

**ФУЛЛЕРЕНЫ
И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**



Национальная академия наук Беларуси
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова

**ФУЛЛЕРЕНЫ
И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

Сборник материалов
III Международного симпозиума
(Минск, 22-25 июня 2004 г.)

Минск 2004

Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: Сб. материалов III Международного симпозиума. Минск: Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – 236 с. – ISBN 985-6456-40-1.

Представлены материалы III Международного симпозиума «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах» (Минск, 22-25 июня 2004 г.).

Сборник может быть полезен научным сотрудникам, преподавателям, а также аспирантам и студентам физических, химических, медицинских и технических университетов и других вузов.

Редакционная коллегия:

академик	П.А. Витязь
академик	С.А. Жданок
канд. физ.-мат. наук	С.А. Филатов
канд. физ.-мат. наук	Э.М. Шпилевский
канд. техн. наук	В.И. Жорник

Руководители группы рецензирования:

доктор физ.-мат. наук, проф.	Н.А. Поклонский
доктор техн. наук	С.А. Чижик

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Витязь П.А.

Институт механики и надежности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь

Жданок С.А., Шпилевский Э.М.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Отработаны методики получения материалов на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок, равномерно распределённых в металлической, полимерной и керамической матрицах. Изучены физико-механические свойства полученных композиционных материалов. Получено новое вещество $C_{56}C_{60}$.

Введение фуллереноподобного углеродного наполнителя в лакополимерные покрытия существенно снижает интенсивность износа и пылеобразование в узлах трения. Внешние воздействия слабо влияют на интенсивность износа и пылеобразование покрытий на основе фуллереноподобных углеродных структур. Выдержка подложек с покрытием в агрессивных средах (15 % KOH, 15 % HCl) существенно не изменяет свойств покрытий.

Металлоуглеродные покрытия на сталях отличаются высокими значениями твердости (микротвёрдость покрытия в четыре раза превышает микротвёрдость стали) и износостойкости.

При исследовании трёхслойных пленок Ti – C_{60} – Ti установлено, что свежеприготовленные пленки имеют нанокристаллическую структуру. Выявлено, что при получении пленок происходит частичное перемешивание слоев титана и фуллерита, на границах раздела слоев скапливается кислород, что обусловлено пониженной плотностью слоя титана по сравнению с массивным материалом. Повышенное содержание кислорода на

внутренних границах раздела C_{60} – Ti обусловлено сорбцией кислорода микропорами при контакте с атмосферой перед нанесением второго слоя. Установлено, что в фуллеритовой матрице растворен монооксид титана.

После термического отжига происходят значительные структурно-фазовые изменения в пленках Ti – C_{60} – Ti: в глубине пленки образуется новая фаза $Ti_xO_yC_z$, содержащая 72 ат.% титана, 20 ат.% кислорода и 8 ат.% углерода и имеющая чешуйчатую структуру. Чешуйки направлены параллельно поверхности пленки. В приповерхностной же области структура пленки мелкодисперсная со средним размером зерна 80 нм, атомная доля Ti составляет 32 %, C – 60 %, O – 8 % .

Установлено, что нанотвердость фуллеритовой пленки, осажденной на непогреваемую подложку из окисленного кремния, составляет 0,8 ГПа. Нанотвердость пленки C_{60} (150 нм) – Ti (60 нм), осажденной на подогреваемую подложку ($T_p = 420$ К), оказалась в два раза меньше, несмотря на слой титана. Различие значений нанотвердости объясняется влиянием структуры на нанотвердость. При осаждении на непогреваемую подложку формируется мелкодисперсная структура фуллеритовой пленки со средним размером зерна 30 нм. При конденсации на подогреваемую подложку размер зерна достигает значений 250...270 нм. Слой титана очень тонкий, поэтому он не увеличивает значительно нанотвердость фуллерита. Термический отжиг пленок C_{60} -Ti практически не изменяет нанотвердости пленок, хотя размер зерна увеличивается до 3 мкм.

При исследовании пленок C_{60} -Ti с более толстым титановым слоем (200 нм) установлено увеличение нанотвердости образцов до значений $(2,45 \pm 0,35)$ ГПа. Нанотвердость трехслойных пленок Ti – C_{60} – Ti, осажденных на непогреваемую окисленную кремниевую пластину, близка к микротвердости массивного титана (4 ГПа). После длительного

($t = 10$ ч) термического отжига при $T = 670$ К нанотвердость пленок увеличивается до 10 ГПа, что обусловлено образованием новых фаз.

Фуллерены обладают фотопроводимостью в диапазоне длин волн от 280 до 680 нм. Вероятность образования электрон-ионной пары при поглощении одного фотона составляет 0,9. На основе углеродных и металлических частиц можно создавать структуры двух типов: островковые (т.е. с изолированными включениями металла) и сетевые (т.е. с соединяющимися между собой включениями металла). Такие структуры с периодичностью, существенно меньшей длины волны электромагнитного излучения, ведут себя как фотонные кристаллы с запрещенной фотонной зоной. В таких структурах происходит значительное изменение плазмонных частот.

При исследовании спектров пропускания наноструктур фуллерита C_{60} , меди и C_{60} -Cu в видимом и ближнем ИК-диапазонах установлено, что спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения зависят от параметров наноструктур C_{60} -Cu, условий их получения и длительности хранения на воздухе.

