычным алмазом – его твердость является изотропной – то есть одинаковой во всех направлениях. Твердость же обычного алмаза зависит от направления в кристаллической решетке.

#### выводы

Методом термобарической обработки не содержащей фуллеренов экстрагированной фуллереновой сажи (после практически исчерпывающей экстракции фуллеренов) с добавлением 10 % железа под высоким давлением получен высокотвердый углеродный аморфно-нанокристаллический композит с дисперсностью нанокристалличтов 2,5-14,5 нм в аморфной матрице, с микротвердостью включений сверхтвердой фазы до 107 ГПа, фазы "основа" – до 21,6 ГПа и плотностью 2,14-2,18 г/см<sup>3</sup>.

## ЛИТЕРАТУРА

 Окатова Г.П., Свидунович Н.А., Куис Д.В., Урбанович В.С., Ойченко В.М., Корженевский А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 90-99;

Okatova G.P., Svidunovich N.A., Kuis D.V., Urbanovich V.S., Oiychenko V.M., Korzhenevskiy A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 90-99 (in Russian).

- Разрушение. Т. 7. Ч. 1. Неорганические материалы. / Под ред. Г. Либовиц. Перевод с англ. М.: Мир. 1976. 640 с.; Destruction. V. 7. Part 1. Inorganic materials. / Ed. G. Libovits. Transl. from Engl. M.: Mir. 1976. 640 p. (in Russian).
- Морохов И.Д., Трусов Л. И., Лаповок В.Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат. 1984. 224 с.; Morokhov I.D., Trusov L.I., Lapovok V.N. Physical phenomena in ultradisperse media. М.: Energoatomizdat. 1984.
- 224 р. (in Russian)
  4. Мазуренко А.М., Урбанович В.С., Кучинский В.М. // Весці АНБ. Сер. фіз.-тэхн. навук. 1994. № 1. С. 42-45; Магитепко А.М., Urbanovich V.S., Kuchinskiy V.M. // Proc. National Acad. Sci.Belarus. Phys-Tech. Sci. 1994. N 1. P. 42-45 (in Russian).
- 5. Urbanovich V.S., Shkatulo G.G. // Powder Metall. Met. Ceram. 2003. V. 42. N 1-2. P. 19–23.
- Урбанович В.С., Куис Д.В., Окатова Г.П., Свидунович Н.А., Ойченко В.М., Баран Л.В. // Сб. тез. докл. 8ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные про-

блемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Тровант. 2012. С. 500-510;

**Urbanovich V.S., Kuis D.V., Okatova G.P., Svidunovich N.A., Oiychenko V.M., Baran L.V.** // Abstr. of 8<sup>th</sup> Int. Conf. «Carbon: Fundamental Problems of Science, Materials Science, Technology». Troitsk: Trovant. 2012. P. 500-510 (in Russian).

 Беленков Е.А., Ивановская В.В., Ивановский А.Л. Гибридные наноалмазы и родственные углеродные материалы. Компьютерное моделирование. Научн. изд. УрО РАН. 2008. 165 с.; Belenkov V.A., Ivanovskaya V.V., Ivanovskiy A.L. Hybrid nanodiamonds and related carbon materials. Computer

id nanodiamonds and related carbon materials. Computer simulation. Sci. edition UrD RAS. 2008. 165 p. (in Russian). www.2spi.com/catalog/mounts/vitreous.php.

9. Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Блинов В.М., Бульенков Н.А. // Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 5-6. С. 150-157; Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Blinov V.M., Bulien-

8.

kov N.A. // Rossiyskie nanotekhnologii. 2008. V. 3. N 5-6. P. 150-157 (in Russian).

- Протасова Н.А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Дис. ... к.т.н. М.: Всеросс. институт авиационных материалов. 20 с. 1993;
   Protasova N.A. X-ray diffraction study of the fine structure of single crystal blades from nickel alloys. Dissertation for candidate degree on technical sciences. М.: ARIAM. 1993 20 p. (in Russian).
- Гусев А.И. // Успехи физических наук. 1998. Т. 168. № 1. С. 65-82;

**Gusev A.I.** // Uspekhi phyzicheskikh nauk. 1998. V. 168. N 1. P. 65-82 (in Russian).

 Григорянц А.И., Сафонов А.Н. Методы поверхностной лазерной обработки. Кн. 3. М.: Высш. школа. 1987. 191 с.;

**Grigoryants A.I., Safonov A.N.** Methods of surface laser treatment. Book 3. M.: Vysshaya shkola. 1987. 191 p. (in Russian).

- Powder Diffraction File PDF-2 Data Base (Sets 1–52 plus 65 plus 70–89). International Center for Diffraction Data. 12 Campus Boulevard Newtown Square, Pennsylvania 19073-3273 U.S.A. Release 2002 PDF-2.
- 14. http://www.carnegiescience.edu.

## Р.Х. Баграмов, Г.А. Дубицкий, Н.Р. Серебряная, И.В. Пахомов, Е.В. Поляков, К.С. Кравчук, В.Д. Бланк

## ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ФУЛЛЕРИТОВ С60, С70 И НАНОАЛМАЗОВ

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

Предложен двухстадийный способ получения компактных образцов луковичных структур углерода: 1) получение исходных материалов обработкой фуллеритов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  в газостате, а также термообработкой наноалмазов в вакууме; 2) обработка исходных материалов в аппаратах высокого давления. Проведены исследования структуры и механических свойств компактов. Обнаружено, что луковичная структура в образцах со-храняется вплоть до 15 ГПа и 1400 °С.

**Ключевые слова:** фуллерит, наноуглерод, луковичная структура, высокие давления и температуры, упругое восстановление

Метод высоких давлений и высоких температур (ВДВТ) - один из наиболее универсальных для получения объемных (компактных) материалов с наноструктурой. С его помощью из фуллеритов С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub> могут быть получены объемные материалы с высокими механическими свойствами, причем их твердость может быть сравнима с твердостью алмаза [1]. Для фуллеритов С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub> построена (Р,Т)-диаграмма условий получения различных структурных состояний методами ВДВТ [1]. Известны работы, в которых исследуется влияние ВДВТ на нанотрубки, фуллерены, графиты, полиэдральные углеродные наночастицы. В ряде работ сообщается о получении в алмазных наковальнях при сверхвысоких (Р,Т) параметрах углеродных материалов с высокими механическими свойствами из графита [2], из нанотрубок [3]. Отмечается высокая устойчивость ряда углеродных наноструктур к ВДВТ воздействиям, они не превращаются в алмаз в (Р,Т) области стабильности алмаза. Исследования проводятся, в основном. в алмазных наковальнях или методами ВДВТ.

В нашей работе [4] термообработкой наноалмазов методом, предложенным в [5], луковичные структуры углерода (ЛСУ) был получены в виде порошка, а затем с использованием метода ВДВТ получены компакты. Приводятся результаты исследования структуры и измерения твердости образцов [4]. В работе [6] были получены порошкообразные ЛСУ при воздействии на фуллерит С<sub>60</sub> высоких газовых давлений и температур в узком диапазоне значений, с использованием метода ВДВТ получены компакты и проведены исследования структуры.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния высоких газовых давлений и темпе-

ратур в широком интервале значений на фуллериты  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , с целью уточнения режимов получения ЛСУ, а также получению методом ВДВТ компактных образцов и исследованию их свойств. Предполагается провести сравнение структуры и свойств ЛСУ, полученных из наноалмазов и из фуллеритов.

В работе мы используем термин «луковичная структура» чтобы отметить наличие искривленных фрагментированных наноразмерных слоев углерода. В литературе встречаются также названия: баки луковицы (bucky onions), лукоподобный фуллерен (onion-like fullerene) и лукоподобный графит (onion-like graphite), гигантские фуллерены (giant fullerenes) и другие.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Порошки фуллеритов С<sub>60</sub> (99.98 %) и С<sub>70</sub> (99.8 %) были приобретены в ЗАО «Фуллерен-Центр» (г. Чкаловск, Нижнегородской обл.). Наноалмазы – в ОАО «ФНПЦ Алтай» (г. Бийск, Алтайский край).

Обработку в условиях высоких газовых давлений проводили в газостате. Методика описана в [7]. Обработку по методу высоких давлений и температур проводили, используя улучшенный вариант аппарата типа «наковальня с лункой» [1].

Для исследований структуры образцов методами рентгеновской дифракции использовали порошковый дифрактометр ARL X'TRA, CuK<sub>а</sub>-излучение, (Si(Li)) полупроводниковый детектор. Исследования образцов методами высокоразрешающей электронной микроскопии проводили на установке JEM-2010 (ускоряющее напряжение до 200 кВ).

Механические свойства исследовали с помощью сканирующего зондового нанотвердомера НаноСкан с индентором Берковича (нагрузка до 15 мН) [8]. Исследования основаны на анализе зависимостей глубины погружения индентора от нагрузки.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В настоящей работе был экспериментально определен температурный диапазон, в котором при давлении 220 МПа из  $C_{60}$  и  $C_{70}$  образуются ЛСУ. Он составил 900-1800 °С. На рис. 1 приведены дифрактограммы материалов, полученных из фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  при давлении 220 МПа (азот), при температурах 900, 1400 и 1750 °С. Для всех образцов наблюдаются особенности, характерные для луковичных углеродных структур.



Рис. 1. Дифрактограммы материалов, полученных обработкой в газостате фуллеритов С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>: 1-С<sub>60</sub>/азот/220МПа/ /900°С/50мин; 2- С<sub>60</sub>/азот/220МПа/1400°С/50мин;
3- С<sub>60</sub>/азот/220МПа/1750°С/50мин; 4- С<sub>70</sub>/азот/220МПа/ /900°С/50мин; 5- С<sub>70</sub>/азот/220МПа/1400°С/50мин; 6- С<sub>70</sub>/азот/220МПа/1750°С/50мин; 11 триховая диаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487)
Fig. 1. Diffractograms of the materials produced by the gas-static

1 g. 1. Dimited grams of the Materia produced by the gas state treatment of the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub>: 1- C<sub>60</sub>/nitrogen/220MPa/ /900°C/50min; 2- C<sub>60</sub>/nitrogen/220MPa/1400°C/50min;
3- C<sub>60</sub>/nitrogen/220MPa/1750°C/50min; 4- C<sub>70</sub>/nitrogen/220MPa/ /900°C/50min; 5- C<sub>70</sub>/nitrogen/220MPa/1400°C/50min;
6- C<sub>70</sub>/nitrogen/220MPa/1750°C/50min. The stick diagram cor-

responds to the graphite (PDF 41-1487)

Дифракционная картина, получаемая от углеродных луковичных структур, описана в статьях [9, 10]. Краткое объяснение наблюдаемых деталей сводится к следующему. Полученные дифрактограммы типичны для ЛСУ и не зависят от условий съемки. Наблюдаются характерные особенности: косой фон; асимметрия, смещение и уширение дифракционных пиков; отсутствие отражений, характеризующих трехмерную периодичность. Эти особенности могут быть обусловлены радиальной периодичностью в многослойных луковичных структурах, модулирующих графено-подобную сетку. В результате появляются только плоскостные отражения типа 002, 100, 110. Уширение и смещение пиков (относительно отражения 002 графита) связано с расширением слоистой структуры вдоль оси С. Такое расширение получается из-за того, что ЛСУ были получены при повышенных температурах, при которых межплоскостное расстояние вдоль оси С увеличено (при 1500°С оно составляет 3.514Å). Из-за различий в коэффициентах теплового расширения (вдоль и поперек оси С) и из-за сферичности структуры ЛСУ межплоскостное расстояние вдоль оси С не может релаксировать при уменьшении температуры до комнатной. Асимметрия пиков может быть объяснена флуктуацией межплоскостных расстояний внутри луковичной частицы [10].

Наличие ЛСУ было подтверждено исследованиями при помощи просвечивающего электронного микроскопа. На рис. 2 представлено изображение образца №2 (С<sub>60</sub>/азот/220МПа/1400°С/50мин). Виден луковичный характер структуры. Это типично для всех образцов.



Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение образца  $C_{60}/a_{\rm 30T}/220 M\Pi a/1400^\circ C/50 {\rm мин}$ 

Fig. 2. Electron microscopy image of the  $C_{60}/nitrogen/220MPa//1400^\circC/50min\ sample$ 

На основе анализа дифракционных картин (рис. 1), и изображений просвечивающей электронной микроскопии можно предположить, что интервал превращения фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в луковичные углеродные структуры при давлении 220 МПа составляет примерно 900-1750°С.

При 900°С фуллерит  $C_{60}$  превращается в ЛСУ не полностью, а при 1750°С фуллерит  $C_{70}$  частично превращается в нанотрубки. Следует отметить тот факт, что мы не обнаружили значительных различий в структуре материалов при использовании различных газов (азот или аргон).

С целью получения компактных материалов мы подвергли исходные ЛСУ (синтезированных из С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>) обработке при 7.7 ГПа и 1350 °С. На рис. 3 приведены дифрактограммы полученных образцов. Видно, что характерные особенности, присущие луковичным структурам, сохраняются после такой обработки. Прямые исследования при помощи просвечивающего электронного микроскопа подтвердили сохранение луковичного характера структуры в компактных образцах. Наблюдаются искривленные фрагменты слоев углерода, при этом характерное межслоевое расстояние составляет примерно 3,4 Å (учитывая ошибку измерений).



Рис. 3. Дифрактограммы материалов, полученных обработкой давлением 7.7 ГПа и температурой 1350 °С следующих образцов: 1\*- образца №1 (рис. 1); 2\*- образца №2 (рис. 1); 3\*- образца №3 (рис. 1); 4\*- образца №4 (рис. 1); 5\*- образца №5 (рис. 1); 6\*- образца №6 (рис. 1). Штриховая диаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487). На вкладке ПЭМ изображение образца 2\*.

Fig. 3. Diffractograms of the materials produced by the 7.7 GPa pressure and 1350 °C temperature treatment of the following samples: 1\*– sample N 1 (look at Fig. 1); 2\*– sample N 2 (Fig. 1); 3\*– sample N 3 (Fig. 1); 4\*– sample N 4 (Fig. 1); 5\*– sample N 5 (Fig. 1); 6\*– sample N 6 (Fig. 1). The stick diagram corresponds to the graphite (PDF 41-1487). TEM image of the 2\* sample is shown in the insert

На вкладке на рис. 3 приведено изображение образца 2\*, полученное при помощи электронного микроскопа, ( $C_{60}$  обработан N<sub>2</sub>, 220 МПа, 1400°C, 50 мин, затем 7,7 ГПа, 1350°C, 1 мин).

В таблице приведены результаты исследования механических свойств образцов, полученных из  $C_{60}$  и  $C_{70}$  последовательной обработкой в газостате и затем в условиях высоких давлений и температур (7,7 ГПа, 1350°С, 1 мин) при помощи сканирующего нанотвердомера НаноСкан. Погрешность измерений модуля Юнга (Е), микротвердости (Н), и упругого восстановления образцов (R) была не более 10 %. Из таблицы следует, что с увеличением температуры обработки в газостате модуль Юнга и твердость образцов снижаются. Наблюдается сильное упругое восстановление всех образцов после снятия нагрузки (порядка 15 мН). Это соотносится с тем, что на данных образцах сложно измерять твердость стандартными методами, по параметрам отпечатка от индентора при нагрузках порядка десятков грамм. Сильное упругое восстановление отпечатка при снятии нагрузки наблюдается и в этом случае. Плотность всех образцов (таблица) имеет близкие значения около 2,0 г/см<sup>3</sup>.

Таблица

Плотность (ρ), модуль Юнга (Е), микротвердость (Н) и упругое восстановление (R) образцов, полученных обработкой С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub> в газостате и дальней-

шей ВДВТ обработкой 7.7 ГПа/1350°С/1мин Table. Specific weight (ρ), Young modulus (E), microhardness (H) and elastic recovery (R) of the samples produced from the C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> by the high isostatic pressure treatment followed by the

7.7GPa/1350°C/1min treatment

	№	Азот, 220 МПа, 50 мин	ВДВТ	р, г/см <sup>3</sup>	Е, ГПа	Н, ГПа	R, %
	1*	900°C	7.7 ГПа 1350°С 1 мин	2.16	127	13,0	84.3
C <sub>60</sub>	2*	1400°C		1.98	60	9.2	89.3
	3*	1750°C		2.01	57	8,5	89.9
	4*	900°C		2.07	75	11,1	92.4
C <sub>70</sub>	5*	1400°C		2.01	64	9.3	96.2
	6*	1750°C		2.00	43	5.4	93.9

Полученные результаты говорят о высокой стабильности ЛСУ к воздействию высоких давлений и температур. «Луковичный» характер структуры образцов, полученных из  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , сохраняется при обработке 7,7 ГПа и 1350°С. Результаты экспериментов, которые мы приводим ниже, свидетельствуют о том, что ЛСУ устойчивы и к «более жестким» (P, T) воздействиям.

Из детонационных наноалмазов были получены луковичные углеродные структуры по методу, предложенному в [6]. Для этого их нагрели и выдержали при температуре 1700°С в вакууме. Затем ЛСУ подвергли обработкам: (7.7 ГПа, 1350°С, 1 минута) и (15 ГПа, 1400°С, 1 минута).

На рис. 4 представлены дифрактограммы материала на различных этапах обработки. Дифрактограмма исходного наноалмаза (№7) типична для таких материалов. После обработки в вакууме (1700°С, 30 мин) образуются ЛСУ, дифрактограмма которых (№8) похожа на дифрактограммы ЛСУ получаемых из фуллеритов (рис. 1). Также наблюдается косой фон; асимметрия, смещение и уширение пиков; отсутствие отражений, характеризующих трехмерную периодичность графитоподобной структуры. Как уже было отме-
чено, эти особенности характерны для ЛСУ структуры, в которой наблюдается увеличение и неоднородность расстояний между искривленными графитоподобными слоями, а также нет дальнего порядка [5, 10]. В результате проявляются только плоскостные отражения типа 002, 100, 110. Первый пик уширяется и смещается в сторону меньших углов (относительно отражения 002 графита), что связано с расширением графитоподобной структуры вдоль оси *С*.



Рис. 4. Дифрактограммы: 7– исходный наноалмаз; 8– ЛСУ (полученные: наноалмаз/1700 °С/30 мин/вакуум); 9– компакт ЛСУ (получен: ЛСУ/7.7 ГПа/1350°С/1 мин); 10–компакт ЛСУ (получен: ЛСУ/15 ГПа/1400°С/1мин). Штриховая диаграмма соответствует графиту (PDF 41-1487)

Fig. 4. Diffractograms: 7– initial nano diamond; 8– onion-like carbon (OLC) (produced: nanodiamond/1700°C/30 min/vacuum);
9– onion-like carbon compact (produced: OLC/7.7 GPa/1350°C/1 min); 10– onion-like carbon compact (produced: OLC/15 GPa/1400°C/1 min). The stick diagram corresponds to the graphite (PDF 41-1487)

После обработки ЛСУ, полученных из наноалмазов, при давлении 7.7 ГПа и температуре 1350 °С дифрактограмма остается характерной «луковичной», при этом пик, соответствующий (002) гарфита смещается в сторону больших углов (примерно до положения, соответствующего межплоскостному расстоянию 3.35 Å). При обработке в «более жестких условиях», при 15 ГПа и 1400°С в течение 1 минуты дифракционная картина также остается характерной «луковичной». При этом пик, соответствующий (002) графита, смещается в сторону больших углов еще сильнее (соответствующее межплоскостное расстояние составляет около 3.24 Å). Методы электронной просвечивающей микроскопии, комбинационного рассеяния и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии говорят о сохранении луковичной структуры после воздействия давлений вплоть до 15 ГПа и температур до 1400°С [6, 11].

## выводы

Экспериментально найдено, что превращение фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  в луковичные углеродные структуры при 220 МПа в газостате в атмосфере азота или аргона происходит в температурном диапазоне примерно 900-1800°С. Проведены исследования структуры и свойств образцов углеродных луковичных структур, полученных из фуллеритов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  обработкой в газостате в течение 50 минут при 220 МПа и 900-1800°С.

Обнаружено, что при дальнейшей обработке ЛСУ (полученных из  $C_{60}$  и  $C_{70}$ ) в условиях высоких давлений и температур (7.7 ГПа, 1350°С, 1 минута) могут быть получены компактные образцы. При этом признаки луковичной структуры сохраняются в получаемых компактах. Исследования механических свойств компактов при помощи сканирующего зондового нанотвердомера "НаноСкан" с индентором Берковича показали высокую способность к упругому восстановлению после идентирования нагрузкой до 15 мН.

Проведены исследования структуры и свойств ЛСУ, полученных из наноалмазов и затем обработанных при 7.7÷15 ГПа и 1350–1400°С. Луковичная структура в материале, полученном из наноалмазов, сохраняется при обработке его давлениями до 15 ГПа и температурами до 1400°С.

Рентгеноструктурные и электронно-микроскопические исследования структур компактов из ЛСУ, полученных из фуллеритов и наноалмазов, обнаруживают значительное сходство этих структур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 16.513.11.3005).

Авторы благодарят Б.А. Кульницкого, И.А. Пережогина, Л.А. Иванова, В.В. Аксененкова, Е.Е. Семенову и В.Г. Данилова за помощь при проведении экспериментов и анализов.

# ЛИТЕРАТУРА

- Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Gogolinsky K.V., Prokhorov V.M., Serebryanaya N.R., Popov M.Yu. // In "Molecular Building Blocks for Nanotechnology". Ed. Mansoori A., George T., Assoufid L., Zhang G. Springer. 2007. 425 P.
- Mao W.L., Mao H., Eng P.J., Trainor T.P., Newville M., Kao C., Heinz D.L., Shu J., Meng Y., Hemley R.J. // Science. 2003. V. 302. P. 425-427.
- Wang Z., Zhao Y., Tait K., Liao X., Schifer D., Zha C., Downs R.T., Qian J., Zhu Y., Shen T. // PNAS. 2004. V. 101. N 38. P. 13699.
- Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков В.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 49-59;

Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Mavrin B.N., Aksenenkov V.V., Bagramov R.Kh., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 49 (in Russian).

- Kuznetsov V.L., Chuvilin A.L., Butenko Yu.V., Mal'kov I.Yu., Titov V.M. // Chemical Physics Letters. 1994. V. 222. P. 343.
- Серебряная Н.Р., Дубицкий Г.А., Бланк В.Д., Баграмов Р.Х., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Пахомов И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 73;
   Serebryanaya N.R., Dubitskiy G.A., Blank V.D., Bagramov R.H., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Pakhomov I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2011. V. 54. N 7. P. 73 (in Russian).
- Lee Y.D., Blank V.D., Batov D.V., Buga S.G., Lee Y.-H., Nahm S., Ju B.-K. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2007. V. 7. N 2. P. 570.

- Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С. // Заводская лаборатория. 2007. Т. 73. № 6. С. 28.; Gogolinskiy K.V., Lvova N.A., Useinov A.S. // Zavodskaya Laboratoriya. 2007. V. 73. N 6. Р. 28 (in Russian).
- 9. Mykhaylyk O.O., Solonin Y.M., Batchelder D.N., Brydson R. // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. N. 7. P. 074302.
- Ястребов С.Г., Иванов-Омский В.И. // Физика и техника полупроводников. 2007. Т. 41. Вып. 12. С. 1451;
   Yastrebov S. G., Ivanov-Omskiy V.I. // Fiz. Tekhn. Poluprovodnikov. 2007. V. 41. N 12. P. 1451 (in Russian).
- 11. Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Бланк В.Д., Скрылева Е.А., Кульницкий Б.А., Маврин Б.Н., Аксененков А.В., Баграмов Р.Х., Денисов В.Н., Пережогин И.А. // Изв. Академии наук. Серия химическая. 2011. № 3. С. 404;

Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Blank V.D., Skryleva E.A., Kulnitskiy B.A., Mavrin B.N., Aksenenkov V.V., Bagramov R.H., Denisov V.N., Perezhogin I.A. // Izv. Rus. Acad. Nauk. Ser. Khim. 2011. V. 3. P. 404 (in Russian).

УДК 661.666.411, 532.528.1

# Л.В. Кашкина\*, О.П. Стебелева\*, Э.А. Петраковская\*\*, О.А. Баюков \*\*

# ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА САЖЕВЫХ ЧАСТИЦ

(\*Сибирский федеральный университет, \*\*Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН) e-mail: sfugeo@mail.ru, olessteb@rambler.ru

В работе приведены результаты исследования на микро- и макроуровнях структуры и свойств кавитационно-активированного углеродосодержащего материала (КА-УМ). Материал получен при гидродинамическом диспергировании древесной сажи за счет возникающих в воде высокоэнергетических кавитационных эффектов. Использовался гидродинамический генератор роторного типа – суперкавитационный миксер. Экспериментально доказано, что КАУМ может «работать» как наномодификатор в цементе, бетоне, серобетоне не менее эффективно, чем фуллерены, фуллереносодержащая сажа.

Ключевые слова: гидродинамическая кавитация, фуллерены, сажи, наномодификаторы

#### ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития углеродной промышленности — это поиск новых экологически-безопасных и энерговыгодных технологий для создания современных конструкционных материалов с использованием углеродных наноматериалов [1].

Известно, что гидродинамическое диспергирование сопровождается кавитационными эффектами в жидкости (гидродинамическая кавитация). Гидродинамическая кавитационная технология относится к энерго-малозатратным, легко реализуемым технологиям, осуществляется без сжигания топлива. В качестве рабочих сред могут использоваться водные суспензии порошковых материалов. Ее составляющие – интенсивное турбулентное микроперемешивание, возникновение кавитационных микропузырьков, ударных волн вблизи схлопывающихся кавитационных микропузырьков (КМ), ударное действие кумулятивных микроструек при несимметричном коллапсе КМ. При схлопывании вокруг пузырьков и внутри возникают локальные области сверхвысоких давлений и температур, как в горячей плазме ( $T_{\text{max}} \sim 1000-15000$  К,  $P_{\text{max}} \sim 1000$  МПа). Эта область, где могут происходить различные химические реакции и фазовые превращения диспергируемого материала [2]. Поэтому исследование последствий мощного кавитационного воздействия на углеродные материалы при их гидродинамическом диспергировании представляет большой научный и практический интерес.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидродинамическое диспергирование древесной сажи (ДС), которая находилась в виде твердой фазы в низкоконцентрированной водной суспензии, осуществлялось в генераторе роторного типа с двухлопастной крыльчаткой клиновидного профиля. Мощность двигателя 1 кВт, объем рабочей камеры  $3 \cdot 10^{-4}$  м<sup>3</sup>, частота вращения ротора 10000 об/мин. Время обработки взвеси от 30 до 90 секунд. Концентрация сажевого порошка – не более 5 масс. %.



Рис. 1. Схема гидродинамического генератора роторного типа: *1* – рабочая камера; 2 – двухлопастная крыльчатка (ротор); *3* – вал ротора

Fig. 1. Scheme of hydrodynamic rotor mixer: 1 - working chamber, 2 - rotor, 3 - rotor shaft

После диспергирования водную суспензию разделяли на 2 фракции и высушивали в чашках Петри: фракция 1 – часть сажи, которая выпала в осадок (около 30% от начальной массы образца), и фракция 2 – сажа, оставшаяся в виде взвеси в водной суспензии, в качестве твердой фракции, содержащая КАУМ. Исследовали порошки: КАУМ, КАУМ\*, КАУМ\*\* - только приготовленный порошок, спустя 1 месяц и 6 месяцев с момента приготовления.

Элементный состав ДС получен на рентгеновском флуоресцентном спектрометре S-4 Ріоneer фирмы Bruker с точностью не хуже 0,001 % в зависимости от элемента. Средний размер сажевых частиц определялся из функции плотности распределения частиц по размерам, построенных по электронно-микроскопическим снимкам (микроскоп JEOL JEM-2100). Спектры электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) снимались на спектрометре SE/X-2544 на частоте  $v = 9 \Gamma \Gamma \mu$  ( $\lambda = 3$  см), мессбауэровские спектры – на спектрометре MC1104Ем при 20°C с источником  $Co^{57}(Cr)$ . Рентгеновский фазовый анализ (РФА) – измерения проведены на рентгеновском дифрактометре Advance D8. Синхронный термический анализ (СТА) образцов проведен на приборе ТГ-ДТА/ДСК STA 449 Jupiter фирмы NETZSCH (Germany).

Образцы цементного камня с добавкой КАУМ < 5 масс. % были приготовлены на основе портландцемента М-400 с водоцементным отношением (В/Ц) 30%. Измерения микротвердости образцов проводились на приборе ПМТ-3 через 28 суток после их приготовления. Изображение структуры цементного камня получено на микроскопе NanoEducator с увеличением 3000 раз.

Образцы бетона (портландцемент М-400, речной песок с размерами частиц 0,14-5мм, вода, В/Ц - 46%) с добавками древесной сажи, КАУМ фуллереносодержащей сажи приготавливались согласно ГОСТ 10180-90: бетон. Концентрация всех добавок одинакова, менее 1 масс.%. За эталон брался образец без добавки КАУМ. Прочность на сжатие образцов измерялась на приборе СИ-2-100 по стандартной методике [3].

Композиции серобетона были приготовлены при соотношении песка и серы (60:40)% с добавлением КАУМ до 5 масс.% таким образом, что общее соотношение песка и серы оставалось постоянным. Смесь песка, серы и КАУМ при постоянном перемешивании нагревалась до 140°С, выдерживалась 1 минуту и разливалась по формам. Исследование поверхности образцов серобетона выполнено на оптическом микроскопе HIROX КН-7700, микротвердость измерялась на приборе ПМТ-3.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Элементный состав ДС: С – 94,585, Fe – 0,11%, остальное – примеси Na, Mg, Al ,Ca и др. элементов. При диспергировании происходит уменьшение размера частиц: средний размер час-

тиц КАУМ на 15% меньше среднего размера частиц ДС.

Изменения на микроуровне структуры сажи в результате кавитационного воздействия при кратковременном гидродинамическом диспергировании изучались методами ЭПР и мессбауэровской спектроскопии.

Форма линии ЭПР образца ДС фиксирует наличие двух фаз, что связано с присутствием карбида железа. Форма спектров ЭПР КАУМ\* отличается (рис. 2 *a*,  $\delta$ ) от исходной ДС. За счет уменьшения размеров частиц линия становится более однородной, изменяется величина g-фактора.



Рис. 2. ЭПР-спектр: *а* - исходная древесная сажа; *б* – кавитационно-активированный углеродосодержащий материал (КАУМ) *1*- 293К; 2- 77К; 3- 120К

Fig. 2. ESR-spectrum: a – initial wood soot,  $\delta$  – cavitation activated carbon-containing material (CACM). *1*-293K; 2- 77K; 3-120K

#### Таблица 1

Значения g-фактора и g-фактора радикала углерода для ДС и КАУМ

 Table 1. The g-factor and the g-factor of carbon radical for wood soot and CACM

Образец	Т, К	g-фактор	g-фактор радика- ла углерода
Исходная древес-	293	2,03057	2 0023
ная сажа	120	2,413	2,0025
VAVM*	293	2,256	2 00227
KA y IVI '	120	2,026	2,00527
V A V/A**	293	2,275	2.00226
KA Y M	120	2,02	2,00550

Значения g-фактора и g-фактора радикала углерода для ДС и КАУМ приведены в табл. 1. Изменение g-фактора радикала углерода КАУМ\*\* по сравнению с древесной сажей и с КАУМ\* обусловлена изменением электронной структуры углеродной матрицы, в которой находятся примеси частиц железа. Изменяется связь ранее свободного в древесной саже электрона с матрицей.

Мессбауэровские спектры хорошо аппроксимируются двумя дублетами и одним синглетом. Мессбауэровские параметры, полученные в этом представлении, приведены в табл. 2. Величина химического сдвига позиций 1 характерна для соединений железа с углеродом, типа карбидов железа. Величина химического сдвига позиций 2 характерна для кислородных соединений железа с октаэдрической координацией. В КАУМ\* новых фаз железа не обнаружено. В ряду «исходная древесная сажа – фракция 1 – КАУМ» происходит перераспределение заселенности фаз. Уменьшается доля заселенности карбидной фазы и увеличивается доля кислородной фазы железа.

Таблица 2

Параметры Мессбауэровских спектров (*IS* – изомерный химический сдвиг относительно α-Fe; *QS* – квадрупольное расщепление; *W* – ширина линии поглощения; *A* – долевая заселенность позиции железом) *Table 2*. Parameters of Mossbauer spectra (*IS*-isomeric chemical shift with respect to α-Fe; *QS* – quadrupole split; *W*-width of absorption line; fractional population

of from position)									
	N⁰	IS,	QS,	<i>W</i> ,	4				
	пози-	$\pm 0.005$	$\pm 0.02$	$\pm 0.02$	A, +0.03				
	ции	мм/с	мм/с	мм/с	±0.05				
Исходная древесная сажа	1	0.117	0.58	0.24	0.67				
	2	0.331	0.96	0.31	0.33				
Фракция 1	1	0.124	0.58	0.31	0.54				
	2	0.382	0.88	0.50	0.46				
КАУМ*	1	0.165	0.68	0.37	0.29				
	2	0.356	0.87	0.43	0.71				

Спектр РФА образца древесной сажи – широкая линия, характерная для рентгеноаморфного образца. Спектры РФА КАУМ, КАУМ\* и КАУМ\*\* идентичны, но отличаются от спектров РФА для ДС появлением на фоне широкого гало слабых, но хорошо разрешенных узких пиков, характерных для кристаллических фаз. В табл. 3, 4 приведены экспериментальные значения  $d_{hkl}$  для КАУМ, полученных из спектров РФА и величины  $d_{hkl}$  для C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub>, взятые из картотеки ASTM (American Society for Testing Materials).

Из сравнения значений  $d_{hkl}$  можно заключить с определенной долей вероятности, что узкие пики на фоне широкого гало в спектрах РФА для КАУМ – линии фуллеренов С<sub>60</sub> и С<sub>70</sub>. Т.е. КАУМ – это углеродный материал, в котором в небольших концентрациях содержатся фуллерены.

*Таблица 3* Значения межплоскостных расстояний d<sub>hkl</sub> для С<sub>60</sub> и КАУМ

Table 3. Values of inter plane distances  $d_{hkl}$  for CACMand  $C_{60}$ 

г	Экспери- менталь-							
1	гаоличные данные ASTM $C_{60}$							
						НЫ	e	
47-0	787	43-09	995	44-05	58			
(19	90)	(199	(1991) (1994)			кАУМ		
$d_{_{hkl}}$	Ι	$d_{_{hkl}}$	Ι	$d_{_{hkl}}$ I		$d_{_{hkl}}$	Ι	
4,28	65	4,25	63	4,27	70	4,29	90	
3,18	10	3,16	10	3,16	14	3,16	9	
2,90	5	2,89	8	8 2,89 10		2,88	8	
2,74	5	2,71	8	2,73	9	2,75	5	
-	-	-	-	2,50	1	2,52	4	

Таблица 4

Значения межплоскостных расстояний d<sub>hkl</sub> для C<sub>70</sub> и КАУМ

 Table 4. Values of inter plane distances d<sub>hkl</sub> for CACM and C<sub>70</sub>

Таблич	ные да	нные AS	Экспериментальные данные			
48-1206         00-055-1908           (2000)         (2004)				КАУМ		
$d_{_{hkl}}$	Ι	$d_{_{hkl}}$	Ι	$d_{_{hkl}}$	Ι	
4,32	11			4,29	8	
3,35	18	3,35	37	3,35	8	
-	-	3,05	25	3,07	10	
2,88	4	2,88	16	2,88	8	

На кривой ДСК (рис. 3) для КАУМ\* наблюдаются два эндоэффекта (T=82°C, 253°C) с потерей массы ( $\Delta m$ =8,81% и 2,8% соответственно). Первый эндопик обусловлен потерей гигроскопической воды, он присутствует и на кривой ДСК исходного сажевого образца. Второй эндоэффект возникает при потере связанной воды. Такого пика на кривых СТА для древесной сажи нет. Для КАУМ\*\* второй эндопик находится при 130°С, что на 120°С ниже, чем в КАУМ\*, потеря массы также меньше ( $\Delta m$ =2%). Ширина пика значительно больше, чем в КАУМ\*.

Температура начала окисления углеродной части КАУМ\* лежит в более низком интервале в сравнении с ДС, пик экзоэффекта приходится на 379°С, что на 100° ниже, чем в ДС. Остаточная масса образца КАУМ\* при температуре выше

900°С составляет 13 % от общего веса образца вместо 24,2% для исходной сажи. Скорость изменения массы КАУМ\* в интервале (280-890)°С изменяется несколько раз. Это является свидетельством сложной структуры КАУМ\*.



Рис. 3. Кривые СТА КАУМ\*: 1 - термогравиметрическая; 2- дифференциальная термовесовая; 3-дифференциальная сканирующая колориметрии

Fig. 3. Curves of synchronous thermal analysis (STA) CACM: l - TG curve, 2 - DTG curve, 3 - DSC curve



Рис. 4. Структура цементного камня: a - без КАУМ;  $\delta$  - с КАУМ\* Fig. 4. Structure of cement stone: a – with CACM,  $\delta$  – no CACM

КАУМ ведет себя как активный наномодификатор в различных материалах [4, 5]. Обнаружено, что при добавления КАУМ в состав цементного камня в количестве <1 масс. % величина микротвердости возрастает в 1,7 раза по сравнению с образцом цемента без КАУМ. Кроме того, добавление КАУМ приводит к появлению фибриллярной структуры цементного камня (рис. 4).

Добавление в бетон КАУМ\* привело к увеличению прочности на сжатие на 58%, а добавка КАУМ\*\* – на 50%. Использование в качестве наномодификаторов древесной сажи и фуллереносодержащей сажи с той же концентрацией при тех же условиях также приводит к увеличению прочности бетона на сжатие на 30 и 53 % соответственно.

Микротвердость образца серобетона с КАУМ\* больше по сравнению с эталоном. Однако, если КАУМ в образце менее 1 масс.%, то микротвердость увеличилась более чем на 35%, а если содержание КАУМ\* больше 1% масс., то только на 16%. Оптические исследования поверхности образцов серобетона показали, что КАУМ\* в качестве наномодификатора увеличивает трещиностойкость серобетона.

#### выводы

В результате комплексного исследования получено, что материал КАУМ имеет нормальный закон распределения размеров частиц и средний размер частиц КАУМ меньше, чем средние размеры исходной сажи. С помощью методов ЭПР и мессбауэровской спектроскопии было продемонстрировано влияние интенсивного воздействия кавитации на электронную структуру углерода – повышение дефектности углерода, изменение gфактора. При кавитационном воздействии происходят разрушающие процессы с железом, входящим в состав сажи в виде примеси – окислительные процессы. По данным СТА показано присутствие связанной воды в КАУМ, которая испаряется при температуре (130-300)°С. На примере древесной сажи показано, что, благодаря возникающим высокоэнергетическим кавитационным эффектам при гидродинамическом диспергировании углеродных материалов, возможно получение эффективных углеродных наномодификаторов, аналогичных фуллеренам и фуллереносодержащей саже.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Бейлина Н.Ю., Смирнов Н.Н., Братков И.В., Щенников Д.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 29-33; Yudina T.F., Ershova T.V., Beiylina N.Yu., Smirnov N.N., Bratkov I.V., Shchennikov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. Т. 55. N 6. P. 29-33 (in Russian).
- Ивченко В.М., Кулагин В.А., Немчин А.Ф. Кавитационная технология. Красноярск: КГУ. 1990. 200 с.; Ivchenko V.M., Kulagin V.A., Nemchin A.F. The cavitation technology. Krasnoyarsk: KGU. 1990. 200 p. (in Russian).
- Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Кулагин В.А. Патент РФ № 2010121108/28(029986). 2011;
   Stebeleva O.P., Kashkina L.V., Kulagin V.A. Patent of the Russian Federation N 2010121108/28(029986). 2011 (in Russian).
- Стебелева О.П. Кавитационный синтез наноструктурированного углеродного материала. Дис. ... к.т.н. Красноярск.: Сибирский федеральный университет. 2011. 132 с.; Stebeleva O.P. Cavitational synthesis of nano-structured carbonaceous materials. Dissertation for degree of Candidate on technical sciences. Krasnoyarsk. SFU. 2011. 132 p. (in Russian).
- Кашкина Л.В., Кулагин В.А., Стебелева О.П., Лихачев Д.С., Петраковская Э.А. // Журнал СФУ. Техника и технологии. 2011. Т. 4. N 3. С. 310-325;
- Kashkina L.V., Kulagin V.A., Stebeleva O.P., Likhachev D.S., Petrakovskaya E.A. // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2011. V. 4. N 3. P. 310–325 (in Russian).

# Н.Н. Трофимова, И.А. Породзинский, Е.Г. Чеблакова, В.М. Самойлов КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КАРБИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

(OAO «НИИграфит») e-mail: i.porodzinskiy@gmail.com

Методом рентгенофазового анализа исследованы образцы карбидкремниевой керамики, полученной по технологии реакционносвязанного карбида кремния. Для оценки корректности определения SiC и Si в исследуемых материалах проводили измерения на образцах с заданным составом. Результаты рентгенофазового анализа сопоставляли с данными, полученными химическим анализом. Содержание SiC в опытных образцах находилось в диапазоне 75–85 %, а содержание Si 15–25 %. Плотность образцов варьировалась от 2,6 до 3,0 г/см<sup>3</sup>.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, метод Ритвельда, карбид кремния, SiC, керамика

#### ВВЕДЕНИЕ

Карбидкремниевая керамика – это высокотвердый, эрозионно- и коррозионностойкий материал, состоящий из карбида кремния, углерода и кремния [1–4]. Карбидкремниевая керамика обладает высокой жаростойкостью, жаропрочностью, радиационной стойкостью, стойкостью по отношению к агрессивным средам, отличной теплопроводностью и многими другими свойствами [1–4].

В настоящее время изделия из SiC нашли широкое применение в самых разных отраслях промышленности, наиболее перспективными из которых являются реакторы на быстрых нейтронах [5, 6], термоядерные установки [5, 6], ракетные и реактивные двигатели [7], установки газификации угля и конверсии этилена [8].

В зависимости от области применения, свойства современных карбидкремниевых материалов характеризуются различными показателями, такими как: плотность, пористость, комплекс физико-механических свойств (модуль упругости, прочность при сжатии, изгибе и разрыве) [1–4]. Одной из важнейших характеристик изделий из карбида кремния является их фазовый состав [9], а именно модификация SiC, наличие кремния или графита.

В данной работе проводили количественный рентгенофазовый анализ карбидкремниевых материалов методом Ритвельда с целью установления соответствия полученных результатов с реальным составом. Стоит отметить, что такие работы уже существуют [10].

# ИССЛЕДОВАННЫЕ ОБРАЗЦЫ

Для фазового анализа были подготовлены две серии образцов: модельные с разным соотношением компонентов карбида кремния (α-SiC) и кремния и опытные. Масса навески в первой серии составляла 3 г, частицы имели размер 80 мкм. Опытные образцы получали по технологии реакционносвязанного карбида кремния (РСКК). В качестве основного наполнителя использовался карбид кремния с размерами частиц порядка 30 мкм, в смеси с повышенным содержанием карбонизуемого связующего (фенолформальдегидная смола или с/т пек). Данная шихта подвергалась совместному вибропомолу, после чего на гидравлическом прессе при удельном давлении 80 МПа формовались опытные образцы. Образцы имели диаметр 30 мм и высоту 10 мм.

Все образцы проходили 3-х стадийную термообработку: до 150°С в течение 1 ч, до 500°С – со средней скоростью 8°С/ч и до 900°С – со средней скоростью 75°С/ч. Заключительной стадией получения карбидкремниевого материала была стадия силицирования в электровакуумной печи при температуре 1800°С.

Полученные образцы имели плотность от 2,6 до 3,0 г/см<sup>3</sup>.

Опытные образцы также были количественно проанализированы в химической лаборатории.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Съемка дифрактограмм проводилась на порошковом дифрактометре D8 Advance («Вгикег AXS GmbH», Германия), оснащенном рентгеновской трубкой с медным анодом. Диапазон сканирования составлял 20–130°, шаг – 0,02°, экспозиция – 60,8 с, вращение образца проводили со скоростью 15 оборотов в минуту. Исследуемый порошок насыпали в кювету и выравнивали по ее краю. Для второй серии образцов проводили несколько параллельных определений.

Для качественного фазового анализа образцов использовалась база данных порошковой дифракции PDF-2 (2009).

Количественный фазовый анализ проводился в программе полного профильного уточнения TOPAS [11] методом Ритвельда [12, 13]. Инструментальное уширение рассчитывалось по методу фундаментальных параметров [14, 15]: профиль первичного излучения описывался пятью функциями Лоренца, радиус гониометра – 217,5 мм, угловой диапазон детектора 2°, первичная щель 0,3°, щели Соллера – 2,5°. Фон описывался полиномом Чебышева 3-ей степени и функцией 1/х, учитывалась коррекция нулевого положения образца. В программу вводились параметры ячейки и позиции атомов кристаллических структур кремния и модификаций карбида кремния [16, 17]. В ходе уточнения корректировались начальные параметры ячейки, размеры кристаллитов, а также параметры тепловых колебаний (одинаковые для всех атомов одного соединения). При необходимости вводилась поправка на преимущественную ориентацию (March-Dollase) кристаллитов кремния в направлении (111) и карбида кремния 6Н в направлении (006) и (012).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлена дифрактограмма модельного образца с составом SiC/Si 50/50. Кроме рефлексов от кремния и карбида кремния 6Н в области углов 20 35°, 37,5° и 39° присутствуют слабые рефлексы, соответствующие модификации карбида кремния 15R, т.е. исходный порошок α-SiC содержит примесь SiC-15R.