Высокая чувствительность оптических характеристик к параметрам исследованных наноструктур и внешним воздействиям обусловлена тем, что основное поглощение в фуллерите происходит на длинах волн, совпадающих с областью межзонного поглощения меди, а в области проявления плазмонных резонансов меди фуллерит обладает достаточно высокой прозрачностью. Наличие атомов меди и кислорода в кристаллической структуре фуллеренов приводит к значительным изменениям электронной структуры системы, что существенно влияет на структуру оптических спектров. В зависимости от концентрации кислорода и меди меняются спектральное положение и интенсивность полосы резонансного плазмонного поглощения структуры Cu- C_{60} .

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТИ ТРЕНИЯ ОКСИДОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Битязь П.А., Шпилевский Э.М.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Комарова В.И., Комаров А.И., Жорник В.И.

Институт механики и надежности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, komarova@inmash.bas-net.by

Оксидокерамические покрытия, полученные микродуговым оксидированием (МДО) [1], вследствие их уникальных физико-механических свойств являются перспективными в триботехническом отношении. Трибологические свойства оксидокерамики могут быть значительно улучшены ее модифицированием углеродными наноматериалами и, в первую очередь, фуллеренами [2].

В настоящей работе представлены результаты исследования микроструктуры поверхностей покрытий, полученных на сплавах алюминия типа АК5М2, Д16 в анодно-катодном режиме МДО. Триботехнические характеристики оксидокерамики, ее фазовый состав и структура исследовались по методике, изложенной в [2]. Включение в покрытие фуллеренов C_{60} осуществлялось после его формирования на образцах.

Результаты исследования поверхностей трения покрытия методом атомно-силовой микроскопии показали, что фуллерены располагаются в порах керамики, на их склонах, а также по границам зерен в виде агрегированных частиц с размером 6-300 нм. При этом концентрация фуллеренов, как следует из анализа изображений профилей поперечного сечения пор с наложением фазового контраста, составляет примерно 5-7 %.

Включение фуллеренов в покрытие оказывает существенное влияние на характер формирования структуры поверхностей как покрытия, так и контртела из стали в процессе сухого и граничного трения (рис.). Результаты металлографических исследований показали, что процесс трения немодифицированного покрытия по стали сопровождается микрорезанием и адгезионным изнашиванием.

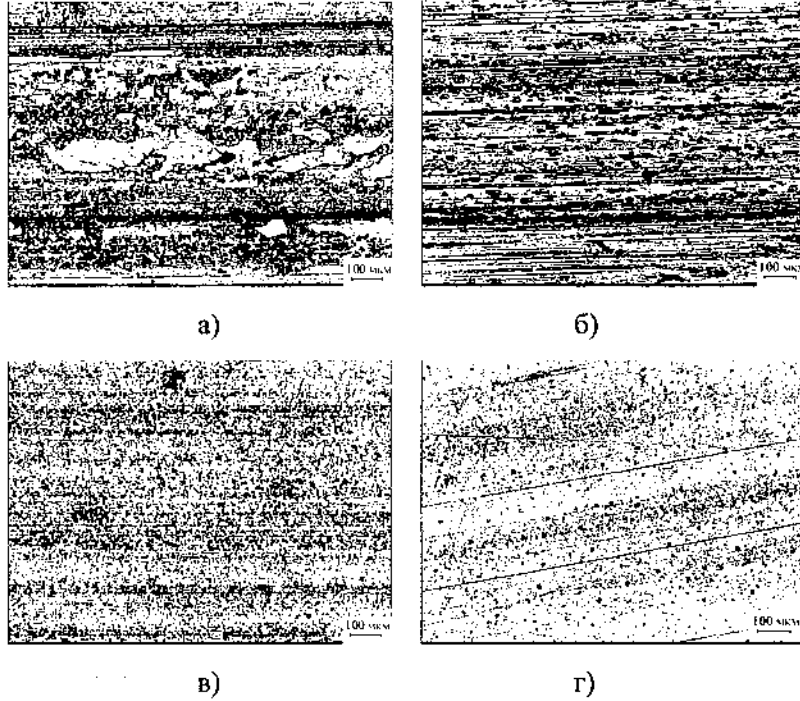


Рис. 1. Микроструктура поверхностей пар трения покрытие – сталь: а – немодифицированное покрытие; в – покрытие, модифицированное C_{60} ; б, г - контртела из стали

В случае модифицированного фуллеренами покрытия имеет место полирование поверхностей трения, формирование дисперсных структур как на покрытии (рис. 1 в), так и на контртеле (рис. 1 г). Полученные результаты показали, что такой эффект связан с образованием на поверхности оксидокерамики тонкой пленки, содержащей в своей структуре фуллерены, которая предотвращает перенос продуктов износа контртела (в основном окислов типа Fe_2O_3 , Fe_3O_4) на поверхность трения покрытия. Последнее обеспечивает снижение коэффициента сухого трения на 30-40 %, достижение его значений 0,03-0,05 в условиях ограниченной смазки и высокий уровень износостойкости покрытия в широком интервале удельных контактных давлений (вплоть до 34 МПа). Одновременно с этим обеспечивается снижение интенсивности изнашивания стали, контактирующей с модифицированной фуллеренами керамикой в 3-4 раза по сравнению с покрытием, не содержащим такие углеродные наноматериалы.