Рис. 1. Дифрактограмма модельного образца (SiC/Si 50/50). Маркерами обозначены фазы: ■ – кремний; О – карбид кремния 6H; ● – карбид кремния 15R

Fig. 1. Diffraction pattern of the model sample (SiC/Si 50/50).
Markers identify phases: ■ – silicon; ○ – silicon carbide 6H;
● – silicon carbide 15R

Сравнение экспериментальной и расчетной дифрактограмм (рис. 2*a*) выявляет неточное описание рефлексов кремния (111) и карбида кремния 6H (006) и (012). Введение поправки



Рис. 2. Экспериментальная и расчетная дифрактограммы модельного образца (SiC/Si 50/50). Образец со слабо выраженной ориентацией кристаллитов: *a*- без учета преимущественной ориентации; *б*- с учетом преимущественной ориентации. Образец с четко выраженной ориентацией кристаллитов: *в*- без учета преимущественной ориентации; *г*- с учетом преимущественной ориентации

Fig. 2. The experimental and calculated diffraction model of sample (SiC/Si 50/50). Sample with weak orientation of crystallites: *a*-without preferred orientation;  $\delta$ - in view of the preferred orientation. Sample with a well defined orientation of crystallites: *e*- without preferred orientation; *e*- in view of the preferred orientation; *e*- in view of the preferred orientation.



Рис. 3. Взаимосвязь результатов определения доли карбида кремния (a) и кремния (б) в карбидкремниевой керамике: О – модельные образцы, метод рентгенофазового анализа (РФА); ■ – опытные образцы, метод РФА и химический анализ
 Fig. 3. The relationship of the results of determination the proportion of silicon carbide (a) and silicon (b) in silicon carbide ceramics: O – model samples, X-ray diffraction (XRD); ■ – prototypes, XRD and chemical analysis

на преимущественную ориентацию кристаллитов в данных направлениях лишь немного улучшает ситуацию (рис. 26). Соотношение долей карбида кремния (6Н и 15R суммарно) и кремния практически не изменяется (48,5 % кремния без учета ориентации, 48,8 % - с учетом ориентации). Пример сильной ориентации кристаллитов в направлении 006-SiC (6H) в образце приведен на рис. 2*е*, это дифрактограмма модельного образца состава SiC/Si 50/50, полученная с другой кюветы. Такой эффект, вероятно, связан с неправильной подготовкой образца, например, тщательным выравниванием поверхности порошка. Учет преимущественной ориентации (рис. 2г) приводит к уменьшению разности между экспериментальной и теоретической дифрактограммами, R-фактор [12, 13] падает от 11,1 % до 8,9 %. Доля кремния без учета ориентации составляла 46,3 %, после введения коррекции – 48,0 %.

Сильное перекрывание рефлексов от двух разных модификаций карбида кремния и маленькая интенсивность рефлексов SiC-15R приводят к значительной погрешности в определении соотношения 15R/6H, однако это не влияет на суммарную долю карбида кремния.

Таким образом, количественный анализ методом Ритвельда за счет уточнения всей дифрактограммы дает результат, достаточно близкий к правильному, даже в случаях сильного перекрывания рефлексов и преимущественной ориентации кристаллитов. Методы, основанные на измерении интенсивности одного рефлекса, в таких условиях не могут дать достоверного результата.

Сравнение данных рентгенофазового анализа (рис. 3) с заданным составом подготовленных модельных образцов показывает хорошую корреляцию. Различие результатов параллельных определений связано, в первую очередь, с неоднородностью подготовленного стандарта, небольшой разброс значений наблюдается и в результатах химического анализа.

Максимальное расхождение результатов рентгенофазового и химического анализа составляет 5 %.



Рис. 4. Дифрактограммы образцов карбида кремния:  $I - \amalg 3$ ;  $2 - \Pi 8$ ;  $3 - \Pi 7$ . Маркерами обозначены фазы:  $\blacksquare -$  кремний;  $\bigcirc -$  карбид кремния 6H;  $\circlearrowright -$  карбид кремния 15R;  $\blacktriangledown -$  железо Fig. 4. Diffraction patterns of samples of silicon carbide:  $I - \amalg 3$ ;  $2 - \Pi 8$ ;  $3 - \Pi 7$ . Markers identify phases:  $\blacksquare -$  silicon;  $\bigcirc -$  silicon carbide 6H;  $\circlearrowright -$  silicon carbide 15R;  $\blacktriangledown -$  iron

Согласно дифрактограммам (рис. 4), все исследуемые образцы состоят из кремния и карбида кремния модификации 6H (α-SiC). Образцы также содержат небольшое количество железа, занесенного туда при размоле детали. Как и в случае модельных образцов, в материале фиксируются небольшие количества карбида кремния 15R. Результаты рентгенофазового и химического анализов сведены в таблицу.

#### Таблица

# Результаты рентгенофазового и химического анализов опытных образцов

*Table.* The results of X-ray diffraction and chemical analyses of prototypes

Образец	Фаза	РΦА, %	Химический анализ, %
пο	Si	23,6	21,4
11-8	SiC	76,4	78,6
П-7	Si	25,2	20,0
	SiC	74,8	80,0
11.2	Si	15,4	15,2
ц-5	SiC	84,6	84,8

#### выводы

Таким образом, как показали исследования, количественный рентгенофазовый анализ методом Ритвельда позволяет определить состав карбидкремниевых керамических материалов, причем полученные данные хорошо согласуются с данными химического анализа. Преимуществом рентгенофазового анализа является возможность определения разных модификаций карбида кремния в образцах, важная для объяснения взаимосвязи структуры со свойством и понимания технологических процессов. Использование при анализе методом Ритвельда всей дифрактограммы позволяет решать проблемы сильного перекрывания рефлексов разных политипов карбида кремния, а также ориентации кристаллитов.

Данная технология получения керамических образцов (РСКК) позволяет получать высокоплотные образцы, с большим содержанием карбида кремния.

Авторы выражают благодарность Ю.И. Кошелеву и В.А. Феонову за помощь в подготовке образцов, И.А. Кондрашовой – за проведение химического анализа, В.Г. Жедаевой – за помощь в подготовке модельных образцов и получении дифракционных данных.

# ЛИТЕРАТУРА

 Тарабанов А.С., Костиков В.И. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.; Тагаbanov А.S., Kostikov V.I. Siliconized graphite. М.: Metallurgia. 1977. 208 p. (in Russian).

- Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия. 1977. 215 с.;
   Gnesin G.G. Carbide-silicon materials. М.: Metallurgia. 1977. 215 p. (in Russian).
- 3. http://www.poco.com.
- Evans R.S., Bourell D.L., Beaman J.J. Reaction Bonded Silicon Carbide. // SFF, Process Refinement and Applications. Department of Mechanical Engineering. The University of Texas at Austin, Solid Freeform Fabrication Proceedings. 2003. P. 414-422.
- 5. Войценя В.С., Шепелев А.Г., Пономаренко Т.А. // Вопросы атомной науки и техники. Серия. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 2007. Т. 90. № 2. С. 160-163;

Voiytsenya V.S., Shepelev A.G., Ponomarenko T.A. // Voprosy atomnoiy nauki i tekhniki.. Seriya. Physika radiatsionnykh povrezhdeniy I radiatsionnoe. 2007. V. 90. N 2. P. 160-163 (in Russian).

- Калин Б. В духе единства. // Атом Пресса. Газета Российских атомщиков. 2006. № 1;
   Kalinin B. In a spirit of unity // Aton Pressa. Newspaper of Russian Atomic Scientists. 2006. No 1 (in Russian)
- Epstein A., Senturia S., Anathasuresh G. etc. Micro-heat engines, gas turbines, and rocket engines – the MIT microengine project // 28th Fluid Dynamics Conference. AIAA-1997-1773. 1997. 12 p.
- 8. Fabrication and Testing of a Prototype Ceramic Furnace Coil for Chemical and Petrochemical Processing. Office of Industrial technology at the US Department of Energy. Washington, 2003.
- Самойлов В.М., Водовозов А.Н., Смирнов В.К., Зайцев Г.Г. // Неорганические материалы. 2011. Т. 47. № 8. С. 1004-1009;
   Samoiylov V.M., Vodovozov A.N, Smirnov V.K., Zaytsev G.G. // Neorganich. Materialy. 2011. V. 47. N 8. P. 1004-1009 (in Russian).
- Ortiz A.L., Cumbrera F.L., Sanchez-Bajo F., Guiberteau F., Xu H., Padture N.P. // J. Am. Ceram. Soc. 2000. V. 83. P. 2282-2286.
- 11. TOPAS V4: General profile and structure analysis software for powder diffraction data. Bruker AXS. Karlsruhe, Germany: Bruker AXS. 2008. 118 p.
- 12. Pecharsky V., Zavalij P. Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials. Springer 2005. P. 599-697.
- 13. Young R. The Rietveld Method. Oxford. 1993. 299 p.
- Cheary R.W., Coelho A.A. // J. Appl. Cryst. 1992. V. 25. P. 109-121.
- Cheary R.W., Coelho A.A., Cline J.P. // J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. 2004. V. 109. P. 1-25.
- 16. Shaffer P. // J. Acta Cryst. 1969. V. B 25. P. 477.
- Capitani G., Di Pierro S., Tempesta G. // J. Am. Mineral. 2007. V. 92. P. 403-407.

# А.Н. Семенов\*\*, Б.А. Кульницкий\*, И.А. Пережогин\*, Л.А. Иванов\*, Ю.С. Буранова\*\*, В.Д. Бланк\*

# ИЗУЧЕНИЕ ВЫРАЩЕННЫХ В ГАЗОСТАТЕ ЗАКРУЧЕННЫХ ПРИЗМАТИЧЕСКИХ НАНОТРУБОК, СОСТОЯЩИХ ИЗ НИТРИДА БОРА И УГЛЕРОДА

(\*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, \*\*Московский физико-технический институт (государственный университет) e-mail: semenov.alexan@gmail.com, boris@ntcstm.troitsk.ru, iap1@mail.ru, livan46@bk.ru, cadavera@mail.ru, vblank@ntcstm.troitsk.ru

Нанотрубки и нановолокна состава бор-азот-углерод были получены в газостате. По результатам исследований с помощью просвечивающего микроскопа со спектрометрическими приставками и сканирующего микроскопа выявлено, что полученные трубки содержали оксид алюминия в качестве наполнителя. Нанотрубки диаметром от 50 до 500 нм и длиной в несколько десятков микрон оказались ограненными (имели призматическую форму), иногда закрученными и часто деформированными. Установлено, что наличие наполнителя в нанотрубках уменьшает вероятность деформации и закручивания.

Ключевые слова: нанотрубка, углерод, нитрид бора

# ВВЕДЕНИЕ

Нанотрубки, состоящие из углерода, азота и бора, были впервые созданы еще в середине 90-х годов прошлого столетия [1, 2]. Введение атомов бора и азота в обычные нанотрубки позволяет значительно изменять их свойства, такие как хиральность и зонная структура, в результате чего материалы, полученные из этих нанотрубок, имеют широкий спектр применения [3, 4]. Такие трубки могут быть получены различными способами [2, 5–8] и, в зависимости от способа, могут содержать разные наполнители (B<sub>4</sub>C, B<sub>25</sub>C, ZrO, галогениды калия, корунд). В нашей работе изучены нанотрубки, полученные в газостате по методу, описанному в [9, 10].

#### ПОСТАНОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нанотрубки и нановолокна, имеющие в составе элементы B, N и C, были синтезированы в газостате в атмосфере аргона при температуре 1650°С и давлении 1,5 МПа [10] в присутствии иттрий-алюминиевого граната (ИАГ). В нашей работе использовался вертикальный газостат с цилиндрическим графитовым нагревателем. Тигель из гексагонального нитрида бора с ИАГ внутри был расположен в области газостата, где температура была максимальной. В результате воздействия на графитовом нагревателе образовались серые отложения в двух местах. В одном из них температура была в диапазоне от 600°С до 900°С, а отложения имели вид равномерного цилиндрического слоя, а во втором (1100-1300°С) отложения представляли собой волокна длиной от 2 до 6 мм.

Электронно-микроскопические исследования были проведены на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010 с EELS и EDS приставками и на сканирующем микроскопе JSM-7600F.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Нанотрубки и нановолокна, синтезированные в газостате, показаны на рис. 1. Их длина достигает нескольких сотен микрометров. Химический анализ показал, что полученные трубки содержали наполнитель состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Никаких следов иттрия в данных образцах обнаружено не было, из чего следует, что иттрий не принимал участие в формировании нанотрубок. Содержание бора и азота в образце, согласно анализу, примерно одинаковое, в то время как процентное содержание углерода в нанотрубках варьировалось в широких пределах (0-50 ат. %). При этом в большинстве трубок преобладали слои состава бор-азот. По морфологическому признаку нанотрубки были разделены на три группы: ограненные прямые, ограненные закрученные, и обычные (цилиндрические, не ограненные).

Ограненными оказались BNC-нанотрубки диаметром от 50 до 500 нм и длиной в несколько десятков микрон, нередко они оказывались деформированными. Известно, что крупные многослойные нанотрубки со стенками, состоящими из небольшого числа слоев, изменяют круглую форму на многогранную [11]. В нанотрубках больших диаметров с относительно тонкими стенками может происходить полное разбитие на грани всех слоев.



Рис. 1. Общий вид нанотрубок и нановолокон состава BNC, полученных в нашем эксперименте

Fig. 1. The general view of BNC nano tubes and nano fibers obtained in our experiment



Рис. 2. Изображение высокого разрешения стенки нанотрубки. Хорошо видны диагональные полосы, расстояние между которыми соответствует 0,33 нм – межплоскостное расстояние (002) в гексагональном нитриде бора. Видно также несколько других, поперечных им систем полос с меньшим периодом, составляющих различные углы с плоскостями (002) в различных областях стенки трубки

Fig. 2. The high resolution image of the nano tube's wall. Diagonal fringes corresponding to the (002) BN atomic planes with 0.33 nm interplanar distance are clearly seen. One can also see other systems of fringes (corresponding to the atomic planes with smaller inter planar distance) in different areas of the nano tube wall, crossing the (002) planes at different angles. The angle between them and (002) planes a different in different areas of nano tube's wall

Мы предполагаем следующий механизм образования граней: вначале появляется первый цилиндрический слой. Нарастание следующего слоя происходит далее таким образом, что атомы бора и азота находятся друг напротив друга в соседних слоях. При этом длина окружности второго слоя должна быть больше длины окружности первого примерно на  $2\pi \cdot 0,33$  нм  $\approx 2$  нм [12]. А так как в гексагональном нитриде бора атомы бора должны находиться напротив атомов азота, то во втором и последующих слоях могут возникать напряжений). Это может приводить к тому, что, начиная с некоторого слоя, форма стенок будет не

цилиндрической, а призматической – они будут состоять из отдельных фрагментов, которые либо являются плоскими, либо обладают очень небольшой кривизной. Поэтому стенки большой нанотрубки (за исключением, может быть, лишь небольшой внутренней части) будут состоять из монокристаллических пластин, что и подтверждается в нашем случае данными, полученными при помощи микродифракции. Особенно хорошо это должно быть заметно для нанотрубок с большим числом слоев.

На изображениях стенок BNC нанотрубок, полученных в просвечивающем электронном микроскопе (рис. 2), хорошо видны плоскости (002) гексагонального BN (0,33 нм). Кроме них, на рисунке видны другие плоскости с меньшими межплоскостными расстояниями, направления этих систем плоскостей различаются на разных участках стенки нанотрубки. Это говорит о том, что стенка нанотрубки состоит из некоторого числа кристаллических пластин с различной упаковкой гексагональных слоев нитрида бора (например, AA'AA'...(гексагональная), ABCABC...(ромбоэдрическая) и, возможно, других).



Рис. 3. Муаровый узор на темнопольном изображении ВNнанотрубки. Вставка в левом верхнем углу является микродифракционной картиной, полученной на данной области нанотрубки. Вставка в правом нижнем углу показывает увеличенный фрагмент муара, выделенный на рисунке пунктирным прямоугольником

Fig. 3. The moiré pattern in the dark-field image of BN-nanotube. The inset in the left top corner is a micro diffraction pattern from the same area of nano tube. The inset in the bottom right corner is the enlarged fragment of the moiré pattern highlighted with dashed rectangle

Часто на изображениях нанотрубок, полученных в просвечивающем электронном микроскопе, нами наблюдались муаровые узоры (рис. 3). Исследование микродифрактограмм (см. вставку в рис. 3), полученных в области данного муарового узора показало, что он возникает вследствие небольшого разворота кристаллических пластин (составляющих грань нанотрубки), лежащих одна под другой. Таким образом, каждая из граней представляет собой совокупность параллельных монокристаллических пластин гексагонального BN, имеющих общую ось зоны [001] и слегка разориентированных вокруг этой оси. Угол разориентировки рассчитывается по измеренным расстояниям между полосами муара, образованного плоскостями типа {110}, и составляет ~0,5-2°. Это также свидетельствует о «закрученности» (действовавшей ранее деформации кручения) призматической нанотрубки, которая нашла отражение не только в перекручивании граней, но и в деформации каждой грани в отдельности и разбиении ее на продольные полосы.

Свойства закрученных углеродных нанотрубок были изучены и описаны в работе [11]. Характер кручения нанотрубок зависит от ориентации графеновых слоев, а также от их упаковки (гексагональная или ромбоэдрическая) и от наличия дефектов. Анализ упругого деформирования (растяжения и кручения) выявляет различия между поведением гексагональных и ромбоэдрических графитовых нанотрубок. При сворачивании графитовой пластины в трубку анизотропия графита приобретает криволинейный характер (криволинейная анизотропия).

Поскольку нитрид бора образует структуру, подобную структуре графита, то для ВNнанотрубок эта теория будет верна в той же степени при введении параметров, отвечающих структуре нитрида бора.

Для свободной энергии F чистого кручения единицы длины круглой нанотрубки с внутренним радиусом  $R_0$  и внешним  $\rho R_0$  в [12] получена следующая зависимость:

F

$$=0.5C\tau^2,\qquad(1)$$

$$C = (c_{11} - c_{12} - \frac{2c_{14}^2}{c_{44}}) \frac{\pi}{4} R_0^4 (\rho^4 - 1), \qquad (2)$$

где C – коэффициент жесткости;  $\tau$  – угол поворота трубки на единицу ее длины. Из формулы следует, что при одном и том же соотношении между радиусами  $\rho$  коэффициент жесткости больше для трубки с большим внутренним радиусом. Отдельно следует рассмотреть трубки с наполнителем. Пример такой трубки изображен на рис. 4. Эта трубка – тонкостенная, и, хотя ее внутренний диаметр примерно 150 нм, величина  $\rho$  для нее мала. Закрученной трубка оказалась только на участке, где наполнитель отсутствует. Применять в этом случае формулу (2) нельзя, так как нанотрубка и наполнитель не образуют однородную графитоподобную структуру. Однако, как и следовало ожидать, там, где наполнитель отсутствует, нанотрубка имеет наименьшую крутильную жесткость (так как наполнитель ее повышает).



Puc. 4. Закрученная тонкостенная нанотрубка с наполнителем Fig. 4. Twisted nanotube with thin walls and a filling

В [13] приведены значения упругих констант, вычисленные с помощью неупругого рассеяния рентгеновских лучей:  $c_{11} = 1060 \ \Gamma \Pi a$ ,  $c_{12} = 180 \ \Gamma \Pi a$ ,  $c_{44} = 4,95 \ \Gamma \Pi a$ . Ввиду гексагональной симметрии  $c_{14} = 0 \ \Gamma \Pi a$ . Тогда по формуле, полученной в [11], для углеродной нанотрубки с внутренним радиусом  $R_0 = 50 \ Hm$  и внешним  $R = 55 \ Hm$  получим, что коэффициент жесткости равен  $C = 2 \cdot 10^{-18} \ \kappa \Gamma \cdot m^3/c^2$ .

В работе [14] приведены вычисленные значения упругих констант для гексагонального нитрида бора:  $c_{11} = 811 \ \Gamma \Pi a$ ,  $c_{12} = 169 \ \Gamma \Pi a$ ,  $c_{44} = 7,7 \ \Gamma \Pi a$ . Тогда для нанотрубки с теми же параметрами значение жесткости будет  $C = 1,5 \cdot 10^{-18} \ \mathrm{kr} \cdot \mathrm{m}^3/\mathrm{c}^2$ , из чего можно заключить, что трубки из нитрида бора в соответствии с данной теорией более подвержены кручению, нежели углеродные.

#### выводы

Нанотрубки состава B-N-С полигонального сечения синтезированы в газостате в условиях давления аргона 1,5 МПа при температуре 1650°С. Из анализа муаровых узоров установлено, что грани нанотрубок оказываются разбитыми на продольные, слегка разориентированные полосы. Показано, что часть ограненных трубок имеют форму, закрученную вдоль продольной оси, а наполнитель улучшает механические характеристики нанотрубок (что согласуется с теорией). Мы установили, что нанотрубки из нитрида бора более подвержены закручиванию, чем углеродные.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации ГК № 16.552.11.7014, № 16.523.12.3003 от 16.05.2011

#### ЛИТЕРАТУРА

- Stephan O., Ajayan P.M., Colliex C., Redlich Ph., Lambert J.M., Bernier P., Lefin P. // Sci. 1994. V. 266. N 5191. P. 1683-1685.
- Weng-Sieh Z., Cherrey K., Chopra N.G., Blasé X., Miyamoto Y., Rubio A., Cohen M.L., Louie S.G., Zettl A., Gronsky R. // Phys Rev B. 1995. V. 51. N 16. P. 11229-11232.
- 3. Kawaguchi M. // Adv. Mater. 1997. V. 9. N 8. P. 615-625.
- 4. Lau K.Ch., Yap Y.K., Pandey R. Lecture Notes in Nanoscale Science and Technology. V. 6. New York: Springer. 2009. 292 p.
- 5. Redlich Ph., Loeffler J., Ajayan P.M., Bill J., Aldinger F., Rühle M. // Chem.Phys.Lett. 1996. V. 260. P. 465-470.
- 6. Bai X.D., Guo J.D., Yu J., Wang E.G., Yuan J., Zhou W.Z. // Appl. Phys. Lett. 2000. V. 76. P. 2624-2626.
- Terrones M., Benito A.M., Manteca-Diego C., Hsu W.K., Osman O.I., Hare J.P., Reid D.G., Terrones H., Cheetham A.K., Prassides K., Kroto H.W., Walton D.R.M. // Chem. Phys.Lett. 1996. V. 257. P. 576-582.

- Mo L., Chen Y., Luo L. // Appl. Phys. A. 2010. V. 100. P. 129-134.
- Blank V., Ivanov L., Kulnitskiy B., Perezhogin I., Polyakov E., Semenov A. // Acta Crystallogr. B. 2012. V. 68. P. 543-548.
- Blank V.D., Polyakov E.V., Batov D.V., Kulnitskiy B.A., Bangert U., Gutiérrez-Sosa A., Harvey A.J., Seepujak A. // Diamond and related materials. 2003. V. 12. P. 864-869.
- Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С. // Физическая мезомеханика. 2008. Т. 11. Вып. 6. С. 25-42; Goldshteiyn R.V., Gorodtsov V.A., Lisovenko D.S. // Physicheskaya mesomekhanika. 2008. V. 11. N 6. P. 25-42 (in Russian).
- 12. Ma R., Golberg D., Bando Y., Sasaki T. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2161-2186.
- 13. Bosak A., Krisch M., Mohr M., Maultzsch J., Thomsen Chr. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 153408.
- Bosak A., Serrano J., Krisch M., Watanabe K., Taniguchi T., Kanda H. // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. P. 041402(R).

УДК 53.096

# А.В. Ножкина, В.И. Костиков, Ю.А Клюев, А.М. Налетов, В.Б. Дудаков

# СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗАХ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

# (OAO "ВНИИАЛМАЗ") e-mail: nojkina@inbox.ru

Представлены экспериментальные данные по трансформации собственных и примесных дефектов при термических воздействиях на алмазные кристаллы, а также фазовому превращению алмаза в неалмазный углерод, происходящему на поверхности монокристаллов природных, синтетических алмазов и наноалмазов в присутствии кислорода.

Ключевые слова: дефекты, термическое воздействие, алмаз, углерод, фазовое превращение

В настоящее время накоплен значительный материал по воздействию температур на структуру различных алмазов (природные, синтетические монокристаллы, пленки CVD, импактные порошки и т.д.), как при обычном давлении (HT) (в области стабильности углерода), так и при высоких давлениях (HPHT) (в области стабильности алмаза) [3-12].

Основные результаты воздействия температур могут быть разделены на два направления:

- изменения в кристаллической решетке алмаза за счет трансформации собственных и примесных дефектов.

- фазовые превращения алмаза в другие многочисленные формы углерода (графит, лонсдейлит, различные формы фуллеренов, нанотрубки, графены и т.д.)

Причем эти процессы, скорее всего, во многих случаях связаны друг с другом.

В качестве примесей в различных видах алмаза обнаружены В, Н, переходные металлы и др. элементы. Однако доминирующей примесью является азот, концентрация которого может достигать порядка  $10^{20}$  ат/см<sup>3</sup> [1]. Азот не только влияет практически на все физические свойства алмаза (цвет, прочность, теплопроводность, оптические характеристики и т.д.) [1, 2, 5], но и существенно изменяет кинетику роста ряда синтетических алмазов (монокристаллы, пленки). Это обстоятельство почти всегда проявляется в алмазе в виде неоднородного распределения азота и его дефектов по зонам роста кристаллов [1, 13].

Азот изначально входит в кристаллическую решетку алмаза при росте кристаллов в форме изоморфно-замещающего атома (С-центра), который является самым сильным центром желтой окраски алмазов, особенно синтетических [1, 6, 11].

Экспериментально показано, что заметной выравнивающей диффузии в алмазе не происходит, даже на границах ростовых зон. Все процессы, связанные с диффузией, как правило, локализованы взаимодействиями между дефектами в пределах 100-1000Å.

Результаты по воздействию температуры на алмаз, в основном, сводятся к следующему:

- при 1100-1200°С происходит активация движения дислокаций, т.е. хрупкий переход в алмазе;

- при температурах свыше ~1300°С наблюдается взаимодействие С-центров с образованием дефекта в виде пары азотных атомов в соседних замещающих узлах кристаллической решетки алмаза (А-центр). Энергия процесса по разным данным оценивается от 3 до 5 эВ [1, 10-12];

- если синтез алмаза происходит при температурах выше этой, то процессы образования А-центров происходят одновременно с ростом кристалла, формируя неоднородные соотношения между А и С центрами по его объему. Процесс неоднократно экспериментально исследовался, но однозначных параметров его протекания не установлено [7-9];

- при температурах отжига свыше ≈2300С в алмазах начинается формирование В1-центров (четыре атома азота в соседних замещающих положениях + вакансия). Энергия этого процесса по единичным экспериментам оценивается ~5 эВ[10].

Примерно в этой же температурной области образуются N3-центры (три атома азота + вакансия), которые можно считать основным центром желтой окраски природных алмазов ювелирного качества.

Все вышеупомянутые центры удалось получить экспериментально НРНТ отжигом алмазов. В ходе этих экспериментов были получены также НЗ и Н4 центры, являющиеся продуктами взаимодействия А и В1 дефектов с вакансиями и в различных зарядовых состояниях (например H2). Кроме того, при различных режимах отжига и особенно в комбинациях с облучением, ионизирующими излучениями в алмазе подучено большое количество других дефектов с участием азота и других примесей [1,14].

Большой интерес представляют дефекты В2 с неизвестными составом и строением, характерные для почти всех природных алмазов, содержащих одновременно A и B1 дефекты. Это планарные образования толщиной в одну атомную плоскость и размерами от 100Å до ~10 мкм в плоскостях (100) решетки алмазов. Получить В2 экспериментально пока не удалось. Под воздействием температур свыше 2000°С и стабилизирующего давления часто наблюдаются довольно заметные изменения их размеров и концентрации, а в отсутствие давления – очень быстрый распад. Есть мнение, что это связано с образованием на них центров зарождения внутренней графитизации алмазов [10]. Нагрев алмазов в области метастабильности в этом же интервале температур также приводит к трансформации азотных центров, изменению окраски и графитизации лефектных участков и поверхности кристалла. Образование азотных дефектов обычно рассматривают [12] как простейшие реакции между центрами и вакансиями V:

# A=C+C; H3=A+V; H4=B1+V; N3=B1-C; B1=2A+V

Однако в процессе последовательных НРНТ отжигов при 2000°С природных алмазов с различными исходными комбинациями и концентрациями азотных дефектов нами методами спектроскопии в ИК и ВО был обнаружен целый ряд закономерностей и взаимосвязей в кинетике их формирования:

Образования С центров за счет диссоциации А центров [12] в пределах чувствительности ИК спектроскопии ( $\geq 10^{16}$  см<sup>-3</sup>) не наблюдалось.

Прямой трансформации A ⇔ B1 центров, т.е. постоянного для каждого алмаза соотношения A/B1 не обнаружено.



Рис. 1. Изменения коэффициентов поглощения (α) полос В2 ( — ) и Н3(-----) в спектрах ИК и ВО алмазов при последовательном отжиге. Интенсивность В2 полос приведена в % к исходным значениям

Fig. 1. Changes of absorption coefficients (α) of bands B2 (—) and H3 (-----) in the spectra of IR and visible area of diamonds at sequential annealing. B2 shows the intensity of the bands in% from initial values Интенсивность В2 полос в начале отжига быстро снижается, что сопровождается столь же резким ростом Н3 полос, а затем, при стабилизации или полном исчезновении В2 полос, Н3 полосы резко уменьшаются практически до нуля (рис. 1).

В свою очередь, падение интенсивности H3 сопровождается ростом или появлением полос N3, которые при исчезновении H3 часто демонстрируют явную тенденцию к снижению (рис. 2).



Рис. 2. Изменения коэффициентов поглощения (α) полос H3( — )и N3(-----) в спектрах ВО алмазов при последовательном отжиге

Fig. 2. Changes of absorption coefficients (α) of bands H3 (—) and N3 (-----) in the spectra of visible area in diamonds at sequential annealing



Рис. 3. Зависимость насыщенности цвета (S%) алмазов в системе МКО-31 от оптической плотности (D) полос H3(*1*) и N3(*2*)

Fig. 3. The dependence of the color saturation (S%) of diamonds in the system ICE-31 on the optical density (D) of bands H3 (1) and N3 (2)

Характерно, что в алмазах чистых типов IaA и IaB существенные количества H3 центров образуются, главным образом, в кристаллах со следами B2 дефектов. Измерения и расчеты цвета алмазов в процессе отжига показали, что его насыщенность изменяется в соответствии с [6] в зависимости как от концентрации центров окраски НЗ так и от N3 (рис. 3).

Существенное влияние на фазовое превращение поверхностных слоев алмазных кристаллов при термических воздействиях оказывают различные химически активные по отношению к углероду среды в газообразной, жидкой и твердой фазе, такие как переходные металлы и кислород [15,18]. Основные фазовые превращения метастабильного алмаза в стабильную модификацию углерода при нормальном давлении и термической обработке происходят на поверхности кристалла, не затрагивая его бездефектного объема. Известно, что аморфизация и графитизация алмаза при термообработке в присутствии кислорода при пониженном давлении (в вакууме) являются одной из стадий окисления алмаза [15,18]. Показано, что энергия активации процесса графитизации алмаза в присутствии кислорода совпадает с энергией активации процесса окисления, а количество неалмазного углерода на поверхности алмаза определяется соотношением скорости разрушения кристаллической решетки алмаза и скорости окисления неалмазного углерода. Кислород, переходные металлы, как и любая другая химически активная по отношению к углероду среда, являются катализаторами процесса фазового превращения метастабильного алмаза в различные модификации углерода [18]. В работах [15] также экспериментально установлено, что химически активные по отношению к алмазу металлы снижают величину свободной поверхностной энергии алмаза, что определяет различия в структурных превращениях алмазного кристалла в объеме и на его поверхности. Григорян (1961 г.), применяя методы расчета термодинамики необратимых процессов, показал, что снижение межфазной энергии ( $\Delta \sigma$ ) на границе раздела фаз, пропорционально градиенту химического потенциала (Δµ) исходных веществ и продуктов реакции:

$$\Delta \sigma = M_s \Delta \mu , \qquad (1)$$

где  $M_{\rm s}$  – число поверхностного переноса.

Рассматривая изменение межфазной энергии на границе твердое тело-жидкость в процессе химической реакции с позиции равновесной термодинамики (Костиков, Митин, 1967 г.) получили уравнение:

$$\sigma_{T-m}^{\pi} = \sigma_{T-\Gamma} - \sigma_{m-\Gamma} + \Delta \sigma / S, \qquad (2)$$

где  $\Delta \sigma$  – парциальное изменение свободной энергии химической реакции (Р и Т =const); S – площадь одного моля жидкости, растянутого в молекулярную пленку;  $\sigma^{n}_{\text{т-ж}}$  – динамическая межфазная энергия, эрг/см<sup>2</sup>;  $\sigma_{\text{т-r}}$  – поверхностная энергия твердого тела на границе с газом, эрг/см<sup>2</sup>;  $\sigma_{\text{ж-r}}$  – поверхностное натяжение жидкости, эрг/см<sup>2</sup>.

Анализ этих уравнений показывает, что по мере возрастания интенсивности взаимодействия увеличивается отрицательное значение  $\Delta \sigma$  и динамическая межфазная энергия уменьшается, а затем возрастает, при  $\Delta \sigma=0$  уравнение (2) переходит в уравнение Дюпре. Из рассмотрения уравнения следует, что в случае растекания жидкостей с высокой свободной поверхностной энергией по

твердым телам в условиях интенсивного химического взаимодействия, можно ожидать в ряде случаев существования отрицательной межфазной энергии. В работе [15] показано, что в присутствии металлов в процессе химического взаимодействия алмаза с кислородом происходит снижение поверхностной энергии алмаза, приводящее к увеличению скорости процесса аморфизации и графитизации поверхности (табл. 1, 2) и уменьшению массы алмаза вследствие окисления неалмазного углерода.

#### Таблица

# Определение потери массы алмаза при отжиге покрытых алмазов в вакууме ( $10^{-4}$ мм рт. ст. при T = 1300°C, $\tau = 1$ час)

*Table*. Determination of mass loss during annealing the coated diamonds in a vacuum  $(10^{-4} \text{ mm Hg at T} = 1300^{\circ}\text{C},$ 

$\tau = 1 \text{ Hour}$											
	Macca	Macca	Масса ма	Macca	После		После об-		∆m по-		
Металл по-	алмаза	метация		после	снятия	После	работки в	После	сле	h,	%
крытия	до от-			отжига,	металла,	снятия	хромовой	плавки	плавки,	МКМ	потерь
	жига, г	1	крытисм, т	Г	MeC		смеси		Г		
Nb	0,1872	0,0128	0,2020	0,2015	0,1938	0,1882	0,1872	0,1872	-	0	-
W	0,1905	0,0111	0,2016	0,2021	0,1898	0,1894	0,1894	0,1890	0,0015	1,25	0,78
Mo	0,1871	0,0152	0,2023	0,2026	0,1873	0,1866	0,1863	0,1863	0,0008	0,75	0,43
Cr	0,1947	0,0070	0,2017	0,2017	0,2013	0,1996	0,1940	0,1940	0,0007	0,58	0,35
Непокрытые алмазы	0,2000			Ι			0,1998	0,1998	0,0002	0,16	0,01

Таблица

Определение потери массы алмаза при отжиге покрытых алмазов в вакууме ( $10^{-4}$  мм рт. ст. при T = 1500°C,  $\tau = 1$  час)

*Table.* Determination of mass loss during annealing the coated diamonds in a vacuum ( $10^{-4}$  mm Hg at T = 1500°C,  $\tau = 1$  hour)

		Потеря массы, Δm 10 <sup>4</sup> , г							
Металл	алмазов до	покрытия	покрытых	к алмазов	алмазов	покрытия	после обра-	после	Ab your
покрытия	отжига	до отжига	до отжига	после	после сня-	после отжи-	ботки в хро-	плавки	⊿п, мкм
				отжига	тия покры-	га	мовой смеси		
					тия				
W	0,1891	0,0111	0,2002	0,1914	0,1802	0,0111	88	89	7,46
Nb	0,1870	0,0128	0,1998	0,1998	0,1817	0,0128	0	53	4,44
Mo	0,1750	0,0152	0,1902	0,1762	0,1616	0,0152	140	146	11,2
Cr	0,1834	0,0070	0,1904	0,1790	0,1779	0,0011	114	55	4,6
Алмазы	0,2000	_	-	-	0,1990	—	—	10	0,83

При этом фазовые превращения в объеме кристаллов, не имеющих примесей металловкатализаторов, отсутствуют. Процессы такого фазового превращения на межфазной поверхности особенно заметно проявляются для наноалмазов, имеющих огромную удельную поверхность (200–300 м<sup>2</sup>/г, более чем на три порядка превышающую удельную поверхность кристаллов природных и синтетических алмазов). при термообработке которых в вакууме на поверхности алмазного ядра всегда присутствуют слои неалмазного углерода, содержащие графит, луковичный углерод и др. [16, 17].

Таким образом, показано, что образование на поверхности алмаза (природных, синтетиче-

ских наноалмазов) различных модификаций неалмазного углерода является одной из стадий его окисления, а кинетика процесса зависит от концентрации кислорода, примесного состава и температуры обработки.

Фазовые превращения в объеме алмаза при температурах нагрева до 2300°С происходят только на дефектных участках кристалла. Для совершенных кристаллов алмаза в инертной к углероду среде фазового превращения алмаза в графит в исследуемом интервале температур не наблюдается.

Обнаружено, что трансформации примесных дефектов в объеме кристалла могут происходить по механизму, отличному от общепринятых представлений о реакциях простейших дефектов с вакансиями, который может быть интерпретирован как распад B2 по схеме:

# $B2 \rightarrow H3 \rightarrow N3$

Возможно именно этот механизм за счет генерации избыточных вакансий активирует процессы превращения дефектов на начальных стадиях отжига, а замедление их в конце [11,12] является результатом полного распада В2, когда скорости реакций начинают лимитироваться только концентрацией термически активируемых вакансий.



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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. М.: Наука. 1986. 220 с.;
   Bokiy G.B., Bezrukov G.N., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I. Natural and synthetic diamonds. M.: Nauka.
- 1986. 220 p. (in Russian).
   Davies G. The optical properties of diamond. Chemistry and physics of carbon. Ed. P.L.Walker., P.Thrower. 1977. V. 13. P. 1-143.
- De Weerdt F., Collins A.T. // Diamond and Related Materials. 2006. V. 15. N 4/8. P. 593–596.

- Evans T., Qi Z. // Proc.Roy.Soc. London A. 1982. V. 381. N 1780. P. 159-178.
- Белименко Л.Д., Лаптев В.А., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И., Самойлович М.И. // ДАН СССР. 1981. Т. 259. N 6. С. 1360-1363;
   Belimenko L.D., Laptev V.A., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Nepsha V.I., Samoiylovich M.I.. // DAN USSR. 1981. V. 259. N 6. P. 1360-1363 (in Russian).
- Клюев Ю.А., Налетов А.М., Колчеманов Н.А., Фейгельсон Б.Н., Зудин Н.Г. // Сверхтвердые материалы. 2001. № 3. С. 24-29
   Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Kolchemanov N.A., Feiygelson B.N., Zudin N.G. // Supertverdye Materialy. 2001. N 3. P. 24-29 (in Russian).
- Collins A.T. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V. 11,10. P. 417-422.
- Evans T., Qi Z. // Proc. Roy. Soc. London A. 1982. V. 381. N 1780. P. 159-178.
- 9. **De Weerdt F., Collins A.T.** // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12. N 3/7. P. 507–510.
- Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука. 1973. 222 с.;
   Orlov Yu.L. Mineralogy of the diamond. M: Nauka. 1973.
   p. 222 (in Russian).
- Винс В.Г., Сарин В.А. // Доклад на XI Конференции «Рынок драгоценных металлов и камней». Москва. МИ-РЭА. 2008;
   Vince V. Sorin V. // Report on the XI Conference. "The

Vince V., Sarin V. // Report on the XI Conference "The market of precious metals and stones." Moscow. MIREA, 2008.

- Винс В.Г., Елисеев А.П., Сарин В.А. // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. 2008. № 12. С. 155-163; Vince V.G., Eliseev A.P., Sarin V.A. // Precious metals. Precious stones. 2008. N 12. P. 155-163 (in Russian).
- Chrenko R.M., Tuft R.E., Strong H.M. // Nature. 1977. V. 270. P. 141-144.
- 14. **Zaitsev A.** Optical properties of Diamond. A data handbook. Berlin: Springer. 2001. 502 c.
- Ножкина А.В. Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит. Труды ВНИИалмаза. 1986. С. 11-19;

**Nozhkina A.V.** The influence of metals on the phase transformation of diamond to graphite. Proceedings of vniialmaz. 1986. P. 11-19 (in Russian).

- Kuznetsov V.I., Cuvilin A.L., Butenko Y.V., Mal'kov L.V., Titov V.M. // Chem. Phys. Lett. 1994. N 75. P. 343-348.
- Налетов А.М., Ножкина А.В. Лонсдейлит в наноалмазах. Сб. научных трудов 2011. № 14. С. 195-201; Naletov A.M., Nozhkina A.V. Lonsdale in nanodiamonds. Collect. scientific publications 2011. N 14. P. 195-201 (in Russian).
- 18. Evans T. // Proc. Roy. Soc. 1962. A. 270. P. 138.

# Р.М. Никонова, М.А. Мерзлякова, В.В. Мухгалин, В.В. Аксенова, В.И. Ладьянов

# ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВ С<sub>60</sub>

(Физико-технический институт УрО РАН) e-mail: rozamuz@ya.ru

Представлены результаты исследований структурных изменений в фуллеритах в процессе термических (до 1050°С) воздействий. Определен температурный интервал разрушения фуллеритов C<sub>60</sub> 975°С. Показано, что термическое разрушение C<sub>60</sub> имеет необратимый характер и обусловлено деструкцией молекул фуллеренов.

Ключевые слова: фуллерит, фуллерен, температура, стабильность, деструкция

#### ВВЕДЕНИЕ

Открытие фуллеренов привело к огромному количеству работ, посвященных исследованию их структуры и свойств. Исследования термического поведения конденсированной их формы фуллеритов начались с 1990 годов [1-3], с момента получения их в макроколичествах. Данные о предельной температуре, при которой они сохраняют кристаллическую структуру, помимо фундаментального значения являются важными в разработке технологий их получения, физикохимических основ создания новых перспективных фуллеренсодержащих наноконструкционных материалов, использования фуллеренсодержащих порошковых композитов, а также в металлургии при введении в жидкую фазу, как самих фуллеренов, так и фуллеренсодержащих модификаторов.

При этом результаты исследований термической стабильности С<sub>60</sub> неоднозначны и весьма противоречивы [1-11]. Теоретические расчеты, выполненные методом молекулярной динамики, показали, что в газовой фазе молекулы С<sub>60</sub> остаются стабильными вплоть до температур ~2300°С [4, 5]. Однако в конденсированном состоянии, согласно различных экспериментальных данных, они являются устойчивыми лишь до 640-1100°С [6–11]. Значительные расхождения литературных данных по экспериментальному анализу термической устойчивости фуллеритов обусловлены рядом факторов, одним из которых является использование различных методических подходов. При этом используют как прямые методы анализа структуры, например, рентгеновская дифракция [2, 3, 9], так и косвенные методы, в частности ДСК [9], измерение электросопротивления [2] и др., когда о возможных изменениях структуры говорят опосредовано, по анализу каких-либо характеристик (изменение температуры фазового превращения ПП→ГЦК С<sub>60</sub> [8], изменение величины электросопротивления С<sub>60</sub> и др.). Специфика некоторых методов подразумевает непрерывный нагрев фуллеритов или анализ проводят после нагревов фуллеритов. Кроме того, значительное влияние оказывает способ получения образцов [10, 11].

По данным [9] при ~900°С наступает заметная деструкция углеродного каркаса самих молекул фуллерена  $C_{60}$ . В качестве инициатора деструкции выступают примеси (в том числе среды нагрева), которые, благодаря химическим реакциям, приводят к первоначальному разрушению углеродного каркаса. Например, кислород (среды нагрева, а также адсорбированный фуллеритом при его хранении), продукты разложения фуллерена или оксидов фуллерена. Поэтому принципиально важным встает вопрос влияния среды нагрева фуллеритов. Как правило, используют динамический вакуум или инертную среду нагрева (Ar, He).

В настоящей работе представлены сравнительные данные исследований термической деструкции фуллеритов  $C_{60}$  после их отжигов и в процессе нагрева непосредственно в камере дифрактометра (in situ).

# МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводили на фуллеритах  $C_{60}$  (99,5 %), полученных в Институте органической химии (г. Нижний Новгород), которые представляют собой мелкодисперсные порошки темнокоричневого цвета с характерным размером кристаллов порядка 5–20 мкм. Образцы фуллеритов массой 120 мг предварительно таблетировались при P = 400 МПа.

Исследования термической устойчивости фуллеритов  $C_{60}$  проводили после высокотемпературного отжига и «in situ» – непосредственно в процессе нагрева в камере дифрактометра. В первом случае отжиг проводили в интервале температур от 500°С до 1050°С в течение 30 мин в закрытых графитовых тиглях. При этом в зависимости

от температуры отжига реализуется среда СО или СО<sub>2</sub> [12]. Образцы устанавливались непосредственно в уже нагретую печь. 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 (СиК<sub>α</sub>-излучение). Для количественной оценки степени кристалличности образцов использовали величину k, равную интегральной интенсивности пика (111) ГЦКрешетки фуллерита (с предварительным вычетом фона). Экспериментальная ошибка определения интенсивности составляет ~5 %. Количественную оценку стабильности молекул С60 проводили абспектрофотометрией УΦсорбционной на спектрометре PerkinElmer-LAMBDA 650. Для определения массовой доли фуллеренов (nфул) в растворе толуола использовали молярные коэффициенты поглощения для 400, 410 и 472,8 нм, рассчитанных в работе [13]. Предельной температурой устойчивости фуллеренов принята температура, при которой измеряемая величина пфул изменяется не более чем на 10 %. ИК-исследования проводили на Фурье-спектрометре ФСМ 1202 с разрешением 1 см<sup>-1</sup> (14 сканов). Для получения спектров пропускания изготавливались образцы в виде таблеток порошков фуллеритов с КВг в соотношении 1:250 мг.