Литература

1. Марков Г.А., Белеванцев В.И., Терлеева О.П., Шулепко Е.К., Слонова А.И. Микродуговое оксидирование // Вестник МГТУ. Сер. Машиностроение. 1992. № 1. С. 34-56.
2. Витязь П.А., Жорник В.И., Комаров А.И., Комарова В.И. Влияние наноматериалов на формирование покрытий микродуговым оксидированием на алюминиевых сплавах // Материалы докл. 5-й МНТК «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия». Минск. 2002. С. 241-242.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АГРЕГАТОВ УГЛЕРОДА

Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Емельянов В.А.
Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

Постоянное повышение требований к применяемым в электронной технике материалам вызывает необходимость улучшения их физико-механических характеристик. Одним из направлений совершенствования кристаллической структуры тонкопленочных материалов, повышения их эксплуатационных свойств является получение композиционных электрохимических покрытий (КЭП). В качестве дисперсной фазы, которую вводили в металлическую матрицу на основе Ag и Ni, были использованы ультрадисперсные частицы углерода (алмазы и фуллерены) [1,2].

Нами установлено, что с увеличением концентрации дисперсной фазы в электролите для всех КЭП наблюдается увеличение содержания углерода в тонкой пленке, но степень этого увеличения отличается и зависит от природы электролита, адсорбционных процессов, происходящих на электродах, и поляризации электродов. Поляризация электродов имеет сложную зависимость от концентрации дисперсной фазы (ДФ). С ростом плотности тока она сначала снижается из-за активирования поверхности частицами ДФ, а затем увеличивается из-за экранирующего эффекта поверхности.

Исследование тонкой структуры покрытий и начальных стадий их электрокристаллизации показали, что размеры кристаллов существенно уменьшаются. Это свидетельствует о том, что и ультрадисперсные алмазы, и фуллерены оказывают активизирующее воздействие на процесс зародышеобразования и скорость зародышеобразования выше при электро-

кристаллизации из модифицированных электролитов. Улучшение тонкой структуры материалов положительно сказалось на физико-механических свойствах: увеличилась микротвердость, повысилась износостойкость. Но, как показали эксперименты, износостойкость тонких пленок, содержащих частицы УДА, увеличилась вследствие повышения микротвердости, а износостойкость тонких пленок, содержащих частицы фуллеренов, увеличилась вследствие снижения коэффициента трения.

Проведенные исследования позволили не только установить основные закономерности, происходящие в процессе кристаллизации КЭП, но и выбрать оптимальные режимы их осаждения.

Литература

1. Khmyl A.A., Kyshner L.K., Dostanko A.P., Emelyanov V.A., Myshovetz I.I. Thin Film Composed Materials on base Silver and Ultradispersed Diamonds for Electrical Contacts // Proc. of the Int. Conf. on Electrical Contacts, 19-23 June 2000. Stockholm, Sweden. 2000. P. 297–303.
2. Кушнер Л.К., Хмыль А.А., Достанко А.П., Шпилевский Э.М. Формирование композиционных никель-фуллереновых покрытий электрохимическим методом // Proc. of Inter. Conf. "High Technology in Russian Industry" (Materials and Equipment for Electronics). Moscow. JSC Central Research Technological Institute "Technomash", 11-13 September 2003. Moscow, Russia. 2003. P. 94-97.

ВЛИЯНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ТОНКУЮ СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ

Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Емельянов В.А., Кузьмар И.И.
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники
Минск, Беларусь

Как показано ранее [1,2], введение электрохимическим методом в металлическую матрицу ультрадисперсных агрегатов углерода (алмазов, фуллеренов) приводит к существенному улучшению механических и эксплуатационных свойств тонкопленочных материалов. Для выяснения причин этого явления нами с помощью феноменологических формул были рассчитаны основные параметры, характеризующие процессы зародышеобразования и кристаллизации электрохимических покрытий, а также с помощью установки ДРОН-3 исследовались параметры тонкой структуры композиционных электрохимических покрытий.

Расчеты показали, что энергия образования трехмерного зародыша выше для покрытий, полученных из электролита без добавок. И ультрадисперсные алмазы, и фуллерены оказывают активизирующее воздействие на процесс зародышеобразования, снижают энергию образования трехмерного зародыша, повышают скорость осаждения покрытия с чужеродной подложкой. Использование углеродных добавок позволяет снизить радиус зародышей, примерно в 2-3 раза увеличить их количество на подложке и тем самым значительно интенсифицировать процесс электроосаждения.

Рентгеноструктурный анализ показал, что с введением в электролит частиц ультрадисперсных агрегатов углерода наблюдается снижение степени текстурированности. Это происходит вследствие непрерывного контактирования частиц с ка-

тодом и их включением в растущее покрытие. При формировании КЭП наблюдается также уменьшение блоков мозаики и параметра решетки кристаллов. Было также установлено, что более сильное влияние на параметры структуры оказывают нестационарные режимы электролиза.

Литература

1. Khmyl A.A., Kyshner L.K., Dostanko A.P., Emelyanov V.A., Myshovetz I.I. Thin Film Composed Materials on base Silver and Ultradispersed Diamonds for Electrical Contacts // Proc. of the Int. Conf. on Electrical Contacts, 19-23 June 2000. Stockholm, Sweden. 2000. P. 297–303.
2. Хмыль А.А., Достанко А.П., Емельянов В.А., Шапчиц А.В., Шпилевский М.Э. Свойства композиционных покрытий никель-фуллерен, осажденных электрохимическим способом // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: БГУ, 2000. С. 83-90.