Анализ изменения кристаллической структуры фуллерита С<sub>60</sub> непосредственно в процессе нагрева проводили в камере дифрактометра Bruker D8 Advance в геометрии параллельного пучка (параболическое зеркало Гебеля) с СиК<sub>а</sub>излучением. Монохроматизация рентгеновского пучка обеспечивалась твердотельным Si (Li) детектором Sol-Xe. Нагрев осуществляли от комнатной до 900°С (максимальная температура нагрева) со скоростью 20°С/мин. Съемка производилась по достижении выбранной температуры, время съемки ~10 мин (интервал углов  $2\theta = 5-35^{\circ}$ ). Исследования выполнены в среде Не с избыточным давлением в 0,5 атм. Применение избыточного давления инертного газа обусловлено необходимостью предотвращения значительной возгонки образца, которое свойственно фуллеритам.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены дифрактограммы фуллерита С<sub>60</sub> после отжига в графитовых тиглях в среде СО при различных температурах. Исходный фуллерит С<sub>60</sub> характеризуется ГЦК-структурой с параметром решетки  $a = 14,16 \pm 0,01$  Å. Из рис. 1 видно, что нагрев фуллерита приводит к разупорядочению решетки: наблюдается уширение пиков, уменьшение их абсолютной интенсивности и увеличение параметра а (рис. 2). С увеличением температуры отжига параметр решетки увеличивается немонотонно. Наблюдаемое при Т<sub>отж</sub> = 500°С незначительное уменьшение параметра решетки, по всей видимости, связано с «рекристаллизационным» отжигом (отжигом дефектов). Кроме того, в этой температурной области происходит удаление примесей (в частности, адсорбированный в процессе хранения кислород и влага), что также отражается на результатах измерения массы  $\Delta m$  образца до и после отжига при T = 500°C. Дальнейшее увеличение температуры отжига образцов до T = 800°C не приводит к изменению параметров  $\Delta m$  и а. Значительные их изменения наблюдаются при температурах отжига  $T_{otx} > 800^{\circ}C$ . При этом предельные значения  $\Delta m$  и а, соответствующие фуллериту С<sub>60</sub> достигают 20-25 % и 14,49 Å соответственно. Столь существенные изменения а, так же проявляются в уменьшении интенсивности рефлексов на дифрактограммах (рис. 1). При температурах более 950°С на дифрактограмме наблюдается появление рентгено-аморфного гало в области 20 = 15-25°, представляющего собой, согласно данным [14], фрагменты разрушенных фуллеренов и графитоподобные плоскости.







Методом ИК-спектроскопии показано, что с увеличением температуры отжига в спектрах наблюдается значительное уменьшение интенсивности основных характеристических полос по-глощения, свойственных  $C_{60}$ , что качественно ука-

зывает на существенное уменьшение количества сохранившихся молекул. Уже при 925°С в спектре отсутствуют даже самые сильные моды, вследствие практически полного разрушения каркасов. Соответственно, по мере повышения температуры отжига увеличивалась доля нерастворимой в толуоле части отожженной  $C_{60}$ . По данным ИК-спектроскопии сухих остатков отфильтрованных растворов в них содержатся лишь неокисленные фуллерены. В то же время в инфракрасных спектрах осадков каких-либо промежуточных или форм, предшествующих разрушению молекул фуллеренов так же не наблюдается.



Рис. 2. Изменение параметра решетки  $a (\pm 0,01 \text{ Å})$  и потери массы образца  $\Delta m$  фуллерита C<sub>60</sub> после отжига при различных температурах в среде СО в течение 30 мин

Fig. 2. The change of the lattice parameter a ( $\pm$  0,01 Å) and mass loss  $\Delta m C_{60}$  sample after annealing at different temperatures in an environment with, for 30 min

По растворам фуллеренов в толуоле спектрофотометрическим методом проведена оценка массовой доли фуллеренов в отожженных таблированных образцах фуллеритов. На рис. 3 представлены обобщенные данные количественной оценки стабильности молекулярного (УФспектроскопии, кривая а) и кристаллического состояний фуллеренов (рентгеновская дифракция, кривая б). Видно, что разрушение, как фуллеренов, так и фуллеритов определяется в одном температурном интервале и имеет лавинообразный характер. Таким образом, фуллерен/фуллерит остаются стабильными до T~800°C, которая является критической для обеих структур; полное их разрушение происходит после отжига при 975°С. Следует отметить, что подобное термическое поведение кристаллической и молекулярной структур фиксируется для выбранных экспериментальных условий, при которых исследования с применением рентгеновской дифракции и УФ-спектроскопии выполнены на образцах  $C_{60}$  при комнатной температуре после их высокотемпературных отжигов, без учета возможности обратимых структурных изменений в процессе охлаждения.



Рис. 3. Количественный УФ- (а) и РСА-анализ (б) С<sub>60</sub> после отжига при различных температурах в среде СО в течение 30 мин

Fig. 3. Quantitative UV- (a) and X-ray diffraction analysis (6)  $C_{60}$  after annealing at different temperatures in an environment with over 30 min

Возможно, что кристалл аморфизуется при более низких температурах отжига, а в процессе охлаждения образца до комнатной температуры идет обратимое формирование молекулярного фуллерита. Возможно ли формирование молекулярного кристалла  $C_{60}$  после высокотемпературного разупорядочения в процессе охлаждения образца? Исследования возможности обратимости/необратимости изменений кристаллической структуры фуллерита в процессе нагрева–охлаждения в литературе практически отсутствуют.

В связи с этим, проведены дополнительные исследования термического поведения фуллеритов в камере дифрактометра Bruker D8 Advance непосредственно в процессе нагрева в среде He. На рис. 4 представлены дифрактограммы исходного фуллерита  $C_{60}$ , при температурах 300, 400, 700 и 900°С и после охлаждения до комнатной температуры (неконтролируемое охлаждение, ~1 ч). В отличие от предыдущих данных (рис. 1), 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°С, рис. 1). С ростом температуры нагрева фуллерита наблюдается увеличение параметра решетки, что вызвано термическим расширением ячейки ГЦК-С<sub>60</sub>. Исследования показали, что после охлаждения образцов до комнатной температуры значение параметра решетки равно исходному значению.



Рис. 4. Дифрактограммы фуллерита С<sub>60</sub> при различных температурах: 25°С (*a*), 300 °С (*b*), 400°С (*b*), 700°С (*c*), 900°С (*d*), 25°С после охлаждения (*e*). Среда Не

Fig. 4. Diffraction patterns of C<sub>60</sub> at different temperatures: 25 25°C (a), 300 °C (δ), 400°C (в), 700°C (ε), 900°C (∂), 25°C after cooling (e). He medium

Получен интересный результат, указывающий на то, что разрушение фуллерита возможно и в процессе охлаждения от температуры начала разрушения (900°С) - при комнатной температуре наблюдается только рентгеноаморфное гало (рис. 4(е)). То есть, после начала разрушения фуллерита (при температурах ~900°С), этот процесс продолжается и при охлаждении. При этом количественный УФ-анализ показал, что после охлаждения массовая доля фуллеренов в образце составляет не более 5 %. Данный результат указывает на то, что разрушается и кристаллическая структура, и сами молекулы С<sub>60</sub>. Аналогичные данные получены и на других повторных экспериментах. Разложение молекул С<sub>60</sub> возможно через образование комплексов С<sub>60</sub> с примесями, всегда присутствующими в следовых количествах. Причем этот процесс разложения может носить цепной характер [15], время высокотемпературной выдержки в этом случае является существенным. Тогда кинетический фактор превалирует над термодинамическими процессами разрушения фуллерит/фуллерена.

Таким образом, проведенные рентгеноструктурные, ИК- и УФ-исследования термического поведения фуллерита  $C_{60}$  позволяют заключить, что, как в случае непрерывного нагрева (среда He), так и в процессе высокотемпературного отжига (среда CO), температура, соответствующая разрушению фуллерита равна ~900°С. Указанное разрушение фуллеритов происходит в узком температурном интервале и имеет необратимый характер, что обусловлено деструкцией молекулярной структуры  $C_{60}$ .

Работа выполнена при частичной поддержке программы Президиума УрО РАН (12-Т-2-1015).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Vassalo A.M., Pang L.S.K., Cole-Clark P.A., Wilson M.A. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 7820-7821.
- Sundar C.S., Bharathi A., Hariharan Y., Janaki J., Sankara Sastry, Radhakrishnan T.S. // Solid State Comm. 1992. V. 8. P. 823-826.
- 3. Vogel W. // Appl. Phys. A. 1996. V. 62. P. 295-301.
- 4. Borodin V. I., Trukhacheva V. A. // Technical Physics Letters. 2004. V. 30. N 7. P. 598-599.
- 5. **Openov L.A., Podlivaev A.I.** // JETP Letters. 2006. V. 84. N 2. P. 68-72.
- Sommer T., Kruse T., Roth P. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 1996. V. 29. P. 4955-4964.
- 7. Cuesta A., Jamond M., Martinez-Alonso A., Tascon J.M.D. // Carbon. 1996. V. 34. N 10. P. 1239-1248.
- Mochida I., Egashira M., Koura H., Dakeshita K., Yoon S-H., Korai Y. // Carbon. 1994. V. 33. N 8. P. 1186-1188.
- 9. Stetzer M.R., Heiney P.A., Fischer J.E., McGhie A.R. // Phys. Rev. B. 1997. V. 55. N 1. P. 127-131.
- Nikonova R.M., Merzlyakova M.A., Lad'yanov V.I, Aksenova V.V. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2012. V. 86. N 7. P. 1121-1127.
- Nikonova R.M., Merzlyakova M.A., Lad'yanov V.I, Aksenova V.V. // Inorganic Materials: Applied Research. 2012. V. 3. N 1. P. 44-47.
- Ростовцев С.Т. Теория металлургических процессов. М.: Гос. научно-техническое изд-во литературы по черной и цветной металлургии. 1956. 516 с.; Rostovtsev S.T. Theory of metallurgical processes. М.: Gos. nauchno-tekhnicheskoye izd-vo literatury po chernoiy i tsvetnoiy metallurgii. 1956. 516 р. (in Russian).
- Maystrenko M.I., Anikina N.S., Zolotarenko A.K., Lysenko E.A. // VIII Intern. Conf. «Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials». Perch. Crimea. 14-20 September 2003. P. 596.
- 14. Leifer S.D., Goodwin D.G., Anderson M.S., Anderson J.R. // Phys. Rev. B. 1995. V. 51. N 15. P. 9973.
- Скокан Е.В. Физико-химические свойства фуллерита C<sub>60</sub> и синтезированных на его основе модифицированных фаз. Дис. ... д.х.н. М.: МГУ. 2005. 235 с.;
   Skokan E.V. Physical-chemical properties of C<sub>60</sub> fullerite and modified phases synthesized on its base. Doctor dissertation on chemical science. M.: MGU. 2005. 235 p. (in Russian).

# Ю.М. Николенко, А.М. Зиатдинов

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКИХ СВЯЗЕЙ И СТРУКТУРЫ КИСЛОРОД- И КИСЛОРОД-ФТОРСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

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

Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии изучены химические связи и структура кислород- и кислородфторсодержащих соединений графита. Установлено, что превышение верхнего предела окисления углеродной решетки, за которым следует изменение типа химических связей между матрицей и интеркалатом, происходит на этапе гидролиза соединений. Найдено, что неоднородное электронное строение исходной углеродной матрицы (или ее фрагментов) является необходимым условием для образования связей между углеродом и фтором «полуионного» типа, а протяженная слоистая углеродная структура необязательна для формирования таких связей.

Ключевые слова: графит, интеркалированные соединения графита, химическая связь, структура, кислород, фтор, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

#### ВВЕДЕНИЕ

Применение метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) к изучению графита, интеркалированных соединений графита (ИСГ) и других соединений на основе графита обусловлено возможностью получения прямой информации о строении исследуемых веществ и характере химической связи между интеркалатом и матрицей. Эти данные в дальнейшем могут быть использованы для анализа и объяснения физикохимических свойств интеркалированных соединений графита, а также оптимизации путей синтеза материалов, обладающих полезными для практического применения свойствами.

Во многих случаях акцепторные (донорные) ИСГ можно представить как своеобразную ионную соль, состоящую из положительно (отрицательно) заряженных слоев углерода и противоположно заряженных слоев интеркалата [1]. Особенностью ряда акцепторных ИСГ является существование у них некоторого предела окисления углеродной матрицы. Окисление ее выше указанного предела («сверхокисление»), достигаемое подбором условий синтеза и/или концентраций реагентов, приводит к образованию ковалентных связей между интеркалатом и углеродной матрицей и, как следствие, к искажению («гофрировке») углеродных слоев. Среди акцепторных ИСГ наибольшую склонность к образованию различных структурных модификаций и типов химических связей проявляют кислород- и фторсодержащие соединения, имеющие перспективы практического применения. Выбранная исходная углеродная матрица, используемые реагенты, условия проведения и последовательность химических реакций влияют на состав, строение и физико-химические свойства конечного продукта. Однако существующие данные о влиянии указанных факторов на характер образующихся химических связей и структуру соединений внедрения в графит, принципиально важные для получения на основе ИСГ материалов с заданными характеристиками - несистематичные, а некоторые важные аспекты этой проблемы до сих пор слабо, либо вовсе не изучены. В данной работе представлены некоторые результаты исследований методом РФЭС влияния указанных выше факторов на характер химических связей и структуру кислород- и кислородфторсодержащих соединений графита.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кислородсодержащие соединения графита. Ранее нами методом РФЭС были изучены кислородсодержащие соединения, синтезированные на основе порошкообразного графита [2]. Было показано, что при определенных концентрациях окислителя эти соединения могут существовать в форме ионной соли, т.е. относиться к ИСГ. Было установлено, что для них существует предел окисления графитовой матрицы (≈1 электрон на 18 атомов углерода), превышение которого ведет к перестройке пространственной и электронной структуры соединения. Гибридизация валентных орбиталей углерода при этом меняется с  $sp^2$  на  $sp^3$ [2, 3]. Однако открытым остался вопрос о применимости выводов, сделанных на основании РФЭ спектров поверхности, ко всему объему частиц порошка графита. Промежуточные продукты окисления графита также не были изучены. Все сказанное и определило постановку более детальных исследований характера химических связей между интеркалатом и матрицей в ряду кислородсодержащих соединений графита [4].

При синтезе кислородсодержащих соединений графита использовались пластинки высокоориентированного пиролитического графита размерами  $(0,7\times0,7\times0,04)$  см<sup>3</sup>, где  $(0,7\times0,7)$  см<sup>2</sup> – площадь базовой грани. Окисленный графит (ОГ) получали при температурах от 313 до 343 К действием KClO<sub>3</sub> на бисульфат графита  $C^+_{24}HSO_4 \cdot kH_2SO_4$ (k ≤ 2), помещенный в концентрированную серную кислоту. Каждую из шестнадцати навесок бисульфата графита окисляли определенным, увеличивающимся по ряду образцов, количеством бертолетовой соли, добавлявшейся в серную кислоту. Окисленный продукт выделяли из раствора 68 масс. % HNO<sub>3</sub>, отмывая до полного удаления сульфат-ионов из промывных растворов. Избыток нитрат-ионов удаляли концентрированной соляной кислотой, которую затем отмывали дистиллированной водой.

При РФЭС-исследованиях сначала измеряли спектры фотоэлектронов внешней поверхности пластинок ОГ. Затем их расщепляли и измеряли спектры фотоэлектронов с их сколов. Спектры C1s некоторых образцов ОГ представлены на рис. 1. Основная линия 1s-электронов углерода первых восьми ОГ имеет асимметричную форму, что характерно для РФЭ спектров проводящих углеродных материалов. При этом, в формировании протяженного контура линии углерода матрицы со стороны высоких энергий связи (Есв), наряду с сигналами  $\pi \to \pi^*$  возбуждений, участвуют также линии от атомов углерода, связанных с разными кислородсодержащими функциональными группами. Однако, судя по интенсивности соответствующих пиков, количество этих групп невелико. В спектрах образцов с N ≥ 9 линии углерода матрицы имеют симметричную форму, что свидетельствует о существенном отличии проводящих свойств этих соединений от образцов ряда с N < 9. Кроме этого, компонента спектра C1s, сдвинутая в сторону больших энергий связи относительно основной линии на ≈2,1 эВ и отвечающая углероду, ковалентно связанному с кислородом одинарной связью [3], становится более выраженной (рис. 1). Относительная интенсивность этой компоненты увеличивается в образцах ОГ с N ≥ 9 по мере роста количества окислителя, использованного при синтезе. В спектрах C1s этих соединений наблюдается также слабоинтенсивный сигнал, сдвинутый в сторону больших Есв относительно основной линии на ≈4,4 эВ, который можно отнести к углероду краевых групп – СООН.



Рис. 1. Спектры C1s окисленного графита: a – поверхность;  $\delta$  – скол образца Fig. 1. C1s spectra of the oxidized graphite: a – surface,  $\delta$  – cleaved face

Для образцов ОГ анализировались следующие характеристики, полученные из РФЭ спектров: отношение общего количества кислорода,  $C_0$ , к общему количеству углерода,  $C_C$ , (a(N) = $=C_0/C_c$ ); полная ширина на полувысоте ( $\Delta E$ ) пика 1s-электронов кислорода ( $\Delta E_0(N)$ ), отношение количества углерода, ковалентно связанного с кислородом, СС-о, к общему количеству углерода  $(b(N) = C_{C-O}/C_C)$ . Указанные характеристики, полученные из спектров сколов пластинок окисленного графита, приведены на рис. 2. Видимая трансформация спектров C1s OГ (рис. 1), а также скачкообразное изменение значений a(N), b(N) и  $\Delta E_{\rm O}(N)$  (рис. 2) свидетельствуют об отличии электронной структуры соединений с N < 9 от таковой в образцах ОГ с  $N \ge 9$ . На основании рассмотренных фактов можно заключить, что первая группа кислородсодержащих соединений относится к ИСГ. Остальные являются оксидами графита с разным содержанием кислорода, связанного с  $sp^{3}$ гибридизованной углеродной матрицей.

Сравнительное изучение РФЭ спектров поверхности и сколов кислородсодержащих соединений графита (рис. 1) свидетельствует о корреляции изменений в спектрах C1s-электронов поверхности и объема образцов в зависимости от количества окислителя, использованного при синтезе. При этом количество углерода sp<sup>3</sup>-гибридизованной матрицы, связанное с кислородом, на поверхности ОГ больше, чем в объеме образцов, что объясняется прямым контактом поверхности с раствором окислителя.



Рис. 2. Характеристики, полученные из спектров остовных электронов ОГ:  $\circ - \Delta E_O(N)$ ,  $\times - a(N) = C_O/C_C$ ,  $\bullet - b(N) = C_{C-O}/C_C$  Fig. 2. Characteristics calculated from the oxidized graphite core electron spectra:  $\circ - \Delta E_O(N)$ ,  $\times - a(N) = C_O/C_C$ ,  $\bullet - b(N) = C_{C-O}/C_C$ 

Для установления этапа многоступенчатого синтеза, на котором происходит «переустройство» углеродной матрицы при ее «сверхокислении», нами были изучены промежуточные продукты синтеза ОГ – бисульфаты графита, окисленные хлоратом калия. При получении ряда из шестнадцати образцов бисульфата графита на основе ВОПГ использовались те же количества КСЮ<sub>3</sub>, что и в описанном выше синтезе ОГ. Однако полученные соединения не обрабатывались азотной и соляной кислотами и не отмывались водой. Спектры C1s поверхности образцов бисульфата графита представлены асимметричными линиями графитовой матрицы, и даже в спектрах соединений, полученных с использованием максимального количества окислителя, нет интенсивных пиков углерода, ковалентно связанного с кислородом. Таким образом, можно сделать вывод, что при взаимодействии бисульфата графита с бертолетовой солью при всех концентрациях окислителя образуются кислородсодержащие соединения внедрения в форме ионной соли.

В работе [5] изложены результаты исследований нитрата графита, окисленного бертолетовой солью. После окисления полученные соединения несколько раз были промыты концентрированной азотной кислотой. Далее образцы промывались водой и затем высушивались в условиях вакуума при комнатной температуре. При обработке некоторых навесок использовалась тяжелая вода. По результатам применения D<sub>2</sub>O было выявлено, что С–О связи в исследованных соединениях образуются, преимущественно, после отмывки образцов водой.

Проведенные нами исследования окисленных образцов бисульфата графита показывают, что превращение ОГ в оксид графита (с изменением характера связи углерода с кислородом) происходит на этапе их гидролиза при отмывании водой.

Кислородфторсодержащие соединения графита. В настоящее время в литературе большое внимание уделяется также изучению соединений фторированного графита, имеющих практическое значение [6]. Широкая область применения этих соединений обусловлена, в частности, тем, что в них реализуются химические связи между углеродом и фтором, которые относятся к разному типу. Методом РФЭС были выявлены ионные, ковалентные С-F связи, а также связи так называемого «полуионного» («полуковалентного») типа [7]. Отмечено, что существует расхождение между данными ЯМР и РФЭС различных фторированных углеродных систем. В случае ЯМР связи «полуионного» («полуковалентного») типа в образцах графита различной степени фторирования не были обнаружены [8].

Нами были изучены РФЭ спектры кислородфторсодержащих соединений графита, полученных фторированием порошкообразных образцов окисленного графита с разным содержанием кислорода. Для получения окисленного графита в качестве окислителя использовался KMnO<sub>4</sub> в смеси с 96 %-ной серной и 68 %-ной азотной кислотами. Количество окислителя увеличивалось по ряду из тринадцати образцов графита. Отношение количества углерода к кислороду (С/О) в полученных соединениях изменялось от 10,2 до 1,5. Пять первых образцов ОГ, полученных указанным способом, представляли собой интеркалированные соединения, а остальные, с отношением С/О от 5,2 до 1,5, являлись ковалентными соединениям.

Фторирование порошков окисленного графита проводилось в избыточном количестве  $BrF_3$  при комнатной температуре. Затем полученные соединения были подвергнуты гидролизу. Гидролиз сопровождался сильным разрыхлением образцов и образованием более тонкодисперсных соединений. Химический анализ показал, что количество фтора в полученных таким образом соединениях фторированного окисленного графита

(ФОГ) уменьшается с уменьшением значения С/О в исходном ОГ.

Дополнительно, в качестве образца сравнения, нами был изучен фторированный лигнин ( $\Phi$ Л), полученный путем обработки гидролизного лигнина трифторидом брома в условиях, при которых синтезировались ФОГ. Выбор гидролизного лигнина обусловлен тем, что в его структуре присутствует ароматический и алифатический углерод, а также различные кислородсодержащие функциональные группы.

Спектры C1s всех образцов ФОГ состоят из нескольких линий (рис. 3а). Линия в спектре углерода, отмеченная как  $\equiv C \cdots F$ , появляется после обработки ОГ трифторидом брома. Следовательно, этот пик можно отнести к углероду, связанному с фтором. Энергия связи F1s в исследованных ФОГ находится в пределах от 687,1 до 688,1 эВ. Измеренные Есв меньше значений энергий связи 1s-электронов фтора в материалах с ковалентными фторуглеродными связями, лежащих в интервале от 689,1 до 690,1 эВ [7]. С учетом E<sub>св</sub> 1sэлектронов углерода в исследованном ряду ФОГ, регистрируемых в интервале от 289,0 до 289,6 эВ, рассматриваемую связь С… F в ФОГ можно отнести к «полуионному» («полуковалентному») типу [7]. В спектрах С1s ФОГ присутствуют также линии, по значению Есв соответствующие углероду групп >CF<sub>2</sub> и -CF<sub>3</sub>. Однако количество этих функциональных групп в ряду ФОГ непостоянно. Интегральная интенсивность соответствующих линий углерода составляет от 5 % до 15 % интегральной интенсивности линии C1s, отнесенной к ≡С… F. Указанные функциональные группы могут являться частью алифатических фрагментов, возникающих при деструкции исходных ОГ в процессе их фторирования.

В РФЭ спектрах фторированного лигнина (рис. 36), наряду с интенсивными линиями, соответствующими углероду  $\equiv$ C–F ( $E_{cB} = 290,5 \pm 0,2$  эВ) и >CF<sub>2</sub> ( $E_{cB} = 292,5 \pm 0,2$  эВ), также присутствует пик, который можно отнести к «полуионной» связи С…F ( $E_{cB} = 289,2 \pm 0,2$  эВ). Наличие разных фтор-углеродных связей подтверждает и спектр 1s-электронов фтора ФЛ, который состоит из двух пиков с  $E_{cB} = 689,2 \pm 0,2$  эВ и  $E_{cB} = 687,8 \pm 0,2$  эВ. По значениям  $E_{cB}$  указанных компонент линию с большей  $E_{cB}$  можно отнести к фтору, участвующему в связях  $\equiv$ CF и >CF<sub>2</sub>, а линию с меньшей  $E_{cB}$  к фтору, образующему «полуионную» связь С…F.

В работе [9] на примере соединений CxN авторы показали, что изменение электронной структуры углеродной матрицы вследствие замены части углерода на атомы азота облегчает процесс дальнейшего фторирования.



Рис. 3. Спектры C1s фторированного ОГ и фторированного лигнина: *a* – ΦΟΓ; *δ* – фторированный лигнин; C<sup>\*</sup> – линия углеводородных загрязнений Fig. 3. C1s spectra of the fluorinated oxidized graphite and fluori-

nated lignin: a – fluorinated oxidized graphite,  $\delta$  – fluorinated lignin, C<sup>\*</sup> – carbon contaminations

Следует отметить, что во всех образцах ОГ, использованных для синтеза ФОГ, электронная структура исходной углеродной матрицы была в разной степени изменена вследствие присутствия кислорода. Электронная структура исходного гидролизного лигнина изначально также неоднородна из-за особенностей строения углеродного «скелета» и присутствия различных функциональных групп, связанных с ним.

Существующее при описанных выше условиях сопряжение различных углеродуглеродных связей, а также присутствие кислорода в соединениях ФОГ и фторированного лигнина влияют на распределение электронной плотности между фтором и углеродом, приводя к ее отличию от наблюдаемой в стандартных соединениях типа (CF)<sub>n</sub> и ( $C_2F_4$ )<sub>n</sub>. Это, в свою очередь, ведет к регистрации других энергий связи углерода и фтора вследствие изменения электростатического потенциала как начальных (до фотоионизации), так и конечных состояний исследуемых атомов.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изложенные результаты исследований показывают, что метод РФЭС позволяет получить важную информацию об электронном строении и химических связях в углеродных материалах и их соединениях. С помощью этого метода можно также изучать влияние условий синтеза на электронное строение конечных продуктов реакций. В данной работе показано, что при взаимодействии образцов бисульфата графита с бертолетовой солью при всех концентрациях окислителя образуются кислородсодержащие соединения внедрения в форме ионной соли. Экспериментально установлено, что превращение этих соединений в оксид графита (с изменением характера связи углерода с кислородом) происходит на этапе их гидролиза. В результате сравнительного изучения РФЭ спектров поверхности и сколов кислородсодержащих соединений, синтезированных на основе высокоориентированного пиролитического графита, выявлена корреляция изменений в спектрах C1s от поверхности и объема образцов в зависимости от количества окислителя, использованного при синтезе. Изучение РФЭ спектров фторированных соединений окисленного графита и фторированного лигнина показало, что, изменяя электронную структуру углеродной матрицы путем ее предварительного окисления, можно контролировать типы образующихся фторуглеродных связей. Фторирование окисленного графита и гидролизного лигнина при температурах до 375 К приводит к появлению в них связи между углеродом и фтором так называемого «полуионного» («полуковалентного») типа. На основе сравнительного анализа данных РФЭС различных фторуглеродных систем показано, что предварительное окисление углеродной матрицы является одним из условий образования такого рода связей, а протяженная слоистая углеродная структура не обязательна для формирования таких связей.

Авторы выражают признательность к.х.н. Уминскому А.А. и к.х.н. Цветникову А.К. за синтез и химический анализ соединений ОГ, ФОГ и ФЛ.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. // Adv. Phys. 1981. V. 30. N 2. P. 139-326.
- Зиатдинов А.М., Зеленский Ю.В., Уминский А.А., Ипполитов Е.Г. // ЖНХ. 1985. Т. 30. Вып. 7. С. 1658-1664;
   Ziatdinov A.M., Zelenskiy Yu.V., Uminskiy A.A., Ippolitov E.G. // Zhurn. Neorg. Khim. 1985. V. 30. N 7. P. 1658-1664 (in Russian).
- 3. Salaneck W.R., Brucker C.F., Fischer J.E., Metrot A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 9. P. 5037-5046.
- Зиатдинов А.М., Николенко Ю.М., Мищенко Н.М., Куликов А.П., Зеленский Ю.В., Уминский А.А. // Тез. докл. «II Всесоюзной школы по физике и химии рыхлых и слоистых кристаллических структур». Харьков: ХМПП. 1988. С. 46.

Ziatdinov A.M., Nikolenko Yu.M., Mishchenko N.M., Kulikov A.P., Zelenskiy Yu.V., Uminskiy A.A. // Theses of presentation of II All Russia school on physics and chemistry of friable and lamellar crystal structures. Kharkov. KhMPP. 1988. P. 46 (in Russian)

- 5. Mermoux M., Chable Y. // Synth. Met. 1989. V. 34. P. 157-162.
- 6. Hamwi A. // J. Power Sources. 1994. N 48. P. 311-325.
- 7. Watanabe N., Nakajima T., Touhara T. Graphite fluorides. Amsterdam: Elsevier. 1988. P. 87-89.
- 8. Panich A.M. // Synth. Met. 1999. V. 100. P. 169-185.
- 9. Groult H., Nakajima T., Kumagai N., Devilliers D. // Electrochem. Acta. 1999. V. 44. P. 3521-3531.

# А.Ф. Ильющенко, Г.В. Смирнов, А.А. Коморный, И.В. Петров, А.П. Корженевский, О.А. Дзичковский

# УДАРНО-ВОЛНОВОЙ СИНТЕЗ И КОНСОЛИДАЦИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

(Институт порошковой металлургии, НП ЗАО «Синта») e-mail: lab414@mail.ru

Обсуждаются вопросы ударно-волнового синтеза и консолидации наноразмерных алмазов. Получены порошки алмазов с зерном от 5 до 100 нм с использованием в качестве сырья для синтеза смесевых бризантных взрывчатых веществ на основе тротила и гексогена. Приведены экспериментальные данные по горячей ударно-волновой консолидации порошков ультра- и нанодисперсных алмазов.

**Ключевые слова:** наноразмерные порошки, алмазы, детонация, синтез, консолидация, взрывчатые вещества

# введение

Для получения качественной высокопрочной керамики используют ультрадисперсные исходные порошки, в мелкозернистой структуре такой керамики в максимальной степени реализуются возможности для торможения, отклонения, ветвления и взаимодействия трещин под чрезмерной нагрузкой. Особый интерес представляют поликристаллические алмазные наноструктурные компакты, имеющие наиболее высокую прочность и твердость, которые возможно изготовить посредством детонационного синтеза и ударно-волновой консолидации [1, 2]. Ультрадисперсные алмазы производят в больших объемах методом детонационного синтеза при взрыве бризантных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом, т.е. с избыточным содержанием углерода, входящего в их состав. Образование конденсированного углерода в продуктах детонации определяется протеканием, главным образом, двух реакций:  $2CO \leftrightarrow CO_2 + C$ ;  $CO + H_2 \leftrightarrow H_2O + C$ , в которых равновесие сдвигается влево с повышением температуры и вправо - с ростом давления. Эти процессы активизируются с увеличением плотности заряда и повышением детонационного давления. Максимальное выделение углерода в конденсированной форме в продуктах детонации происходит, когда кислород ВВ окисляет весь водород до воды, а остаток кислорода расходуется на окисление углерода до СО<sub>2</sub>.

Для ударно-волнового синтеза использовались смеси тротила (углерода) с более мощными ВВ-сенсибилизаторами: гексогеном, октогеном, триаминотринитробензолом и др. Сопоставление величин давления и температуры в детонационных волнах, характерных для оптимальных условий и составов, когда в плоскости Жуге углерод попадает в область жидкого состояния на фазовой диаграмме, показывает, что для смесевых ВВ доля алмазных фаз в конденсированном углероде оказывается выше, чем у тротила, мощность детонационной волны которого при отсутствии сенсибилизатора не достигает порогового уровня.

Выход алмазной фазы от общего количества конденсированного углерода определяется не только мощностью применяемого сенсибилизатора, его химическим составом, дисперсностью, но и условиями проведения синтеза. На рис. 1 приведены поля распределения основных термодинамических параметров детонации цилиндрического заряда октогена вокруг расположенного внутри углеродсодержащего материала. Одновременное инициирование заряда по периметру верхнего и нижнего торца вставки приводит к столкновению и отражению детонационных волн в плоскости симметрии z = 0, и на оси сечения r = 0.

При встрече фронтов в центральной области течения давление максимально, затем оно падает по мере расширения продуктов детонации от оси и центральной плоскости заряда. На фронте сходящихся сначала к оси стержня, а затем к плоскости симметрии заряда параметры ударных волн достигают чрезвычайно больших значений от 330 до 600 ГПа, что определяет дальнейшее развитие процесса и состав продуктов детонационного синтеза. Расчеты показывают, что развитие и характер реакций заметно меняется в зависимости от диаметра заряда, плотности ВВ, способа инициирования взрыва и схемы эксперимента.

Соединение между частицами, инициирование фазовых переходов и химических реакций, термомеханических процессов на границах раздела, образование метастабильных структур определяются такими явлениями, как локализации деформации и формирования горячих пятен на поверхности частиц. При очень высоких скоростях нагрева и деформации температура поверхности частиц достигает плавления и возможна их сварка в жидкой фазе.



Рис. 1. Взаимодействие детонационных и ударных волн: (a-u) – распределение давлений с интервалом 0,5 мкс Fig. 1. Interaction of detonation and shock waves: (a-u) – distributions of the pressures with interval of 0.5 µs

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза (УДА) производства НПО «Алит» (1), НПО «Синта» (2) и низкосортные поликристаллические порошки искусственных алмазов производства Гомельского завода «Кристалл», наряду с натуральными алмазами использовались как исходные материалы. Средние размеры частиц изменялись от 5 нм до 20 мкм. Материал УДА был получен методом детонационного синтеза и имел минимальные размеры частиц поликристаллических или аморфных по природе. Зольность порошка составляла 1,95-2,07 % по массе. Данные качественного и полуколичественного рентгенофазового анализов исходных порошков показали для УДА (1): Diamond (6.675) Cub – 93,1 %; C Lonsdaleite (19.268) Hex – 3,9 %; C Chaoite (22.1069) Hex -1,1 %; C (26.1076) Hex -1,1 %. Для УДА (2): Diamond (6.675) Cub – 99,8 %; C (26.1079) 6R - 0,2 %. Размер частиц материалов оказался вне диапазона техники, применяемой для микронных продуктов, и имел широкий разброс с центром в области нанометровых размеров. Дифракция рентгеновских лучей показала, что размер кристаллитов составляет приблизительно 5 нм. Анализ Рамана показал очень небольшие размеры кристалла, о чем свидетельствует низкий пик интенсивности и ширина пика  $(30 \text{ cm}^{-1})$  по сравнению с контрольными образцами. В результате ТЕМ-анализа установлено, что частицы обладали электронной прозрачностью, и размер их приблизительно составил 15-25 нм при увеличении 300000 и 400000 соответственно. SEM анализ показал, что испытываемый материал представляет собой агрегаты из отдельных частиц размером менее 100 нм. Величина и различие между результатами удельной площади поверхности (275-300 м<sup>2</sup>/г) и плотности на различных образцах УДА подтвердили такое распределение и диапазон размеров.

В первой серии экспериментов, повторяющих условия и рекомендации работы [1] исходные порошки рафинировали, нагревая до 700 К в течение 30 минут под вакуумом в  $10^{-2}$  Па, и герметично запрессовывали в стальную нержавеющую капсулу с помощью вакуумного гидравлического пресса так, чтобы порошковый образец достигал плотности 50 % от теоретической. Снаряженный контейнер с образцом помещался в ампулу сохранения и нагружался либо стальным ударником со скоростью до 2,6 км/с, ускоренным генератором плоской волны, либо объемным контактным зарядом ВВ. Консолидированные образцы в виде дисков извлекались с помощью токарного станка. Образцы подвергались металлографическим исследованиям, которые подтвердили основные выводы работ [1, 5] и наши предположения по свойствам и качеству. Порошки ультрадисперсного алмаза в отличие от микрокристаллических были хорошо консолидированы и электронная микроскопия (SEM) показала наличие полного сплавления частиц порошка в монолитную структуру (рис. 2).

Металлографические исследования включали: макро- и микротопограммы поверхностей частиц исходных порошков УДА, топографию поверхности и фрактографию изломов образцов и сколов алмазных частиц в световом микроскопе Mef-3; рентгенофазовый качественный и полуколичественный анализы исходных порошков и компактных образцов на дифрактометре ДРОН-3; рентгеновскую съемку в сканирующем режиме линии (331) исходных порошков и компактных образцов, обработку линий (331) по подпрограмме «SPLEET.LINE» программы «GOR» [6] с целью прецизионного определения положения линии (угла 2θ), ширины линии, параметров решетки и размеров областей ближнего порядка; исследование в просвечивающем электронном микроскопе с получением электронных микрофотографий, электронограмм с их расчетом и определением фаз.

Если судить по размерам области ближнего порядка (размерам кристаллитов), то УДА после консолидации, вероятно, остались в пределах нанокристаллического состояния - ближе к нижнему пределу, при котором наиболее отчетливо проявляется значительный эффект изменения свойств материалов.



Рис. 2. Излом консолидированного взрывом порошка ультрадисперсного алмаза с исходным размером частиц в 5 нанометров и отдельные гранулы после дробления

Fig. 2. Fracture of ultra dispersed diamonds powder consolidated by blast with initial size of the particles of about 5 nm and separate granules after crushing

Техника ударного эксперимента с использованием установок импульсной горячей вакуумной сварки описана нами ранее [3] и существенно отличается от принятой в работах [1, 4]. Процесс напоминает сжатие «талого» снега и его быструю кристаллизацию. Контролируемая импульсная термическая активация в высоком динамическом вакууме и быстрая скорость охлаждения позволяют удерживать температуру ударного сжатия в допустимых пределах, предотвращая даже частичную графитизацию содержимого ампулы сохранения.

Стальная ампула с исходным материалом диаметром 48 мм с толщиной стенки 16,5 мм нагружалась зарядом составного взрывчатого вещества толщиной порядка 60-70 мм. Капсула с исследуемым порошком диаметром 8 мм размещалась в центре ампулы. Горячая ударная консолидация порошка алмаза включала динамическое вакуумирование, предварительное рафинирование, скоростной нагрев смеси и ударное сжатие, вызывающее дополнительное локальное повышение температуры поверхности частиц вплоть до температуры плавления, жидкофазную консолидацию композита в условиях высоких давлений и температур и последующую скоростную закалку метастабильной структуры. Предварительный и окончательный нагрев смеси осуществлялся импульсом тока, пропускаемым через центральный стержень, трубку или смесь порошков графита и алмазного порошка. В зависимости от состава смеси и размеров капсулы время импульсного нагрева составляло от долей до нескольких единиц секунды.



Рис. 3. Изломы образцов после импульсной высокотемпературной обработки Fig. 3. Fractures of the samples after the pulsed hot processing

На рис. 3 приведены результаты экспериментов по сварке поликристаллических алмазов методом импульсной высокотемпературной обработки. Показаны изломы образцов. Фазовый состав, параметры макро- и микроструктуры после импульсной высокотемпературной взрывной консолидации, в отличие от результатов указанных выше работ, подтвердили возможность получения монолитной структуры на относительно крупных (размером больше критического) порошках. Полученные образцы имели компактный вид и высокие прочностные свойства.

Анализ фрактограмм таблеток показал, что разрушение в них происходит путем образования сетки макро- и микротрещин, при этом основные трещины сопровождаются вторичными, фронт трещины долома – волнообразный, имеет гребни; поверхность разрушения имеет дисперсное строение, причем наибольшая дисперсность в порошке (1). Такое развитие разрушения можно отнести к полухрупкому, с наличием некоторой малой доли пластичности при зарождения микротрещин. Анализ микрорельефа разрушения показывает существенное отличие механизма разрушения таблеток. Для порошков (1, 2) – типичное внутризеренное разрушение мелкозернистого поликристалла сколами по плоскостям спайности, характерное для состояния первичной рекристаллизации и после термообработки – хрупкое внутризеренное разрушение поликристалла. Для порошка (3) – со ступенями скола по границам двойников. Анализ микрорельефа разрушения сколом свидетельствует о наличие субструктурных дефектов в кристаллах.

Результаты исследования в просвечивающем электронном микроскопе во многом согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Анализ электронограмм дополняет представление о нанокристаллическом и микрокристаллическом состоянии алмазов после обработки взрывом и стандартной термообработки. Рентгенографические исследования указывали, тем не менее, на большой разброс плотности поликристаллов и малый размер первичных монокристаллов. Наблюдаемое слияние субмикронных алмазных зерен доказывает эффективность процесса импульсной консолидации нанопорошков и возможность получения монолитной структуры. Изготовленный дроблением порошок алмаза может применяться как абразивный материал.

Введение в состав исходной шихты вместо углерода мелкодисперсных реагирующих добавок, способствующих ударно-инициированным химическим реакциям при скоростном импульсном воздействии, позволяет кардинально изменить структуру материала. Положительный результат был получен и в опытах по ударной консолидации смесей ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза. Результаты исследования в просвечивающем электронном микроскопе качественно согласуются с данными рентгеноструктурного анализа. Если для исходного УДА характерны широкие диффузные кольца на электронограммах, свидетельствующие об аморфном нанокристаллическом строении, то компактные консолидированные взрывом образцы УДА (сколы кристаллов) имеют, в основном, поликристаллическое строение: на электронограммах обнаруживаются четкие рефлексы по кольцам (поликристалл). Часть электронограмм соответствует монокристаллическому состоянию.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Традиционная техника, использующая ограниченный диапазон скоростей нагружения, ударных давлений и температур не позволяет качественно уплотнить и синтезировать алмазную керамику методом взрывного прессования микропорошков алмаза или смеси алмаза с графитом [5]. Гипотеза [1] о необходимости использования сверхтонких (менее долей микрона) порошков и схема получения полностью плотной нанокристаллической керамики обоснована экспериментами на ультрадисперсных порошках детонационного синтеза. Технология горячей импульсной ударной волновой консолидации позволяет улучшить свойства нанокерамических и сверхтвердых материалов на их основе и является перспективной для получения монолитных компактов из искусственных ультрадисперсных и мелкокристаллических алмазов.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Ken-ichi Kondo, Sumiichi Sawai // J. American Ceramic Society. 1990. V. 73. N 7. P. 1983-1991.
- Смирнов Г.В. Эффекты динамической кумуляции. Мн.: «Ремико». 1999. 160 с.;
   Smirnov G.V. Effects of dynamic cumulation. Mn.: «Remiko». 1999. 160 p. (in Russian)
- 3. **Komorny A.A., Petrov I.V., Smirnov G.V.** Pulse Thermal-Mechanical Treatment of Carbons and Diamond Containing Powders on the Base of Hard Alloys. Proceeding of the I Int. and IV national conference of Powder metallurgy. RoPM'96. P. 257-262.
- Разоренов С.В., Канель Г.И., Овчинников А.А. // Детонация: Материалы 11 Всесоюзн. совещ. по детонации. Черноголовка. 1981. Вып. 2. С. 70-72; Razorenov S.V., Kanel G.I., Ovchinnikov А.А. // Detonation. Proceedings of 11 All Russia Meeting on Detonation. Chernogolovka. 1981. No 2. P. 70-72 (in Russian).
- Potter O.K., Ahrens T.J. // J. Appl. Phys. 1988. V. 53. N 3. P. 910-914.
- Протасова Н.А. Рентгенодифрагметрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов. Дис. ... к.т.н. М.: ВИАМ. 1993. 20 с.; Protasova N.A. X-ray study of thin structure of mono crystal blades from nickel alloys. Candidate dissertation on technical science. М.: VIAM. 1993. 20 р. (in Russian).

УДК 53.043, 544.032.52

# Г.А. Соколина, С.А. Денисов

# ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ СИСТЕМЫ НАНОАЛМАЗ–АДСОРБИРОВАННАЯ ВОДА ВБЛИЗИ ПЕРКОЛЯЦИОННОГО ПОРОГА

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

Изучено влияние адсорбции воды на проводимость (G) и диэлектрическую проницаемость ( $\varepsilon$ ) порошков наноалмаза детонационного синтеза. Взаимосвязь между количеством воды и электрическими параметрами системы наноалмаз – адсорбированная вода проанализирована в рамках теории протекания. Получены высокие значения  $\varepsilon$  увлажненных порошков наноалмаза, превышающие  $\varepsilon$  осушенных образцов в  $10^4-10^5$  раз (явление гигантской диэлектрической поляризации). Показано, что химическое модифицирование поверхности частиц алмаза приводит к изменению порога протекания.

Ключевые слова: наноалмаз, адсорбция воды, электропроводность, гигантская диэлектрическая проницаемость, гетерогенная система

#### ВВЕДЕНИЕ

Особенности электрофизических свойств неупорядоченных гетерогенных систем, состоящих из фракций со значительно различающимися величинами электропроводности и диэлектрической проницаемости – предмет многочисленных исследований, направленных на получение новых материалов со свойствами, часто резко отличными от свойств, составляющих их компонент.

Порошки наноалмаза (НА) с адсорбирован-

ной водой относятся к такого рода системам: в высокоомной диэлектрической матрице из частиц наноалмаза имеются локальные проводящие участки воды, перенос носителей заряда между которыми и определяет электрические свойства системы.

Важным этапом в изучении электрических свойств гетерогенных систем является установление взаимосвязи между долей проводящей фракции в матрице и электрическими свойствами системы. При анализе этих зависимостей часто пользуются представлениями теории протекания, в которой особое внимание уделяется поведению системы в критической области перехода диэлектрик – проводник (область порога протекания) [1].

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Влияние адсорбции паров воды на электропроводность и диэлектрическую проницаемость системы НА – вода было исследовано на порошках НА детонационного синтеза производства НПО «СИНТА», Беларусь, марки УДА – СП, прошедших стандартные для этих порошков химические операции очистки от неалмазных форм углерода и неуглеродных примесей.

Кроме этих порошков, исследовались порошки НА с химически модифицированной поверхностью. Модифицирование проводилось с целью изменения адсорбционных свойств поверхности алмаза [2]. В результате обработки порошков УДА-СП в парах четыреххлористого углерода при температуре 450°С в течение 1 ч к поверхности алмаза были привиты хлорные группы, придающие поверхности гидрофобные свойства [3]. Адсорбция паров воды была изучена с использованием вакуумных кварцевых пружинных весов Мак-Бена с чувствительностью 10 мкг при массе образца до 100 мг и при изменении величины относительного давления  $p/p_s$  от  $10^{-4}$  до 98 %. Перед проведением эксперимента образцы подвергались дегазации при давлении 10<sup>-4</sup> Торр до постоянного веса при температуре 433 К.

Для определения удельной поверхности и пористости этих порошков были проведены эксперименты по низкотемпературной адсорбции паров азота с использованием прибора ASAP 2020 MP (Micromeritics, США). Было установлено, что на порошках НА примерно 90 % азота адсорбируется в порах со средним размером 12 нм и ~10 % – в порах со средним размером 1 нм, удельная поверхность исходного и модифицированных образцов составила 300, 290 м<sup>2</sup>/г для исходного и хлорированного соответственно. Средний диаметр индивидуальных частиц составил 4 нм.

Измерение электропроводности (G) и диэлектрической проницаемости (є) исходных и модифицированных наноалмазных порошков до и после адсорбции воды проводилось в специальной вакуумной установке, в которой давление паров воды изменялось от  $10^{-2}$  до 18 Торр, что соответствовало изменению величины относительного давления паров воды p/p<sub>s</sub> от 5·10<sup>-2</sup> до 98 %. Порошок НА загружался в ячейку, изготовленную из алунда с  $\rho = 10^{13}$  Ом·см, и зажимался между двумя электродами из нержавеющей стали. Прижим контролировался и был равен ~15 кг/см<sup>2</sup>. Пористость образцов при этом давлении составляла ~60 %. Перед измерением образцы вакуумировались до  $p = 10^{-2}$  Торр при постоянном нагреве ячейки внешней печью до температуры 433 К в течение 30 мин. Предварительно методом термогравиметрического анализа было установлено, что такого нагрева и времени было достаточно для удаления адсорбированной воды из объема порошка.

Для измерения зависимостей G(p) и  $\varepsilon$ (p) и спользовался измеритель иммитанса E7-20, работающий в частотном диапазоне 25 Гц < f < 1 МГц при величине измеряющего напряжения 1 В. Данные по влиянию величины относительного давления паров воды на G(p/p<sub>s</sub>) и  $\varepsilon$  (p/p<sub>s</sub>), представленные далее в статье, были получены на частоте 25 Гц, выбранной с учетом чувствительности используемой измерительной аппаратуры на низких частотах.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Общепризнанным считается, что адсорбция воды начинается с взаимодействия молекул воды с первичными адсорбционными центрами (ПАЦ). В роли ПАЦ могут выступать поверхностные функциональные группы материала, на которых, преимущественно, и адсорбируются молекулы воды. Вокруг отдельных ПАЦ образуются кластеры из ассоциированных молекул воды [4], из которых затем, по мере увеличения числа адсорбированных молекул, образуются все возрастающие проводящие цепочки, формирующие далее бесконечный проводящий кластер.

В работе [5] нами были получены зависимости G и  $\varepsilon$  от величины относительного давления паров воды p/p<sub>s</sub> для HA до и после их модифицирования (рис. 1, 2). Характерной чертой представленных зависимостей является наличие критической области значений p<sub>c</sub>/p<sub>s</sub>, в которой происходят огромные, на много порядков, изменения G и  $\varepsilon$ . Подобного рода зависимости, типичные для неупорядоченных гетерогенных систем, наиболее корректно описываются теорией протекания, в которой критическая концентрация проводящей фракции, определяющая порог протекания, связывается с формированием из изолированных проводящих кластеров бесконечного проводящего кластера.



Рис. 1. Зависимости удельной проводимости от относительной влажности (p/p<sub>s</sub>) для : *1*–исходного порошка наноалмаза, *2*–хлорированного порошка

Fig. 1. Dependencies of conductivity on relative humidity  $(p/p_s)$ : *I*-initial nano diamond powder, 2-chlorinated powder



Рис. 2. Зависимости диэлектрической проницаемости от относительной влажности (p/p<sub>s</sub>) для: *1*–исходного порошка наноалмаза, *2*–хлорированного порошка

Fig. 2. Permittivity dependencies on relative humidity (p/p<sub>s</sub>): *1*-initial nano diamond powder, 2-chlorinated powder

В [5] нами был рассмотрен механизм формирования такого бесконечного проводящего кластера из одиночных кластеров воды, возникающих около поверхностно-активных центров на поверхности алмаза.

В теории протекания анализ зависимостей G и є от концентрации проводящей фазы обычно ведется с использованием данных о величине объемной доли проводящей фазы х в исследуемом образце. Новые экспериментальные данные по изотермам адсорбции воды на порошках наноалмаза позволили нам получить зависимости G(x) и  $\varepsilon(x)$ , представленные на рис. 3 и 4. Из рисунков видно, что они аналогичны зависимостям G и  $\varepsilon$  от  $p/p_s$ .



Рис. 3. Зависимости удельной проводимости от объемной доли воды (х) для: *1*-исходного порошка наноалмаза, *2*-хлорированного порошка; сплошные линии – аппроксимация

по теоретическим зависимостям I и II Fig. 3. Dependencies of conductivity on volume water concentration (x): 1–initial nano diamond powder, 2–chlorinated powder; solid lines – are theoretical approximations using formulas I and II



Рис. 4. Зависимости диэлектрической проницаемости от объемной доли воды (х) для : *І*–исходного порошка наноалмаза, *2*–хлорированного порошка

Fig. 4. Permittivity dependencies on volume water concentration (x): *1*-initial nano diamond powder, *2*-chlorinated powder

Определенные по максимальной величине dG/dx и dɛ/dx значения величины порога протекания  $x_c$  по проводимости составили ~3,5 % и ~2,2 % для исходного и хлорированного порошка соответственно; а по  $\varepsilon(x)$  ~3,3 % для исходного порошка и ~2 % – для хлорированного.

В работе Эфроса и Шкловского [1] при рассмотрении диэлектрической матрицы с проводящими включениями было показано, что, если доля проводящей фракции х меньше значения x<sub>c</sub>, соответствующего порогу протекания, то проводимость системы:

$$G(x) = G_d(x_c - x)^{-q},$$
 (I)

где G<sub>d</sub> – проводимость диэлектрической фракции, а q - критический индекс теории протекания, равный 1,3 для двухмерного и ~1 для трехмерного случая. За порогом протекания:

$$\mathbf{G}(\mathbf{x}) = \mathbf{G}_{\mathbf{w}}(\mathbf{x} - \mathbf{x}_{c})^{\mathrm{t}}, \qquad (\mathrm{II})$$

где t – другой критический индекс, равный 1,3 для двумерного случая и 1,6 для трехмерного случая. Установлено, что величина проводимости на пороге протекания зависит от соотношения проводимости фракций и при  $h = G_d/G_w \ll 1$  достигает значения:

$$G(x_c) = G_w h^s, \qquad (III)$$

где G<sub>w</sub> – проводимость низкоомной фракции, а s еще один универсальный индекс теории протекания, связанный с индексами t и q соотношением q = t(1/s-1), для двухмерного случая равная 0,5 и для трехмерного ~0,62. Показано, что величина диэлектрической проницаемости системы є при х<sub>с</sub> также зависит от соотношения проводимостей фракций:

$$e \sim (G_w/G_d)^{l-s}$$
, (IV)

и около порога протекания  $\epsilon \sim 1/|x-x_c|^q$ . Из условия, что  $G_d{\sim}10^{-11}~\text{Om}^{-1}{\cdot}\text{сm}^{-1}$  для исходного порошка,  ${\sim}4{\cdot}10^{-11}~\text{Om}^{-1}{\cdot}\text{сm}^{-1}$  для хлорированного, а  $G_w$  находится в интервале  $\sim 10^{-6}$ - $10^{-4} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ , по формуле (III) была определена величина G(x<sub>c</sub>), которая составила  $\sim 10^{-8}$  $10^{-7} \text{ Om}^{-1} \cdot \text{сm}^{-1}$ , что достаточно близко к значениям G на пороге протекания, полученным в эксперименте.

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что наилучшая аппроксимация G по формулам I и II имеет место при q = 1,28, t = 1,25 для исходного порошка и q = 1,35 t = 0,75 - для хлорированного (рис. 3).

Отличие величин определенных индексов от значений, предсказанных теорией, может быть связано с тем, что процесс переноса носителей заряда более сложный, чем предполагает теория протекания, когда рассматривается только или задача узлов, или задача связей.

Из теории протекания следует также, что в системе, состоящей из диэлектрических и проводящих фракций, переход системы из диэлектрической в проводящую происходит при x<sub>c</sub> = 16 %. Как видно из рис. 3, для системы НА – адсорбированная вода он существенно ниже и, как отмечалось выше, составляет ~3,5 % для исходного порошка и ~2,2 % - для хлорированного. Это снижение величины порога протекания может быть связано с покрытием всей или части поверхности диэлектрических частиц проводящей пленкой воды, что равносильно увеличению доли проводящей фракции в системе и что, вероятно, имеет место и при адсорбции воды на алмазных порошках. Подобного рода снижение x<sub>c</sub> наблюдалось в [6, 7] для увлажненных порошков горных пород.

Из представленного на рис. 4 графика  $\varepsilon(x)$ видно, что є, как и G, резко увеличивается на пороге протекания, возрастая до огромных значений, превышающих є осушенных порошков в 10<sup>4</sup>-10<sup>5</sup> раз (явление низкочастотной гигантской поляризации, типичное для многих гетерогенных систем с резко различающимися значениями проводимости [6-7]). Большое увеличение є при адсорбции воды на алмазных порошках было обнаружено также Бацановым [8]. Следуя [1], мы предполагаем, что в нашем случае высокие значения є связаны с формированием в гетерогенной матрице между проводящими включениями воды системы микроконденсаторов, емкость которых, по мере увеличения концентрации проводящих включений и уменьшения толщины диэлектрических прослоек на пороге протекания, приводит к гигантскому росту емкости, приводящему к увеличению диэлектрической проницаемости системы.

Особого внимания, на наш взгляд, заслуживает установленный факт сдвига порога протекания в результате модифицирования поверхности порошков НА, поскольку это означает, что, проводя различного рода химические обработки, можно сдвигать область с высокой чувствительностью по G и є к давлению паров воды в окружающей среде по шкале p/p<sub>s</sub>, что может способствовать разработке на основе алмазных порошков высокочувствительных датчиков давления паров воды емкостного и резисторного типа в широком диапазоне  $p/p_s$ .

#### выводы

Установленная взаимосвязь между количеством адсорбированной порошками наноалмаза воды и величинами электропроводности и диэлектрической проницаемости описывается в представлениях теории протекания с критическими индексами, определяемыми состоянием поверхности наноалмаза.

Показано, что химическое модифицирование поверхности частиц наноалмаза приводит к изменению порога протекания системы наноалмаз адсорбированная вода.

Явление гигантской диэлектрической поляризации увлажненных порошков наноалмаза на пороге протекания объяснено формированием в алмазной матрице между проводящими кластерами воды системы микроконденсаторов.

Высокая чувствительность электрических свойств порошков наноалмаза к содержанию воды может быть использована для получения сенсоров паров воды с высокой чувствительностью.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

 Efros A.L., Shklovskii B.I. // Phys. Stat. Sol. B. 1976. V. 76. N 2. P. 475-485.

- Lapina V., Akhremkova G., Gubarevich T., Schreiber Y. // Rus. J. Phys. Chem. A. Foc. Chem. 2010. V. 84. N 2. P. 267-271.
- Spitsyn B.V., Davidson J.L., Gradoboev M.N., Galushko T.B., Serebryakova N.V., Karpukhina T.A., Kulakova I.I., Melnik N.N. // Diam. Relat. Mat. 2006. V. 15. N 2-3. P. 296-299.
- 4. Vartapetyan R.S., Voloshchuk A.M. // Russ. Chem. Rev. 1995. V. 64. N 11. P. 985.
- Denisov S.A., Sokolina G.A., Kiseleva O.A., Spitsyn B.V. // Fuller. Nanotub. Carb. Nanostruct. 2012. V. 20. N 4-7. P. 633-637.
- Chelidze T.L., Gueguen Y. // Geophys. J. Intern. 1999. V. 137. N 1. P. 1-15.
- 7. Chelidze T.L., Gueguen Y., Ruffet C. // Geophys. J. Intern. 1999. V. 137. N 1. P. 16-34.
- Batsanov S.S., Gavrilkin S.M., Batsanov A.S., Poyarkov K.B., Kulakova I.I., Johnson D.W., Mendis B.G. // J. Mat. Chem. 2012. V. 22. N 22. P. 11166-11172.

УДК 537.533.2

#### И.В. Ехменина, Е.П. Шешин

# ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗЛУЧЕНИЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ЛАМП С АВТОКАТОДАМИ ИЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

(Московский физико-технический институт (государственный университет)) e-mail: ehmenina@mail.ru, sheshin@mail.mipt.ru)

# Исследованы основные характеристики автоэмиссионных источников излучения, такие как: спектральный состав излучения, световая эффективность, рабочие анодные напряжения и ток.

Ключевые слова: автоэлектронная эмиссия, катодолюминофор, излучение, эффективность, лампа

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время идут интенсивные исследования в области создания плоских энергосберегающих и одновременно эффективных источников излучения [1-3, 6, 7] на основе автокатодов [4, 5].

К наиболее привлекательным свойствам рассматриваемых катодолюминесцентных источников излучения следует отнести их высокую экологичность, широкий диапазон рабочих температур, высокую устойчивость к механическим вибрациям и колебаниям напряжения в сети, низкую инерционность (время «электрического» включения катода не превышает 10<sup>-8</sup> с), широчайший диапазон цветности и высокую долговечность. Благодаря применению автокатода источник света не имеет греющихся частей.

Весьма перспективными областями применения катодолюминесцентных источников света являются: реклама, освещение на транспорте (здесь определяющие параметры — устойчивость к вибрациям, экологичность), светофоры (по своим эксплуатационным параметрам они не будут сильно отличаться от получающих сейчас все большее распространение светофоров на основе светодиодов, однако их стоимость будет заведомо более низкой), авиация и космос (т. е., прежде всего, работа при низких температурах), аварийное освещение (безопасность, работа от аккумуляторов, экологичность). Следует также отдельно отметить и широкие возможности миниатюризации источников света различного назначения, вплоть до создания цветных матричных дисплейных экранов на основе миниатюрных элементов.
Одной из важнейших задач при разработке автоэмиссионного источника излучения является выбор люминофора, обладающего наилучшими характеристиками: высокой световой эффективностью, подходящим спектральным составом излучения, а также длительным сроком службы.

Цель данной работы – исследование характеристик автоэмиссионных источников излучения, обладающих различным цветом излучения: зеленым, синим, красным, белым и ультрафиолетовым.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования характеристик люминофоров проводились в вакуумной камере по схеме, представленной на рис. 1. Для измерения параметров люминофоров они наносились на анодную стеклянную пластинку со слоем ITO методом трафаретной печати. Анод ставился в триодную конструкцию с автокатодом из пучка углеродных волокон. Люминофоры испытывались при анодном напряжении 8÷12 кВ и анодном токе 10÷50 мкА, что соответствует рабочему режиму проектируемого источника света. Проводились измерения распределения интенсивности потока излучения по длинам волн при помощи дифракционного спектрометра Ocean Optics HR-2000, фиксировалась площадь излучающей поверхности. По этим данным рассчитывалась световая эффективность катодолюминофоров.



Рис. 1. Схема измерения параметров люминофоров Fig. 1. Scheme for measuring the parameters of the phosphors

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследовались характеристики различных люминофоров производства НИИ «Платан», г. Фрязино.

В результате работы были получены спектральные, световые и энергетические характеристики катодолюминофоров, такие как: спектральный состав излучения, световая эффективность (достигающая значения до 55Лм/Вт), рабочие анодные напряжения и ток. Результаты исследований представлены на рис. 2-6 и в таблице.







Рис. 3. Спектр излучения люминофора КЛК-6 (красный цвет) Fig. 3. The emission spectrum of the phosphor (red)



Рис. 4. Спектр излучения люминофора КЛЗ-1 (зеленый цвет) Fig. 4. The emission spectrum of the phosphor (green)



Рис. 5. Спектр излучения люминофора КЛС-6 (синий цвет) Fig. 5. The emission spectrum of the phosphor (blue)



Рис. 6. Спектр излучения люминофора КЛ-УФ (ультрафиолет) Fig. 6. The emission spectrum of the phosphor (ultraviolet)

Исследования показали, что проектируемая лампа, в зависимости от используемого катодолюминофора, может обладать различными спектральными характеристиками, а следовательно, использоваться для широкого диапазона применений. Наиболее ярким и высоковольтным катодолюминофором из предложенных оказался люминофор с зеленым цветом свечения. Такой катодолюминофор достигает своей максимальной эффективности – 55 Лм/Вт при анодном напряжении 9 кВ и токе катода 50 мкА.

Таблица Характеристики исследуемых катодолюминофоров Table Characteristics of phosphors under study

		o or phosphore at	aer seaag
Цвет из- лучения	Анодное на- пряжение, при котором дости- гается макси- мальная эффек- тивность, кВ	Ток катода, при котором достига- ется максимальная эффективность, мкА	Эффектив- ность, Лм/Вт
Белый	7	30	32
Красный	6	25	25
Зеленый	9	50	55
Синий	6	30	18
УΦ	8	50	4%

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Itoh S. and Tanaka M. // Proc. of IEEE. April 2002. V. 90 N 4. P. 514.
- Sheshin E.P., Suvorov A.L., Bobkov A.F., Dolin D.E. Light Source On The Basis Of Multitip Field Emission Cathode From Carbon Materials // Abst. Of 7th Int. Vac. Microelectron. Conf., 1994. Grenoble, France. P. 423–426.
- Лейченко А., Шешин Е., Щука А. // Электроника: Средства отображения информации. 2007. № 6. С. 94-101; Leiychenko A., Sheshin E., Shchuka A. // Elektronika: Sredstva otobrazheniya informatsii. 2007. N 6. С. 94-101 (in Russian).
- Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: Изд-во МФТИ. 2001. С. 287;
   Sheshin E.P. Surface structure and field-emission properties of carbon materials. М.: MFTI. 2001. 287 (in Russian).
- Filip V., Nicolaescu D., Tanemura M., Okuyama F. // Journ.Vacuum Science Technol. 2003 V. 21. N 1. P 382-390.
- 6. Saito Y., Hata K., Takakura A., Yotani J., Uemura S. // Physics Condens. Matter. 2002. V. 323. N 1-4. P. 30-37.
- Ехменина И.В., Шешин Е.П., Чадаев Н.Н. // Нано- и микросистемная техника. 2010. № 4. С. 45-48; Akhmenina I.V., Sheshin E.P., Chadaev N.N. // Nano i Mikrosistemnaya Tekhnika. 2010. N 4. P. 45-48 (in Russian).

И.А. Мансурова\*, О.Ю. Копалина\*, С.В. Фомин\*, Г.А. Хлебов\*, В.Е. Ваганов\*\*, Т.П. Дьячкова-Машкова\*\*\*

# ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ И ХИМИИ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА СВОЙСТВА ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

(\*Вятский государственный университет, \*\*Владимирский государственный университет, \*\*\*Тамбовский государственный технический университет) e-mail: mashtatpetr@mail.ru, irinamansurova@mail.ru, rubber\_zerg@mail.ru, samaya11111@mail.ru, viktor.vaganov@vlsu.ru

Исследовано влияние строения и химии поверхности углеродных нанотрубок и нановолокон на свойства наполненных резиновых смесей и вулканизатов на основе БНКС-28. Установлено, что модификация малоактивного техуглерода ТУ 803 П углеродными нанотрубками способствует росту межфазных взаимодействий каучукнаполнитель, а модификация нановолокнами, напротив, увеличивает уровень взаимодействий в структуре наполнителя и тем в большей степени, чем выше удельная поверхность нановолокон.

Ключевые слова: эластомерные композиции, наполнитель, нанотрубки, нановолокна

#### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время улучшение комплекса свойств у резиновых изделий представляется возможным за счет модификации эластомерных композиций наноматериалами, преимущества которых связаны с наноразмерным состоянием их структурных единиц. При этом особый интерес представляют углеродные наноструктуры (УНС), построенные из  $sp^2$  гибридизованного углерода и имеющих химическое сродство, как к ненасыщенным карбоцепным каучукам, так и техуглероду (ТУ), основному наполнителю резин. По морфологическим особенностям УНС сильно отличаются друг от друга: от имеющих сферическую или близкую к сферической форму фуллеренов и астраленов до имеющих нитевидное строение углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ). Причем, в зависимости от условий синтеза строение УНС широко варьируется, например, по количеству слоев в случае УНТ и способу укладки графеновых плоскостей относительно оси волокна в случае УНВ.

Известно, что использование коротких волокон в эластомерных композициях позволяет значительно повысить модули и твердость резин, а при дополнительной модификации волокон олигомерами, содержащими активные функциональные группы, улучшить прочностные и усталостные характеристики резин [1]. Потенциал нитевидных УНС с высоким аспектным соотношением (~1000 и более) пока относительно мало изучен. Известно, что исходные и функционализированные УНТ проявляют свойства эффективных элементов усиления полимерных пленок и вулканизатов на основе натурального, бутадиен-стирольного каучуков за счет формирования контактов полимер-наполнитель и наполнитель-наполнитель [2, 3], а также ориентационных эффектов, возникающих при одноосном деформировании образцов [4]. При этом содержание УНТ в модифицированных композитах, как правило, составляет от 1,0 до 10 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука. При более высоких содержаниях наночастиц в структуре композита формируются агломераты, инициирующие трещины и снижающие его разрывную прочность. Также известно, что полимерные композиты, содержащие УНТ, УНВ обладают демпфирующей способностью, благодаря относительно слабой связи и межфазному трению между отдельными нанотрубками и матрицей [5, 6].

Целью настоящей работы является исследование влияния строения нитевидных УНС на комплекс свойств наполненных резиновых смесей и вулканизатов на основе бутадиен-нитрильного каучука БНКС-28.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования явились УНС, полученные по CVD технологии (рис. 1): нативные УНТ и функционализированные в условиях газофазного окисления (УНТ-ФГФ), а также УНВ различной морфологии. По строению УНТ представляют собой многослойные структуры, содержащие до 12 графеновых слоев, внешний диаметр УНТ d<sub>внеш</sub>=8÷15 нм, диаметр внутреннего канала d<sub>внутр</sub>=4÷8 нм, длина нанотрубок более − 2 мкм. УНТ не подвергались дополнительной очистке после процесса синтеза, содержат 3-4 масс. % остатков катализатора в виде оксидов магния и алюминия с примесью оксидов кобальта и молибдена. Содержание общего кислорода в УНТ-ФГФ составляет 7,4 ат. % по данным растровой электронной микроскопии и 11,1 ат. % по данным РФЭС, при этом, преимущественно, кислород содержится в составе гидроксильных групп [7].

Исследованные УНВ существенно различаются способом укладки графеновых плоскостей, определяющим их физические характеристики (табл. 1). Последний может стать фактором, влияющим не только на количество физически или химически активных центров на межфазной поверхности, но и центров топологического связывания механических зацеплений участков макромолекул в переходном слое полимер – наполнитель в вулканизатах.



Рис. 1. Электронные микрофотографии исследуемых УНС: УНТ – а; УНВ "перистой" (б) морфологии Fig. 1. Electron micrographs studied CNS: CNT - a; CNF of "feathery" (б) morphologies

Модификацию резиновых смесей нанодобавками осуществляли через модификацию ТУ согласно [8]. Состав резиновых смесей соответствует (масс. ч.): БНКС-28 – 100; сера - 2,0; сульфенамид Ц – 1,5; оксид цинка – 4,0; стеариновая кислота – 1,0; ДБФ – 20,0; диафен ФП – 1,0; ацетонанил Н – 1,0; ТУ П 803 – 100,0; УНТ/УНВ – 0,001  $\div$ 1,0.

Таблица 1
Условия синтеза и структурные характеристики УНВ
Table 1. Conditions of synthesis and structural charac-
teristics of CNF

	teris	tics of C	NF			
Морфоло-	Karauuparon	<i>T</i> синте-	$S_{\rm yg}$ ,	V <sub>пор</sub> ,	$V_{\rm MII}$ ,	$d_{\text{nop}}$ ,
гия	Катализатор	за, °С	$M^2/\Gamma$	$c M^{3/\Gamma}$	см <sup>3</sup> /г	Å
Перистая	75% NiO + 12% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	306	0,67	0,0147	87
Промежу- точная	75% NiO + 12% CuO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	700	135	0,26	0,0011	75

Смеси готовили на вальцах при температуре 70–80 °С. Вязкость резиновых смесей (ГОСТ 10722-76) определяли на вискозиметре фирмы «Prescott», вулканизационные характеристики (ГОСТ 12535-84) – на безроторном виброреометре фирмы «Prescott». Механические свойства вулканизатов оценивали по ГОСТ 270–75.

Количество поперечных связей в единице объема вулканизата определяли методом равновесного набухания в толуоле.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Эффект усиления эластомерных матриц активными марками ТУ связан с увеличением интенсивности межфазных взаимодействий каучук – наполнитель, а также формированием цепочечных структур из агрегатов ТУ [9]. Можно предполагать, что модификация малоактивного ТУ 803 П с величиной удельной поверхности 17,2 м<sup>2</sup>/г будет сопровождаться увеличением количества физически, химически и топологически активных центров для связывания с макромолекулами каучука.

Модельные опыты по модификации ТУ N220 нанотрубками показали, что в результате совместной ультразвуковой обработки агрегаты ТУ адсорбируются на поверхности как одиночных нанотрубок, так и их пучков, создавая предпосылки для формирования цепочечных структур наполнителя в вулканизатах (рис. 2) и изменения уровня их механических свойств.

В табл. 2 приведены данные по свойствам резиновых смесей и вулканизатов, модифицированных УНТ и УНТ-ФГФ.

Из таблицы видно, что введение нанотрубок приводит к росту уровня напряжений в вулканизатах при одноосном деформировании до 32 % без ухудшения разрывной прочности. Величины относительных удлинений вулканизатов снижаются с ростом содержания нанотрубок. Твердость вулканизатов, модифицированных исходными и окисленными УНТ, возрастает примерно в равной степени на 8-9 % по сравнению с контролем.

В ходе многократного сжатия в вулканизатах модифицированных УНТ и УНТ-ФГФ наблюдается повышенный уровень теплообразования по сравнению с контролем. При исследовании релаксационных свойств установлено, что константа скорости релаксации напряжения снижается с введением нанотрубок, причем в большей степени при низких содержаниях УНТ. В анализе количества поперечных связей, приходящихся на 1 см<sup>3</sup> вулканизата, прослеживается тенденция его увеличения с ростом содержания УНТ. Такое поведение вулканизатов объясняется тем, что модификация малоактивного ТУ 803 П действительно сопровождается образованием дополнительных контактов каучук – наполнитель, сохраняющихся практически во всей области растяжений при одноосном деформировании (рис. 3), при этом наилучшим комплексом свойств обладает вулканизат, модифицированный 1,0 масс. ч. исходных УНТ.

Использование УНТ-ФГФ, содержащих гидроксильные группы, способные к донорноакцепторному взаимодействию с нитрильными группами каучука практически не дает преимуществ в целях улучшения комплекса физикомеханических свойств вулканизатов.

Таблица 2

	Резиновая смесь / Вулканизат					
Показатель	Стандарт	Содержание УНМ, масс.ч.				
	Стандарт	0,001	0,01	0,1	1,0	
Вязкость по Муни, усл. ед.	52.97	64,19	66,38	63,78	66,67	
(ME 1+4, 100 °C)*	53,87	61,29	61,13	61,62	65,37	
Оптимум вулканизации,	10.0	10,68	10,43	10,28	10,83	
мин при 150 °C	10,8	10,57	10,25	10,16	10,35	
Условное напряжение при удлинении	4.2	5,1	5,0	5,3	5,7	
100 %, МПа	4,5	5,1	4,5	5,0	5,3	
Условная прочность при	0.0	10,1	9,6	9,7	10,0	
растяжении, МПа	9,8	9,8	9,8	9,9	10,3	
0	220	300	290	270	260	
Относительное удлинение, %	330	300	320	310	280	
Условная прочность при		11,0	11,3	11,3	11.5	
растяжении после старения	12,1	$\frac{1}{11.2}$	$\frac{1}{11.1}$	$\frac{1}{11.2}$	$\overline{11.5}$	
(100°С, 24 часа), MIIa		,	,	,	7-	
Остаточное удлинение. %	13	<u>10</u>	<u>11</u>	$\underline{10}$	8	
		12	13	11	10	
Тверлость по Шору усп ел	66	<u>72</u>	<u>71</u>	$\frac{72}{2}$	$\frac{72}{2}$	
	00	70	70	71	71	
Константа скорости репаксации k**	0,44	0,32	0,31	0,39	0,37	
Константа скорости релаксации к		0,42	0,40	0,40	0,39	
ABSCHULGCTL DO OTCKOKY	33	32	33	33	31	
Эластичность по отскоку	35	33	33	32	33	
Температура основания образца после		64	63	62	64	
25 минут испытания на многократное	51	$\overline{61}$	$\overline{62}$	$\overline{62}$	$\overline{60}$	
сжатие, °С		0.05	0.04	0.04	0.04	
Равновесная степень набухания	0,87	$\frac{0,85}{0.85}$	$\frac{0,84}{0.00}$	$\frac{0,84}{0.95}$	$\frac{0,84}{0.95}$	
		0,86	0,89	0,85	0,85	
Количество поперечных связей, при-	17.61	18,19	18,50	18,69	18,62	
ходящихся на 1 см <sup>3</sup> вулканизата	17,01	17,85	17,02	18,22	18,41	

Свойства резиновых смесей и в	улканизатов, модифицированных УНТ и УНТ-ФГФ
Table 2. Properties of rubber mixt	res and vulcanizates modified with CNTs and CNT-FGP

Примечание: \* в числителе значения для УНТ, в знаменателе для УНТ-ФГФ; \*\* константа скорости релаксации определяется по формуле  $k = 2,3 \cdot tg \alpha$ , где  $\alpha$  – угол наклона прямой к оси абсцисс. Прямые строятся в координатах  $\ln (f_t - f_\alpha / f_0 - f_\alpha) - t$ , где  $f_0$  – начальное напряжение;  $f_t$  – напряжение, соответствующее моменту времени t;  $f_\infty$  - равновесное значение напряжения ния

Note: \* numerator -values for CNTs, the denominator - for the CNT-FGF; \*\* relaxation rate constant is given as  $k = 2,3 \cdot tg \alpha$ , where  $\alpha$  - the angle of the slope to the horizontal axis. Direct are built in coordinates  $\ln (f_t - f_{\alpha}/f_0 - f_{\alpha}) - t$ , where  $f_0$  - initial stress;  $f_t$  - the stress corresponding to the time t;  $f_{\alpha}$  - equilibrium stress



Рис. 2. Изображения (а, б) продуктов совместной ультразвуковой обработки УНТ и ТУ N220 в ацетоне, полученные методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) Fig. 2. Images (а, б) of products joint ultrasonic treatment of CNTs and CB N220 in acetone obtained by transmission electron microscopy (TEM)

В табл. 3, 4 приведены данные по свойствам резиновых смесей и вулканизатов, модифицированных нановолокнами разной морфологии и величиной удельной поверхности.



Рис. 3. Зависимость условного напряжения от величины деформации для стандартного вулканизата (1), для вулканизатов, модифицированных УНВ «промежуточной» морфологии (0,1 масс.ч.) (2) и УНТ (1,0 масс.ч.) (3)

Fig. 3. The dependence of apparent stress on the strain for standard vulcanizate (1), for vulcanizates modified with CNF of «intermediate» morphology (0.1 mass fraction) (2) and CNTs (1.0 mass fraction) (3)

Из табл. 3 видно, что поведение вулканизатов, модифицированных нановолокнами "промежуточной" морфологии (135  $m^2/r$ ) существенно отличается по упруго-гистерезисным свойствам: динамическая выносливость вулканизатов растет, особенно при содержании 0,1 масс.ч. УНВ (78 %). Можно предполагать, что в этом случае в модифицированных вулканизатах в большей степени формируются контакты наполнитель-наполнитель, нежели наполнитель-полимер. При этом дополнительные взаимодействия в структуре наполнителя преимущественно разрушаются при степенях растяжения 100 % и более (рис. 3).

Таблица З

	Резиновая смесь / Вулканизат				
Показатель	Стандарт	Содержание УНМ, масс.ч.			
	Стандарт	0,001	0,01	0,1	1,0
Вязкость по Муни, усл. ед. (МБ 1+4, 100 °С)	53,87	60,87	60,81	59,53	63,26
Оптимум вулканизации, мин при 150 °С	10,8	10,71	10,90	10,85	10,93
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	4,3	4,7	4,8	4,8	5,4
Условная прочность при растяжении, МПа	9,8	9,9	9,9	9,8	8,9
Относительное удлинение, %	330	310	290	260	220
Остаточное удлинение, %	13	12	11	10	8
Сопротивление раздиру, кН/м	49	49	48	49	48
Твердость по Шору, усл.ед.	66	69	69	69	70
Эластичность по отскоку	33	33	33	34	35
Усталостная выносливость, количество циклов	1147	1285	1013	2044	1493

Свойства резиновых смесей и вулканизатов, модифицированных УНВ «промежуточной» морфологии (135  $m^2/r$ ) *Table 3.* The properties of rubber mixtures and vulcanizates modified with CNF «intermediate» morphology (135  $m^2/g$ )

#### Таблица 4

	Резиновая смесь / Вулканизат				
Показатель	Стандарт	Содержание УНМ, масс.ч.			
	Стандарт	0,001	0,01	0,1	1,0
Вязкость по Муни, усл. ед. (МБ 1+4, 100 °С)	65	59	56	59	60
Оптимум вулканизации, мин при 150 °C	10,98	10,94	10,54	10,45	10,31
Условное напряжение при удлинении 100 %, МПа	6,9	4,8	4,6	4,7	4,7
Условная прочность при растяжении, МПа	13,0	10,0	10,0	11,0	10,0
Относительное удлинение, %	240	270	310	310	280
Остаточное удлинение, %	8,0	8,0	8,0	8,0	8,0
Сопротивление раздиру, кН/м	47	42	48	48	46
Твердость по Шору, усл.ед.	74	73	71	71	73
Эластичность по отскоку	28	31	31	30	31
Усталостная выносливость, количество циклов, 10 <sup>-3</sup>	28,6	41,4	37,3	38,6	32,7

Свойства резиновых смесей и вулканизатов, модифицированных УНВ "перистой" морфологии (306 м<sup>2</sup>/г) *Table 4.* The properties of rubber mixtures and vulcanizates modified with CNF of "feathery" morphology (306 m<sup>2</sup>/g)

Модификация ТУ 803 П волокнами "перистой" морфологии с величиной удельной поверхности 306 м<sup>2</sup>/г (табл. 4) еще в большей степени снижает уровень межфазного взаимодействия с каучуком: увеличивается содержание эластической фазы, что проявляется в росте усталостной выносливости (до 45 %), эластичности по отскоку, величине относительного удлинения при одноосном растяжении образцов, снижении вязкости резиновых смесей.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Никулин С.С., Пугачева И.Н., Черных О.Н. Композиционные материалы на основе бутадиен-стирольных каучуков. Изд-во "Академия Естествознания". 2008. 145 с.; Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Chernikh O.N. Composite materials based on styrene-butadiene rubber. Publisher "Akademiya Estestvoznaniya". 2008. 145 p.
- Leon D. Perez, Manuel A. Zuluaga, Thein Kyu, James E. Mark, Betty L. Lopez. Preparation, Characterization, and Physical Properties of Multiwall Carbon Nano-

tube/Elastomer Composites. Polymer Engineering and Science. 2009. P. 865–874.

- 3. Xiangwen Zhou, Yuefeng Zhu, Ji Liang, Suyuan Yu. // J. Mater. Sci. Technol. 2010. V. 26. N 12. P. 1127-1132.
- 4. Liliane Bokobza // Polymer. 2007. V. 48. P. 4907-4920.
- Jihua Gou, Scott O'Braint, Haichang Gu, Gangbing Song. // Journal of Nanomaterials. 2006. Article ID 32803. P. 1-7.
- 6. Koratkar N., Wei B., Ajayan P. // Advanced Materials. 2002. V. 14. N 13-14. P. 997-1000.
- Копалина О.Ю. // I Международная научно-практическая конференция молодых ученых «Актуальные проблемы современной науки: свежий взгляд и новые подходы». Йошкар-ола. 2012;
   Кораlina О.Yu. // I International Scientific and Practical Conference of Young Scientists: «Actual problems of modern science: a fresh perspective and new approaches». Yoshkar-Ola. 2012 (in Russian).
- Мансурова И.А., Фомин С.В., Ваганов В.Е., Ермолин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 92-94;

Mansurova I.A., Fomin S.V., Vaganov V.E., Ermolin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 7. P. 92-94. (in Russian).

 Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. М.: Химия. 1978. 528 с.; Koshelev F.F., Kornev A.E., Bukanov A.M. General technology of rubber. М.: Khimiya. 1978. 528 p. (in Russian).

# Т.П. Дьячкова, С.В. Мищенко, А.Г. Ткачев, С.Ю. Горский, А.В. Мележик, И.В. Аносова

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССОВ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(Тамбовский государственный технический университет)

e-mail: mashtatpetr@mail.ru, nanotam@yandex.ru, eshik\_88@mail.ru, nanocarbon@rambler.ru, anosowa i w@mail.ru

Изучены закономерности жидкофазного и газофазного окисления многослойных углеродных нанотрубок с различной морфологией графеновых слоев. Исходные и окисленные углеродные нанотрубки модифицированы полианилином. Показано влияние способа и степени предварительной функционализации карбоксильными группами на эффективность протекания окислительной полимеризации анилина при модифицировании углеродных нанотрубок.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, функционализация, модифицирование, полианилин

# ВВЕДЕНИЕ

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают выдающимися физико-механическими, каталитическими, адсорбционными характеристиками и могут использоваться и как армирующий элемент композитов, и как модифицирующая добавка, которая вызывает специфическое структурирование полимеров [1-3]. Однако поверхность многослойных углеродных нанотрубок изначально химически инертна и гидрофобна, что затрудняет их введение в полярные матрицы и является причиной явлений агломерации и неэффективности практического использования. Совместимость УНТ с матрицами различной природы может быть достигнута химической функционализацией их поверхности [4]. Одним из примеров ковалентной функционализации является окисление углеродных нанотрубок, способствующее появлению на их поверхности гидроксильных, карбонильных, карбоксильных и других кислородсодержащих групп. Применение окисленных УНТ в составе различных композиционных материалов в ряде случаев показывает высокую эффективность. В частности, предварительная функционализация углеродных нанотрубок способствует их хорошей совместимости с полианилином (ПАНИ) [5-8], являющимся представителем класса электропроводящих полимеров. Модифицированные полианилином УНТ могут применяться в биосенсорике [8–10], медицине [11], в качестве электродных материалов в химических источниках тока [12-14], суперкондесаторах [15-17] и т.д.

Однако свойства композиционных материалов УНТ/ПАНИ могут зависеть как от способа предварительной функционализации, так и от условий модифицирования углеродных нанотрубок полианилином. В настоящем сообщении приведены результаты изучения закономерностей жидкофазного и газофазного окисления УНТ азотной кислотой и влияния способа предварительной функционализации на свойства модифицированных полианилином углеродных нанотрубок.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы углеродные нанотрубки «Таунит» (d = 20÷70 нм; l = 2 µм; S $_{\rm yg}$  = 120÷  $\div$ 130 м<sup>2</sup>/г), «Таунит-М» (d = 8 $\div$ 15 нм, 1 = 2 µм;  $S_{va} = 300 \div 320 \text{ м}^2/\Gamma$ ) и «Таунит-МД» (d = 30÷80 нм. 1 = 20 µм;  $S_{va} = 180 \div 200 \text{ m}^2/\Gamma),$ произведенные СVD-способом ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). УНТ очищали от примесей металлоксидных катализаторов концентрированной соляной кислотой ("х.ч."), после чего их промывали дистиллированной водой до нейтрального рН и высушивали при 100°С. Использовали два способа окисления углеродных нанотрубок: жидкофазный (кипячение в концентрированной азотной кислоте) и газофазный (выдержка в парах азотной кислоты при 140°С). В обоих случаях применялась азотная кислота квалификации «х.ч.».

Качественная идентификация функциональных групп на поверхности УНТ осуществлялась методом ИК спектроскопии (на ИК-Фурье спектрометре «Infraluum FT-801» с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$ ).

Термогравиметрический анализ исходных и окисленных образцов УНТ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 F3 Jupiter Netzsch в динамическом режиме. Во время исследования измерительную камеру продували смесью воздуха и аргона в соотношении 3:1 с расходом 40 мл/мин. Температурная программа включала в себя выдержку при температуре 30°С в течение 10 мин, нагрев от 30°С до 900°С со скоростью 10°С /мин и охлаждение образцов до комнатной температуры со скоростью 15°С/мин.

Количество СООН-групп (ммоль) на единицу массы УНТ определяли титриметрически по методике, описанной в [18].

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов УНТ исследовали на Раман-аморфной поликристаллической подложке из  $Al_2O_3$  с помощью прибора Integra Spectra, НТ МДТ (длина волны возбуждающего лазера 473 нм).

Электронные изображения композитов УНТ/ПАНИ получали на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе Neon 40, Carl Zeiss.

Модифицирование осуществлялось в ходе окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония  $(NH_4)_2S_2O_8$  в присутствии углеродных нанотрубок. Массовое содержание полианилина в полученных образцах нанокомпозитов оценивали по разности масс сухого композита и исходных углеродных нанотрубок.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ИК спектры исходных и окисленных различными способами УНТ характеризуются присутствием полос поглощения, обусловленных наличием связей C-H (2920; 2850 и 1460 см<sup>-1</sup>), >C=C< (1630 см<sup>-1</sup>) и О-Н (3450 см<sup>-1</sup>). Последняя полоса может быть также объяснена присутствием как гидроксильных групп, образующихся при окислении нанотрубок, так и адсорбированной на поверхности материала воды. Малоинтенсивная полоса поглощения, соответствующая колебанию связей С=О в карбоксиле (1740 см<sup>-1</sup>) появляется на ИК спектре УНТ, окисленных кипячением в азотной кислоте. Для материала, окисленного в парах азотной кислоты, эта полоса становится более выраженной. Таким образом, данные ИКспектроскопии показывают, что обработка углеродных нанотрубок в парах азотной кислоты способствует более глубокому окислению и появлению большего количества карбоксильных групп, чем кипячение в концентрированной HNO<sub>3</sub>.

Характер термогравиметрических кривых функционализированных материалов заметно отличается от ТГ-кривой неокисленных образцов (рис. 1). Участок потери массы материалов в температурном интервале до 150°С связан с испарением адсорбированной воды. Второй участок (150° – 350°С) соответствует декарбоксилированию функционализированных УНТ [19]. Потери массы материала при температурах от 350°С до 500°С, согласно [20], могут быть объяснены отщеплением гидроксильных групп. Наконец, при температурах выше 500°С происходит окисление самого углерода [21]. Тепловой эффект окисления углерода по данным ДСК тем ниже, чем больше степень его функционализации кислородсодержащими группами. Таким образом, ТГ-анализ также указывает на более глубокое окисление УНТ в газофазном процессе.



Рис. 1. ТГ и ДСК-кривые исходных УНТ «Таунит-МД» (1), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (2) и в парах HNO<sub>3</sub> (3)

Fig. 1. TG and DCS plots of the original CNTs "Taunit-MD" (1), and CNTs oxidized by boiling in concentrated nitric acid (2) and in HNO<sub>3</sub> vapor (3)

По данным титриметрического анализа количество СООН-групп на поверхности материалов «Таунит», «Таунит-М» и «Таунит-МД», окисленных в газовой фазе, выше, чем при жидкофазном окислении азотной кислотой при одинаковой продолжительности процессов (рис. 2). С увеличением времени обработки разность степеней функционализации УНТ карбоксильными группами при разных способах окисления становится все более выраженной.

При кипячении в азотной кислоте УНТ «Таунит» и «Таунит-МД» степень функционализации карбоксильными группами во времени стремится к некоторому предельному значению. Средний диаметр УНТ «Таунит-МД» и «Таунит» примерно одинаков, но у этих наноматериалов различная форма графеновых слоев. «Таунит-МД» состоит из цилиндрических углеродных нанотрубок, поверхность которых малодефектна. В то же время именно дефекты поверхности, состоящие из выступающих атомов углерода в состоянии sp<sup>3</sup>гибридизации, являются более реакционноспособными центрами при функционализации. Поэтому из рассматриваемых материалов «Таунит-МД» имеет наименьшие значения степеней карбоксилирования. Концентрация СООН-групп на поверхности «Таунита» несколько выше, т.к. его графеновые слои имеют коническую форму. Атомы углерода в состоянии sp<sup>3</sup>-гибридизации, которые находятся на концах графеновых слоев конических нанотрубок, в большей степени подвержены окислению, чем sp<sup>2</sup>-гибридизованные атомы углерода на поверхности цилиндрических нанотрубок.