ИМПЕДАНСМЕТРИЯ Li_xC_6 ПЛЕНОЧНЫХ ЭЛЕКТРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОМ C_{60} , В МАТРИЦЕ ИЗ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Попова С.С., Гундаров К.В., Денисов А.В.
Технологический институт Саратовского государственного
технического университета, Энгельс, Россия
ter@techn.renet.ru

Куц С.Д.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия
muradyan@icp.ac.ru

Ранее было показано [1], что введение фуллеренов C_{60} и C_{70} в состав графита значительно улучшает электрические ха-

рактеристики Li_xC_6 электродов: вследствие снижения диффузионных ограничений в твердой фазе возрастает скорость внедрения лития и разрядная емкость электродов.

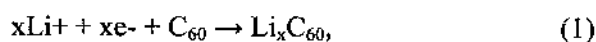
В настоящей работе исследованы пленочные Li_xC_6 электроды, изготовленные по матричной технологии на полимерной основе из диацетата целлюлозы [2].

Факторами, определяющими создание электропроводящих структур наполнителя, являются совместимость углеродной добавки с полимером, склонность ее образовывать цепочечные структуры и достаточно высокая концентрация углеродных частиц в композиции.

Наполненные ДАЦ пленки получали следующим образом. Приготовленный 10 % раствор диацетата целлюлозы смешивали с заданными навесками графита и фуллереновой сажи. Смесь выливали в формы, установленные на стеклянную массивную поверхность. Приготовленные пленки сушили при $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 48 ч в вытяжном шкафу и затем вырубали из них образцы заданной площади ($0,5 \text{ см}^2$). Содержание наполнителя в пленке варьировали от 1 до 50 мас.% в расчете на массу сухой пленки. Емкость и проводимость изготовленных образцов измеряли с помощью моста переменного тока Р-5021 в комплекте с нуль-индикатором Ф-582 и низкочастотным генератором сигналов ГЗ-36. Выбранная область частот переменного тока 1-200 кГц. В этой области частотная зависимость проводимости оказалась пренебрежимо малой. В качестве противоэлектрода использовался электрод из платинированной платины цилиндрической формы, внутри которого располагали тщательно отцентрированный исследуемый образец. Амплитуда переменного тока составляла 10 мВ. Измерение импеданса проводили на пленочном Li_xC_6 (ДАЦ) электроде, модифицированном фуллереном C_{60} , до и после интеркаляции лития в растворе LiClO_4 1 моль/л в смеси пропиленкарбоната и диметоксиэтана (1:1) при потенциале $-3,1 \text{ В}$ в течение 2 ч.

По порядку величины омическая составляющая импеданса пленочного Li_xC_6 (ДАЦ) электрода с введением 0,05-0,35 мас. % C_{60} практически не меняется и в выбранном для исследования интервале частот переменного тока составляет $3,9 \pm 0,7$ мСм. Емкостное сопротивление электрода, напротив, меняется значительно. При увеличении частоты переменного тока и концентрации C_{60} в составе электрода величина $1/\omega C$ возрастает на один-два порядка: от 0,03...0,4 до 4...24 Ом.

Снижение содержания фуллерена до 0,01 мас. % вызывает уменьшение электрической проводимости пленочных электродов в 50 раз. После внедрения лития емкостная составляющая импеданса электрода уменьшается на порядок, достигая 0,02 мкФ. Однако при частотах переменного тока 150 кГц и выше можно наблюдать почти линейное возрастание емкости. Обнаруженный эффект можно объяснить тем, что при частотах ниже 150 кГц электрические заряды потребляются в реакции



а при более высоких частотах, вследствие диффузионных ограничений по ионам лития, протекание реакции (1) затруднено и становится возможным накопление зарядов на поверхности и возрастание емкости. Однако емкость по-прежнему остается достаточно низкой и не превышает 0,5 мкФ. Согласно литературным данным, это может быть связано не только с влиянием полимерной матрицы, но и продуктов разложения растворителя.

Литература

1. Попова С.С. и др. // Электрохимическая энергетика. 2003. Т.3, № 1. С. 26.
2. Попова С.С. и др. // Электрохимия мембран и процессы в тонких ионопроводящих пленках на электродах: Матер. Всерос. конф. ЭХМ-99. Саратов, 1999. С. 30.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНКАХ КОБАЛЬТА

Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ефимов О.Н.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, btarasov@icp.ac.ru

Касумов Ю.А., Ходос И.И., Волков В.Т., Касумов А.Ю.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо
чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия,
khodos@ipmt-hpm.ac.ru

Пиролиз углеводородов на кобальтовых катализаторах позволяет осуществлять селективный синтез углеродных наноструктур (УНС) — нанотрубок и нановолокон.

В данной работе для синтеза углеродных наноструктур был использован каталитический пиролиз этилена и метана на островковых пленках кобальта, нанесенных на подложку $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$. Пленки Co, имеющие по данным электронной микроскопии весьма узкое распределение размеров островков (1–5 нм), получены с применением ВЧ-диодного распыления мишени. Синтез УНС осуществлялся в проточном реакторе в диапазоне температур 500–900°C и давлении 0,1 МПа. В качестве газов-разбавителей использовались аргон, водород или их смеси.