Рис. 2. Изменение степени функционализации карбоксильными группами (S<sub>f</sub>) УНТ «Таунит-МД», «Таунит-М» и «Таунит» во времени при жидкофазном (1) и газофазном (2) окислении азотной кислотой

Fig. 2. Changes in the degree of functionalization with the carboxyl groups ( $S_f$ ) of CNT "Taunit-MD", "Taunit-M" and "Taunit" vs time for oxidation by boiling in concentrated nitric acid (1) and in HNO<sub>3</sub> vapor (2)

Степень функционализации «Таунита-М» при одинаковой продолжительности обработки несколько выше, чем у «Таунита» и «Таунита-МД». «Таунит-М» – цилиндрические трубки, но их диаметр в несколько раз меньше, чем у отдельных УНТ «Таунит-МД», а удельная поверхность – выше. При одинаковом соотношении числа карбоксильных групп к общему числу атомов углерода наружного слоя нанотрубок, степень функционализации УНТ «Таунит-М», выраженная в ммоль на 1 г материала, окажется выше, чем «Таунита-МД», потому что у последнего большее число слоев углеродных атомов. При этом окислению подвергается, преимущественно, поверхностный слой, а остальные остаются нетронутыми. Более высокая степень карбоксилирования «Таунита-М», по сравнению с «Таунитом», объясняется как меньшим числом слоев углеродных атомов, так и более высокой удельной поверхностью.

Для «Таунита-М» свойственен и иной характер изменения степени функционализации с увеличением времени кипячения в азотной кислоте. В течение первых пяти часов происходит резкий рост концентрации карбоксильных групп. В следующие 5 часов степень карбоксилирования увеличивается весьма незначительно, но по достижении некоторого значения начинает возрастать в последующие 10 часов, не проявляя тенденции к выходу на предельный показатель. Возможно, это связано тем, что в силу специфики материала, разрушение его поверхностных слоев происходит легче, чем у «Таунита-МД». После насыщения карбоксильными группами наружних слоев нанотрубок начинается их разрушение, после чего происходит окисление и деструкция следующих - подповерхностных слоев.

При газофазном окислении при равном времени обработки наибольшую степень функционализации также показывают УНТ «Таунит-М», причем концентрация поверхностных групп для этого материала постоянно растет во времени, не показывая каких-либо предельных значений. Видимо, происходит быстрое окисление поверхностного слоя, который затем начинает разрушаться, и окислению подвергаются нижележащие слои. На разрушение УНТ «Таунит-М» при окислении в парах азотной кислоты косвенно указывает уменьшение массы материала при длительном процессе. Следовательно, для «Таунита-М» подходит лишь кратковременный процесс обработки парами азотной кислоты, позволяющий достичь высокой степени функционализации.

карбоксилирования Степень «Таунита-МД» при обработке парами HNO<sub>3</sub> растет медленнее. На кинетической кривой можно выделить три участка: быстрое увеличение концентрации поверхностных групп (до 10 часов обработки), замедление процесса (10-15 часов обработки) и, возобновление роста (после 15 часов). Аналогичные участки прослеживаются и на кривой изменения степени карбоксилирования при газофазном окислении парами азотной кислоты для «Таунита»: быстрый рост наблюдается до 5 часов, с 5 до 10 часов - замедление процесса, после 10 часов снова резкий рост. Такой вид кривых для «Таунита» и «Таунита-МД», видимо, обусловлен большей устойчивостью поверхностных слоев к разрушению. Задержка роста степени функционализации наблюдается при насыщении поверхностного слоя, а последующий рост связан с его разрушением. По полученным данным, поверхность материала «Таунит-МД» наиболее устойчива к разрушению под действием газообразного окислителя.

Можно предложить несколько причин более эффективного протекания газофазного окисления УНТ. С одной стороны, при жидкофазном процессе пришивка карбоксильных групп происходит только по местам первоначальных дефектов углеродных нанотрубок. Кроме того, при контакте с жидкостью «Таунит-М» и «Таунит-МД» образуют агломераты, из-за чего с окислителем контактирует только поверхность гранулы, а внутренняя ее часть функционализации не подвергается. При газофазном процессе трубки не агломерируют. Вся их поверхность доступна для функционализации, поэтому и степень ее выше. Свое влияние может оказать и температурный фактор, поскольку жидкофазный процесс протекает примерно при 90-110°С, а газофазный - при 140°С. Более высокая глубина превращения может достигаться за счет более высокой температуры. И, наконец, из УНТ, полученных СVD-методом, невозможно полностью удалить остатки катализаторов, в частности, переходных металлов. При распределении трубок в жидкой кислоте переходные металлы переходят в нитраты, которые будут находиться в растворенном состоянии с низкой концентрацией. В газофазном процессе частицы переходных металлов остаются на поверхности или в объеме нанотрубок. В парах азотной кислоты также могут образовываться нитраты, но они при температуре процесса тут же разлагаются и образуют нелетучие оксиды. Возможно даже установление равновесия «нитрат переходного металла ⇔ оксид переходного металла». Благодаря этому, частицы переходных металлов могут даже мигрировать по поверхности нанотрубок. В то же время известно, что они являются катализаторами процессов окисления. Следовательно, за счет их присутствия и миграции по поверхности возможна пришивка карбоксильных групп не только на местах первоначальных дефектов.

Оценить степень дефектности поверхностных слоев углеродных нанотрубок позволяют спектры комбинационного рассеяния (КР). Как правило, в спектрах КР для УНТ (рис. 3) наблюдаются две основные полосы: G (1250–1450 см<sup>-1</sup>), которая характеризует упорядоченную составляющую углеродной фазы, и D (1500–1600 см<sup>-1</sup>), обусловленную двойным резонансным рамановским эффектом и характеризующую дефекты в графеновых слоях. Соотношения интенсивностей полос D/G, позволяющие оценить количество дефектов для неокисленных образцов «Таунита», «Таунита-М» и «Таунита-МД» составляют 0,917; 0,791 и 0,451 соответственно. После 10-часового окисления в жидкой азотной кислоте эти показатели становятся равны 0,688; 0,760 и 0,670, а после такой же по продолжительности обработки в парах азотной кислоты –0,670; 0,640 и 0,595 соответственно. Таким образом, оптимальное по времени окисление УНТ «Таунит» и «Таунит-М» способствует удалению остаточной аморфной фазы и «залечиванию» дефектов. Окисление «Таунита-МД», напротив, способствует появлению дефектов. Однако газофазное окисление оказывается более щадящим по отношению к поверхности углеродных нанотрубок.



Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния углеродных нанотрубок «Таунит-МД»: (1) – без предварительной обработки; (2) – окисленных в парах азотной кислоты; (3) – окис-

ленных кипячением в азотной кислоте в течение 10 ч Fig. 3. Raman spectra of carbon nano tubes "Taunit-MD" (1) – without pre-treatment, (2) – oxidized with nitric acid vapor, and (3) – oxidized at boiling in nitric acid during 10 h

Однако в ходе процесса газофазного окисления соотношение D/G на спектрах КР может изменяться (табл. 1). Так, поверхностные слои углеродных атомов материала «Таунит-М» в течение первых пяти часов окисления упорядочиваются, однако затем степень дефектности начинает возрастать.

Таким образом, предположения, сделанные при рассмотрении кривых изменения степени карбоксилирования УНТ во времени, находят свое подтверждение при оценке данных спектроскопии КР. Длительное окисление в газовой фазе позволяет получать материал с высокой степенью функционализации, но является причиной деструкции поверхностных слоев углеродных атомов. Поэтому необходимо выбирать оптимальное время процесса.

#### Таблииа 1

Изменение соотношения мод D/G спектров комбинационного рассеяния УНТ «Таунит-М» в ходе окисления в парах азотной кислоты *Table 1.* Change in the ratio of D/G modes in Raman spectra of CNT "Taunit-M" in the course of oxidation with nitric acid vapor

with mille dela vapor				
Время обработки УНТ в	Рассчитанное по спектрам			
парах HNO <sub>3</sub> при 140°С, ч	КР соотношение D/G			
0	0,79			
2	0,66			
5	0,61			
10	0,64			
20	0,89			

#### Таблица 2

Выход полианилина (в % от теоретического) на стадии окислительной полимеризации при различных мольных соотношениях персульфата аммония и анилина (n<sub>PSA</sub>:n<sub>An</sub>)

*Table 2.* Yield of polyaniline (% from theoretical) during oxidative polymerization at different molar ratios of ammonium persulfate and aniline (n<sub>PSA</sub>:n<sub>An</sub>)

Томинот	$n_{PSA}:n_{An}$			
темплат	1,25:1	1,25:1		
_	77,4	77,4		
Исходные УНТ «Таунит-МД»	83,5	83,5		
УНТ «Таунит-МД», окис- ленные в жидкой HNO <sub>3</sub>	87,3	87,3		
УНТ «Таунит-МД», окис- ленные в парах HNO <sub>3</sub>	92,6	92,6		

Как указывалось ранее, исходные и функционализированные различными способами УНТ в последствии модифицировали полианилином. В присутствии углеродных нанотрубок эффективность окислительной полимеризации анилина значительно увеличивается (табл. 2). Карбоксильные группы на поверхности УНТ способствуют протеканию реакции, причем на УНТ, окисленных в парах азотной кислоты и имеющих большую степень функционализации, чем обработанные в концентрированной HNO<sub>3</sub>, выход полианилина выше. По визуальным наблюдениям (по интенсивности окраски ацетонового фильтрата при промывке композитов на основе модифицированных полианилином трубок) доля растворимых в ацетоне олигомеров также снижается при оптимальном соотношении реагентов на стадии окислительной полимеризации. При промывке ацетоном композита полианилина с окисленными в парах азотной кислоты УНТ окрашивания фильтрата практически не наблюдалось.



Рис. 4. SEM-изображения модифицированных полианилином УНТ «Таунит-МД»: нефункционализированных (вверху), окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте (в центре) и окисленных в парах HNO<sub>3</sub> (внизу) Fig. 4. SEM-images of modified with polyaniline the nanotubes "Taunit-MD": non-functionalized (top), oxidized by boiling in concentrated nitric acid (center) and oxidized with nitric acid

vapor (bottom)

Наблюдаемое увеличение выхода высокомолекулярного полианилина на поверхности функционализированных УНТ объясняется тем, что карбоксильные группы являются дополнительными центрами хемосорбции мономеров. При этом взаимодействие анилина с карбоксилированными нанотрубками происходит не только за счет взаимодействия  $\pi$ -системы УНТ с молекулами анилина, но также и благодаря возникновению водородных связей между NH<sub>2</sub>- и СООН-группами. Анализ SEM-изображений (рис. 4) показывает, что модифицирование полианилином исходных нефункционализированных нанотрубок приводит к получению материала с неравномерным распределением ПАНИ на поверхности УНТ. На отдельных трубках полианилиновое покрытие практически отсутствует. На поверхности УНТ, окисленных кипячением в концентрированной азотной кислоте, формируется более массивный слой полианилина. Наилучшим по качеству и равномерности является полианилиновое покрытие на поверхности углеродных нанотрубок, окисленных в парах азотной кислоты.

#### выводы

Показаны преимущества газофазного окисления углеродных нанотрубок парами азотной кислоты перед жидкофазным окислением с позиций степени функционализации получаемых материалов. Найдены оптимальные условия окисления поверхности, позволяющие получать материалы с заданной степенью функционализации при сохранении структуры поверхностных слоев углеродных атомов. Определен способ предварительной подготовки УНТ, позволяющий получать качественное и равномерное покрытие поверхности при дальнейшем модифицировании полианилином.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 12-03-97555-р центр а).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Han Z., Fina A. // Progr. Polymer Science. 2011. V. 36. P. 914-944.
- Li L., Li B., Hood M.A., Li C.Y. // Polymer. 2009. V. 50. P. 953-965.
- Shokrieh M.M., Rafiee R. // Composite Structures. 2010. V. 92. P. 647-652.

- 4. Sahoo N.G., Rana S., Cho J.W., Li L., Chan S.H. // Progr. Polymer Science. 2010. V. 35. P. 837-867.
- Wu T.-M., Lin Y.-W., Liao C.-S. // Carbon. 2005. V. 43. P. 734-740.
- 6. **Wu T.-M., Lin Y.-W.** // Polymer. 2006. V. 47. P. 3576-3582.
- 7. **Kim D.K., Oh K.W., Kim S.H.** // J. Polymer Science Part B: Polymer Physics. 2008. V. 46. P. 2255-2266.
- Dhand C., Arya S.K., Singh S.P., Singh B.P., Datta M., Malhotra B.D. // Carbon. 2008. V. 46. P. 1727-1735.
- Dhand C., Arya S.K., Datta M., Malhotra B.D. // Anal. Biochem. 2008. V. 38. P. 194-199.
- Qu F., Yang M., Jiang J. Shen G., Yu R. // Anal. Biochem. 2005. V. 344. P. 108-114.
- Иванова В.Т., Сапурина И.Ю., Иванов В.Ф., Симукова А.А., Ильина М.В., Тимофеева А.В., Курочкина Я.Е., Шнейдер М.М., Грибкова О.Л., Исакова А.А., Карпуха Г.С. // Материалы Международного форума по нанотехнологиям. Москва. 2009. С. 274-275;
   Ivanova V.T., Sapurina I.Yu., Ivanov V.F., Simukova A.A., Iliyna M.V., Timofeeva A.V., Kurochkina Ya., E., Sheiyder M.M., Gribkova O.L., Isakova A.A., Karpukha G.S. // Proceedings of Int. Forum on Nano Technologies. M. 2009. P. 274-275. ()in Russian.
   Mondić Z. Bokowić M.K., Bokupžić T. // Elastrochim
- Mandić Z., Roković M.K., Pokupčić T. // Electrochim. Acta. 2009. V. 54. P. 2941-2950.
- 13. He B.-L., Dong B., Wang W., Li H.-L. // Materials Chemistry and Physics. 2009. V. 114. P. 371-375.
- Qiao Y., Li C.M., Bao S.-J., Bao Q.-L. // J. Power Sources. 2007. V. 170. P. 79-84.
- Sivakkumar S.R., Kim W. J., Choi J.-A., MacFarlane D.R., Forsyth M., Kim D.-W. // J. Power Sources. 2007. V. 171. P. 1062-1068.
- Zhang J., Kong L.-B., Wang B., Luo Y.-C., Kang L. // Synth. Metals. 2009. V. 159. P. 260-266.
- Zhou Y., Qin Z.-Y., Li L., Zhang Y., Wei Y.-L., Wang L.-F., Zhu M.-F. // Electrochim. Acta. 2010. V. 55. P. 3904-3908.
- 18. Boehm H.P. // Carbon. 2002. V. 40. P. 145-149.
- Tang M., Dou H., Sun K. // Polymer. 2006. V. 47. P. 728-734.
- Grandi S., Magistis A., Mustarelli P., Quartarone E., Tomasi C., Meda L. // J. Noncryst. Sol. 2006. V. 352. P. 273-280.
- 21. Hou P., Liu C., Tong Y., Xu S., Liu M., Cheng H. // J. Mater. Res. 2001. V. 16. P. 2526-2529.

# А.А. Артюх, В.А. Демин, Л.А. Чернозатонский

# СТАБИЛЬНОСТЬ КОМПОЗИТНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ И ФУЛЛЕРЕНОВ С60

(ИБХФ РАН)

e-mail: anastasiia2000@mail.ru

В работе предложен новый класс соединений на основе однослойных углеродных нанотрубок и фуллеренов, так называемые «кукурузы», состоящие из нанотрубок, покрытых плотноупакованными фуллеренами С60. Проведены расчеты, подтверждающие стабильность рассмотренных материалов, исследованы их электронные свойства.

Ключевые слова: фуллерен, углеродная нанотрубка, композит

В последнее время появляется все больше и больше работ, посвященных нанокомпозитам, состоящим, в основном, из углерода, например, «стручок» - углеродная нанотрубка (УНТ) с молекулами фуллеренов С<sub>60</sub> [1] внутри [2] или «нанопочки» - УНТ с ковалентно прикрепленными к ее поверхности фуллеренами [3]. Нами рассмотрен новый по структуре композит – УНТ [4], покрытая слоем из плотно расположенных фуллеренов С<sub>60</sub> (рис. 1), удерживаемых с помощью сил Ван-дер-Ваальса. Аналогом может служить покрытие УНТ молекулами ДНК [5]. В меру жесткая нанотрубка идеально подходит как «столп» для их хиральной обкрутки. Известно также, что вокруг УНТ могут оборачиваться и графеновые наноленты [6]. Мы рассмотрели два типа покрытия: «гексагональное» (h) – рис. 1a,б и «квадратное» (s) – рис. 1в, в которых каждая молекула С60 окружена шестью или четырьмя фуллеренами соответственно.

Для расчета геометрии, энергетических характеристик и стабильности структур был использован метод молекулярной динамики в рамках программы GULP [7]. Внутримолекулярное взаимодействие описывалось с помощью потенциала Бреннера [8], межмолекулярное – Леннард – Джонса. Во всех расчетах использовались периодические граничные условия для избежания краевых эффектов. Расчет электронных свойств проводился в рамках теории функционала плотности (DFT) [9] с использованием программы SIESTA [10], позволяющей проводить квантово-химические расчеты из первых принципов (*ab initio*) в рамках метода локальной электронной плотности (LDA) в параметризации Пердью и Цунгера [11].

Плотное покрытие, которое похоже на початок кукурузы, в принципе, может быть сформировано на любой нанотрубке вне зависимости от ее диаметра и хиральности. Обозначим структуру УНТ(n,m)@ $\Phi_{s/h}X$ , где n, m – индексы хиральности используемой УНТ, s/h – тип покрытия – «квадратное»/«гексагональное» и X – количество фуллеренов в одном кольце. Предложенная структура



Рис. 1. УНТ(14,0) с «гексагональным» слоем (семь молекул  $C_{60}$  в кольце вокруг нанотрубы – фуллереновая «труба» FT<sub>h</sub>7): а - вид сверху, углеродная нанотрубка CHT(10,0) в окружении фуллеренов: «гексагональное» -FT<sub>h</sub>6 (б) и «квадратное» -

 $FT_s6$  (в) покрытие, вид сбоку Fig. 1. CNT(14, 0) with hexagonal layer (seven  $C_{60}$  molecules in a ring around nano tube -the CNT - fullerene tube FTh7): a - top view; carbon nano tube surrounded with fullerenes:  $\delta$  - "hexagonal" cover -FT<sub>b</sub>6, в - "square" cover - FT<sub>s</sub>6 : side view

является устойчивой и энергетически выгодной. Энергия образования оценивалась по следующей формуле:

$$E = \left(E_{cmp} - E_{yhm} - n_{\phi y\pi} \cdot E_{\phi y\pi}\right) / N_{amomos}$$

где  $E_{cmp}$  – полная энергия структуры,  $E_{yhm}$  – энергия УНТ,  $n_{\phi yn}$  – количество фуллеренов в структуре,  $E_{\phi yn}$  – энергия одной молекулы С<sub>60</sub>,  $N_{amomod}$  – количество атомов структуры.

Полученные энергии образования приведены в таблице. Показано, что «гексагональная» укладка фуллеренов является энергетически более выгодной по сравнению с менее плотной «квадратной».

<i>Table.</i> Formation energies of molecular structures					
	Энергия		Энергия		
Структура	образования,	Структура	образования,		
	эВ/атом		эВ/атом		
С <sub>60</sub> фуллерит (ГЦК решетка)	0.113	УНТ(10,0)@Ф <sub>h</sub> 6	0.090		
УНТ(7,0)@Ф <sub>s</sub> 5	0.060	УHT(6,6)@Φ <sub>h</sub> 6	0.091		
УНТ(7,0)@Ф <sub>h</sub> 5	0.079	УНТ(18,0)@Ф <sub>h</sub> 8	0.091		
УHT(14,0)@Φ <sub>h</sub> 7	0.084	УHT(8,0)@Φ <sub>s</sub> 6	0.093		
VHT(16,16)@Φ <sub>h</sub> 7	0.087	$VHT(8,0)@\Phi_h6$	0.094		

Таблица Энергии образования молекулярных структур *Table*. Formation energies of molecular structures

Для исследования устойчивости построенных систем проводилась геометрическая оптимизация методом отжига [12]. Сначала выбранную систему «расплавляют», а затем проводят постепенное понижение ее температуры. Данный метод позволяет оценить стабильность структуры в заданном диапазоне температур. Выбор метода также был обусловлен и тем, что метод отжига часто применяется при определении геометрии нанотруб, фуллеренов и других углеродных нанокластеров [13-15]. Отжиг был проведен для структур УНТ(8,0) $@\Phi_{h}6$  и УНТ(8,0) $@\Phi_{s}6$ , которые сначала нагревались до 250, 300 и 600 К и охлаждались до 5 К. При отжиге от 250 К покрытие фуллеренов остается плотно упакованным, фуллерены не мигрируют вокруг нанотрубки и не отходят от нее. При отжиге от 300 К покрытие из фуллеренов остается вблизи УНТ, однако межмолекулярные расстояния увеличиваются на 0.03-0.07 нм. При отжиге от 600 К покрытие из фуллеренов местами разрушается.

Как пример изменения электронного спектра УНТ при ее покрытии фуллеренами, были исследованы электронные свойства систем с нанотрубкой УНТ(7,0) диаметром  $\approx 1$  нм, окруженной фуллеренами с «гексагональной» и «квадратной» укладкой (в обоих случаях по 5 фуллеренов в кольце). Для расчета случая с «гексагональной» укладкой были заданы трехмерные периодические граничные условия с параметрами трансляции z=2.1 нм (вдоль оси трубы) и x=y=5.0 нм (для исключения взаимодействия между соседними структурами в трехмерных периодических расчетах). Суперячейка «квадратной» структуры была выбрана с параметрами трансляции z=1.7 нм, x=y=5.0 нм, т.е. с фрагментом нанотрубки, содержащим на одну элементарную ячейку меньше, чем в предыдущем случае, поскольку «гексагональная» упаковка фуллеренов имеет меньший период вдоль оси системы, чем «квадратная» (рис. 1).

На рис. 2 представлено сравнение энергетических спектров. Углеродная нанотрубка УНТ(7,0) имеет запрещенную зону Eg=0.31 эВ (рис. 2a). Изолированная молекула С<sub>60</sub> из-за высокой симметрии ее геометрии усеченного икосаэдра имеет сильно вырожденные электронные уровни, и разница между энергией верхней заполненой молекулярной орбитали (НОМО) и нижней свободной молекулярной орбитали (LUMO) составляет 1.5 эВ (рис. 2б). При окружении нанотрубки оболочкой из фуллеренов происходит изменение спектра (рис. 2б-д). Характер спектра вблизи уровня Ферми изменяется мало, и ширина запрещенной зоны равна Е<sub>с</sub>=0.28 эВ. Поскольку суперячейка «кукурузы» содержит в себе 4-5 элементарных ячеек нанотрубки В зависимости от упаковки фуллеренов (4 для «гексагональной» и 5 для



Рис. 2. Энергетические спектры структур: а) углеродной нанотрубки (7,0), б) изолированной молекулы фуллерена С<sub>60</sub>, в) УНТ(7,0) + FT<sub>h</sub>5 -нанотрубка (7,0) внутри «шубы» - оболочки из фуллеренов с квадратным расположением, справа (г) показаны уровни энергии в большем разрешении; д) УНТ(7,0) + FT<sub>h</sub>5 - нанотрубка (7,0) внутри оболочки из фуллеренов с «гексагональным» расположением. Штриховая линия – уровень Ферми

Fig. 2. The energy spectra of structures: a) CNT (7,0), 6) an isolated fullerene molecule -  $C_{60}$ , B) CNT (7,0) in a "jacket" of fullerenes with a square arrangement (r) the energy levels at the higher resolution, and d) CNT (7,0) + FTh5 inside the shell of the fullerene with the "hexagonal" arrangement. Dashed line - the Fermi level

«квадратной»), то увеличение периода вдоль оси УНТ приводит к уменьшению зоны Бриллюена (свертке области волновых чисел спектра в 4-5 раза) и увеличению в спектре числа ветвей, по сравнению со спектром одной УНТ(7,0).

Видно, что в системе с «шубой» УНТ(7,0)@ $\Phi_s5$  на спектр углеродной трубки (рис. 2a) практически «накладывается» спектр «шубы» фуллеренов C<sub>60</sub>, искаженных из-за взаимодействия с нанотрубкой и между собой. При этом образуется масса минизон из большого числа ветвей (рис. 2г). Из этого рисунка видно, что между минизонами, соответствующим ветвям от фуллеренов, также увеличено число ветвей электронного спектра, искаженного взаимодействием нанотрубки с фуллеренами, по сравнению со спектром чистой нанотрубки (рис. 2а). Тип упаковки фуллеренов не приводит к значительному изменению спектра (рис. 2в, 2д).

Для определения диапазонов длин волн излучения, которое может поглощаться в такой квазиодномерной структуре, были определены величины первых от уровня Ферми минизон в Гточке спектра структуры УНТ(7,0)@ $\Phi_h$ 5. Вычисленные значения минизон равны:  $\delta_{v1}=0.51$  эВ,  $\delta_{v2}=0.78$  эВ,  $\delta_{c1}=0.39$  эВ,  $\delta_{c2}=0.42$  эВ (индекс v относится к минизонам выше уровня Ферми, а индекс с – ниже его). Поэтому для разрешенных переходов электронов (переходы между разрешенными зонами Е11 и Е22 , аналогичны переходам в УНТ [1]), будут существовать достаточно большие области поглощения излучения в энергетических диапазонах: 1.08 -1.97 эВ и 3.15 - 4.35 эВ. Первый переход соответствует поглощению в области от 630 до 1150 нм, в которую входит красное и инфракрасное излучение, второй - 285-390 нм - в области фиолетового и ультрафиолетового излучения. Области поглощения излучения, а значит и интенсивность возбуждения электрон-дырочных пар в рассматриваемых структурах УНТ-С60, необходимых для фототока в них, будет несколько отличаться для разных типов таких «кукуруз», но, в целом, качественные черты процесса фотовозбуждения носителей тока в них сохранятся.

#### выводы

В работе предложен новый углеродный композит – нанотрубка, покрытая «шубой» из фуллеренов С<sub>60</sub>. Показана энергетическая стабильность в широком диапазоне температур. В предложенной структуре обнаружена высокая плотность состояний в электронном спектре по сравнению с одиночной нанотрубкой. Из-за этого такая «кукуруза» должна эффективно поглощать излучение в диапазоне от ИК до УФ. Рассмотренные структуры могут найти потенциальное применение, например, в солнечных батареях. Данные структуры могут быть получены с растворе смеси УНТ и фуллеренов С<sub>60</sub>, либо методикой Ленгмюра-Блоджетт путем обмакивания пучков нанотрубок в раствор из фуллеренов, аналогично методике приготовления выровненных УНТ на подложках [1].

Работа выполнена в рамках проекта № 11-02-01453а Российского фонда фундаментальных исследований.

Авторы выражают благодарность Межведомственному Суперкомпьютерному центру РАН и суперкомпьютерному комплексу "Ломоносов" за возможность использования компьютерных ресурсов для квантово-химических расчетов [16].

#### ЛИТЕРАТУРА

- Зубов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 4-17;
   Zuboy V.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.
  - **Zubov V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2010. V. 53. N 10. P. 4-17 (in Russian).
- Рейч С., Томсен С., Маултч Дж. Углеродные нанотрубки. Вайнхайм: Вилей. 2004. 215 с.
   Reiych S., Tomsen S., Maultch J. Carbon nano tubes. Vankhaim WILEY. 2004. 215 P. (in Russian).
- Nasibulin A.G., Pikhitsa P.V., Jiang H., Brown D.P., Krasheninnikov A.V., Anisimov A.S., Queipo P., Moisala A., Gonzalez D., Lientschnig G., Hassanien A., Shandakov S. D., Lolli G., Resasco D. E., Choi M., Tománek D., Kauppinen E.I. // Nature Nanotechnology. 2007. V. 2. C. 156-161.
- Дресельхауз М.С., Дресельхауз Г., Авурис П. Углеродные нанотрубки: синтез, структура, свойства и применение. Берлин. Шпрингер. 2000. 447 с.; Dresselhouz M.S., Dresselhouz G., Avuris P. Carbon nano tubes: synthesis, structure, properties and application. Berlin. Springer. 2000. 447 p. (in Russian)
- Zheng M., Jagota A., Strano M. S., Santos A.P., Barone P., Chou G., Diner B.A., Dresselhaus M.S., Mclean R.S., Onoa G.B., Samsonidze G.G., Semke E.D., Usrey M., Walls D.J. // Science. 2003. V. 302. P. 1545-48.
- 6. Чернозатонский Л.А., Шека Е.Ф., Артюх А.А. // Письма в ЖЭТФ. 2009. Вып. 89. № 7. С. 412-417; Chernozanonskaya L.A., Sheka E.F., Artyukh A.A. // Pis'ma v ZhETF. 2009. V. 89. N 7. P. 412-417 (in Russian).
- 7. Gale J.D., Rohl A.L. // Mol. Simul. 2003. V. 29. P. 291-341.
- 8. Brenner D.W. // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 9458-9471.
- Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. P. 864-871.
- Soler J.M., Artacho E., Gale J.D., Garcira A., Junquera J., Ordejorn P., Sarnchez-Portal D. // J. Phys.: Condens. Matter. 2002. V. 14. P. 2745-2779.
- Perdew J.P., Zunger A. // Phys. Rev. B. 1981. V. 23. P. 5048–5079.
- 12. Allinger N.L. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 8127-8134.
- 13. Benedek G., Galvani E., Sanguinetti S. // Chem. Phys. Lett. 1995. V. 244. P. 339-344.
- Köhler Th., Jungnickel G., Frauenheim Th. // Phys. Rev. B. 1999. V. 60. P. 10864–10871.
- Lu Z-Y., Wang C-Z., Ho K.-M. // Phys. Rev. B. 2000. V. 61 002329-2334.
- 16. http://www.osp.ru/os/2012/07/13017641

T 56 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 661.66.1

# Н.Ю. Бейлина

# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С НОВЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА

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

Установлены закономерности формирования свойств композиционных наполнителей для конструкционных графитов, электродов, анодной и катодной продукции. Разработаны требования к коксам-наполнителям, пекам специального качества и методы их получения для композиционных материалов на основе углерода.

**Ключевые слова:** кокс, пек, структура, конструкционный графит, композиционные материалы, смачивание, адсорбция, адгезия

Основой инновационного развития и совершенствования способов получения новых углеродных материалов являются фундаментальные и прикладные исследования, направленные на снижение весовых характеристик материалов и изделий при повышении прочности, ресурса и надежности.

Оригинальные материаловедческие решения в области создания новых материалов на основе углерода (волокна, ткани, препреги, конструкционные графиты) находят применение в авиации, машиностроении, энергетике, строительстве, транспорте. Эти материалы надежно работают в условиях износа при воздействии высокотемпературных газовых и жидких сред, при высоких скоростях потоков, что требует, помимо обеспечения необходимой конструкционной прочности, однородности макро- и микроструктуры, которая определяется однородностью составляющих сырьевых компонентов – графита матрицы и графита из наполнителя.

В условиях нестабильности свойств сырьевой базы углеродных материалов уже примерно в течение двух десятилетий наблюдается отставание нефте- и углеперерабатывающих отраслей в части глубокой переработки сырьевых материалов с получением высококвалифицированного сырья (игольчатых и изотропных коксов, синтетических и природных волокон, нефтяных и каменноугольных пеков, в частности, мезофазных и волокнообразующих). Отрицательной отличительной особенностью современной российской нефтеперерабатывающей отрасли является повышенное содержание примесных элементов (в частности, серы и зольных примесей) как в исходной нефти, так и в продуктах нефтепереработки и в коксах, выпускаемых в качестве наполнителей для производства углеродной продукции на основе коксопековых композиций (анодов, катодов, графитированных электродов и конструкционного графита).

Сложившаяся в России уже в течение двадцати лет ситуация с сырьевыми материалами заставляет разработчиков инновационных углеродных технологий искать нетрадиционные пути создания сырья, в частности, идти по пути получения специальных видов наполнителей для конструкционных графитовых материалов и композитов на их основе.

В результате проведенных работ в институте «НИИграфит» создан новый наполнитель с уникальными свойствами, аналогов которому в технологии искусственных графитов нет ни в России, ни за рубежом. На основе непрокаленного измельченного кокса, смешанного с пеком-связующим, получен композиционный углеродный наполнитель (КУН) с использованием технологических операций смешения – прессования – обжига коксопековой композиции (КПК).

Для изготовления КПК в качестве исходного сырьевого материала использовали кокс с

температурой получения не выше 550°С, с выходом летучих 3,5-4,5 % (вес.), в качестве связующего – каменноугольный среднетемпературный электродный пек. При смешивании КПК реализуются процессы смачивания, пропитки, адсорбции, адгезии связующего к исходному коксу. Полученная при смешивании КПК представляет собой высоконаполненную полидисперсную систему, которая формуется в блоки прессованием и подвергается термической обработке. При обжиге в полученной КПК происходят совместные усадки наполнителя и связующего, что способствует получению плотного и прочного композиционного наполнителя без дефектов структуры и крупных пор [1]. В зависимости от температуры обжига композиции может быть специально сформирована структура КУН с большей или меньшей пористостью, плотностью в широком диапазоне 1590-2100 кг/м<sup>3</sup>, большим или меньшим динамическим модулем упругости.

Полученный КУН затем дробится, размалывается до необходимого фракционного состава и используется в композициях со связующим в различных классах и марках углеродного материала. Разработанный композиционный наполнитель предназначен для получения углеродных материалов различной номенклатуры от мелкозернистого графита до анодного блока электролизера.

Полученный на основе КУН анодный блок для алюминиевого электролизера обладает уникальным комплексом физико-механических свойств: повышенной структурной и механической прочностью, низкой окисляемостью и осыпаемостью ввиду малой дефектности его макроструктуры при сохранении теплофизических свойств. Как следствие, должны резко улучшиться экономические показатели работы всего электролизера: понизится расход углерода на тонну получаемого алюминия, уменьшится расход электроэнергии на единицу получаемой продукции.

Конструкционный графит на основе КУН обладает высокой прочностью, высоким модулем упругости, высокими теплофизическими показателями и может быть изготовлен по сокращенному технологическому циклу (например, без пропиток и последующих термических обработок) в сравнении с материалами на основе коксов.

Исследование различных источников сырьевых материалов (нефтяных пиролизных смол, окисленных сланцевых и каменноугольных смол) с целью получения коксов однородной изотропной структуры показало их неоспоримые преимущества для производства высокоплотных и высокопрочных углеродных конструкционных материалов, используемых в металлургии, авиационной технике, атомной энергетике. Однако многие из названных сырьевых источников сегодня по ряду экономических причин недоступны. В связи с этим, представляется целесообразным поиск путей воздействия на исходное нефтяное сырье, в том числе, с применением современных нанотехнологий, с целью получения из рядового сернистого сырья коксов с пониженной текстурированностью с одновременным снижением в них содержания серы.



Puc. 1. Углеродные нанотрубки Fig. 1. Carbon nanotubes

Систематические исследования и испытания углеродных наноструктур (нанотрубок, нановолокон, глобулярных наноструктур) показали, что их введение в каменноугольный пек способствует повышению его спекающих характеристик, увеличению выхода кокса и его структурной прочности и повышает прочность и электропроводность углеродной продукции из этого кокса. Например, применяли углеродные нанотрубки (УНТ) из смеси 1-5-слойных УНТ с преобладанием 2-3-слойных. Зольность продукта составляет 5– 10 %, диаметр нанотрубок 2–5 нм, удельная поверхность 500–800 м<sup>2</sup>/г. На рис. 1 показаны фотографии используемых нанотрубок.

Получение из пека композиционного наполнителя с применением углеродных нановолокон увеличивает прочность наполнителя на 25– 30 % по сравнению с коксом из чистого пека, а также повышает его микротвердость.

Изучая влияние модификаторов различной природы на изменение морфологии кокса из прямогонных гудронов различных заводов-производителей [2], установили, что введение в гудрон добавок каменноугольного среднетемпературного пека, содержащего до 28 % масс. веществ, нерастворимых в толуоле, не приводит к существенным изменениям в структуре кокса из пека, но содержание серы в коксе снижается почти в 3 раза. Окисление исходного гудрона кислородом воздуха приводит к двукратному увеличению в коксовом остатке содержания изотропных структурных составляющих без снижения содержания серы. Высокая сернистость кокса из прямогонного гудрона (1,5-3,5 %) делает невозможным его использование в производстве графитированной продукции для ответственных отраслей промышленности. С целью одновременного изменения микроструктуры кокса и снижения в нем содержания серы вводили в сернистый гудрон различных заводов-производителей тонкодисперсные добавки коксов различной структуры. В процессе экспериментальных работ установлено, что введение в сырье коксования тонкодисперсной добавки 5-8 % изотропного кокса позволяет получить композиционный наполнитель изотропной структуры с содержанием серы на 14-27 отн. % ниже, чем в коксе из исходного сырья [3]. Модифицируя подобным образом гудрон производства ООО «Лукойл-Волгограднефтепереработка», получили кокс с однородным распределением изотропных структурных составляющих, Бср. 2,04 и содержанием серы 1,07 %, против Бср. 4,8 и содержания серы 1,5 % в рядовом коксе. Одновременно со снижением содержания серы снижается содержание ванадия и никеля в коксе.

При модифицировании исходного гудрона тонкодисперсным игольчатым коксом снижение содержания серы в полученном коксе может достигать 35 %. Если добавка игольчатого кокса не значительна по массе (до 5 %), то в коксе из гудрона наблюдается высокое содержание изотропных структур. При увеличении добавки игольчатого кокса в гудрон свыше 5 % масс. текстурированность коксового остатка из гудрона повышается за счет образования большого количества неизотропных структур, что снижает прочность композиционного наполнителя, но повышает его электро- и теплопроводность.

При исследовании материальных балансов коксования отмечено, что введение тонкодисперсных добавок в гудрон приводит к увеличению выхода кокса из сырья коксования. Зависимость прироста кокса от содержания добавки носит экстремальный характер, и максимальный выход кокса наблюдается при 3 %-ной добавке модификатора.

Все перечисленные виды КУН были испытаны в промышленных условиях при получении опытных партий конструкционных графитов с высокими эксплуатационными характеристиками.

Проведенный комплекс исследований позволяет рекомендовать методы направленного формирования структуры и свойств наполнителей и разработанные сырьевые композиционные материалы и технологии их получения для промышленного внедрения.

Аналогичный подход целесообразен при направленном формировании свойств связующих и пропиточных каменноугольных пеков, образующих при термообработке в пеко-углеродных композициях кокс матрицы и кокс связующего.

Направленное формирование состава и свойств специального термопластичного пекасвязующего позволит:

- улучшить пропитываемость наполнителя заготовки на стадии предварительного уплотнения углеродных каркасов за счет снижения вязкости пека;

- сократить концентрацию дефектов в матрице, ее пористость, в том числе, за счет увеличения коксового остатка с 50–60 % до 70–75 %;

- повысить прочность углерод-углеродного композиционного материала;

- при формировании композита на основе армирования коксом-наполнителем на стадии смешивания улучшить взаимодействие в композиции, на стадии обжига увеличить спекаемость, на стадии графитации улучшить теплофизические показатели.

Исследованиями, проведенными совместно институтами «НИИграфит» и кемеровским филиалом «ИХТТМ» СО РАН, было показано, что очисткой каменноугольного пека от компонентов, нерастворимых в хинолине, можно направленно изменять свойства и структуру пека и образующегося из него кокса, что позволяет получать на его основе армированные коксом или углеродным волокном композиты, с существенно различающимися свойствами (рис. 2 и 3).



Рис. 2. Пек без очистки, содержащий частицы, нерастворимые в хинолине (*a*) и кокс из неочищенного пека ( $\delta$ ) Fig. 2. Pitch without purification containing quinolone-insoluble fraction (*a*) and coke made from unpurified pitch ( $\delta$ )

Отсутствие в пеке нерастворимых в хинолине компонентов, которые являются центрами кристаллизации изотропного кокса матрицы в композите, но не способствуют высоким смачивающим и адгезионным характеристикам пека, приводит в итоге к повышению плотности и прочности композита, изготовленного на очищенном пеке именно за счет улучшения взаимодействия в пеко-углеродных композициях между связующим и наполнителем.

Еще одним важным аспектом формирования композиций каменноугольного пека с углеродными наполнителями является смачивание углеродной подложки каменноугольным пеком. Для обеспечения наилучших характеристик смачивания необходима реализация смачивания и растекания в определенном температурном и временном интервале.

Отмечено, что на начальных этапах взаимодействия коксового или волокнистого наполнителя с пеком решающую роль играют структурные особенности и химия поверхности наполнителя [4]. Исключая влияние поверхностных групп наполнителя (например, прокаливая коксы разной природы при 2500°С), установили, что неизотропные коксы интенсивно смачиваются каменноугольным пеком. При этом смачиваемость неизотропных коксов разной природы сопоставима. Для изотропных коксов, обработанных при 2500°С, рост смачиваемости, адсорбционной способности и спекаемости в ряду «нефтяной пиролизный -> →пековый изотропный → смоляной изотропный» скорее всего, обусловлен структурными особенностями данных наполнителей. В этом ряду растет разупорядочения углеродных сеток степень  $(\sin^2\theta)$ , уменьшается высота кристаллитов, увеличивается межплоскостное расстояние, снижается содержание структурных элементов 7-14 мкм с размером (оцениваемых баллом 3) и растет до 100 % содержание изотропных структурных составляющих с размером элементов 3-6 мкм (оцениваемых баллом 2).



Рис. 3. Пек, очищенный от частиц, нерастворимых в хинолине (*a*) и кокс из очищенного пека (б)

Fig. 3. Pitch after purification from quinolone-insoluble fraction (a) and coke made from purified pitch  $(\delta)$ 

Установленные закономерности позволяют направленно формировать необходимые свойства композиционных наполнителей для конструкционных графитов, электродов, анодной и катодной продукции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (контракт № 16.523.11.3002 от 31.05.2011 г). ЛИТЕРАТУРА

- Лобастов Н.А., Чернявец А.Н., Бейлина Н.Ю. // Новые огнеупоры. 2010. № 1. С. 14-18; Lobastov N.A., Chernyavets A.N., Beylina N.Yu. // Novye ogneupory. 2010. N 1. Р. 14-18 (in Russian).
- Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Вестник МИТХТ. 2010. Т. 5. № 2. С. 50–54;
- **Petrov A.V., Beylina N.Yu.** // Vestnik MITKhT. 2010. V. 5. N 2. P. 50–54 (in Russian).
- Петров А.В., Бейлина Н.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 95–97; Petrov A.V., Beylina N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- 4. Бейлина Н.Ю., Мизитов Е.Л., Бубненков И.А. // Химия твердого топлива. 2006. № 1. С. 49-54; Beylina N.Yu., Mizitov E.L., Bubnenkov I.A. // Khimiya tverdogo topliva. 2006. N 1. P. 49-54 (in Russian).

УДК 662.71+662.74

# Е.И. Андрейков\*'\*\*, Ю.А. Диковинкина\*, О.В. Красникова\*, М.А. Долбилов\*\*\*

#### МОДИФИЦИРОВАНИЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА ЛИГНИНОМ

(\*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, \*\*ОАО ВУХИН, \*\*\*УрФУ) e-mail: cc@ios.uran.ru

Изучены характеристики каменноугольных пеков, модифицированных термообработкой с лигнином. Основными продуктами термодеструкции лигнина в среде каменноугольного пека являются растворимые в хинолине соединения. Модификация увеличивает выход кокса из пеков и влияет на структурные характеристики карбонизатов.

Ключевые слова: каменноугольный пек, гидролизный лигнин, модифицирование, термообработка

#### ВВЕДЕНИЕ

Лигнин (Л) является трудно утилизируемым многотоннажным нецелевым продуктом гидролизной и целлюлозно-бумажной промышленности, и его ресурсы в виде отвалов и захоронений составляют миллионы тонн [1]. В то же время технические лигнины являются ценным видом сырья для получения химических продуктов и материалов, используемых в различных областях [1-4]. Одним из направлений использования Л является получение углеродных материалов. Пиролиз Л или лигнинсодержащих материалов приводит к получению твердого обуглероженного остатка, который после активации приобретает высокие сорбционные свойства. Из-за наличия в структуре Л различных типов С-О и С-С-связей, значительно отличающихся по стабильности, термодеструкция его протекает в широком температурном интервале. Основная потеря массы Л наблюдается в интервале 300-400°С. При проведении совместного пиролиза Л с другими веществами свободные радикалы, образующиеся при разрыве связей в макромолекуле Л, могут оказывать инициирующее действие на пиролиз этих веществ. Подобный эффект наблюдался В.И. Шарыповым с соавторами [5] при совместном пиролизе биомассы с полиолефинами. Ранее инициирующее влияние добавок Л на разрыв алифатических углеродуглеродных связей в макромолекулах углей в процессах ожижения установлено в [6–8]. При совместной термообработке гидролизного лигнина (ГЛ) и нефтяных остатков в интервале температур 350–415°С значительно возрастает скорость термокрекинга нефтяных остатков с образованием дистиллятных продуктов [9].

Совместная термообработка Л с высококипящими ароматическими продуктами каменноугольной природы приводит к ускорению реакций полимеризации и поликонденсации, увеличивая содержание продуктов реакции с повышенной молекулярной массой, температуру размягчения и вязкость реакционной среды. В [10] термообработка Л с препарированной каменноугольной смолой используется для повышения температуры размягчения смеси, причем отмечается, что цель достигается не отгонкой легкокипящих фракций, а в результате химического взаимодействия Л с каменноугольными продуктами. Добавка Л к каменноугольной смоле приводит при последующей дистилляции к увеличению выхода каменноугольного пека (КП), который имеет повышенную температуру размягчения и более низкий выход летучих веществ [11, 12]. В [13] изучены свойства и карбонизация полученных при 180°С смесей КП с гибридом оксид кремния – лигнин, выделенным из рисовой шелухи.