Установлено, что в случае этилена каталитический пиролиз начинается при 550°C, но для образования нанотрубок с более совершенной структурой требуются более высокие температуры. Присутствие водорода в газовой смеси, подаваемой в реактор, подавляет образование аморфного пироуглерода и способствует росту УНС. В большинстве случаев углеродные наноструктуры имеют на своих концах частицы катализатора (микрофотографии УНС приведены на рис. 1 а).

Установленный характер влияния температуры пиролиза

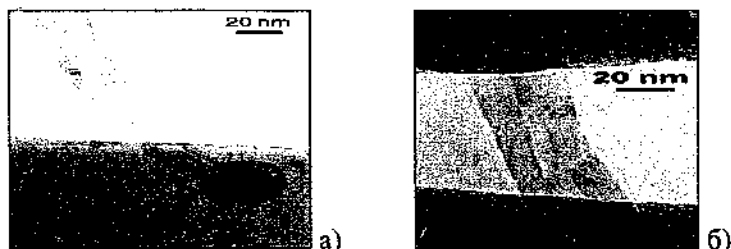


Рис. 1. Микрофотографии УНС, полученных пиролизом этилена на Co, нанесенном на подложку $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$

и состава подаваемой в реактор газовой смеси на процесс образования углеродных наноструктур в целом согласуются с механизмом их роста, изложенным в работах [1, 2]. На одной из поверхностей частиц Co происходит последовательный отрыв атомов водорода от хемосорбированной частицы этилена, с последующим растворением атомов углерода в объеме металлической частицы и их диффузией к другой ее поверхности, на которой происходит высаживание углерода и рост УНС. Для их эффективного роста скорость высаживания углерода (v_{pres}) должна превышать скорость подвода углерода из газовой фазы (v_{deh}). В случае, когда $v_{\text{pres}} < v_{\text{deh}}$, поверхность катализатора зауглероживается.

Показано, что в некоторых случаях углеродная наноструктура образует “мостик” через сквозную щель в непроводящей тонкой $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ мембране и замыкает противоположные края (рис. 1, б). Таким образом, возможно проведение комплексного изучения структурных и проводящих свойств единичных нанотрубки или нановолокна.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, РАН и МНТЦ.

Литература

1. Yang R.T., Chen J.P. // J. Catal. 1989. V. 115. P. 52-58.
2. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. // Альтернативная энергетика и экология. 2002. №6. С. 34-36.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ МЕТОД СИНТЕЗА ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ И ПОКРЫТИЙ

Щур Д.В., Хотыненко Н.Г., Щербакова Л.Г., Адеев В.М.,
Головко Э.И., Загинайченко С.Ю., Рогозинская А.А.,
Тимофеева И.И., Помыткин А.П., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М.
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев;
shurzag@materials.kiev.ua

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

Представлены исследования электрохимических свойств растворов фуллеренов, показана принципиальная возможность получения пленок фуллеритов и фуллереносодержащих продуктов из их растворов электрохимическим способом. Это позволит расширить область использования этой аллотропной формы углерода, как в качестве отдельных соединений, так и в виде покрытий.

Предложенный способ может быть использован для получения электрохимическим методом соединений фуллеренов с различными органическими и неорганическими веществами в промышленных масштабах.

Химический состав продуктов в значительной мере зависит от типа углеводородного растворителя и химического состава фонового электролита, а также от условий проведения синтеза.

Кроме того, этим способом наносятся фуллереносодержащие покрытия, которые используются как пленочные покрытия специального назначения и как промежуточный продукт. Дальнейшая термическая и термохимическая обработка такого продукта позволяет получать либо пленки с оригинальными свой-

ствами, либо покрытия, состоящие из продуктов взаимодействия фуллеренсодержащей пленки с подложкой.

В последнем случае образуются пленки с определенным химическим составом, плавно переходящим в карбид (в случае карбидообразующих элементов и соединений металла подложки), а затем в твердый раствор углерода в подложке. Например, полученная поверхность обладает трибологическими свойствами фуллерена и твердостью карбида, сохраняя уникальность химического состава покрытия.

Предложенный метод имеет большие перспективы как для синтеза фуллеренсодержащих продуктов, так и для обработки поверхности уже готовых изделий с целью придания им уникальных свойств.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ MnO₂-ЭЛЕКТРОДА ФУЛЛЕРЕНАМИ

Попова С.С., Эйрих Е.А., Куренкова М.Ю.
Технологический институт Саратовского государственного
технического университета, Энгельс, Россия
tep@techn.renet.ru

Куш С.Д., Куюнко Н.С.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия, muradyfn@icp.ac.ru.

Литированные оксиды металлов являются перспективными катодными материалами для литиевых аккумуляторов [1-5].

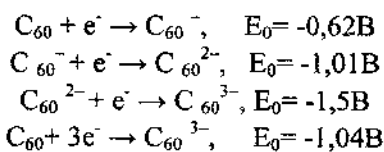
Свойства литированных оксидов марганца сильно зависят от их стехиометрии. В этой связи особый интерес представляют метастабильные разупорядоченные структуры, в частности, моноклинная $m\text{-LiMnO}_2$ и орторомбическая $o\text{-LiMnO}_2$ модификации. Высокие эксплуатационные характеристики этих

материалов, при прочих равных условиях, обусловлены плотностью дефектов на границах кристаллов и малым размером самих кристаллов (5-20 нм). Для получения таких структур обычные шпинели допируют малыми количествами различных элементов, например, алюминия или калия.