Модифицирование КП путем термообработки с веществами, при термической деструкции которых образуются реакционноспособные соединения, позволяет в значительной мере изменять характеристики этого промышленного прекурсора углеродных материалов [14–16]. В настоящей работе исследованы свойства модифицированных пеков, полученных термообработкой смесей КП с ГЛ.

# МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали ГЛ, обработанный при 250°С в течение 2 ч в атмосфере азота. Характеристика ГЛ: зольность, % масс. – 0,3; элементный состав, % масс: С – 64,3; Н – 5,3; N – 0,4; О (по разности) – 30,0. Характеристики промышленного образца КП приведены в табл. 1.

Таблица 1 Характеристика исходных материалов, модифицированных пеков и условия модификации Table 1. Characteristics of initial substances, modified pitches and modification conditions

plicnes and modification conditions						
Образец и условия модификации	Т <sub>р</sub> , °С	α, %	A <sub>1</sub> , %	V <sup>daf</sup> , %		
КП	67	19,4	2,9	60,5		
ГЛ	_	_	_	56,0		
КП-ГЛ (100:15)	72	<u>29,0</u>	16,7	<u>58,1</u>		
180°C	12	29,9	15,6	59,9		
КП-ГЛ (100:15)	106	<u>33,6</u>	<u>6,8</u>	54.5		
320°С, 1 ч	100	31,0	14,6	54,5		
КП-ГЛ (100:30)	150	<u>45,8</u>	<u>13,6</u>	12.6		
320°С, 3 ч	150	39	22,5	42,0		
КП-ГЛ (100:15)	114	<u>39,5</u>	<u>11,4</u>	52.0		
350°С, 2 ч	114	38,1	15,8	52,9		
КП-ГЛ (100:30)	160	63,3	22,2	19.6		
350°С, 2 ч	100	54	24,1	40,0		

Примечание:  $T_p$ -температура размягчения по «Кольцу и стержню»;  $\alpha$ -массовая доля нерастворимых в толуоле веществ;  $\alpha_1$ -массовая доля нерастворимых в хинолине веществ;  $V^{daf}$ -выход летучих веществ при 850°С. В знаменателе приведены значения по аддитивности

Note:  $T_p$  –softening point on «ring and rode»;  $\alpha$  (TI)–toluene insolubles;  $\alpha_1$  (QI)–quinoline insolubles; V<sup>daf</sup>–yield of volatile substances at 850°C. Denominator values are calculation on additivity

Термообработку КП с ГЛ в массовых соотношениях 100:15 и 100:30 проводили в изотермических условиях при атмосферном давлении и интенсивном перемешивании с выделением газообразных и дистиллятных продуктов. Свойства исходных и модифицированных пеков определяли по ГОСТ 10200 «Пек электродный». Карбонизацию пеков проводили в закрытых фарфоровых тиглях под коксовой засыпкой при скорости нагрева 2°С/мин до температуры 440°С и 800°С с последующей выдержкой при конечной температуре в течение 2 ч. Микрофотографии карбонизатов получены с использованием оптического микроскопа «Olympus BX-51» в режиме отраженного света (УЦКП «Современные нанотехнологии», Институт естественных наук, УрФУ, Екатеринбург). Термогравиметрические исследования проводили с использованием дериватографа «Thermal Analysis Excellence» фирмы «Mettler Toledo». Образцы нагревали до 800°С со скоростью 10 град мин<sup>-1</sup>в атмосфере аргона; расход аргона 60 мл·мин<sup>-1</sup>.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия термообработки смесей КП и ГЛ, свойства исходных материалов и модифицированных пеков представлены в табл. 1, материальный баланс опытов по термообработке смесей КП и ГЛ приведен в табл. 2.

	Таблица 2
Материальный баланс термообработки сме	сей КП с ГЛ
Table 2. The material balance of heat treat	ment of the
CD HI mixtures	

0500000000	Загруж	кено, г	П	олучено, г				
Ооразец и условия мо- дификации	КП	ГЛ	Остаток в реак- торе	Жидкие продукты	Газы и потери			
КП-ГЛ (100:15) 320°С, 1 ч	61,0	9,2	67,8	1,4	1,0			
КП-ГЛ (100:30) 320°С, 3 ч	60,0	18,0	72,4	3,9	1,7			
КП-ГЛ (100:15) 350°С, 2 ч	60,0	9,1	66,1	2,1	0,9			
КП-ГЛ (100:30) 350°С, 2 ч	60,0	18,0	71,2	4,8	2,0			

ГЛ практически не растворим в толуоле и хинолине. При смешении ГЛ с расплавленным КП при 180°С, как видно из сравнения опытных и рассчитанных по аддитивности значений показателей  $\alpha_1$ - и  $\alpha$ -фракций, ГЛ остается в нерастворимом состоянии по отношению к хинолину и толуолу.

При термообработке смесей КП и ГЛ при 320°С и 350°С из реактора выделяются жидкие и газообразные продукты, образующиеся при пиролизе ГЛ, количество которых составляет 15–25 %

от массы загруженного ГЛ; убыль массы при термообработке КП при 350°С – около 1 %. Эти данные позволяют определить, что 85–75 % ГЛ в интервале температур 320–350°С переходит в модифицированный пек.

В модифицированных пеках, полученных при 320°C, количество а<sub>1</sub>-фракции значительно ниже значения, рассчитанного по аддитивности, что свидетельствует о переходе в результате совместной термообработки основной части ГЛ в соединения, растворимые в хинолине. В то же время значение α-фракции выше аддитивного, и разница увеличивается с увеличением добавки ГЛ. Очевидно, увеличение содержания нерастворимых в толуоле веществ происходит за счет новых соединений, образовавшихся при совместной термообработке. Результаты элементного анализа (табл. 3) показывают, что кислород, содержание которого в ГЛ составляет 30 %, не переходит в заметных количествах в модифицированный пек и выделяется в составе газообразных и жидких продуктов.

#### Таблица З

Элементный состав исходных материалов и модифицированных пеков *Table 3.* The elemental conposition of initial substances and modified pitches

una mounica prienes								
Ofmanay www.anapyg.vo	Содержание, % масс.							
Ооразец и условия мо-	С	Н	Ν	O + S				
дификации				(по разности)				
КП	91,5	4,2	2,1	2,3				
ГЛ	64,3	5,3	0,4	30,0				
КП-ГЛ (100:15) 180°С	88,3	4,7	2,0	5,0				
КП-ГЛ (100:15) 320°С, 1 ч	90,3	4,7	2,1	2,9				
КП-ГЛ (100:30) 320°С, 3 ч	89,8	4,1	1,7	4,4				
КП-ГЛ (100:15) 350°С, 2 ч	91,5	4,5	2,2	1,8				
КП-ГЛ (100:30) 350°С, 2 ч	91,0	4,6	2,1	2,3				

Рост температур размягчения модифицированных пеков и содержания в них высокомолекулярных  $\alpha_1$ - и  $\alpha$ -фракций с увеличением количества добавки и времени термообработки может быть также следствием переноса водорода от соединений пека к продуктам термодеструкции макромолекул ГЛ, аналогично закономерностям, установленным при пиролизе смесей пека с поливинилхлоридом [14] и полистиролом [15].

Выход летучих веществ из ГЛ более низкий, чем из КП. Для образца, полученного смешением ГЛ и КП при 180°С, выход летучих веществ ниже аддитивного значения, что свидетельствует о химическом взаимодействии в режиме быстрого подъема температуры. Для модифицированных пеков, полученных при 320°С и 350°С, значения выходов летучих веществ ниже, чем для смеси, полученной при 180°С.

Выход коксового остатка при 800°С, рассчитанный по данным термогравиметрического анализа, имеет следующие значения для исходных веществ и смесей: КП – 31 %; ГЛ – 44 %; КП-Л (100:15), 180°С – 40 %; для этой же смеси с выдержкой во время съемки дериватограммы при 350°С в течение 30 мин – 46 %. Таким образом, выдержка при температуре 350°С, вследствие химического взаимодействия ГЛ и КП, изменяет коксообразующую способность смеси.

Методом оптической микроскопии в поляризованном свете установлено, что морфология коксов, полученных карбонизацией модифицированных пеков, значительно отличается от морфологии коксов из исходных КП. На рисунке приведены микрофотографии коксов, полученных при 440 и 800°С из исходного КП и смеси КП-ГЛ (100:15), обработанной при 350°С. На микрофотографии кокса из КП (рис. а) наблюдаются мезофазные образования с мелкими частицами нерастворимой в хинолине α<sub>1</sub>-фракции по краям мезофазы. При карбонизации смеси при 350°С (рис. с) можно видеть крупные сферические частицы мезофазы правильной формы размером до 20-40 мкм. Карбонизация КП при 800°С приводит к образованию кокса с мелкозернистой структурой (рис. b), а при 800°С – к образованию кокса, преимущественно, анизотропной структуры (рис. d).



Рис. Микрофотографии коксов из КП (*a*, *b*) и смеси КП-ГЛ, полученной при 350°С (*c*, *d*) при температуре карбонизации 440°С (*a*, *c*) и 800°С (*b*, *d*)

Fig. Optical micro photo of cokes from CP (a, b) and CP-HL mixture, obtained at 350°C (c, d) at carbonization temperature of 440°C (a, c) and 800°C (b, d) Таким образом, модификация КП лигнином позволяет не только утилизировать последний, но и получать модифицированные пеки с новыми свойствами, при карбонизации которых могут быть получены углеродные материалы с различной структурой.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований УрО РАН (проект № 12-С-3-1010).

# ЛИТЕРАТУРА

 Симонова В.В., Шендрик Т.Г, Кузнецов Б.Н. // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2010. V. 4. N 3. P. 340-354;
 Simonova V.V., Shendrik T.G., Kuznetsov B.N. // J. Sibe-

rian Federal University. Chemistry. 2010. V. 4. N 3. P. 340-354 (in Russian).

- Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная пром-сть. 1983. 200с.; Chudakov M.I. Industrial use of lignin. M.: Lesnaya promyshlennost. 1983. 200 p. (in Russian).
- Дейнеко И.П. // Химия растительного сырья. 2012. № 1. С. 5-20;

**Deiyneko I.P.** //Khimiya rastitelnogo syrya. 2012. N 1. P. 5-20 (in Russian).

- Хитрин К.С., Фукс С.Л., Хитрин С.В., Казиенков С.А., Метелева Д.С. // РХЖ. 2011. Т. 55. № 1. С. 38-45; Khitrin K.S., Phuks S.L., Khitrin S.V., Kaznenkov S.A., Meteleva D.S. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 5. P. 977-984.
- Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н. Патент РФ № 2216554. 2003; Sharypov V.I., Beregovtseva N.G., Baryshnikov S.V., Kuznetsov B.N. RF Patent No 2216554. 2003 (in Russian).
- Coughlin R.W., Davoudzadeh F. // Fuel. 1986. V. 65. № 1. P. 95-106.

- Altieri P., Coughlin R.W. // Energy Fuels. 1987. V. 1. P. 253-256.
- 8. Lalvani S.B., Muchmore C.B., Koropchak J., Chivate P., Chavez C. // Energy Fuels. 1991. V. 5. N 2. P. 347-352.
- 9. Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А., Ляпкин А.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. № 10. С. 507-517; Andreiykov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A., Lyapkin A.A. // Khimiya v interesakh ustoiychivogo razvitiya. 2008. V. 16. N 10. P. 507-517 (in Russian).
- 10. Bauerfeld F., Richter F. Patent DE 968357. 1958.
- Ольшанская С.Н., Кузнецова Л.С., Канивец О.В., Давидян Д.Н. Совершенствование технологии переработки химических продуктов коксования. М.: Металлургия. 1986. С. 13-15;
   Olshanskaya S.N., Kuznetsova L.S., Kanivets O.V., Davidyan D.N. Improvement of technology of chemical products treatment of coking. M.: Metallurgiya. 1986. P. 13-15 (in Russian).
- Ковалев Е.Т. // Кокс и химия. 2001. № 1. С. 19-22;
   Kovalev Е.Т. // Koks i Khimiya. 2001. N 1. Р. 19-22 (in Russian).
- Lin Q., Tang H., Li C., Wu L. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2011. V. 90. N 1. P. 1-6.
- Андрейков Е.И., Ляпкин А.А., Амосова И.С. // Журн. прикладн. химии. 2009. Т. 82. № 9. С. 1523-1528;
   Andreiykov E.I., Lyapkin А.А., Amosova I.S. // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 9. Р. 1624-1629.
- Андрейков Е.И., Амосова И.С., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В. // Журн. прикладн. химии. 2012. Т. 85. № 1. С. 93-102;
   Andreiykov E.I., Amosova I.S., Dikovinkina Yu.A., Krasnikova O.V. // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 1. P. 89-97.
- Красникова О.В., Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 6. С. 41-44;
   Krasnikova O.V., Andreikov E.I., Dikovinkina Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 6. P. 41-44 (in Russian).

# Е.Е. Петюшик, Т.Е. Евтухова, Д.И. Клевченя, В.Е. Романенков, Н.А. Афанасьева, Т.И. Пинчук КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПРОНИЦАЕМЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

(Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Белорусский национальный технический университет) e-mail: pet65@bk.ru, rom52@mail.ru

Приведены результаты исследований структуры и свойств проницаемого материала, полученного методом гидратационного твердения промышленного дисперсного алюминия с углеродным волокном "БУСОФИТ" в качестве инертного наполнителя. Установлено, что в процессе твердения происходит модифицирование поверхности углеродного волокна, обеспечивающее формирование механически прочного материала с иерархической пористой структурой, включающей микро-, мезо- и ультрамакропоры.

Ключевые слова: объемный проницаемый адсорбент, углеродный волокнистый материал (УВМ), порошок алюминия, гидратационное твердение, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ), низкотемпературная адсорбция азота, механическая прочность, рентгенофазовый анализ (РФА)

#### ВВЕДЕНИЕ

Эффективность работы теплопередающих устройств - тепловых насосов во многом обусловлена интенсивностью теплообменных процессов, протекающих в твердых адсорбентах [1]. Характер этих процессов обусловлен множеством факторов: составом адсорбентов, их адсорбционной емкостью, теплопроводностью, скоростью массопереноса теплоносителя в объеме адсорбента, термическим сопротивлением на границе между адсорбентом и металлическим корпусом и т.д. В настоящее время промышленности различных стран производят углеродные адсорбенты в виде волокон или гранул различной конфигурации и размера. Размещение таких материалов в корпусе теплового насоса с одновременным обеспечением надежного теплового контакта является значительной технической проблемой, разрешение которой можно добиться путем создания блочных (объемных) адсорбентов в виде механически прочных пористых проницаемых наноструктурированных материалов, получаемых на основе метода гидратационного твердения дисперсного алюминия [2]. Формирование таких материалов непосредственно в алюминиевом корпусе теплового насоса обеспечит тепловой контакт с корпусом, одновременно большие значения сорбционной емкости и большие объемные скорости переноса теплоносителя.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе для получения образцов композиционного адсорбента тканый углеродный волокнистый материал (УВМ) "БУСО-ФИТ" (ТУ РБ 00204056-108-95, ПО " Химволокно", г. Светлогорск, РБ) мелко нарезали, просеивали через сито 100 мкм, в определенной массовой пропорции смешивали с порошком алюминия АСД-4 (РФ СУАЛ-ПМ, ТУ-48-5-1-77), смесь загружали в разъемную многоместную форму из коррозионно-стойкой стали и подвергали процессу гидратационного твердения при температуре 100°С в течение 1,5 - 2 часов. Образцы полученного пористого композита в виде цилиндров Ø10x10 мм были исследованы методами: СЭМ («Міга», «Tescan», Чехия, с микрорентгеноспектральным анализатором (MPCA) «INCA Energy-350», «Охford Instruments Analytical», Великобритания), механического разрушения при сжатии (1195 «Инстрон», Англия), низкотемпературной адсорбции азота (Coulter SA 3100, 77К), РФА (ДРОН-3 в СиК<sub>α</sub>-излучении, расшифровка с помощью программы Crystallographica Search-Match).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходный УВМ "БУСОФИТ" состоит из волокон диаметром 6...8 мкм, на поверхности которых хорошо просматриваются равномерно расположенные округлые макропоры размером от 0,1 до 0,4 мкм (рис. 1). Вероятно, макропоры сформировались в процессе карбонизации ткани из вискозной технической нити. Поскольку удельная поверхность УВМ по ВЕТ составляет 500 - 1500 м<sup>2</sup>/г, несложно предположить наличие большого объема системы сообщающихся микропор, которые методом СЭМ не разрешаются. Следовательно, УВМ "БУСОФИТ" имеет не менее, чем двухуровневое блочное строение. Система микропор размерами ≤1 нм формируется как на поверхности, так и в объеме волокна. Макропоры, вероятно, непосредственно не сообщаются.



Fig. 1. SEM image of CFM «Busofit»: a) ×3000;  $\delta$ ) ×25000

Метод СЭМ дает большую обзорную информацию по многим волокнам за короткий период наблюдения. Более информативным для деталей строения получения поверхности индивидуальных волокон, вплоть до наноструктурных особенностей, является метод атомносиловой микроскопии (АСМ). Методом АСМ сравнительно легко достигается высокое пространственное разрешение в плоскости (до 1 нм), и намного большая, чем у СЭМ чувствительность к высоте рельефа. При этом существует возможность непосредственно измерять высоту рельефа с точностью до 0,1 нм, в то время как в методе СЭМ такие измерения невозможны. В [3, 4] на АСМ фирмы NT-MDT (г. Зеленоград, Россия) исследована наноструктура жгутового УВМ марки АКТИЛЕН-Б производства ЛенНИИ "Химволокно". Установлено, что микрофибриллы АКТИЛЕНА-Б построены из блоков с поперечными размерами ~ 50 нм, выступающих на высоту до 20 нм. Блоки, в свою очередь, составлены из частиц меньших размеров ~ 5 нм, высотой до 1 нм. АСМ изображения указывают, что углеродное волокно построено в своей большой части из блоков-

многие микрокристаллитов, причем блоки выстроены в микрофибриллах в подобие рядов вдоль оси волокна. Микропоры с поперечными размерами ~ 10 нм формируются в местах стыковки составляющих волокно блоков, имеющих поперечные размеры ~ 50 нм. В свою очередь, поверхность микроблоков состоит из более мелких частиц, между которыми проявляются субмикропоры размерами ~ 1 нм, расположенные между субблоками примерно таких же размеров. Суммарная количественная оценка объема и размера микропор УВМ может быть дана методом адсорбционно-структурного анализа.



Рис. 2. СЭМ изображение УВМ, модифицированного наночастицами гидроксида алюминия: *a*) ×5000; *δ*) ×100000
 Fig. 2. SEM image of CFM modified by nanoparticles of aluminum hydroxide: *a*) ×5000; *δ*) ×100000

Известно, что свойства композитов, содержащих УВМ, существенно зависят от адгезии между компонентами, которая, в свою очередь, определяется состоянием поверхности волокна [5, 6]. Для улучшения адгезии поверхность УВМ подвергают модифицированию с целью образования на их поверхности слоя вещества другого химического состава и с другим комплексом свойств. В процессе гидратационного твердения смеси АСД-4 и УВМ БУСОФИТ на поверхности углеродного волокна формируется покрытие в виде частиц гидроксида алюминия различной морфологии. На СЭМ-фото (рис. 2) покрытие проявляется в виде отдельных частиц и в виде сплошной плёнки, наблюдаются отдельные крупные частицы (длиной 1...2 мкм) вещества покрытия, а также поверхность волокна без покрытия.

Сплошное покрытие, также как и поверхность самого волокна, состоит из частиц - микроблоков. Оно отличается от исходного волокна более крупными размерами микроблоков (100...200 нм), и тем, что они расположены хаотично, не просматривается их упорядочение вдоль оси волокна. Кроме этого, как уже было отмечено согласно данным СЭМ, гидроксид алюминия кристаллизуется на волокне УВМ и в виде отдельных частиц размерами до 2 мкм. Ранее [7] было установлено, что наночастицы гидроксида алюминия представляют собой агломераты более мелких частиц с характерным размером не более 10 нм предположительно аморфного строения. Авторы [8-10] предполагают, что крупные частицы гидроксидов металлов формируются на местах макропор УВМ, расположенных на поверхности исходного волокна так же редко.

Между наночастицами гидроксида алюминия также формируются поры. Таким образом, из полученных данных СЭМ следует, что система пор в модифицированном гидроксидом алюминия УВМ БУСОФИТ имеет структуру двойного сита. Сверху его составляют поры в пленке гидроксида алюминия, ниже – поры в самом волокне. Если на отдельных микрофотографиях не обнаруживается заметной агрегации модифицирующих углеродное волокно частиц гидроксида алюминия (рис. 3,б), то на других – гидроксид сформирован в виде сплошного слоя соединенных между собой наночастиц байерита толщиной до 0,5 мкм (рис. 3,а).

На границе между УВМ и слоем байерита (рис. 4) поверхность УВМ покрыта тонкодисперсной фазой, закрывающей большую часть макропор на поверхности исходного волокна.

Результаты МРСА свидетельствуют о наличии в поверхностном слое УВМ алюминия в виде гидроксида, концентрация которого сопоставима с концентрацией углерода.

На основании проведенных исследований и анализа литературных источников, рассматривающих процессы электрохимического модифицирования УВМ, механизм формирования блочных адсорбентов на основе УВМ "БУСОФИТ" может быть представлен следующим образом:

- генерация в раствор ионов алюмината Al(OH)<sub>4</sub><sup>-</sup> в процессе электрохимического растворения дисперсного алюминия [10];



Рис. 3. СЭМ изображение УВМ, модифицированного гидроксидом алюминия в виде сплошного слоя (а) и неагрегированных наночастиц (б): *a*) ×15000; *б*) ×25000

Fig. 3. SEM image of CFM modified by aluminum hydroxide in a from of continuous layer (a) and non-aggregated nanoparticles (6): a) ×15000;  $\delta$ ) ×25000

- формирование раствора электролита, в котором растворяющийся алюминий является анодом, а УВМ – катодом;

- перенос ионов алюмината к катоду при установившейся в растворе разности потенциалов и возрастании pH;

- сорбция молекул гидроксида алюминия в виде тонкого слоя на поверхности волокон и модификация УВМ;

- массовая кристаллизация наночастиц байерита на модифицированной поверхности УВМ;

- формирование пористого слоя байерита на поверхности волокон УВМ;

- формирование фазовых контактов между покрытым слоем байерита УВМ и твердеющим дисперсным алюминием.

Поскольку волокна УВМ расположены на разном расстоянии от поверхности растворяющегося анода, то и толщина сформированного слоя байерита на них разная – чем ближе катод к аноду, тем толще слой (рис. 2, 3, 5). Поскольку углерод и гидроксид алюминия – материалы с различной химической природой, необходимо отметить, что наименьшую механическую прочность в синтезированном композитном материале имеет граница между УВМ и слоем байерита, поэтому разрушение композитного материала происходит преимущественно по этой границе (рис. 5). Таким образом, в основе гидратационного твердения композита лежат процессы электрохимического выделения вещества из жидкой фазы на электроде – объемном пористом УВМ. В результате формируются фазовые контакты между модифицированными волокнами УВМ.





Рис.4. Структура и MPCA выделенных участков поверхности УВМ Fig. 4. Structure and X-Ray EDS analysis of selected areas of CFM surface

Использование УВМ, в том числе, модифицированных, в качестве электродов достаточно интенсивно развивается в последние годы, поскольку они обладают большой поверхностью и обеспечивают интенсивный массообмен. Хорошая электрическая проводимость позволяет осуществлять процесс электровыделения растворенных ионов равномерно на всей поверхности УВМ. Вероятно, по этой причине в структуре композита (рис. 5) практически отсутствуют гидратированные частицы исходного алюминия. Механическая прочность композита (рис. 6) формируется за счет контактов между наночастицами гидроксида алюминия, пористый слой которых покрывает УВМ, и зависит от относительного массового содержания ω УВМ в исходной шихте. Методом РФА установлено, что композит состоит из кубического алюминия, гексагонального углерода и аморфизированного бемита AlOOH.



 Wein Hold 22 15 µm
 Date SE Detector
 5 µm
 Digital Microscopy Imaging №

 Рис. 5. СЭМ изображение структуры композита (АСД-4//УВМ 1:1 мас.): а) ×1500; б) ×10000
 УВМ 1:1 мас.): а) ×1500; б) ×10000

 Fig. 5. SEM images of the composite structure (ASD-4/CFM 1:1 wt.): а) ×1500; б) ×10000

На рис. 7 приведена изотерма адсорбциидесорбции азота и график распределения пор по размерам в композиционном материале состава УВМ Бусофит + АСД-4. Наличие гистерезиса на изотерме, как было установлено выше, обусловлено капиллярной конденсацией в мезопорах, сформированных между наночастицами гидроксида алюминия. На кривой распределения пор по размерам два максимума – один менее выраженный (~4,5 нм) и относится к мезопористой структуре гидроксида, другой существенно более интенсивный (< 4 нм) относится к микропористой структуре УВМ.



Рис.6. Зависимость механической прочности композита от относительного массового содержания ω УВМ в исходной шихте

Fig. 6. Dependence of mechanical strength of the composite on relative mass content  $\omega$  of CFM in the starting blend



Рис.7. Изотерма адсорбции-десорбции  $N_2(a)$  и распределение пор по размерам (б) в композиционном материале состава УВМ "Бусофит"+АСД-4 (1/1 мас.) Fig. 7. Isotherm of  $N_2(a)$  adsorption-desorption and pore distribu-

tion on the sizes ( $\delta$ ) in the composite material of CFM 'Busofit'+ASD-4 (1/1 wt.)

Удельная поверхность композита, рассчитанная на основании адсорбционных исследований, составляет 414,5 м<sup>2</sup>/г при суммарном объеме пор 0,32 см<sup>3</sup>/г. Удельная поверхность композита по сравнению с исходным УВМ ниже в 2,3 раза. В таблице представлены результаты расчета распределения пор по объемам на основании измерений процесса десорбции.

Таблица Распределение пор по объемам в пористом композите состава УВМ "Бусофит"+АСД-4 (1/1 мас.) *Table.* Pore distribution on volumes in porous composite of CFM 'Busofit'+ASD-4 (1/1 wt.)

Размер пор,	Объем пор,	Относительный						
HM	см <sup>3</sup> /г	объем пор, %						
< 6	0.14	72.54						
6 - 8	0.009	4.71						
8 - 10	0.005	2.48						
10 - 12	0.005	2.57						
12 - 16	0.005	2.75						
16 - 20	0.006	2.84						
20 - 80	0.021	10.69						
> 80	0.003	1.41						
	$\Sigma V = 0.195$	100.0						

Таким образом, синтезированный композиционный углеродно-керамический материал (адсорбент) имеет трехуровневую систему пор, в которой ультрамакропоры сформированы волокнами УВМ, соединенными между собой агрегатами наночастиц бемита, мезопоры сформированы в агрегате наночастиц бемита, а микропоры содержатся в волокнах УВМ "БУСОФИТ". Материал имеет высокую для такого класса материалов механическую прочность, а метод гидратационного твердения позволяет формировать фазовые контакты между адсорбентом и алюминиевым корпусом, тем самым, обеспечивая тепловой контакт с последним.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аристов Ю.И., Васильев Л.Л., Накоряков В.Е. // Инженерно-физический журнал. 2008. Т. 81. № 1. С. 19–48; Aristov Yu.I., Vasilyev L.L., Nakoryakov V.E. // Inzhenerno-Phys. J. 2008. V. 81. N 1. P. 19–48 (in Russian).
- Романенков В.Е. Физико-химические основы гидратационного твердения порошковых сред: / В.Е. Романенков, Е.Е. Петюшик. Мн.: Беларуская навука. 2012. 197 с.; Romanenkov V.E. Physico-chemical basis of hydration hardening the powder materials: Monograph. / V.E. Romamenkov, E.E. Petyushik. Minsk.: Belaruskaya navuka. 2012. 197 p. (in Russian).

- Николенко Ю.М., Курявый В.Г., Шевелева И.В., Земскова Л.А., Сергиенко В.И. // Неорган. материалы. 2010. Т. 46. № 3. С. 266-271; Nikolenko Yu.M., Kuryavyiy V.G., Sheveleva I.V., Zemskova L.A., Sergienko V.I. // Neorganich. Materialy 2010. V. 46. N 3. P. 266-271 (in Russian).
- 4. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2005/190.pdf;
- Углеродные волокна и углекомпозиты. / Под ред. Э. Фитцера. М.: Мир. 1988. 336 с; Carbon fiber and carbon composites. / Ed. E. Fitzer. M.: Mir. 1988. 336 p. (in Russian).
- Скрипченко Г.Б. // Хим. волокна. 1991. № 3. С. 26-29; Skripchenko G.B // Khim. Volokna. 1991. N 3. P. 26-29 (in Russian).
- 7. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В. // Доклады НАНБ. Химия. 2003. Т. 47. № 5. С. 62-65;

Rat'ko A.I., Romanenkov V.E., Bolotnikova E.V., Krupen'kina Zh.V. // Doklady NANB. Ser. Khimiya. 2003. V. 47. No 5. P. 62-65 (in Russian).

- Шевелева И.В., Голиков А.П., Курявый В.Г., Земскова Л.А. Сб. науч. тр. М.: МИФИ. 2005. Ч. 24. С. 57;
   Sheveleva I.V., Golikov A.P., Kuryavyiy V.G., Zemskova L.V. Collection of scientific works. М.: MIFI. 2005. Part. 24. P. 57 (in Russian).
- Земскова Л.А., Войт А.В., Трошкина И.Д., Шиляев А.В., Эй Мин // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 7. С. 87-91; Zemskova L.A., Voiyt A.V., Troshkina I.D., Shilyaev A.V., Minn Aye // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.
- Текhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 87-91 (in Russian).
  10. Ратько А.И., Романенков В.Е., Болотникова Е.В., Крупенькина Ж.В. // Кинетика и катализ. 2004. Т. 45. № 1. С. 154-161;
  Rat'ko A.I., Romanenkov V.E., Bolotnikova E.V., Krupenkina Zh.V. // Kinetika i Kataliz. 2004. V. 45. N 1. P. 154-161 (in Russian).

УДК 666.233

# Н.И. Полушин, А.В. Елютин, М.Н. Сорокин, А.И. Лаптев, А.А. Ермолаев

#### СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ ИЗ ПРИРОДНЫХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

# (НИТУ «МИСиС»)

e-mail: polushin@misis.ru, elutin@girmet.ru, sorokin@misis.ru, laptev@misis.ru, aerm60@mail.ru

Природные углеродные материалы, природный графит, термоантрацит, подвергнутые термообработке в вакууме при различных температурах использовали для синтеза алмазных порошков. Синтез проводили при статических давлениях и температурах, соответствующих термодинамической области стабильности алмаза. В качестве катализатора использовали сплав никеля с марганцем. Установлено, что для синтеза алмазных микропорошков возможно применение природных графитов, предварительно прошедших термообработку при температуре не ниже 900°С. Использование для синтеза алмаза термоантрацита не представляется возможным.

**Ключевые слова:** синтез, давление, температура, катализатор, алмазные порошки, природный графит, термоантрацит

Известно, что процесс синтеза алмаза и его свойства зависят от состава и структуры исходного углеродного материала [1].

Целью работы являлось дальнейшее изучение процесса синтеза алмаза из углеродных материалов с различными свойствами. В качестве объекта изучения были выбраны: природный графит с высокой степенью графитации (УМ-1), термоантрацит с низкой степенью графитации (УМ-2). Искусственный графит МГОСЧ, наиболее часто применяемый для синтеза алмаза, использовали для сравнительных экспериментов. Свойства углеродных материалов, применяемых в работе, представлены в табл. 1.

# Таблица 1 Свойства углеродных материалов Таble 1. Properties of carbon materials ОЛНЫЙ Природный

Углеродный материал	Природный графит (УМ-1)	антрацит (УМ-2)	МГОСЧ	
Содержание летучих ве- ществ, %	1,9	24,9	0,02	
Содержание несгораемого остатка, %	5,4	12,1	0,01	

Состав углеродных материалов определяли методом количественного спектрального анализа. Для снижения количества примесей проводили высокотемпературный вакуумный отжиг углеродных материалов при давлении 1–0,1 Па. Количество и состав примесей в исходных и термообработанных природных углеродных материалах представлен в табл. 2. Синтез алмазных порошков проводили в камере высокого давления типа «чечевица», в качестве катализатора использовали сплав никельмарганец, время синтеза – 20 сек. Соотношение углеродного материала и сплава-катализатора –1:1.

Таблица 2

Количество и состав примесей в исходных и термообработанных углеродных материал	ax
Table 2. Quantity and composition of impurity in the initial and thermoprocessed carbon mater	rials

VМ	Температура	Масса несгораемого	Количество элемента, %							
y IVI	отжига, °C	остатка, %	V	Ni	Mg	Mn	Al	Si	Ti	Ca
	Исх.	12,1	0,03	0,3	0,6	0,02	2,0	0,14	0,18	0,20
VM 1	1500	10,2	0,03	0,12	0,03	нет	1,2	0,12	0,18	0,13
y 1v1-1	2000	5,8	0,03	0,05	0,03	нет	0,04	0,05	0,18	нет
	2400	0,11	нет	0,03	0,03	нет	0,02	0,004	0,005	нет
	Исх.	5,4	0,03	0,6	0,6	0,07	3,5	0,12	0,55	0,8
VM 2	1500	3,0	0,03	0,12	0,5	0,03	2,2	0,06	0,55	0,6
9 IVI-2	2000	0,6	0,03	0,06	0,24	0,02	1,8	0,03	0,4	0,18
	2400	0,14	0,01	0,05	0,03	нет	0,02	0,005	0,04	нет

Таблица З

```
Зависимость структуры углеродных материалов от температуры их отжига
```

Table 3. I	Dependence	of structure	of carbo	n materials	on
	tempera	ture of their	annealin	g	

Углеродный	Температура	Степень гра-	Период ре-	
материал	отжига, °C	фитации, ү	шетки d <sub>(002)</sub> , Å	
МГОСЧ	нет	0,52	3,395	
	нет	0,87	3,365	
УМ-1	1500	0,91	3,362	
	2000	0,93	3,360	
	2400	0,95	3,358	
	нет	_	3,48	
УМ-2	1500	_	3,47	
	2000	0,23	3,42	
	2400	0.35	3 41	

Изучение структуры природных углеродных материалов и МГОСЧ и влияние на нее термообработки проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 (СиК<sub>а</sub>-излучение). Для УМ-1 структурные изменения незначительны, что обусловлено достаточно высокой степенью трехмерной упорядоченности структуры исходного УМ. Степень графитации, рассчитанная по изменению его периода решетки, представлена в табл. 3.

Степень графитации рассчитывали по формуле [1]:

$$\gamma = \frac{3,44 - d_{(002)}}{3,44 - 3,354}$$

Для УМ-2 наблюдается существенное изменение структуры. Если в исходном УМ-2 графитированной фазы не наблюдалось и термообработка при 1500°С незначительно изменяет вид диаграммы, то уже после термообработки при 2000°С наблюдается ярко выраженный графитовый пик (002), а после термообработки при 2400°С появляются пики упорядочения в сетках типа hk (100, 110).

Таблица 4

Характеристики алмазных порошков, синтезированных из различных углеродных материалов	
Table 4. Characteristics of the diamond powders synthesized from various carbon materials	

<i>Tuble 1.</i> Characteristics of the diamond powders synthesized from various carbon materials								
VM	Температура	Количество	Средний	Количество	Размер монокри-	Коэффициент		
<b>y</b> 1 <b>v</b> 1	отжига, °C	алмаза, %	размер, мкм	монокристаллов, %	сталлов, мкм	формы, К		
МГОСЧ	исх.	28	67	29	25	1,32		
	исх.	нет	_	_	_	_		
	900	нет	_	_	_	_		
УМ-2	1500	4	88	59	62	1,34		
	2000	8	67	17	19	1,36		
	2400	18	85	18	16	1,36		
	исх.	7	126	9	95	1,17		
	900	29	99	50	68	1,27		
УМ-1	1500	31	78	22	47	1,36		
	2000	31	69	19	27	1,36		
	2400	32	64	18	17	1,36		

Примечание: Отжиг при 900°С проводили на воздухе Note: Annealing was carried out on air at 900°С

Результаты синтеза и характеристики алмазных порошков представлены в табл. 4.

При использовании УМ-1 синтез алмазов наблюдается даже без его предварительной термообработки. При использовании УМ-2 для возможности получения алмазов, при умеренных давлениях в 4,5–5,0 ГПа, необходима предварительная термообработка в вакууме при температуре не ниже 1500°С.

Синтезированные алмазные порошки испытывали на абразивную способность по ГОСТ 9206-80. Результаты испытаний представлены на рисунке.



Рис. Зависимость абразивной способности алмазных порошков от температуры отжига углеродных материалов: *I* – УМ-1; *2* – УМ-2; *3* – МГОСЧ

Fig. Dependence of abrasive ability of diamond powders on temperature of annealing the carbon materials: 1 - UM-1; 2 - UM-2; 3 - MGOSCH

Из данных, представленных на рисунке, следует, что абразивная способность алмазных микропорошков, синтезированных из отожженных природных углеродных материалов УМ-1 и УМ-2 при температуре выше 900°С не уступает абразивной способности алмазных микропорошков, синтезированных из искусственного графита марки МГОСЧ. Повышение температуры отжига УМ-1 и УМ-2 приводит к повышению абразивной способности алмазных микропорошков и позволяет их синтезировать с более высокими механическими свойствами. Выход при синтезе алмазных микропорошков из УМ-2, прошедшего термообработку при температурах выше 1500°С, превышает выход алмазных порошков, синтезированных из графита МГОСЧ. На основании полученных данных можно рекомендовать природный графит (УМ-1) для серийного синтеза алмазных микропорошков.

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

#### ЛИТЕРАТУРА

 Костиков В.И., Шипков Н.Н., Калашников Я.А., Дымов Б.К., Шевяков В.П., Бубненков И.А. Графитация и алмазообразование. М.: Металлургия. 1991. 224 с.; Kostikov V.I., Shipkov N.N., Kalashnikov Ya.A., Dymov B.K., Shevyakov V.P., Bubnenkov I.A. Graphitization and diamond formation. M.: Metallurgiya. 1991. 224 p. (in Russian).

УДК 620.3:693.542.4:620.193:544.18

# С.Ю. Петрунин, В.Е. Ваганов, Л.В. Закревская, Б.Г. Ким

# ПРОЧНОСТЬ НА СЖАТИЕ И МИКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КОМПОЗИТА С ДОБАВКОЙ КАРБОКСИЛИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых) e-mail: ser-petru@yandex.ru

В настоящей работе изучалось влияние добавки химически функционализированных углеродных нанотрубок (УНТ) на прочностные характеристики и процессы структурообразования цементного композита. Исследовалась степень функционализации УНТ в зависимости от условий проведения процесса. По данным сканирующей электронной микроскопии и рентгенофазового анализа бетона с добавкой УНТ установлены изменения структуры цементного камня, позволяющие объяснить повышение его прочностных характеристик.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, цементный композит, функционализация, прочность на сжатие, структурообразование

#### ВВЕДЕНИЕ

Возрастающий интерес к углеродным нанотрубкам (УНТ) связан с возможностями их эффективного применения в различных отраслях промышленности [1]. Малые размеры и уникальная структура УНТ определяют их необычные механические и электронные свойства, причем электронные свойства УНТ можно целенаправленно изменять в широком диапазоне.

Области применения УНТ можно условно разделить на две группы – применение в виде сравнительно массивных изделий или деталей и применение в миниатюрных изделиях и устройствах. В первом случае – это наполнители для различных композитов. Во втором случае – это электронные приборы и устройства. В композитах с матрицей любого химического состава, УНТ могут служить идеальными упрочняющими наполнителями, причем многие показатели композитов, наполненных УНТ, могут достичь рекордных значений [2].

Бетон – неорганический композиционный материал, наиболее широко применяемый в строительстве. Его важнейшей характеристикой является прочность, которая определяется структурой и свойствами цементного камня. В настоящее время большое количество исследований в области строительного материаловедения посвящено разработке новых способов повышения прочности цементных композитов. Так в [3] констатируется улучшение физико-механических характеристик бетона при добавлении УНТ.

Результаты исследований [4] демонстрируют, что введение 1 % (масс) УНТ приводит к повышению прочности цементного композита. Это позволяет на 20 % сократить расход вяжущего. В последние годы изделия из ячеистого бетона набирают популярность в качестве стенового материала, обладающего хорошими теплоизоляционными характеристиками, малым весом, удобством обработки. Недостатком данного вида бетона является относительно низкая механическая прочность. По мнению авторов [5] повышение прочности ячеистого бетона возможно за счет армирования стенок межпорового пространства УНТ. Установлено, что при содержании 0,05 масс % УНТ происходит увеличение прочности на 70 % и улучшаются теплоизоляционные характеристики на 20 %.

Получение композиционных материалов с УНТ затруднено из-за их химической инертности и склонности к агломерации [2]. В работе [6] поверхность УНТ функционализировали кремнийсодержащими группами и добавляли в бетон. При этом повышался уровень взаимодействия между углеродными наночастицами и матрицей материала, улучшалась подвижность смеси. В [7] изучалось влияние комплексной добавки УНТ и микромнезема на структуру цементного композита. Отмечается, что химическая обработка поверхности нанотрубки позволяет управлять структурообразованием и морфологией цементного камня. В работах [8, 9] констатируется увеличение прочности бетона при добавлении УНТ от 15 % до 300 %. Одной из причин несоответствия результатов является неполная диспергация и неравномерное распределение углеродных наночастиц в объеме композита. Ультразвуковая обработка УНТ в жидкостной среде является наиболее популярным способом диспергации углеродного наноматериала [10].

В настоящей работе с целью повышения эффективности углеродного наномодификатора, поверхность УНТ функционализировали карбоксильными группами. Проводились исследования степени функционализации УНТ в зависимости от условий проведения процесса. Изучалось влияние добавки функционализированных УНТ на прочность и процессы структурообразования цементного композита.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изготовлении образцов бетона использовался цемент М 500 производства компании ООО «ЦемСтройСнаб», кварцевый песок с модулем крупности  $M_{\kappa} = 2$ . Для повышения подвижности цементной смеси и как жидкостная среда для диспергации УНТ применялся поликарбоксилатный суперпластификатор П-11 научнопроизводственного предприятия «Макромер». УНТ были получены методом каталитического пиролиза углеводородов.

#### Таблица1

Количество образующихся карбоксильных групп на поверхности УНТ в зависимости от условий функционализации

Table 1. Quantity of carboxyl group on carbon nano-
tube (CNT) surface as a function of functionalization
conditions

t = 60°С, время – 16 часов								
С, %	40	50	55					
Количество карбок-								
сильных групп,	8,87	11,87	13,75	13,85				
ммоль/100 г								
C = 30 %,	C = 30 %, время – 16 часов							
t, °C	40	50	60	70				
Количество карбок-								
сильных групп,	3,03	6,82	8,87	8,79				
ммоль/100 г								
C = 3	0 %, t =	: 60°C						
Время, ч	5	10	15	20				
Количество карбок-								
сильных групп,	3,85	7,87	9,08	10,76				
ммоль/100 г								

Карбоксилизация УНТ осуществлялась путем их взаимодействия с раствором азотной кислоты. Подробно механизм карбоксилизации поверхности нанотрубок описан в [2]. Одной из залач функционализации УНТ было введение сравнительно небольшого числа функциональных групп для избежания значительных изменений морфологии трубки и появления большого числа разрывов стенок. В указанном диапазоне условий (табл. 1) отмечается варьирование степени функционализации по карбоксильной группе в диапазоне от 3,03 ммоль до 13,85 ммоль кислотного фрагмента на 100 г полученного продукта. При высших значениях изменяемых условий степени функционализации меняются незначительно, что говорит об участии в процессе подавляющего большинства реакционных центров УНТ. На рис. 1 показана степень функционализации УНТ при окислении водным раствором азотной кислоты в зависимости от условий проведения процесса.



Рис. 1. Степень функционализации УНТ при окислении водным раствором азотной кислоты в зависимости от условий проведения процесса

Fig. 1. CNT functionalization degree at oxidation with water solution of nitric acid depending on conditions of the process carrying out Для проведения исследований были приготовлены образцы бетона кубической формы с размерами 100×100×100 мм по стандартной методике. Водоцементное отношение составило 0,4. Навеска поликарбоксилатного пластификатора 0,5 % от массы цемента. Для модификации матрицы материала использовались УНТ с максимальным содержанием карбоксильных групп на поверхности 13,85 ммоль на 100 г порошка УНТ.

Функционализированные УНТ диспергировались в среде поликарбоксилатного суперпластификатора методом ультразвуковой обработки. Время обработки составило 15 минут с частотой 22 000 Гц. Образцы цементного композита твердели при нормальных условиях при температуре  $20 \pm 3$ °C и относительной влажности воздуха  $95 \pm 5$ %. Соотношение основных компонентов смесей представлено в табл. 2.

Таблица 2

Состав цементных композитов Table 2 Composition of cement composite

Tuble 2. Composition of cement composite		
Состав	Эталон	С УНТ
В/Ц	0,4	0,4
Поликарбоксилатный пласти- фикатор, % от массы цемента	0,5	0,5
Цемент, % масс	0,22	0,22
Кварцевый песок, % масс	0,67	0,67
УНТ, % от массы цемента	0	0,005

Испытания на осевое сжатие кубиков бетона проводилось на гидравлическом прессе ВМ-3,5. Анализ структуры осуществлялся при помощи растрового электронного микроскопа OUANTA 200 3D. Фазовый состав цементного камня исследовался с использованием порошкового дифрактометра BRUKER D 8 ADVANCE (с СиК<sub>α</sub>-излучением и 2,5°, режим Ni-фильтром, Soller съемки:  $U = 40 \text{ кB}, I = 40 \text{ мA}, \text{ шаг } 0,001^\circ,$  постоянная времени – 2 с, база PDF-2 Realease 2011).

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты испытаний на осевое сжатие демонстрируют, что введение функционализированных УНТ способствует значительному повышению ранней прочности бетона до 5,5 раз. Прочность на 28-й день цементного композита с добавкой углеродного наномодификатора на 90 % выше, чем у эталонного (рис. 2).

На рис. За,  $\delta$  представлены микрофотографии УНТ. Функционализация поверхности УНТ карбоксильными группами способствует формированию структуры без тесного агрегирования (рис. За) нанофрагментов, их взаимную организацию за счет взаимодействия функциональных групп (рис.  $3\delta$ ). Кроме того, процесс функционализации осуществляет очистку от остатков катализатора и частиц аморфного углерода (рис. 3a). Прочность образцов бетона, МПа







Рис. 3. Образец УНТ: *a* - до функционализации; *б* - после обработки

Fig. 3. Sample of CNT: a - before functionalization;  $\delta$  - after treatment

На рис. 4a показана микрофотография цементного камня с равномерно распределенными в нем УНТ. Это свидетельствует о высоком качестве суспензии с УНТ на основе поликарбоксилатного суперпластификатора, полученной с использованием ультразвуковой обработки. Анализ микроструктуры цементного композита демонстрирует, что функционализированные УНТ способствуют росту микрокристаллов в микропорах и микропустотах бетона, заполняя их (рис.  $4\delta$ ), что приводит к снижению микропористости материала и, как следствие, способствует повышению прочности.

Проведен рентгенофазовый анализ структуры бетона. Основная часть клинкерных минералов гидратирована. Степень гидратации клинкерных минералов для образца с добавкой функционализированных УНТ характеризуется уменьшением высоты пиков (рис. 5*a*).



Рис. 4. Микрофотография структуры цементного композита с добавкой УНТ Fig. 4. Microphotograph of structure of cement composite with

Fig. 4. Microphotograph of structure of cement composite with CNT additive

Известно, что по мере снижения основности гидросиликатного геля изменяется его структура, возрастает пористость. Основность можно рассчитать, если известно количество Ca(OH)<sub>2</sub>, образовавшегося в результате реакции гидратации, и количество непрореагировавших C<sub>3</sub>S и β-С<sub>2</sub>S. Пики характерные Са(OH)<sub>2</sub> для цементного композита, модифицированного УНТ, ниже по сравнению с эталонным образцом (d = 4,91; 2,63; 1,93; 1,8;1,48) (рис. 5б). Таким образом, образец с добавкой функционализированных УНТ содержит меньшее количество непрореагировавших C<sub>3</sub>S и β-С<sub>2</sub>S и фазы портландита (Са(ОН)<sub>2</sub>). Это говорит о более высоком показателе основности гидросиликата кальция, и, соответственно, более плотной структуре цементного камня.

В рамках данной работы изучалось влияние добавки УНТ на прочность и процессы структурообразования цементного композита. Для повышения адгезии с матрицей, УНТ подвергались предварительной функционализации карбоксильными группами. Прививка карбоксильных групп на поверхность нанотрубок позволяет получать углеродный наноматериал без тесного агрегирования нанофрагментов и очистить от остатков катализатора и частиц аморфного углерода. Результаты испытаний на осевое сжатие демонстрируют значительное повышение прочности в ранний период до 5,5 раз. На 28-й день прочность образца с добавкой УНТ выше, чем у эталонного на 90 %. Анализ микроструктуры демонстрирует, что УНТ способствуют образованию микро- и нанокристалов в микропорах и микропустотах цементного камня, заполняя их. По данным рентгенофазового исследования установлено, что бетон с добавкой УНТ имеет более высокий показатель основности (Ca/Si) по сравнению с немодифицированным. По мере повышения основности изменяется структура цементного камня, повышается его плотность.


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

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ajayan P.M. // Chemical Reviews. 1999. V. 99. N 7. P. 1787-1799.
- Раков Э.Г. // Успехи химии. 2001. Т. 70. Вып. 10. С. 934-937;

**Rakov E.G.** // Uspekhi Khimii. 2001. V. 70. N 10. P. 934-937 (in Russian).

Яковлев Г.И., Первушин Г.Н., Корженко А.Н., Бурьянов А.Ф., Пудов И.А., Лушникова А.А. // Строительные материалы. 2011. Вып. 2. С. 47-51;
 Yakovlev G.I., Pervushin G.N., Korzhenko A.N., Buryanov A.F., Pudov I.A., Lushnikova A.A. // Konstruktsionnye materialy. 2011. N 2. P. 47-51 (in Russian).

- Chaipanich A., Nochaiya T., Wongkeo W., Torkittikul P. // Materials Science and Engineering. 2010. N 527. P. 1063-1067.
- 5. Yakovlev G., Keriene J., Gailius A., Girniene I. // Materials Science. 2006. V. 12. N 2. P. 147-151.
- Stynoski P., Mondal P., Marsh Ch. Novel Process to Improve CNT Utibility in Cement. // Theses of reports. NICOM 4: 4th International Symposium on Nanotechnology in Construction. Agios Nikolaos. Crete. 2012.
- Sanchez F., Ince Ch. // Composites Science and Technology. 2009. V. 69. P. 1310-1318.
- 8. Konsta-Gdoutos M.S., Metaxa Z.S., Shah S.P. // Cement and Concrete Reseach. 2010. V. 40. P. 1052-1059.
- 9. Li G.Y. Wang P.M., Zhao X. // Carbon. 2005. N 43. P. 1239-1245.
- Makar J.M., Beaudoin J.J. Carbon nanotubes and their applications in the construction industry. // Theses of reports. 1st International Symposium on Nanotechnology in Construction. Paisley. UK. 2004. P. 331-341.

УДК 541.138.2:546.26 - 126: 546. 226-325

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

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОРАСШИРЕННЫХ ГРАФИТОВ С ПОВЫШЕННОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

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

## Показана возможность анодным интеркалированием графита в серной и азотной кислотах получать терморасширяющиеся соединения, обладающие способностью образовывать при быстром нагреве углеродные пеноструктуры с удельной поверхностью до 150÷200 м<sup>2</sup>/г.

**Ключевые слова:** терморасширенный графит, анодное интеркалирование, переокисление, удельная поверхность, насыпная плотность, термообработка, СВЧ - облучение

Терморасширенный графит (ТРГ), представляющий собой пеноподобные углеродные структуры, традиционно получают быстрым нагревом гидролизованных соединений внедрения графита [1, 2]. Последние, в основном, синтезируют химическим окислением графита в концентрированной серной или азотной кислотах [3, 4]. Насыпная плотность ТРГ, полученного по химическому способу составляет 3-10 г/дм<sup>3</sup>, а удельная поверхность (S<sub>уд</sub>) не превышает 20 - 40 м<sup>2</sup>/г.

В связи с успешным применением ТРГ в качестве сорбционного материала, особенно для извлечения органических и нефтесодержащих загрязнений из жидких фаз [5, 6], увеличение S<sub>уд</sub> пенографита является актуальной задачей.

Помимо химического производства интеркалированного графита известен анодный синтез, обеспечивающий получение соединений в управляемом режиме [7, 8]. Последнее является важным фактором для получения ТРГ с повышенной удельной поверхностью, так как формирование углеродных пеноструктур с максимальной степенью терморасширения требует наиболее полного заполнения интеркалатом межслоевых пространств графитовой матрицы без увеличения ее дефектности. В электрохимическом способе количество интеркалирующего агента в соединениях регулируется количеством пропущенного электричества (Q), снижение дефектности графитовых частиц достигается поддержанием потенциала углеродного материала, не допускающего интенсивного выделения кислорода. В противном случае, выделение О2, с возможным образованием СО, СО<sub>2</sub> [9], будет приводить к диспергированию графитовых частиц и образованию структурных дефектов на графитовых частицах. При последующей термообработке синтезированных соединений наличие дефектов, согласно классической теории «межмолекулярного взрыва», снижает давление в межплоскостных пространствах графитовой решетки, и, соответственно, уменьшает степень терморасширения [10].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Помимо режима электрохимического синтеза, на насыпную плотность ТРГ значительно влияет и гранулометрический состав дисперсного графита. Так, при анодном синтезе образцов бисульфата графита с использованием различных фракций китайского графита (GBT/T 3521-95), выявлено, что с увеличением размера графитовых частиц степень терморасширения синтезированных соединений возрастает (рис. 1). Все последующие эксперименты проводились с использованием графитовых частиц крупнее 125 мкм. Анодный синтез интеркалированных соединений графита проводили в 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 58% HNO<sub>3</sub> в управляемом режиме с поддержанием необходимого уровня потенциала графита (E<sub>a</sub>) и с сообщением различной удельной емкости. Выбор концентрации азотной и серной кислот обусловлен товарным ассортиментом для концентрированных кислот, выпускаемых химической промышленностью РФ. Для проведения эксперимента использовали электрохимическую ячейку с подпрессованным слоем дисперсного графита (2 г). В качестве токоотвода анода и противоэлектрода применялась платина, диафрагмой служила полипропиленовая ткань, расположенная между слоем графита и перфорированным фторопластовым поршнем, обеспечивающим постоянное давление (0,2 кг/см<sup>2</sup>) [7, 8]. В настоящей статье значения потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода сравнения. Синтезированные образцы интеркалированного графита гидролизовали, промывали и высушивали, затем подвергали быстрому нагреву в стационарных условиях (муфель 900°С или 250°С, соответственно, 5 и 30 с). Также вспенивание окисленного графита проводилось с помощью СВЧ-излучения (3 кВт, 3 с). Для образцов ТРГ замеряли насыпную плотность по стандартной методике ВНИИЭИ (ОСТ 16-0689.031-74). Удельная поверхность углеродных материалов определялась на автоматическом анализаторе NOVA 1200e.

Подтверждением представлений о влиянии режима анодного синтеза интеркалированных соединений на их способность к терморасширению могут служить экспериментальные данные, полученные для системы графит – серная кислота. Согласно рис. 2, увеличение Q закономерно приводит к росту степени терморасширения синтезированных соединений. При потенциале 2,0 В значение d<sub>трг</sub> достигает 1 г/дм<sup>3</sup> и затем практически не



Рис. 1. Зависимость насыпной плотности ТРГ на основе образцов бисульфата графита, анодно синтезированных в 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при сообщении Q=150 мА·ч/г от фракционного состава дисперсного графита

Fig. 1. The dependence of the bulk density of the TEG on the basis of samples of graphite bisulfate anode synthesized in 93% of  $H_2SO_4$  at dose of  $Q = 150 \text{ mA} \cdot h / g$  on the fractional composi-

tion of dispersed graphite



Рис. 2. Зависимость насыпной плотности терморасширенного графита, полученного из анодно интеркалированных в 93% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> соединений графита, от сообщенной емкости и потен-

циала анодной поляризации: 1 – 2,0В (900°С); 2 – 3,0В

(900°С); 3 – 3,0В (250°С). В скобках указана температура термообработки

Fig. 2. The dependence of the bulk density of the thermoexpanded graphite obtained from the anodically intercalated in 93% of  $H_2SO_4$  of graphite compounds on the introducing capacity and the potential of anodic polarization: 1 - 2.0V (900°C) 2 - 3.0V (900°C) 3 - 3.0 V (250°C). In brackets the temperature of heat treatment are shown меняется. Более высокое значение анодной поляризации (рис. 2, кр. 2), предопределяющее выделение кислорода, с накоплением Q свыше 200 мА·ч/г приводит к росту насыпной плотности ТРГ. Данный факт подтверждает увеличение дефектности структуры графитовых частиц при повышенных значениях E<sub>a</sub>.

Высокие значения Q (>300 мА·ч/г) и E<sub>a</sub> приводят к переокислению интеркалированных соединений. Процесс переокисления сопровождается изменением состава интеркалата за счет депротонизации внедренного слоя [11], частичным совнедрением молекул воды и накоплением на поверхности графита кислородсодержащих функциональных групп [12]. Независимо от механизма образования переокисленных соединений, они характеризуются частичной деформацией углеродных слоев и пониженной температурой терморасширения. Снижение пороговой температуры вспенивания интеркалированных соединений графита обусловлено наличием атомов кислорода в межслоевых пространствах графитовой матрицы и присутствием кислородсодержащих поверхностных групп. Последние, при температурах выше 160÷180°С, удаляясь с поверхности графита, приводят к частичному расклиниванию углеродных слоев. При температурах выше 180°С кислород, находящийся в межслоевых пространствах, вступает в химическое взаимодействие с экзотермическим эффектом, что приводит к росту температуры в объеме интеркалированных соединений и эффективному образованию углеродных пеноструктур. Результаты по насыпной плотности ТРГ, полученных для переокисленного бисульфата графита при нагреве также приведены на рис. 2 (кр. 3). В целом, данные рис. 2 показывают, что варьированием режима анодной обработки дисперсного графита можно получать интеркалированные соединения, обеспечивающие изменение свойств ТРГ на их основе, в широком диапазоне.

Представленные закономерности по электрохимическому синтезу и свойствам интеркалированных соединений графита с серной кислотой характерны и для системы графит – азотная кислота. Из табл. 1 следует, что, как и для бисульфата графита, увеличение емкости при Е<sub>а</sub>, допускающим выделение кислорода, насыпная плотность ТРГ первоначально снижается, затем вновь возрастает из-за увеличения дефектности графитовой матрицы. Образование переокисленных нитратов графита отмечается при более низких значениях Q, по сравнению с сернокислыми электролитами, что обусловлено более высоким содержанием воды в используемом азотнокислом электролите.

#### Таблица 1

Влияние удельной емкости на насыпную плотность ТРГ, полученных на основе соединений, синтезированных в 58% HNO<sub>3</sub> при E<sub>a</sub>=2,3 B

*Table 1.* The influence of specific capacitance on bulk density of TEG obtained on the base of compounds syn-

thesized in 58% HNO <sub>3</sub> at $E_a = 2.3$ V							
Q, мА·ч/г	48	80	140	195	280	338	420
d <sub>трг</sub> (900°С), г/дм <sup>3</sup>	14	5,5	3,5	2,7	2,4	3,2	6,2
d <sub>трг</sub> (250°С), г/дм <sup>3</sup>	-	-	6,3	4,1	2,4	2,5	2,4

Таблица 2

Влияние режима электрохимического синтеза интеркалированных соединений графита в 58% HNO<sub>3</sub> и способа их термообработки на свойства ТРГ

*Table 2.* Regime influence of electrochemical synthesis of graphite intercalated compounds in 58% HNO<sub>3</sub> and the method of their heat treatment on the properties of

IEG						
Q, M	IA·ч/г	100	170	235	280	>500
900°C	d <sub>трг</sub> , г/дм <sup>3</sup>	4,5	2,8	2,5	2,4	1,8
5 c	$S_{yg}, M^2/\Gamma$	32	45	60	65	91
250°C	d <sub>трг</sub> , г/дм <sup>3</sup>	-	5,2	3,1	2,1	0,9
30 c	S <sub>уд</sub> , м²/г	_	35	65	92	128
СВЧ	d <sub>трг</sub> , г/дм <sup>3</sup>	2,0	2,1	1,7	1,8	0,8
3кВт, 3с	$S_{y, \chi}, M^2/\Gamma$	46	91	92	110	189

По общепринятым представлениям следовало бы ожидать, что ТРГ с меньшей насыпной плотностью должен иметь наибольшую удельную поверхность. Однако экспериментальные данные не обнаруживают однозначные зависимости, хотя общая тенденция сохраняется. В табл. 2 приведены результаты по оценке свойств ТРГ, полученных на основе синтезированных соединений в HNO<sub>3</sub> с сообщением различной емкости. Вспенивание соединений СВЧ-обработкой обеспечивает наилучшие результаты по насыпной плотности ТРГ и S<sub>уд</sub>. Данное явление обусловлено тем, что при СВЧ-облучении тепловой фронт воздействия на интеркалированные соединения возникает внутри графитовых частиц, что способствует большему диспергирующему воздействию интеркалата.

Оценивая зависимость  $S_{ya}$  от  $d_{rpr}$  независимо от интеркалирующего агента, режима анодной обработки и способа терморасширения можно выявить ряд общих закономерностей. Для получения ТРГ с повышенной удельной поверхностью, для обеих систем следует подбирать условия синтеза и способы термообработки таким образом, чтобы обеспечить насыпную плотность пенографита, близкую к 1 г/дм<sup>3</sup>. Этому способствует полное заполнение графитовой матрицы и частичное переокисление интеркалированных соединений для накопления на их поверхности высокого содержания кислородсодержащих поверхностных групп. Пониженная температура термообработки (250°С) обеспечивает при меньших значениях  $d_{rpr}$  более высокую удельную поверхность за счет того, что при таких температурах не выгорают фрагменты неупорядоченного и аморфного углерода. Как известно, углерод активно взаимодействует с кислородом при температуре, превышающей 580°С [1]. Для обеих систем при анодном интеркалировании графита следует сообщить  $Q \ge 200\div300$  мА·ч/г графита. В этом случае возможно получить ТРГ с пониженной плотностью и поверхностью в 150÷200 м<sup>2</sup>/г.

#### выводы

Комплексом экспериментальных исследований показано, что способность к терморасширению анодно интеркалированных соединений графита с H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> зависит от гранулометрического состава углеродного материала и режима электрохимической обработки.

Выявлена зависимость насыпной плотности и удельной поверхности терморасширенного графита от способа и параметров термообработки интеркалированных соединений. СВЧ-обработка обеспечивает повышенную удельную поверхность пенографита за счет быстрого разогрева и распространения теплового фронта из объема графитовых частиц, более высокие значения поверхности для переокисленных соединений при пониженных температурах термообработки (250°С) обусловлены сохранением в структуре ТРГ разупорядоченного и аморфного углерода.

Установлено, что предложенный электрохимический способ обеспечивает получение терморасширенных графитов с широким спектром свойств, в том числе с удельной поверхностью до 150÷200 м<sup>2</sup>/г.

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

## ЛИТЕРАТУРА

- Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. С. 718; Fialkov A.S. Carbon. Interlayer compounds and composites based on it. M.: Aspekt Press. 1997. 718 p. (in Russian).
- Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. Вып. 5. С. 1699-1716; Sorokina N.E., Nikolskaya I.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // Izv. Academy Nauk. Ser. Khim. 2005. V. 54. N 5. P. 1699-1716 (in Russian).
- Никольская И.В., Сорокина Н.Е., Семененко К.Н., Авдеев В.В., Монякина Л.А. // Ж. общ. химии. 1989. Т. 59. Вып. 12. С. 2653-2659;
   Nikol'skaya I.V., Sorokina N.E., Semenenko K.N., Avdeev V.V., Monyakina L.A. // Zhurn. Obsh. Khimii. 1989. V. 59. N 12. P. 2653-2659 (in Russian).
- Ярошенко А.П., Попов А.Ф., Шапранов В.В. // ЖПХ. 1994. Т. 67. Вып. 2. С. 204-211.
   Yaroshenko A.P., Popov A.F., Shapranov V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1994. V. 67. N 2. P. 204-211 (in Russian).
- Собгайда Н.А., Финаенов А.И. // Экология и промышленность России. 2005. Вып. 12. С. 8-11;
   Sobgaiyda N.A., Finaenov A.I. // Ekologiya i Promyshlennost Rossii. 2005. N 12. P. 8-11 (in Russian).
- Самойлов Н.А., Хлесткин Р.Н., Осипов М.И., Чичирко О.П. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 2. С. 328-334;
   Samoiylov N.A., Khlestkin R.N., Osipov M.I., Chichirko O.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2004. V. 77. N 2. P. 328-334 (in Russian).
- Апостолов С.П., Краснов В.В., Финаенов А.И. // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 4. С. 602–607;
   Apostolov S.P., Krasnov V.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. Т. 70. N 4. Р. 602–607 (in Russian).
- Яковлев А.В., Финаенов А.И. // ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 1. С. 88–91;
   Yakovlev A.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. T. 72. N 1. P. 88–91 (in Russian).
- Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.; Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materials. M.:Nauka, 1984. 253 p. (in Russian).
- Stevens R.E., Ross S., Wesson S.P. // Carbon. 1973. V. 11. P. 525–630.
- 11. Metrot A. // Synthetic Metals. 1983. V.7. N 3. P.177-184.
- Сеземин А.В. Разработка основ технологии и оборудования для электрохимического синтеза переокисленного бисульфата графита. Дис. ... к.т.н. Саратов.: СГТУ. 2005. 137 с.; Sezemin A.V. Development of the principles of technology and equipment for electrochemical synthesis of graphite bisulfate peroxidation. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Saratov: SSTU. 2005. 137 p. (in Russian).

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

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА В ОТРАБОТАННЫХ АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ТРАВЛЕНИЯ

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

## В сообщении экспериментально обоснована и потенциостатическим синтезом образцов показана возможность применения отработанного азотнокислого раствора травления вместо чистой азотной кислоты для анодного получения терморасширяющихся соединений графита с высокой степенью вспенивания.

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

Терморасширенный графит (ТРГ) широко применяется для производства уплотнительных футеровочных, прокладочных материалов и изделий [1], служит адсорбентом в технологиях водоочистки и водоподготовки [2], является компонентом многочисленных композитов широкого функционального назначения [3], используется в химических источниках тока [4, 5], может служить катализатором и носителем катализатора [6]. Широкий спектр применения ТРГ предопределяет необходимость поиска и внедрения новых технологий его получения.

В настоящее время промышленно ТРГ производят быстрым нагревом (600 – 1000 °C) бисульфата ( $C_{24n}HSO_4$ ·2H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) или нитрата графита ( $C_{24n}$ ·NO<sub>3</sub>·2HNO<sub>3</sub>), получаемых химическим окислением природного очищенного графита в концентрированных кислотах [1, 3]. Альтернативной технологией получения бисульфата и нитрата графита является анодное окисление углеродного материала в соответствующих кислотах [7, 8].

Электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита (ТРСГ) в кислотах имеет ряд преимуществ по сравнению с химическим: позволяет вести синтез в управляемом режиме, использовать менее концентрированные растворы кислот, обеспечивает однородность и чистоту продукта, а также получение соединений с новыми свойствами. На сегодняшний день разработаны основы технологии и оборудование для реализации электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита [7–12].

Главным недостатком электрохимической технологии является повышенный расход электроэнергии, вследствие чего себестоимость продукции может возрастать на 10 – 20 %, по сравнению с химическим способом. Одним из путей снижения себестоимости является использование

дешевых (бесплатных) реагентов. В электрохимическом методе нет жестких требований к чистоте раствора кислоты, так как в отличие от химической технологии не требуется введения дополнительно окислителей. В связи с этим, в качестве электролита для анодного получения терморасширяющихся соединений внедрения могут быть использованы отработанные растворы гальванических производств с требуемым анионным составом. В настоящем сообщении приведены результаты анодной обработки дисперсного графита в отработанных азотнокислых растворах травления, применяемых в производстве печатных плат. После операции травления в составе раствора присутствуют азотная кислота концентрацией до 63% и катионы меди, железа, никеля и цинка.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Возможность применения указанного электролита для синтеза терморасширяющихся соединений графита оценивали потенциодинамическими и потенциостатическими методами. Хроновольтамперометрические измерения и потенциостатический синтез терморасширяющихся соединений осуществляли с помощью электронного потенциостата марки «Р-30S» в трехэлектродной ячейке (рис. 1) с подпрессованным к платиновому токоотводу слоем графита (GBT/T 3521-95, размер зерен 120-250 мкм). Противоэлектродом служила платиновая пластина, а в качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод. Давление на поршне составляло 0,2 кг/см<sup>2</sup> [7], лиафрагма выполнена из хемостойкой полипропиленовой ткани.

После завершения электрохимического синтеза полученные соединения подвергали гидролизу: реакционную смесь быстро разбавляли холодной дистиллированной водой (t=15-18°C)

при перемешивании. Образцы выдерживались в воде в течение 15 мин. Удельный расход воды на гидролиз составлял 100 мл, а на промывку полученного окисленного графита – 500 мл H<sub>2</sub>O в расчете на 1 г продукта.



Рис. 1. Электрохимическая ячейка для синтеза интеркалированного графита: 1-корпус из фторопласта, 2-платиновый токоотвод анода, 3-дисперсный графитовый анод, 4-диафрагма, 5- перфорированный фторопластовый поршень, 6-катод, 7- электролитический ключ, 8 – электрод сравнения Fig. 1. Electrochemical cell for the synthesis of intercalated gra-

phite: 1– fluoroplastic body, 2–platinum anode electrodes, 3–dispersed graphite anode, 4–diaphragm, 5 – perforated fluoroplastic piston, 6–cathode, 7 – electrolytic key, 8 – reference electrode

Сушку гидролизированных образцов до постоянной массы осуществляли в сушильном шкафу при температуре 50-60°С. Термообработку образцов окисленного графита проводили в муфельной печи (СНОЛ–1,6.2,5.1/9–И4) в течение 5 сек при температуре 900°С. Насыпную плотность замеряли по стандартной методике ВНИИЭИ (ОСТ 16-0689.031-74).

Первоначально были получены анодные хроновольтамперограммы в исследуемом электролите на платине и дисперсном графите (рис. 2)



Рис. 2. Анодные хроновольтамперограммы в электролите травления при V =4 мB/c: *1* – платина (i, мA/cм<sup>2</sup>), *2* –дисперсный графит

Fig.2. Anode chronovoltamogrammes in the electrolyte of etching at V = 4 mV / s: *l* – platinum (i, mA/cm<sup>2</sup>), 2-dispersed graphite

Как следует из рисунка, на платине до начала выделения кислорода токи отсутствуют. На графитовом аноде регистрируется размытый пик с экстремумом при потенциале 1,2 В. Согласно литературным сведениям [13] и нашим исследованиям [8], в указанном интервале потенциалов протекает процесс интеркалирования графита по реакции:

24nC + 3HNO<sub>3</sub> $\rightarrow$  C<sub>24n</sub><sup>+</sup>·NO<sub>3</sub>· 2HNO<sub>3</sub> + H<sup>+</sup> + e, (1) с возможным образованием соединений внедрения 2 и 3-ей ступеней (n=2; n=3). Последующий подъем тока также обусловлен объемными реакциями приводящих к переокислению соединений внедрения [14]:

$$\begin{array}{c} C_{24n}^{+} \cdot NO_{3}^{-} \cdot 2HNO_{3} + 3HNO_{3} \rightarrow 2C_{12}^{+}NO_{3}^{-} \cdot 2HNO_{3} + \\ & + H^{+} + e \qquad (2) \\ C_{24n}^{+} \cdot NO_{3}^{-} \cdot 2HNO_{3} + H_{2}O \rightarrow 2C_{24}^{-2+}NO_{3}^{-} \cdot OH^{-} \cdot 2HNO_{3} + \\ & + H^{+} + e \qquad (3) \end{array}$$

При потенциалах, превышающих 1,8-1,9 В, согласно потенциодинамическим измерениям (рис. 2), на процессы интеркалирования накладывается реакция окисления воды с выделением кислорода [15]:

$$2\dot{H}_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$$
(4)

$$C + H_2O \rightarrow CO + 2H^+ + 2e^-$$
 (5)

$$C + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4H^+ + 4e^-$$
(6)

Таким образом, потенциодинамическими исследованиями показано, что на графитовом аноде в электролите травления протекает тот же комплекс последовательных процессов, что и в чистых азотнокислых электролитах.



Рис. 3. Потенциостатические кривые анодной обработки графита в электролите травления, Q= 200 мА·ч/г, при разных потенциалах: *I* – 1,8 В, 2–1,9 В, *3* – 2,0 В

Fig. 3. Potentiostatic curves of anodic treatment of graphite in the electrolyte of etching, Q = 200 mA·h / g, at different potentials: I - 1.8V, 2 - 1.9 V, 3 - 2.0 V

Синтез образцов терморасширяющихся соединений графита осуществляли в потенциоста-

тическом режиме в интервале 1,8 – 2,0 В, значения Е<sub>а</sub> выбраны таким образом, чтобы обеспечить повышенные скорости реакций. Анодную обработку проводили с сообщением графиту одинакового количества электричества (200 мА·ч/г), что должно соответствовать получению интеркалированных соединений переокисленной формы. Потенциостатические кривые имеют классический вид (рис. 3), начальный скачок тока, вызванный преимущественно зарядом двойного электрического слоя, достигает 500 – 700 мА/г графита. С увеличением E<sub>a</sub> токи на кривых закономерно возрастают, а время синтеза до набора одинаковой емкости сокращается. Согласно рис. 4, динамика накопления количества электричества на графитовом электроде, то есть скорость формирования интеркалированных структур в электролите травления такая же, как и в чистой азотной кислоте.



Рис. 4. Динамика накопления электрической емкости в процессе потенциостатической поляризации графитового анода в 60%-й HNO<sub>3</sub> : I - 1,9 B, 2 - 2,0 B, в растворе травления: 3 - 1,8 B, 4 - 2,0 B

Fig. 4. Dynamics of accumulation of electric capacity during potentiostatic polarization of graphite anode in 60% HNO<sub>3</sub>: I - 1.9 V, 2 - 2.0 V, the etching solution: 3 - 1.8V, 4 - 2.0 V

Результаты синтеза ТРСГ с оценкой свойств полученных соединений обобщены в таблице.

Таблица

Результаты электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита в нитратсодержащих электролитах

# *Table.* The results of the electrochemical synthesis of thermo expanded graphite compounds in nitratecontaining electrolytes

Электролит	E <sub>a</sub> , B	t, мин	Q <sub>уд</sub> , мА∙ч/г	d <sub>трг</sub> , г/дм <sup>3</sup>
Отработанный	1,8	175		1,6
раствор травле-	1,9	110	200	1,5
ния (63% HNO <sub>3</sub> )	2,0	91	200	1,7
60% HNO <sub>3</sub>	2,1	90	195	2,7

Примечание:  $Q_{ya}$  =200 мА·ч/г, термообработка при 900°C Note:  $Q_{ya}$  = 200 мА·h/g, heat treatment at 900°C

Из данных таблицы следует, что при практически одинаковых значениях удельной емкости образцы, полученные в растворах травления, имеют более низкую насыпную плотность ТРГ. Подобный факт, по-видимому, обусловлен тем, что концентрации HNO<sub>3</sub> в исследуемом растворе несколько выше (≈63%). Более высокая концентрация HNO<sub>3</sub> способствует образованию соединений внедрения «классического» состава, образующихся по реакции (1). Согласно полученным результатам, отработанные азотнокислые травильные растворы вполне применимы для электрохимического синтеза терморасширяющихся соединений графита с азотной кислотой. Кроме того, предлагаемый вариант технологии предусматривает возможность выделения металлов, в частности медного порошка на катоде, способствуя комплексной переработке отработанных азотнокислых растворов травления.

#### выводы

Хроновольтамперометрическими измерениями показано, что при анодной поляризации дисперсного графита в отработанных азотнокислых травильных растворах, содержащих дополнительно ряд катионов металлов, протекает также комплекс электродных реакций, что и в чистой азотной кислоте.

Анодным потенциостатическим синтезом терморасширяющихся соединений графита с определением свойств полученных соединений, показана принципиальная возможность использования отработанных травильных растворов в качестве электролита при электрохимическом получении интеркалированного графита с азотной кислотой.

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

## ЛИТЕРАТУРА

 Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. // Изв. АН. Сер. хим. 2005. Т. 54. Вып. 5. С. 1699-1716;

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

- Яковлев А.В., Финаенов А.И., Яковлев Е.В., Финаенова Э.В. // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 11. С. 1833-1835;
   Yakovlev A.V., Finaenov A.I., Yakovlev E.V., Finaenova E.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2004. V. 77. No 11. P. 1833-1835 (in Russian).
- Фиалков А.С. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.; Fialkov A.S. Carbon. Interlayer compounds and composites based on it. M.: Aspect Press. 1997. 718 p. (in Russian).

- Куренкова М.Ю., Попова С.С., Финаенов А.И. // Сб. статей молодых ученых по материалам Всерос. Конф. «Актуальные проблемы электрохимической технологии». Саратов: Изд-во СГТУ. 2005. С. 168-174; Кигепкоvа М.Yu., Popova S.S., Finaenov A.I. // Coll. of Papers of Young Scientists. All-Russia Conf. Actual Problems of Electro-Chemical Technology. Saratov: SSTU. 2005. P. 168-174 (in Russian).
- Чуриков Л.В., Гридина Н.А., Чурикова Н.Е., Солопова Т.А. // Электрохимическая энергетика. 2001. Т. 1. Вып. 3. С. 9-17; Churikov L.V., Gridina N.A., Churikova N.E., Solopova T.A. // Electrokhimisheskaya Energetika. 2001. V. 1. N 3.
- P. 9-17 (in Russian).
  Стайл Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. М.: Химия. 1991. 240 с.;
  Style E.B. Carriers and catalysts. М.: Khimiya. 1991. 240 p. (in Russian)
- Апостолов С.П., Краснов В.В., Финаенов А.И. // ЖПХ. 1997. Т. 70. Вып. 4. С. 602–607;
   Apostolov S.P., Krasnov V.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1997. V. 70. N 4. P. 602–607 (in Russian).
- Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Финаенов А.И. // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 10. С. 1632-1638;
   Yakovleva E.V., Yakovlev A.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2002. V. 75. N 10. P. 1632-1638 (in Russian).
- 9. Финаенов А.И., Авдеев В.В., Краснов В.В. Патент №2083723 РФ. 1997;

**Finaenov A.I., Avdeev V.V., Krasnov V.V.** RF Patent N 2083723. 1997 (in Russian).

- Яковлев А.В., Финаенов А.И. // ЖПХ. 1999. Т. 72. Вып. 1. С. 88–91; Yakovlev A.V., Finaenov A.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1999. V. 72. N 1 P. 88–91 (in Russian).
- 11. Финаенов А.И., Трифонов А.И., Журавлев А.М., Яковлев А.В. // Вестник СГТУ. 2003. Вып. 1(2). С. 75–85; Finaenov A.I., Trifonov A.I., Zhuravlev A.M., Yakovlev A.V. // Vestnik SSTU. 2003. N 1 (2). Р. 75–85 (in Russian).
- Финаенов А.И, Краснов В.В., Яковлев А.В., Настасин В.А., Яковлева Е.В., Колесникова М.А., Кольченко А.С., Горбунова Е.А. Патент 2412900 РФ. 2011; Finaenov A.I., Krasnov V.V., Yakovlev A.V., Nastasin V.A., Yakovleva E.V., Kolesnikova M.A., Kolchenko A.S., Gorbunova E.A. RF Patent N 2412900. 2011 (in Russian).
- Сорокина Н. Е., Максимова Н. В., Авдеев В. В. // Неорганические материалы. 2001. Вып. 4.С. 1-7.; Sorokina N.E., Maksimov N.V., Avdeev V.V. // Neorganich. Materialy. 2001. N 4. P. 1-7 (in Russian).
- 14. Забудьков С.Л. Катодные и анодные процессы при электрохимическом окислении дисперсного графита в нитратсодержащих электролитах. Автореф. Дис. ... к.х.н. Саратов: СГТУ. 2006. 20 с.; Zabudkov S.L. Cathodic and anodic processes at the elec-

**Zabudkov S.L.** Cathodic and anodic processes at the electrochemical oxidation of graphite in nitrate-containing electrolytes. Extended abstract of dissertation on chemical science. Saratov.: SSTU. 2006. 20 p. (in Russian).

 Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.; Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materials. М.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).

УДК 544.032

## А.В. Зайковский, А.О. Замчий, О.А. Нерушев, С.А. Новопашин, С.З. Сахапов, Д.В. Смовж

## ЭЛЕКТРОДУГОВАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА

(Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН) e-mail: smovzh@itp.nsc.ru

Экспериментально исследована кинетика разложения метана в дуговом реакторе переменного тока. Показано, что определяющими параметрами процесса являются давление в реакторе и массовый расход газа. Реализована методика конверсии метана эффективностью до 80 % в нанокристаллический углерод с характерным размером частиц 20–50 нм. Исследована конверсия углеводородов на смесях, моделирующих состав попутного нефтяного газа и показано, что добавки  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_{\otimes}$ ,  $C_4H_{10}$ , слабо влияют на конверсию метана в смеси и продукты синтеза.

Ключевые слова: термическая конверсия углеводородов, дуговой разряд, углеродные наноструктуры

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность вопросов утилизации метана, который является основным компонентом попутного нефтяного газа (ПНГ), обусловлена спецификой нефтедобывающей промышленности России. Большое количество удаленных месторождений с недостаточно развитой транспортной инфраструктурой приводят к тому, что экономически более выгодно сжигание попутного нефтяного газа непосредственно в зоне нефтедобычи. Часть ПНГ идет на удовлетворение энергетических нужд станций, однако большая часть сжигается в атмосфере, что, кроме нерационального использования ресурсов, ведет к существенному выбросу парниковых газов. Основными методами переработки ПНГ являются технологии окислительной конверсии, представляющие достаточно сложные химические процессы [1], трудно реализуемые в полевых условиях. Альтернативным методом является термическая конверсия метана. В данном случае продуктами реакции являются водород, который может использоваться в качестве экологически чистого энергоносителя и углеродный конденсат, экономическая ценность которого существенно зависит от его морфологии.

В работе проведены исследования процесса конверсии метана в бескислородной атмосфере электродуговым методом. Уникальность газового разряда заключается в том, что этот метод может быть применен для синтеза широкого спектра углеродных структур: фуллеренов, многослойных углеродных нанотрубок (УНТ), одно-двуслойных УНТ, алмазоподобных пленок [2, 3]. Наличие в разряде существенных градиентов теплофизических параметров и возможность их контроля позволяет управлять морфологией синтезированных углеродных структур. Целью работы является создание методики конверсии метана электродуговым методом в коммерчески привлекательный углеродный материал.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты были проведены на установке, описанной в [4]. В вакуумной камере располагались два графитовых электрода, между которыми горел дуговой разряд переменного тока, напряжение 30 В, ток 80 А, при постоянном протоке метана в диапазоне 0,2–2 л.н./м. Ввод метана осуществлялся через один из графитовых электродов. Материал собирался с электродов и охлаждаемого экрана. Состав атмосферы на выхлопе реактора измерялся с помощью масс-спектрометра RGA-200. Твердый углеродный конденсат, формирующийся на графитовых электродах, был подвергнут обработке на виброизмельчителе с мелющим телом в виде цилиндра. Анализ синтезированного материала проводился методами просвечивающей электронной микроскопии (JEM - 2010), рентгенофазовой спектроскопии (дифрактометр Bruker D8 Advabced), спектроскопии комбинационного рассеяния света (на микроскопе inVia Renishaw  $\lambda = 514$  нм), термогравиметрии (DTG60H).

Степень конверсии определялась как процентная доля разложившегося метана от исходного количества метана.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена зависимость степени конверсии от расхода метана и давления в реакторе. На основании масс-спектрометрического анализа продуктов реакции было выявлено два канала разложения метана:

$$CH_4 = C + 4H_2, \tag{1}$$

$$2CH_4 = C_2H_2 + 3H_2.$$
 (2)

Реакция (1) представляет собой полное разложение метана на углерод в твердом состоянии и водород, в результате реакции (2) происходит образование ацетилена и водорода. Из рис. 1 видно, что степень конверсии метана слабо зависит от давления в камере, при изменении давления изменяются вклады каналов (1) и (2) (рис 2). Максимальное значение конверсии метана среди всех апробированных расходов и давлений составило 80 % (рис. 1). Разбавление метана азотом и углекислым газом не влияет на степень конверсии метана срим степень конверсии метана слабо зависистым газом не влияет на степень конверсии метана (рис. 1), основным параметром, определяющим степень конверсии, является суммарный расход газовой смеси.



Рис. 1. Зависимость уровня конверсии метана K от расхода W при разных давлениях в камере для различных газов (CH<sub>4</sub>, P = 150 Topp (1); CH<sub>4</sub>, P = 390 Topp (2); CH<sub>4</sub>, P = 585 Topp (3); CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> (4); CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> (5); CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (6); CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (7); CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (8))

Fig. 1. Methane conversion level K vs gas flow rate W at different pressures in the chamber for different gas mixtures (CH<sub>4</sub>, P = 150 Torr (1); CH<sub>4</sub>, P = 390 Torr (2); CH<sub>4</sub>, P = 585 Torr (3); CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> (4); CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> (5); CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> (6); CH<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (7); CH<sub>4</sub> + N<sub>2</sub> + C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> + C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> (8))

Анализ синтезированного углеродного материала показал, что на охлаждаемых стенках реактора происходит осаждение аморфного углерода рис. За, доля данного материала составляет до 10 % от полного количества материала. Материал, формирующийся на электроде, представляет собой твердый углеродный композит. Результаты анализов синтезированного материала представлены на рис. 3–4.

Анализ методом электронной микроскопии показал, что материал состоит из графитовых плоскостей с толщиной около 10 нм и размером в плоскости 1–10 микрон и углеродных наноструктур (нанотрубок, луковичных структур) с ярко выраженной огранкой (рис. 36-2).



Рис. 2. Вклад 1-го канала разложения метана (a<sub>1</sub>) в общую степень конверсии (W = 0,2 л.н./м (1), W = 1 л.н./м (2); W = 2 л.н./м (3)) и концентрация ацетилена в смеси при различных условиях (W = 0,2 л.н./м (4); W = 1 л.н./м (5); W = 2 л.н./м (6)) Fig. 2. Contribution of the 1st channel of methane decomposition (a<sub>1</sub>) to total methane conversion (W = 0.2 sl/m (1); W = 1 sl/m (2); W = 2 ls/m (3)) and concentration of acetylene in outlet gas mixture (W = 0.2 sl/m (4); W = 1 sl/m (5); W = 2 sl/m (6))



Рис. 3. Изображение материала, полученное на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ): *a* – материал с охлаждаемого экрана; *б*–*c* – материал с электродов Fig. 3. The TEM images of *a* – material from cooled walls; *б*–*c* – material from electrodes

На рис. 4 приведены данные рентгенофазового анализа синтезированных материалов и исходного графитового электрода. В материале, собранном со стенок реактора, наблюдаются пики фуллереновой фазы, отмеченные индексом C<sub>60</sub> на графике. Структура материала, осаждающегося вблизи электрода, существенно отличается от материала электрода, уширение пика, соответствующего отражению от плоскостей 002 ( $2\theta = 26^\circ$ ), свидетельствует о существенно меньших размерах кристаллитов, уменьшение пика 101 ( $2\theta = 44,5^\circ$ ) говорит об отсутствии регулярности укладки графеновых слоев [5]. По данным рентгенофазового анализа (рис. 4) постоянная решетки d(002) = 3,42 Å, что соответствует турбостратному углероду. Характерные размеры кристаллитов, определенные из соотношения Шеррера, в плоскости перпендикулярной графеновым слоям  $L_c = 83$  Å (k фактор 0,89), в плоскости графеновых слоев  $L_a = 72$  Å (k фактор 1,84) [6].



Рис. 4. Рентгенофазовый анализ (РФА) синтезированных материалов (1 – материал с электродов; 2 – материал с электродов после отжига при 700°С на воздухе; 3 – графитовый электрод; 4 – материал с охлаждаемого экрана)

Fig. 4. X-ray analysis of synthesized materials (1 - material from electrodes; 2 - material from electrodes after annealing in air at 700°C; 3 - graphite electrode; 4 - material from cooled walls)

Термический анализ материала на воздухе показал, что потеря массы происходит в диапазоне температур 600-1000°С. Данный диапазон соответствует горению всех существующих углеродных структур. Для анализа влияния динамики прогрева образца был проведен последовательный ступенчатый отжиг материала с выдержкой на каждом шаге по температуре 2 часа, более медленный прогрев материала привел к смещению температур окисления структур на начальной стадии. Анализ материала методом ПЭМ показал, что, в первую очередь, при температурах 500-700°С происходит окисление углеродных наночастиц (луковичных структур, нанотрубок) при этом теряется около 40 % массы материала, при более высоких температурах происходит окисление графитовых плоскостей.

Спектр комбинационного рассеяния соответствует графитовому материалу, четко выраженные G, D и 2D линии, положения линий 1580, 1350 и 2700 см<sup>-1</sup>. Анализ относительных интенсивностей линий спектра показал, что, в зависимости от области исследования, их отношение изменяется в широких пределах, отражая тот факт, что в области исследования (использовался micro Raman) могут находиться различные углеродные структуры.

На настоящий момент не существует полной теоретической модели, описывающей рост углеродных наноструктур в плазме газового разряда. Основные процессы в дуговом разряде происходят в межэлектродном промежутке. Типичные параметры дугового разряда при синтезе УНМ: температура в центральной части дуги порядка 5000 K, на периферии – 1000 K [2, 7]. Считается, что наиболее благоприятная область для формирования графитовых наноструктур 1300-1800°С [8], типичный размер данной области несколько миллиметров. Далее сформировавшиеся структуры диффундируют в другие регионы разряда, без каких-либо химических превращений. Свободная энергия реакции образования ацетилена (2CH<sub>4</sub> = C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>,  $\Delta$ H = +381 ккал/моль) становится меньше нуля при температуре выше 1500 К, что делает образование ацетилена термодинамически более выгодным. Однако при еще более высоких температурах идут процессы распада ацетилена на твердый углерод и водород  $(C_2H_2 = 2C + H_2).$ 

Поэтому процессы образования ацетилена идут при быстрой закалке продуктов, что в нашем случае определяется температурным градиентом, в камере, зависящим от давления и расхода газа. С ростом давления количество ацетилена в смеси падает (рис. 2).

Расход газа определяет время пребывания смеси в высокотемпературной области разряда, за счет газового потока происходит вынос плазменной дуги из межэлектродного пространства, что приводит к увеличению теплового потока в газ и абсолютное количество разложившегося метана растет, однако степень конверсии при этом снижается за счет большего потока метана через реактор. Таким образом, для увеличения степени конверсии необходимо увеличивать эффективность передачи энергии разряда в газ, что может быть достигнуто изменением геометрии выходного участка электрода с целью увеличения степени турбулентности потока, либо создания устойчивого вихревого течения для более эффективного перемешивания смеси.

Синтезированный материал имеет слоистую структуру, состоящую из плоских графитовых фрагментов с внедренными между ними луковичными структурами, фуллеренами, углеродными нанотрубками, схожую с современным представлением о структуре стеклоуглерода [9] и может иметь подобные свойства и сферы применения.