Цель работы — исследовать влияние предварительной обработки в потенциостатическом режиме в фуллеренсодержащих апротонных органических растворах на электрохимическое поведение модифицированных диоксидномарганцевых электродов.

Рабочим раствором служил раствор LiClO_4 1 моль/л в смеси ПК + ДМЭ (1:1), в который вводилась добавка фуллерена C_{60} . Предварительная обработка велась при потенциалах $-0,2$; $-0,4$; $-0,8$ и $-3,0$ В (относительно хлорсеребряного электрода сравнения в неводном растворе) в течение 1 ч при комнатной температуре (20°C). Вспомогательным электродом служила Ni фольга. Поляризацию осуществляли с помощью потенциостата П-5848. Для регистрации тока и потенциала использовали потенциометр КСП-4 со скоростью протяжки диаграммной ленты 54000 мм/ч. Модифицированные при заданном потенциале электроды исследовали в потенциодинамическом режиме циклирования при скоростях развертки потенциала 80, 40, 20, 8, 4 и 2 мВ/с. Циклирование проводили в интервале от -3 до $+1$ В.

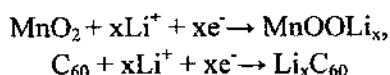
Известно, что в присутствии допирующих катионов Li^+ в области потенциалов от $-1,6$ до $+1,0$ В электровосстановление фуллерена C_{60} сопровождается образованием сольватированных анионов:



Значения равновесного стандартного потенциала даны по водородной шкале.

Стандартный равновесный потенциал системы C_{60}/LiC_{60} равен $-1,1$ В, $G_{гидр}^0 = -500$ кДж/моль.

Полученные нами потенциодинамические кривые показали, что переход процесса на исходном, немодифицированном электроде из анодной в катодную область токов происходит при циклировании в интервале потенциалов $0 \pm 0,25$ В при потенциалах отрицательнее $-1,5$ В и характеризуется появлением предельного тока, величина которого уменьшается по мере циклирования и особенно при снижении скорости развертки потенциала, когда площадка предельного тока перерождается в максимум. Зависимость $i_{пред}$ от скорости развертки потенциала в координатах $i_{пред} - \sqrt{V_p}$ имеет вид прямой линии. Таким образом, сопоставление результатов эксперимента с литературными данными позволяет сделать заключение, что электровосстановление присутствующего в растворе фуллерена C_{60} лимитируется стадией присоединения второго электрона и протекает в диффузионном режиме. При малых скоростях развертки потенциала вблизи нуля можно наблюдать появление второй площадки предельного тока, что может быть связано с внедрением сольватированных молекул фуллерена в структуру диоксидно-марганцевого электрода и протеканием реакций:



После обработки электрода в рабочем растворе при потенциале $-0,2$ В в течение 1 ч потенциодинамические кривые смещаются в область предельных токов, величина которых с уменьшением скорости развертки потенциала сохраняет постоянное значение во все более широком интервале потенциалов (вплоть до -3 В) и не зависит от числа проводимых циклов. Напротив, выдержка электрода в течение 1 ч при потенциале $-0,4$ В вызывает смещение потенциодинамических кривых в область катодных токов, величина которых возрастает в несколь-

ко раз по сравнению с исходным электродом; четко фиксируются две площадки предельного катодного тока. С уменьшением скорости развертки потенциала V_p гистерезисная петля, образуемая потенциодинамическими кривыми прямого и обратного хода, резко сужается, влияние величины V_p на скорость процесса ослабевает, что согласуется с представлением о преобладающем влиянии поверхностной диффузии интеркалированных частиц Li^+ и Li_xC_{60} .

Характер разрядных кривых потенциал – время подтверждает образование твердого раствора и нескольких фаз внедрения с меняющимся во времени стехиометрическим составом.

Литература

1. Иванова Н.Д., Болдырев Е.И., Сокольский Г.В. и др. Состав, свойства и электрохимическое поведение нестехиометрического диоксида марганца, полученного из фторсодержащих электролитов // *Электрохимия*. 2002. Т. 38, вып. 9. С. 1091-1097.
2. Смирнов С.Е., Жорин В.А., Сивцов А.В и др. Исследование структурных и электрохимических характеристик литированных оксидов марганца // *Электрохимия*. 2003. Т. 39. С. 276-282.
3. Tarascon J. M., D. Guyomard. Li Metal-Free Rechargeable Based on $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes. // *Electrochem Soc.* 1991. V.138, № 10. P. 2864-2867.
4. Нагирный В.М., Апостолова Р.Д., Баскевич А.С. и др. Электрохимический синтез бинарных оксидных систем на основе оксида марганца (II) // *Журнал прикл. химии*. 2002. Т.75. вып.2. -С.221-226.
5. Сприцис А.А., Слайдинь Г.Я., Абеле И.Я и др. Количественные данные эллипсометрических исследований электрохимического осаждения MnO_2 // *Электрохимия*. 1982. Т. 18, вып. 3. С. 339-343.

УГЛЕРОДНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ КЛАСТЕРИЗОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Лабунов В.А., Шулицкий Б.Г., Баранов И.Л., Шаман Ю.П.
Белорусский государственный университет
информатики и радиоэлектроники, Минск, Беларусь
shulitski@bsuir.unibel.by

Получена новая разновидность формы самоорганизации углеродного наноматериала в виде кластеризованных пустотелых сфероподобных нанообразований диаметром 50...70 нм с графитоподобной оболочкой.

Наноматериал получен в процессе каталитического пиролиза C_2H_2 в потоке Ar при $T = 850^\circ C$ в присутствии летучего катализатора $C_{10}H_{10}Fe$. Технологический процесс отличается высокой скоростью протекания (взрывоподобный процесс) и большим выходом однородного по структуре углеродного продукта (рис. 1, а, б). Анализ данных образований методами растровой, просвечивающей электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния показал специфический характер структуры данного материала: на основании однородности плотности поглощения электронного пучка (рис. 2, а, просвечивающая электронная микроскопия) можно сделать предположение о пустотелом характере сфер, а спектры комбинационного рассеяния (рис. 2, б) свидетельствуют о высокоупорядоченном графитоподобном характере организации внешней сфероподобной оболочки. Таким образом, данные образования следует отнести к классу углеродных нанокластеров с высокой степенью упорядочения внутренней архитектуры, а свойства и особенности углеродного материала на их основе представляют несомненно как фундаментальный научный, так и технологический интерес и требуют дальнейшего исследования.

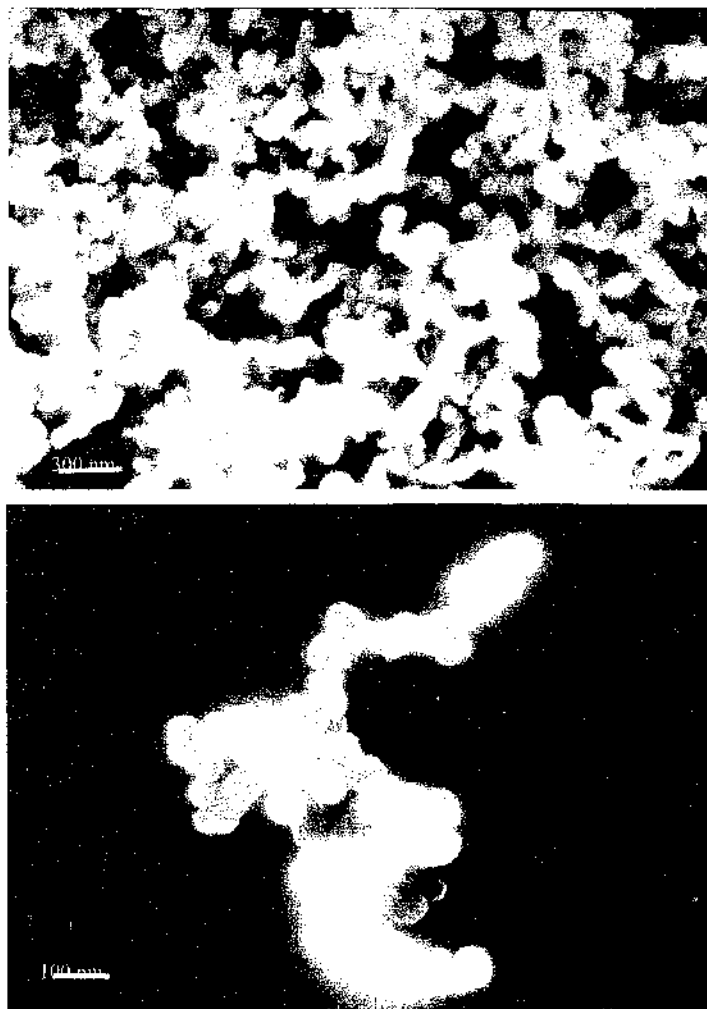


Рис. 1. Форма сфероподобных углеродных образований, полученных каталитическим пиролизом ацетилена в присутствии летучего катализатора ферроцена (растровая электронная микроскопия)

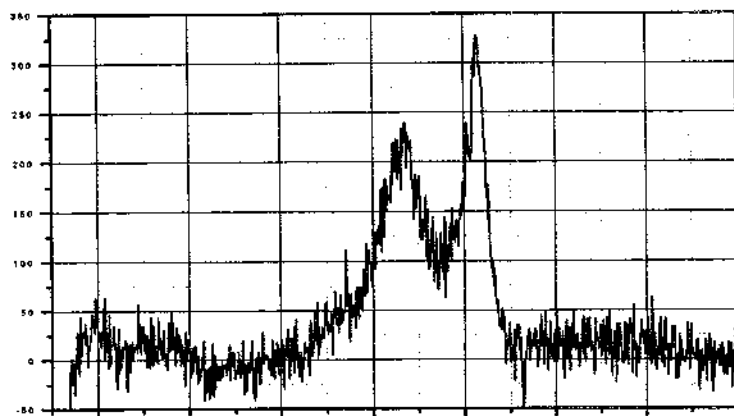


Рис. 2. Фрагмент сфероподобных углеродных образований, полученных каталитическим пиролизом ацетилена в присутствии летучего катализатора ферроцена (просвечивающая электронная микроскопия) (а) и спектр комбинационного рассеяния сфероподобных углеродных образований (б)

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Щур Д.В., Дубовой А.Г., Лысенко Е.А., Головченко Т.Н.,
Загинайченко С.Ю., Савенко А.Ф., Адеев В.М., Каверина С.Н.
Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев;
shurzag@materials.kiev.ua

Настоящая работа была направлена на проверку гипотезы возможности синтеза углеродных нанотрубок в жидкой среде, являющейся источником углерода.

Как предполагали авторы, исходя из общепринятых представлений о механизмах роста углеродных нанотрубок, распыляемый нанодисперсный никель должен катализировать рост углеродных нанотрубок. Источником углерода должен стать углерод углеводорода, переходящего в парообразное состояние в зоне дуги. На частицах никеля размером 1-10 нм предполагалось получить одностенные нанотрубки, а на более крупных частицах никеля получить пленку из нанотрубок толщиной до 1 мкм.

Как показали электронно-микроскопические исследования, углеродные нанотрубки на частицах никеля ни в одной из выбранных сред не образовались.

Однако при смешивании углеводородов удалось получить на поверхности микрочастиц никеля углеродные нанотрубки диаметром до 100 нм. Нанотрубки располагались не перпендикулярно поверхности, как это бывает при пиролизе, а параллельно ей. Трубки на поверхности частицы образуют сплошную сетку.

При распылении в этих условиях углеродных стержней были получены растворы, напоминающие по цвету экстракты фуллеренов. Хроматографически фуллерены выделить из полученной смеси пока не удалось.



Все полученные результаты имеют научный и практический интерес. Полученные материалы нуждаются в дальнейших исследованиях. Предложенный метод может стать одним из самых эффективных методов синтеза фуллеренов и нанотрубок.

**СОПОСТАВЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ЭПР ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀
И ОБЛУЧЕННОГО В АТОМНОМ РЕАКТОРЕ
ПРИРОДНОГО АЛМАЗА**

Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь
E-mail: poklonski@bsu.by

Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) исследовались кристаллы природного алмаза типа IIa размерами от 0,2 до 0,6 мм, облученные быстрыми нейтронами (флюенс $\approx 10^{21}$ см⁻²) в реакторе бассейнового типа. Относительное увеличение объема образцов $\Delta V/V \approx 20$ %. Образцы отжигались в интервале температур 400–1000 °С в течение 15 мин под давлением 7,7 ГПа. Дозиметрия ионизирующего излучения, метрология измерения макроскопической плотности алмаза, а также методика отжига под давлением описаны в работе [1].

Измерения ЭПР проводились при комнатной температуре и СВЧ-мощности ≈ 2 мВт. Модуляция поляризуемого магнитного поля осуществлялась с частотой 100 кГц. Регистрировались синфазный ($\varphi = 0^\circ$) и квадратурный (фаза опорного напряжения и фаза сигнала ЭПР отличаются на угол $\varphi = 90^\circ$) сигналы.

Спектры ЭПР радиационных дефектов в алмазе до отжига, зарегистрированные при $\varphi = 0^\circ$, состоят из одиночной изотропной симметричной линии ($A/B = 1$, где A и B амплитуды низкополевого и высокополевого крыльев линии) шириной 0,3 мТл (рис. 1 а). На рис. 2 приведены зависимости изменения A/B и g -фактора от температуры отжига T_a под давлением. Из рис. 2 видно, что линия синфазного сигнала ЭПР становится асимметричной ($A/B = 2,5$ для $T_a = 1000$ °С), уменьшается значение g -фактора ($g_1 = 2,0017$) и появляется линия 3 в квадратурном сигнале (рис. 1 б). Заметим, что до отжига под давлени-

ем в образцах, где $\Delta V/V \approx 20\%$, квадратурный сигнал с $g_3 = 2,00006$ не наблюдался, но регистрировался в образцах, где $\Delta V/V \approx 40\%$.

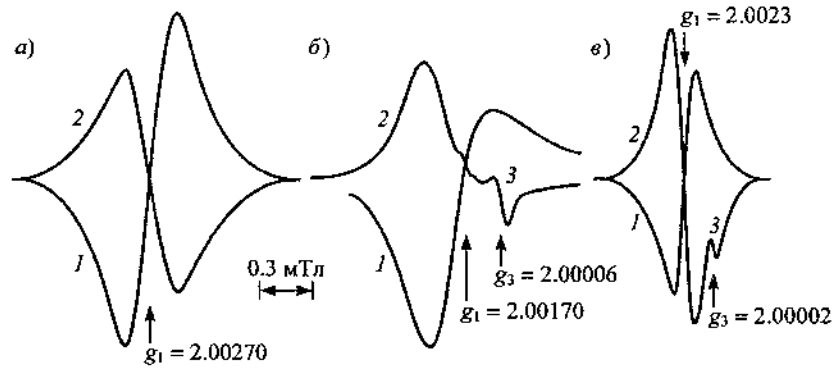


Рис. 1. Спектры ЭПР алмаза после облучения (а) и последующего отжига в течение 15 мин при $T_a = 1000^\circ\text{C}$ и давлении 7,7 ГПа (б). Спектр ЭПР порошка фуллерена C_{60} (в). Линии 1 — $\varphi = 0^\circ$; 2, 3 — $\varphi = 90^\circ$