## выводы

В результате исследований была создана технология электродуговой конверсии метана в наноструктурированный углеродный материал. Степень конверсии при использовании чистого метана достигает 80 % и не зависит от примесей углекислого газа, азота и более тяжелых углеводородов. Показано, что основными продуктами разложения являются ацетилен, водород и углеродный конденсат, параметром, определяющим степень конверсии метана, является расход газа, соотношение продуктов – давление в реакторе. Углеродный конденсат, образующийся при конверсии метана, представляет собой композит из графитовых слоев и углеродных наночастиц с луковичной структурой, характерный размер частиц 20-50 нм. Аналитические методы (ТГА, ПРЭМ и КР) показали отсутствие аморфного углерода в материале. Наличие у графитовых частиц огранки связано с отжигом частиц при высоких температурах 2000-3000°С, что способствовало высокой степени графитизации частиц и вытеснению дефектов к граням кристаллов.

Работа выполнена в рамках федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009– 2013 гг. (соглашение № 8646).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Арутюнов В.С. Окислительная конверсия природного газа. М.: КРАСАНД. 2011. 640 с.; Arutyunov V.S. Oxidation conversion of natural gas.
- M.:KRASAND. 2011. 640 p. (in Russian).
- Farhat S., Scott C.D. // J. Nanosci. Nanotechnol. 2006.
   V. 6. N 5. P. 1189-1210.
- 3. Beulens J.J., Buuron J.M., Schram D.C. // Surface and coatingstechnology. 1991. V. 47. P. 401-417.
- Belikov A.E., Mal'tsev V.A., Nerushev O.A., Novopashin S.A., Sakhapov S.Z., Smovzh D.V. // Journal of engineering thermophysics. 2010. V. 19. N 1. P. 23-30.
- 5. Hiroyuki Fujimoto // Carbon. 2003. V. 41. P. 1585-1592.
- Bernard S., Beyssac O., Benzerara K., Findling N., Tzvetkov G., Brown G.E. // Carbon. 2010. V. 48. P. 2506-2516.
- 7. Waldorff E.I., Waas A.M., Friedmann P.P., Keidar M. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. N 5. P. 2749-2754.
- Hinkov I., Grand J., de la Chapelle M.L., Farhat S., Scott C.D., Nikolaev P., Pichot V., Launois P., Mevellec J.Y., Lefrant S. // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. N 4. P. 2029-2037.
- 9. Harris P.J.F. // Phil. Mag. 2004. V. 84. N 29. P. 3159-3167.

T 56 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 541.6:678

## Р.Д. Джатиева\*, Т.Н. Беляева\*, А.Г.Ткачев\*\*

## ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ УГЛЕРОДНЫЙ НАНОСТРУКТУРНЫЙ МАТЕРИАЛ

(\*ГБУ «Инновационно-технологический центр материаловедения» \*\*ООО «Тамбовский инновационно-технологический центр машиностроения») e-mail: dgarem@mail.ru

Приведены результаты исследования полимерных композиций, содержащих в качестве наполнителя углеродный наноструктурный материал (УНМ) "Таунит". Представлены зависимости электрических свойств от количества наполнителя. Композиции исследованы термическими методами анализа

Ключевые слова: углеродный наноструктурный материал, полимерные композиции, удельное объемное электрическое сопротивление, диэлектрическая проницаемость

Переход от современной микроэлектроники к наноэлектронике невозможен без разработки новых нанокомпозиционных материалов со специальными свойствами.

Одним из способов получения полимерных материалов с новыми свойствами является введение в полимерную матрицу различных наполнителей – это позволяет в широких пределах регулировать прочностные, химические, теплофизические, электрические, эксплуатационные и другие характеристики получаемых композиционных материалов. В настоящее время большой интерес проявляется к наноразмерным порошкам углерода, кремния, металлов.

Одним из таких материалов, рекомендуемых в качестве наполнителя для термостойких полимеров и других композиционных материалов, является углеродный наноструктурный материал (УНМ) "Таунит", разработанный Тамбовским государственным техническим институтом и Тамбовским инновационно-технологическим центром машиностроения [1].

УНМ "Таунит" представляет собой одномерные наномасштабные нитевидные образования поликристаллического графита в виде сыпучего порошка (ТУ 1266-001-0269289-2006). Это смесь нановолокон и нанотрубок с наружным диаметром от 10 до 60 нм, длиной от 2 мкм. В ряде публикаций приводятся данные о применении "Таунита" в качестве наполнителя в композитах на основе эпоксидно-диановых смол, ароматического полиамида фенилон С-2, ПЭНД, полиамида 6. Отмечено улучшение эксплуатационных характеристик исходных полимеров [2–4].

Целью данной работы являлось исследование полимерных композиций, содержащих в качестве наполнителя УНМ "Таунит". В качестве основы композиции была выбрана смола СЭДМ-2 – продукт модификации эпоксидной смолы элементоорганическим олигомером, отверждение проводили аминным отвердителем 40АГ-16 (раствор продукта Бензам АБА и гексаметилендиамина в моноэтаноламине). Режим отверждения: выдержка при комнатной температуре 1ч. + при 150°С -30 мин.

"Таунит" вводили в количествах от 1,0 до 15,0 масс. ч. на 100 масс. ч. основы.

На рис. 1, 2 приведены зависимости электрических характеристик материала от количества вводимого в связующее наполнителя.

Как видно из рис. 1, при введении в полимерную матрицу УНМ "Таунит" величина удельного объемного электрического сопротивления композиций снижалась с  $1\cdot10^{13}$ - $1\cdot10^{14}$  Ом·см до  $1\cdot(10^8 - 10^7$  Ом·см. Увеличение содержания "Таунита" в композиции приводило к повышению значений диэлектрической проницаемости с 3-4 до 14 (рис. 2). Таким образом, использование в качестве наполнителя УНМ "Таунит" дает возможность получения полимерного материала со строго определенным значением диэлектрической проницаемости.



Рис. 1. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления композиций от количества УНМ "Таунит"





Рис. 2. Зависимость диэлектрической проницаемости композиций от количества УНМ «Таунит»

Fig. 2. Effect of CNM "TAUNIT" content on dielectric permeability for compositions under study

Введение наполнителя в количестве от 10,0 до 15,0 масс. ч. значительно увеличивало вязкость композиций, снижало их жизнеспособность, ухудшало технологические свойства. Это препятствует использованию их в качестве клеев и герметизирующих материалов, т.к. нанесение материала на поверхность вручную затруднено, тем более сложно применять их при автоматической сборке изделий.

В процессе работы полученные композиции исследовали методом термогравиметрического анализа. Ниже приведены кривые ТГА для двух наиболее технологичных композиций, содержащих 4,5% и 6% наполнителя (рис. 3).



Рис. 3. Термогравиметрические кривые композиций, содержащих УНМ "Таунит" в количестве 4,5 % (1) и 6,0% (2) Fig. 3. TGA curves for compositions with 4.5% (1) and 6.0% (2) content of CNM "TAUNIT"

Как следует из полученных данных, до температуры 75°С в обеих композициях практически не наблюдается потеря массы, затем масса снижается довольно резко, и при температуре 200°С потери составляют, соответственно, 6% и 3,5%.

Проведенные исследования показали возможность регулирования электрических свойств полимерного связующего путем введения УНМ "Таунит" и получения на его основе материала со строго определенными параметрами.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Долгова О.В., Михалева З.А., Рыбкин С.В., Ткачев А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 86-90;

**Dolgova O.V., Mikhaleva Z.A., Rybkin C.V., Tkachev A.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 86-90 (in Russian).

- 2. Буря А.И., Ткачёв А.Г. Негров В.Л., Казаков М.Е. Полимерная композици. Патент РФ №2383569; Burya A.I., Tkachev A.G., Negrov V.L., Kazakov M.E. Polymer Composition". RF Patent No 2383569 (in Russian).
- Ткачев А.Г. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 5-9;

**Tkachev A.G.** // Perspectivnye Materialy. 2010. N 3. P. 5-9 (in Russian).

 Джатиева Р.Д., Ткачев А.Г., Беляева Т.Н. // Сборник трудов Шестой Международной научно-практической конференции "Исследование, разработка и применение высоких технологий в промышленности". Изд-во С-Пб политехнического университета. 2008. С. 113;
 Dzhatieva R.D., Tkachev A.G., Belyaeva T.N. // Proceedings of the Six th International Scientific Practical Conference. « Investigation, Development and Application of High Technologies in Industry». S-Petersburg. SPPU. 2008. P. 113

(in Russian).

## А.Л. Маслов, Н.И. Полушин, В.В. Журавлев, Н.Н. Степарева, Н.Ю. Табачкова

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, УПРОЧНЕННЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫМИ АЛМАЗАМИ НА ПРИМЕРЕ ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ СВЯЗКИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

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

В статье отражены исследования влияния наноалмазов на микротвердость получаемых гальванических осадков, а также приведены результаты испытания инструмента, полученного традиционным методом, и наномодифицированного инструмента.

Ключевые слова: гальванические покрытия, наноалмазы, износостойкость, гальваника, дисперсное упрочнение

Одним из наиболее перспективных вариантов получения алмазного инструмента является гальванический метод, позволяющий производить прецизионный инструмент с любой формой режущей поверхности. В отличие от метода порошковой металлургии, гальванический метод позволяет получать инструмент без нагрева, который не снижает прочность алмазных зерен и без применения дорогостоящей пресс-оснастки.

Одной из важнейших характеристик любого инструмента является его износостойкость, поскольку уменьшение износа приводит к увеличению срока службы инструмента. Причем, стойкость инструмента зависит как от прочности алмаза, так и от износостойкости металлической связки, удерживающей алмазы [1]. Однако гальванические связки на основе никеля не обладают высокими прочностными характеристиками и износостойкостью. Поэтому целью работы было упрочнение гальванических связок за счет модифицирования нанодисперсными алмазами, полученными взрывным методом.



Рис. 1. Фотография нанопорошка алмаза Fig. 1. Photo of nano diamond powder

На рис. 1 показана фотография, сделанная на просвечивающем электронном микроскопе марки JEOL JEM-2100. По специально подготовленным фотографиям производился обсчет размеров частиц для определения фракционного состава. В результате обсчета размеров частиц можно утверждать, что основную фракцию составляют частицы с размерами 4–10 нм [2, 3] и с содержанием 55,6 %.

Следующим этапом было измерение микротвердости полученных покрытий с наноалмазами. На рис. 2 показаны средние значения микротвердости. Видно, что с ростом концентрации наноалмазов микротвердость покрытия увеличивается. При использовании максимальной концентрации удалось повысить микротвердость покрытия в 2 раза (с 2200 до 4400 МПа).



Следующим этапом было получение и испытания опытных образцов инструмента на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными порошками.





Характеристикой, показывающей износостойкость алмазного сверла, является суммарная длина просверленных отверстий в стекле [4]. Сверло диаметром 6 мм, изготовленное традиционным методом [5], проходит до 85–90 см, сверло, изготовленное с использованием наноалмазов, проходит до 430–440 см, то есть по сравнению со сверлом без использования наноалмазов износостойкость увеличилась в 5,2 раза. На рис. 3 показана износостойкость алмазных трубчатых сверл.

На рис. 4 представлены фотографии инструментов на гальванической связке, упрочненной нанодисперсными порошками.



Рис. 4. Алмазные трубчатые сверла (*a*); алмазные трубчатые сверла с хвостовиком (*б*); шлифовальные головки (*в*) Fig. 4. Diamond tubular drills (*a*); diamond tubular drills with shank (*б*); grinding heads (*в*)

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

## ЛИТЕРАТУРА

- Прудников Е.Л. Инструмент с алмазно-гальваническим покрытием. М.: Машиностроение. 1985. 96 с.; Prudnikov E.L. Tool with diamond-galvanic coating. M.: Mashinostroenie. 1985. 96 p. (in Russian).
- 2. **Хирш П., Николсон Н., Хови А.** Электронная микроскопия тонких кристаллов. М.: Мир. 1968. 575 с.;

Hirsh P., Nicolson N. Hovi A. Electron microscopy of thin crystals. M.: Mir. 1968. 575 p. (in Russian).

- Синто Д. Аналитическая просвечивающая микроскопия высокого разрешения. М.: Техносфера. 2006; Sinto D. High-resolution analytical transmission microscopy. М.: Tekhnosfera. 2006 (in Russian).
- ТУ 2-037-68-85. Сверла перфорированные алмазные; Technical requirements ТУ 2-037-68-85. Holed diamond drills (in Russian).
- ГОСТ 9206-80. Порошки алмазные; State Standard of RF 9206-80. Diamond powders (in Russian).

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (5)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# СОДЕРЖАНИЕ

## ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Башарин А.Ю., Лысенко И.Ю., Спицын Б.В.	
Переход переохлажденного жидкого углерода в метастабильный твердый углерод: эксперимент,	
термодинамика и механизмы, применение для получения алмаза	4
ХИМИЯ	
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,	
коллоидная и высокомолекулярных соединении)	
Седловец Д.М., Редькин А.Н., Корепанов В.И., Бондаренко Г.В.	
Газофазное осаждение тонких углеродных пленок из водно-спиртовых смесей	9
Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Сорокин О.Ю., Орехов Т.В., Полушин Н.И., Степарева Н.Н.	
Исследование взаимодействия кремния с углеродными материалами	12
Бригаднова Н.С., Потапова Г.Ф., Давыдов Р.И., Касаткин Э.В., Мантузов А.В., Кузнецов Е.В.	
Модифицированные углеграфитовые волокнистые материалы для электросинтеза перекиси	
водорода	19
Колмаков А.Г., Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т.	
Анализ минералов шунгита на микро- и мезоструктурных уровнях после обработки в условиях	
высоких температур и давлений	23
Хомич А.А., Ральченко В.Г., Хомич А.В., Власов И.И., Хмельницкий Р.А., Карькин А.Е.	
Формирование новых центров окраски в осажденных из газовой фазы алмазах	27
Урбанович В.С., Куис Д.В., Окатова Г.П., Свидунович Н.А., Ойченко В.М., Баран Л.В.	
Влияние режимов термобарической обработки наноуглерода под высоким давлением на образо-	
вание и тонкую структуру сверхтвердой фазы	31
Баграмов Р.Х., Дубицкий Г.А., Серебряная Н.Р., Пахомов И.В., Поляков Е.В., Кравчук К.С.,	
Бланк В.Д.	
Луковичные структуры, полученные из фуллеритов С <sub>60</sub> , С <sub>70</sub> и наноалмазов	36
Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Баюков О.А.	10
Влияние гидродинамической кавитации на структуру и свойства сажевых частиц	40
Трофимова Н.Н., Породзинский И.А., Чеблакова Е.Г., Самойлов В.М.	4.5
Количественный рентгенофазовый анализ каройдкремниевой керамики	45
Семенов А.Н., Кульницкии Б.А., Пережогин И.А., Иванов Л.А., Буранова Ю.С., Бланк В.Д.	
изучение выращенных в газостате закрученных призматических нанотрусок, состоящих	40
из нитрида оора и углерода	49
Пожкина А.В., Костиков В.И., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Дудаков В.В.	50
Структурные превращения в алмазах при термических воздействиях	
пиконова г.м., мерзлякова м.А., мухгалин Б.Б., Аксенова Б.Б., Ладьянов Б.И. Тарминаская атабили насть финисритар С	57
Пермическая ставильность фуллеритов С <sub>60</sub>	
пиколенко ю.м., эиандинов А.м. Исследование унициских связей и структури кислород, и кислородфторсодержащих соединений	
графита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии	61
Ильющенко А Ф Смирнов Г В Коморный А А Петров И В Корженевский А П	01
Плыющенко А.Ф., Смирнов Г.Б., Коморный А.А., Петров П.Б., Корженевский А.П., Лзичковский О А	
Уларно-волновой синтез и консолилация ультралисперсных алмазов	66
Соколина Г.А., Ленисов С.А.	
Электропроволность и лиэлектрическая проницаемость системы наноалмаз–алсорбированная	
вода вблизи перколяционного порога	70

## Ехменина И.В., Шешин Е.П.

Исследования характеристик излучения автоэмиссионных ламп с автокатодами из нанострукту-
Мансурова И.А., Копалина О.Ю., Фомин С.В., Хлебов Г.А., Ваганов В.Е.,
Дьячкова-Машкова Т.П.
Влияние строения и химии поверхности углеродных наноструктур на свойства эластомерных композиций на основе бутадиен-нитрильного каучука
Дьячкова Т.П., Мищенко С.В., Ткачев А.Г., Горский С.Ю., Мележик А.В., Аносова И.В.
Исследование закономерностей процессов функционализации и модифицирования углеродных нанотрубок
Артюх А.А., Демин В.А., Чернозатонский Л.А.
Стабильность композитной структуры из углеродной нанотрубки и фуллеренов С <sub>60</sub>
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)
Бейлина Н.Ю.
Физико-химические аспекты создания композиционных наполнителей с новыми свойствами
для конструкционных и функциональных материалов на основе углерода
Андрейков Е.И., Диковинкина Ю.А., Красникова О.В., Долбилов М.А.
Модифицирование каменноугольного пека лигнином
Петюшик Е.Е., Евтухова Т.Е., Клевченя Д.И., Романенков В.Е., Афанасьева Н.А., Пинчук Т.И.
Композиционный проницаемый материал на основе углеродного волокна
Полушин Н.И., Елютин А.В., Сорокин М.Н., Лаптев А.И., Ермолаев А.А.
Синтез алмазных порошков из природных углеродсодержащих материалов104
Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е., Закревская Л.В., Ким Б.Г.
Прочность на сжатие и микроструктура цементного композита с добавкой карбоксилированных
углеродных нанотрубок
Медведева М.В., Забудьков С.Л., Кольченко А.С., Финаенов А.И.
Электрохимическое получение терморасширенных графитов с повышенной удельной
поверхностью
Забудьков С.Л., Медведева М.В., Мокроусов А.А., Финаенов А.И.
Электрохимический синтез терморасширяющихся соединений графита в отработанных
азотнокислых растворах травления115
Зайковский А.В., Замчий А.О., Нерушев О.А., Новопашин С.А., Сахапов С.З., Смовж Д.В.

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Электродуговая конверсия метана......118

Джатиева Р.Д., Беляева Т.Н., Ткачев А.Г.	
Полимерные композиции, содержащие углеродный наноструктурный материал	122
Маслов А.Л., Полушин Н.И., Журавлев В.В., Степарева Н.Н., Табачкова Н.Ю.	
Композиционные материалы, упрочненные нанодисперсными алмазами на примере	
гальванической связки алмазного инструмента	124

T 56 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# **CONTENTS**

# REVIEWS

Basharin A.Yu., Lysenko I.Yu., Spitsyn B.V.	
Superrcooled liquid carbon transition into metastable solid carbon: experiment, thermodynamics	
and mechanisms, application for diamond obtaining	4
CHEMISTDV	
(inorganic organic analytical physical colloid	
(morganic, organic, analytical, physical, control	
and high-molecular compounds )	
Sedlovets D.M., Redkin A.N., Korepanov V.I., Bondarenko G.V.	
Gas-phase precipitation of thin carbon films from ethanol-water vapor	9
Bubnenkov I.A., Koshelev Yu.I., Sorokin O.Yu., Orekhov T.V., Polushin N.I., Stepareva N.N.	
Studies of interraction of silicon melt and carbon materials	12
Brigadnova N.S., Potapova G.F., Davydov R.I., Kasatkin E.V., Mantuzov A.V., Kuznetsov E.V.	
Modified carbon-graphite fiber materials for electrosynthesis of hydrogen peroxide	19
Kolmakov A.G., Vityaz P.A., Kheiyfets M.L., Senyut V.T.	
Analysis of schungite minerals on micro-and mesostructural levels after treatment at conditions of high	
pressures and temperatures	23
Khomich A.A., Ralchenko V.G., Khomich A.V., Vlasov I.I., Khmelnitskiy R.A., Karkin A.E.	
Formation of new color centers in chemical vapor deposited diamonds	27
Urbanovich V.S., Kuis D.V., Okatova G.P., Svidunovich N.A., Oiychenko V.M., Baran L.V.	
Effect of conditions of thermobaric treatment of nanocarbon under high pressure on formation and fine	
structure of superhard phase	31
Bagramov R.Kh., Dubitskiy G.A., Serebryanaya N.R., Pakhomov I.V., Polyakov E.V., Kravchuk K.S.,	
Blank V.D.	
Onion like structures produced from fullerites C <sub>60</sub> , C <sub>70</sub> and nanodiamonds	36
Kashkina L.V., Stebeleva O.P., Petrakovskaya E.A., Bayukov O.A.	
Influence of hydrodynamic cavitation on structure and properties of soot particles	40
Trofimova N.N., Porodzinskiy I.A., Cheblakova E.G., Samoiylov V.M.	
Quantitative X-ray analisis of silicon carbide ceramics	45
Semenov A.N., Kulnitskiy B.A., Perezhogin I.A., Ivanov L.A., Buranova Yu.S., Blank V.D.	
Study of twisted prismatic carbon-boron nitride nanotubes grown in high isostatic pressure apparatus	49
Nozhkina A.V., Kostikov V.I., Klyuev Yu.A., Naletov A.M., Dudakov V.B.	
Structural transformations in diamonds under thermal action	52
Nikonova R.M., Merzlyakova M.A., Mukhgalin V.V., Aksenova V.V., Ladyanov V.I.	
Thermal stability of $C_{60}$ fullerites	57
Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M.	
Investigation of chemical bonds and structure of oxygen- and oxygen-fluorine-containing compounds	
of graphite by X-ray photoelectron spectroscopy	61
Ilyushchenko A.F., Smirnov G.V., Komornyiy A.A., Petrov I.V., Korzhenevskiy A.P., Dzichkovskiy O.A.	
Shock-wave syntheses and consolidation of ultra dispersed diamonds	66
Sokolina G.A., Denisov S.A.	
Electroconductivity and permitivity of nanodiamond-adsorbed water system near percolation threshold	./0
Ekhmenina I.V., Sheshin E.P.	
Research of characteristics of field emission lamps with cathodes from nanostructured carbon materials	. /4

Mansurova I.A., Kopalina O.Yu., Fomin S.V., Khlebov G.A., Vaganov V.E., Dyachkova-Mashkova T.P.
Influence of structure and chemistry of surface of carbon nanostructures on properties of elastomeric
Dyachkova T.P. Michehanka S.V. Tkachov A.C. Corskiv S.Vu. Malazhyk A.V. Aposova I.V.
Study of regularities of processes of functionalization and modification of carbon panotubes
Artyukh A A Domin V A Charnozotonskiy I A
Structure and stability of structure from carbon nanotube and fullerene C <sub>co</sub>
Structure and stability of structure from carbon nanotable and functione $C_{60}$
CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)
Beylina N.Yu.
Physicochemical aspects of developing composite fillers possessing new properties for structural and
functional carbon-based materials
Andreiykov E.I., Dikovinkina Yu.A., Krasnikova U.V., Doldilov M.A.
Detensive TE Establisher TE Klausher DI Demonstration VE Afonesisue NA Binshult TI
Pelyusnyk E.E., Eviuknova I.E., Kievcnenya D.I., Komanenkov V.E., Alanasieva N.A., Pinchuk I.I.
Composite permeable material based on carbon fiber
Synthesis of diamond powders from natural carbon containing materials
Potrunin S Vu. Vogonov V F. Zakrovskova I V. Kim B C.
Compressive strength and microstructure of comparite with carboxylated carbon nanotubes
additive
Medvedeva M.V. Zabudkov S.L. Kolchenko A.S. Finaenov A.I.
Electro-chemical obtaining thermo-expanded graphites with higher specific surface 111
Zabud'kov S.L., Medvedeva M.V., Mokrousov A.A., Finaenov A.I.
Electro chemical synthesis of thermoexpended graphite compounds in used solutions of nitric acid for
etching
Zaiykovskiy A.V., Zamchiy A.O., Nerushev O.A., Novopashin S.A., Sakhapov S.Z., Smovzh D.V.
Arc discharge methane conversion
-

# SHORT COMMUNICATIONS

Dzhatieva R.D.	, Belyaeva	T.N., Tkachev A.G.
----------------	------------	--------------------

Polymer compositions containing carbon nano structural material	.122
Maslov A.L., Polushin N.I., Zhuravlev V.V., Stepareva N.N., Tabachkova N.Yu.	
Composite materials hardened with nano diamonds on example of galvanic ligament of diamond tool	.124

## ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

## A B S T R A C T S

#### A.Yu. BASHARIN, I.Yu. LYSENKO, B.V. SPITSYN SUPERRCOOLED LIQUID CARBON TRANSITION INTO METASTABLE SOLID CARBON: EXPERIMENT, THERMODYNAMICS AND MECHANISMS, APPLICATION FOR DIAMOND OBTAINING

The review of the works related to problem of the diamond obtaining from the supercooled liquid carbon at the pressure close to graphite-liquid-vapor triple point is presented. The thermodynamics and kinetics of such transformation and critical estimation of determination of carbon triple point parameters and results of diamond identification in the substance of pulse-laser remelted graphite were considered. The new results on identification of diamond and nano diamond in the substance of remelted disperse graphite covered on natural diamond substrate are given. These results can be the base of future technologies of liquid-phase laser welding of diamond.

Key words: metastable states, the supercooled liquid carbon, diamond, nano diamond, carbon phase diagram

#### D.M. SEDLOVETS, A.N. REDKIN, V.I. KOREPANOV, G.V. BONDARENKO GAS-PHASE PRECIPITATION OF THIN CARBON FILMS FROM ETHANOL-WATER VAPOR

A simple, low-cost and safe method for obtaining the thin carbon films was described. Deposition of graphene films on dielectrics, excluding the process of transfer from a metal surface, is of special interest. The aim of the paper is to examine the role of water addition on the process of carbon precipitation from ethanol vapor as well as on the properties of obtained films. The electrical and optical properties of materials were studied. Raman spectra were obtained. On the base of presented results the films can be recommended for testing as transistors and sensors.

Key words: carbon, thin films, vapor deposition, ethanol-water mixture

## I.A. BUBNENKOV, Yu.I. KOSHELEV, O.Yu. SOROKIN, T.V. OREKHOV, N.I. POLUSHIN, N.N. STEPAREVA STUDIES OF INTERRACTION OF SILICON MELT AND CARBON MATERIALS

In this paper experimental results on the reaction between silicon melt and heat-treated carbon materials are presented. Deconvolution of the x-ray diffraction line profile (002) into its structural components of carbon materials was experimentally proved to be indispensable. The reaction between silicon melt and carbon materials was found to be strongly dependent on the ratio of the structural components in carbon materials.

Key words: carbon, structural components, siliconizing, graphitization degree, reactivity

### N.S. BRIGADNOVA, G.F. POTAPOVA, R.I. DAVYDOV, E.V. KASATKIN, A.V. MANTUZOV, E.V.KUZNETSOV MODIFIED CARBON-GRAPHITE FIBER MATERIALS FOR ELECTROSYNTHESIS OF HYDROGEN PEROXIDE

The surface modification of carbon graphite fiber materials (UGVM) is the most important area of regulation of their properties and obtaining electro catalysts with new functional parameters. At modification of the UGVM surface with the liquid phase oxidation the composition, amount of oxygen-containing surface functional groups on the surface UGVM are changed. As the result, the UGVM catalytic parameters are changed that allows to control with the electro synthesis process of hydrogen peroxide.

Key words: carbon graphite fiber materials, hydrogen peroxide, electro synthesis, surface modification, oxygencontaining surface functional groups

#### A.G. KOLMAKOV, P.A. VITYAZ, M.L. KHEIYFETS, V.T. SENYUT ANALYSIS OF SCHUNGITE MINERALS ON MICRO-AND MESOSTRUCTURAL LEVELS AFTER TREATMENT AT CONDITIONS OF HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

The samples of schungite rock with the content of carbon of 96–98 % were studied after high pressure and high temperature treatment in a high pressure apparatus in a range of 1.0–3.5 GPa at temperature more than 1000°C. The high-temperature annealing was shown to influence actively on a structure of schungite carbon: merging of globules with formation of larger ones, increase in the sizes of crystallites of schungite carbon and partial destruction of globules and its graphitization were observed. The decrease in an index of the structural order of a fracture surface of schungite after annealing and high pressure and high temperature treatment was established by the multifractal analysis method.

Key words: schungite carbon, high pressures and temperatures, modifying, annealing. multifractal parameterization

## A.A. KHOMICH, V.G. RALCHENKO, A.V. KHOMICH, I.I. VLASOV, R.A. KHMELNITSKIY, A.E. KARKIN FORMATION OF NEW COLOR CENTERS IN CHEMICAL VAPOR DEPOSITED DIAMONDS

The effect of isochronal vacuum annealing at temperatures up to 1680°C on the process of defect transformations after fast neutron irradiation or implantation with hydrogen isotopes ions (ion energy is 350 keV, dose is  $2\div 12 \cdot 10^{16}$  cm<sup>-2</sup>) of CVD diamonds was studied. It was found that the grain boundaries in polycrystalline diamond did not significantly influence on the processes of radiation defect annealing and graphitization. In the photoluminescence spectra the new bands with maxima at 580 nm, 730 nm, and a number of bands in the range of 760-795 nm were observed and investigated. The inhomogeneous distribution of color centers along the surface of the implanted layer was shown to connect with the lateral diffusion of hydrogen (deuterium) in the area of radiation damage.

Key words: diamond, photoluminescence, color centers, ion implantation, neutron irradiation, annealing

## V.S. URBANOVICH, D.V. KUIS, G.P. OKATOVA, N.A. SVIDUNOVICH, V.M. OIYCHENKO, L.V. BARAN EFFECT OF CONDITIONS OF THERMOBARIC TREATMENT OF NANOCARBON UNDER HIGH PRESSURE ON FORMATION AND FINE STRUCTURE OF SUPERHARD PHASE

The highly hard carbon amorphous-nanocrystalline C-10%Fe composite with the dispersity of nano crystallites from 2.5 to 14.5 nm in amorphous matrix, with micro hardness of inclusions of superhard phase up to 107 GPa, phase "basis" up to 21.6 GPa and density of 2.14-2.18/cm<sup>3</sup> was obtained by the method of thermo baric treatment of fullerene soot after exhaustive extraction fullerenes from it with addition of 10 % of iron under high pressure.

**Key words:** nano carbon, fullerenes, thermo baric treatment, nano composite, micro hardness, X-ray diffraction pattern, super hard phase, globular structure, nano-crystallites, glass-like carbon

## R.Kh. BAGRAMOV, G.A. DUBITSKIY, N.R. SEREBRYANAYA, I.V. PAKHOMOV, E.V. POLYAKOV, K.S. KRAVCHUK, V.D. BLANK

## ONION LIKE STRUCTURES PRODUCED FROM FULLERITES C60, C70 AND NANODIAMONDS

A two-step production method for compact onion-like carbon was proposed: 1) starting materials are produced by the high isostatic pressure treatment of the  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  fullerites or by the vacuum thermal treatment of the nanodiamonds; 2) treatment of the starting materials in the high-pressure devices. The structure and mechanical properties of the compact samples were investigated. The onion-like structure of the samples was found to retain up to 15 GPa and 1400°C.

Key words: fillerite, nano carbon, onion-like structure, high pressures and temperatures, elastic recovery

## L.V. KASHKINA, O.P. STEBELEVA, E.A. PETRAKOVSKAYA, O.A. BAYUKOV INFLUENCE OF HYDRODYNAMIC CAVITATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOOT PARTICLES

In given article the results of studies on micro and macro level of the structure and properties are presented for cavitation activated carbon-containing material (CACM). Materials were obtained at hydrodynamic dispersing of wood soot due to high energetic cavitation effects appearing in water. The hydrodynamic generator of rotor type (super cavitation mixer) was used. It was experimentally proved that the CACM can operate as a nano modifier not less efficiently than fullerenes in cement and concrete.

Key words: hydrodynamic cavitation, fullerenes, soots, nano modifiers

#### N.N. TROFIMOVA, I.A. PORODZINSKIY, E.G. CHEBLAKOVA, V.M. SAMOIYLOV QUANTITATIVE X-RAY ANALISIS OF SILICON CARBIDE CERAMICS

X-ray diffraction (XRD) study of silicon carbide ceramics samples produced by RBSC technology was carried out. To assess the correctness of the determination of SiC and Si in the materials measurements on samples with the prespecified composition were carried out. XRD results were compared with those obtained via chemical analysis. SiC content in test samples was changed in the range of 75–85 % and Si - 15–25 %. Test samples density ranged from 2.6 to 3.0 g/cm<sup>3</sup>.

Key words: X-ray analysis, Rietveld method, ceramics, silicon carbide, SiC, ceramics

## A.N. SEMENOV, B.A. KULNITSKIY, I.A. PEREZHOGIN, L.A. IVANOV, Yu.S. BURANOVA, V.D. BLANK STUDY OF TWISTED PRISMATIC CARBON-BORON NITRIDE NANOTUBES GROWN IN HIGH ISOSTATIC PRESSURE APPARATUS

Nano tubes and nano fibers composing from boron, nitrogen and carbon were obtained in high isostatic pressure apparatus. Transmission and scanning electron microscopy studies along with the electron energy loss spectroscopy and characteristic X-ray analysis have shown the presence of aluminum oxide filling in the nano tubes. Nano tubes with diameter from 50 to 500 nm and with length of tens of microns turned out to be faceted, twisted and sometimes deformed. It is shown that the nano tubes with the filling are less undergone to the twisting comparing to those without.

Key words: nanotube, carbon, boron nitride

## A.V. NOZHKINA, V.I. KOSTIKOV, Yu.A. KLYUEV, A.M. NALETOV, V.B. DUDAKOV STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN DIAMONDS UNDER THERMAL ACTION

This paper presents experimental data on the transformation of intrinsic and extrinsic defects at the thermal action on the diamond crystals, and phase transformation of diamond to non-diamond carbon on the surface of single crystals of natural, synthetic diamonds and nano diamonds in the presence of oxygen.

Key words: defects, thermal action, diamond, carbon, phase transformation

## R.M. NIKONOVA, M.A. MERZLYAKOVA, V.V. MUKHGALIN, V.V. AKSENOVA, V.I. LADYANOV THERMAL STABILITY OF C<sub>60</sub> FULLERITES

The results of studies of structural changes in fullerites during thermal (up to  $1050^{\circ}$ C) are presented. The temperature range of destruction of C<sub>60</sub> was determined as 975°C. The thermal degradation of C<sub>60</sub> was shown to be irreversible due to the destruction of the fullerene molecules.

Key words: fullerite, fullerene, temperature, stability, degradation

## Yu.M. NIKOLENKO, A.M. ZIATDINOV INVESTIGATION OF CHEMICAL BONDS AND STRUCTURE OF OXYGEN- AND OXYGEN-FLUORINE-CONTAINING COMPOUNDS OF GRAPHITE BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY

Chemical bonds and structure of oxygen- and oxygen-fluorine-containing compounds of graphite were investigated by X-ray photoelectron spectroscopy. The excess of the upper limit of carbon lattice oxidation (followed by a change in the type of chemical bonds between the matrix and intercalates) was found to occur on the step of hydrolysis of compounds. The inhomogeneous electronic structure of the initial carbon matrix (or its fragments) was shown to be a necessary condition for the formation of bonds between carbon and fluorine so-called «semi-ionic» type and extended layered carbon structure is not necessary for the formation of such bonds.

Key words: graphite, graphite intercalation compounds, chemical bonds, structure, oxygen, fluorine, X-ray photoelectron spectroscopy

## A.F. ILYUSHCHENKO, G.V. SMIRNOV, A.A. KOMORNYIY, I.V. PETROV, A.P. KORZHENEVSKIY, O.A. DZICHKOVSKIY

## SHOCK-WAVE SYNTHESES AND CONSOLIDATION OF ULTRA DISPERSED DIAMONDS

In given article the questions of the shock-wave syntheses and consolidation of the ultradispersed diamonds are discussed. Diamond powders are obtained with grains from 5 up to 100 nm using as the raw materials for syntheses the composite high explosives on the base of the trotyl and cyclonite. The experimental results on the hot shock-wave consolidation of ultra and nano dispersed powder diamonds are presented.

Key words: nano scale powders, diamonds, detonation, syntheses, consolidation, explosives

## G.A. SOKOLINA, S.A. DENISOV

# ELECTROCONDUCTIVITY AND PERMITIVITY OF NANODIAMOND-ADSORBED WATER SYSTEM NEAR PERCOLATION THRESHOLD

The effects of water adsorption on the conductivity (G) and the dielectric constant ( $\epsilon$ ) of detonation nano diamond powders were studied. The relationship between water quantity and electrical parameters of the system nano diamond-adsorbed water is analyzed in the framework of percolation theory. The  $\epsilon$  values for wet powders exceed  $\epsilon$  for dry samples by  $10^4-10^5$  times (the giant dielectric polarization phenomenon). It was shown that the chemical modification of diamond surface causes the change in percolation threshold.

Key words: nano diamond, water adsorption, electrical conductivity, giant dielectric permittivity, heterogeneous system

## I.V. EKHMENINA, E.P. SHESHIN

## RESEARCH OF CHARACTERISTICS OF FIELD EMISSION LAMPS WITH CATHODES FROM NANO-STRUCTURED CARBON MATERIALS

In this paper the main characteristics of field emission sources of radiation, such as the spectral composition, light efficiency, operating anode voltage and current were studied.

Key words: field emission, cathodophosphor, radiation, efficiency, lamp

## I.A. MANSUROVA, O.Yu. KOPALINA, S.V. FOMIN, G.A. KHLEBOV, V.E. VAGANOV, T.P. DYACHKOVA-MASHKOVA

## INFLUENCE OF STRUCTURE AND CHEMISTRY OF SURFACE OF CARBON NANOSTRUCTURES ON PROPERTIES OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS ON BASE OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER

The influence of a structure and chemistry of surface of carbon nano tubes and nano fibers on the properties of filled rubber mixtures and vulcanizates on the basis BNKS-28 was investigated. It was established that modification of low active carbon black CB 803S with the carbon nano tubes favors the increase in interfacial interactions of rubber - filler

and modification with the nano fibers, on the contrary, the increases in level of interaction in the structure of the filler. Than specific surface is more than interaction level is higher.

Key words: elastomeric compositions, filler, nano tubes, nano fibers

#### T.P. DYACHKOVA, S.V. MISHCHENKO, A.G. TKACHEV, S.Yu. GORSKIY, A.V. MELEZHYK, I.V. ANOSOVA STUDY OF REGULARITIES OF PROCESSES OF FUNCTIONALIZATION AND MODIFICATION OF CARBON NANOTUBES

The regularities of the liquid-phase and gas-phase oxidation of multi-layer carbon nano tubes with different morphologies of graphene layers were studied. Original and oxidized carbon nano tubes were modified with polyaniline. The effect of the method and degree of pre-functionalization of the carboxyl groups on the efficiency of oxidative polymerization of aniline in the modification of carbon nano tubes was shown.

Key words: carbon nano tubes, functionalization, modification, polyaniline

## A.A. ARTYUKH, V.A. DEMIN, L.A. CHERNOZATONSKIY

STRUCTURE AND STABILITY OF STRUCTURE FROM CARBON NANOTUBE AND FULLERENE  $C_{60}$ A new class of compounds based on single-layer carbon nanotubes and fullerenes, so-called "corn" consisting of nano tubes coated with close-packed fullerenes  $C_{60}$  was proposed. Calculations proving the stability of considered materials were carried out. Their electronic properties were investigated.

**Key words:** fullerene, carbon nano tube, composite

#### N.Yu. BEYLINA

## PHYSICOCHEMICAL ASPECTS OF DEVELOPING COMPOSITE FILLERS POSSESSING NEW PROPER-TIES FOR STRUCTURAL AND FUNCTIONAL CARBON-BASED MATERIALS

Regularities of properties formation of composition fillers for manufacturing of structural graphites, electrodes, anodes and cathodes were established. In the present study common trends of these composite carbon fillers properties' formation were established. Technical requirements for filler cokes, special quality tar pitches used for producing carbon composite materials, as well as methods for their production were developed.

Key words: coke, tar pitch, structure, structural graphite, composite materials, wetting, adsorption, adhesion

#### E.I. ANDREIYKOV, Yu.A. DIKOVINKINA, O.V. KRASNIKOVA, M.A. DOLBILOV LIGNIN-BASED MODIFICATION OF COAL TAR PITCH

The characteristics of coal tar pitches modified by heat treatment with lignin were studied. Quinoline soluble substances are dominant products of lignin thermal degradation in coal tar pitch medium. Modification increases in the coke yield from pitches and haves an effect on structure of cokes.

Key words: coal tar pitch, hydrolytic lignin, modification, heat treatment

## E.E. PETYUSHYK., T.E. EVTUKHOVA, D.I. KLEVCHENYA, V.E. ROMANENKOV, N.A. AFANASIEVA, T.I. PINCHUK

## COMPOSITE PERMEABLE MATERIAL BASED ON CARBON FIBER

The results of studying the structure and properties of permeable material obtained by hydration hardening of industrial dispersed aluminum with carbon fiber 'Busofit' as an inert filler were presented. In the process of hardening the surface of carbon fiber was established to modify providing the formation of a mechanically strong material with hierarchical porous structure including micro-, meso- and ultra macro pores.

**Key words:** volume permeable adsorbent, carbon fibre material, aluminum powder, hydration hardening, SEM, low-temperature nitrogen adsorption, mechanic hardness, RFA

#### N.I. POLUSHIN, A.V. ELYUTIN, M.N. SOROKIN, A.I. LAPTEV, A.A. ERMOLAEV SYNTHESIS OF DIAMOND POWDERS FROM NATURAL CARBON-CONTAINIG MATERIALS

Natural carbon materials, natural graphite and thermoantratsite subjected to heat treatment in vacuum at various temperatures were used for synthesis of diamond powders. Synthesis was carried out at static pressure and the temperatures corresponding to thermodynamic area of diamond stability. As the catalyst the nickel alloy with manganese was used. For synthesis of diamond micro powders was established to possibly apply the natural graphites which preliminary thermo treated at temperature not below 900°C. The use for diamond synthesis of thermoanthracite is impossibly.

Key words: synthesis, pressure, temperature, catalyst, diamond powders, natural graphite, thermoanthracite

#### S.Yu. PETRUNIN, V.E. VAGANOV, L.V. ZAKREVSKAYA, B.G. KIM COMPRESSIVE STRENGTH AND MICROSTRUCTURE OF CEMENT COMPOSITE WITH CARBOXYLATED CARBON NANOTUBES ADDITIVE

The paper deals with the research of chemically functionalized carbon nanotubes (CNT) additives influence on strength characteristics and structuring processes of cement composite. Functionalization degree of CNT depending on

operation conditions of the process was investigated. According to scanning electron microscopy and X-ray phase analysis of concrete with CNT's additive the structure change in cement stone which can explain its strength characteristics enhancement was established.

Key words: carbon nano tubes, cement composite, fictionalization, compressive strength, structure formation

## M.V. MEDVEDEVA, S.L. ZABUDKOV, A.S. KOLCHENKO, A.I. FINAENOV

## ELECTRO-CHEMICAL OBTAINING THERMO-EXPANDED GRAPHITES WITH HIGHER SPECIFIC SURFACE

The possibility of obtaining thermo-expanded compounds by means of anode intercalation in sulphuric and nitric acids was shown. This compound possessed ability to form the carbon foam structure with the specific surface up to  $150\div200 \text{ m}^2/\text{g}$  at fast heating.

Key words: thermo-expanded graphite, anodic intercalation, over oxidation, specific surface, apparent density, thermo treatment, micro wave irradiation

## S.L. ZABUD'KOV, M.V. MEDVEDEVA, A.A. MOKROUSOV, A.I. FINAENOV ELECTRO CHEMICAL SYNTHESIS OF THERMOEXPENDED GRAPHITE COMPOUNDS IN USED SOLUTIONS OF NITRIC ACID FOR ETCHING

The application possibility of used nitric acid solution of etching instead of pure nitric acid was experimentally based for anode obtaining of thermo expanded compounds of graphite with high degree of foaming.

Key words: thermoexpended graphite compounds, thermoexpended graphite, graphite intercalated compounds, anode intercalation

## A.V. ZAIYKOVSKIY, A.O. ZAMCHIY, O.A. NERUSHEV, S.A. NOVOPASHIN, S.Z. SAKHAPOV, D.V. SMOVZH ARC DISCHARGE METHANE CONVERSION

Kinetics of methane decomposition in the arc AC reactor was studied experimentally. The pressure in reactor and mass flow rate of gas was shown to be the determining parameters of the process. The method of methane conversion to nanocrystalline carbon with the typical size of particles of 20–50 nm was implemented. The efficiency of this method is up to 80 %. Conversion of hydrocarbons was studied using the mixtures, which model the composition of associated petroleum gas. It was shown that admixtures of  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  weakly effect methane conversion to the mixtures and synthesis products.

Key words: hydrocarbons thermal conversion, arc discharge, carbon nanostructures

# R.D. DZHATIEVA, T.N. BELYAEVA, A.G. TKACHEV

## POLYMER COMPOSITIONS CONTAINING CARBON NANO STRUCTURAL MATERIAL

The results of research of polymer compositions containing the carbon nano structural material (CNM) "Taunit" as filler are given. Dependences of their electric properties on the filler content are presented. Compositions were investigated by thermal methods of the analysis.

Key words: carbon nano structural material, polymer compositions, specific volume electrical resistance, dielectric permeability

#### A.L. MASLOV, N.I. POLUSHIN, V.V. ZHURAVLEV, N.N. STEPAREVA, N.Yu. TABACHKOVA COMPOSITE MATERIALS HARDENED WITH NANO DIAMONDS ON EXAMPLE OF GALVANIC LIGAMENT OF DIAMOND TOOL

In the article is shown the study of the influence on the microhardness of the galvanic coating, and also shown test results of galvanic tool without nanodiamond and galvanic tool with nanodiamond.

Key words: galvanic coatings, nano diamonds, wear resistance, dispersion strengthening

## ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

- 3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.
- 7. Письма в редакцию.
- 8. Хроника.

#### Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

#### К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

## Оформление литературных ссылок

## ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*nepebodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

#### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

## Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией

## не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru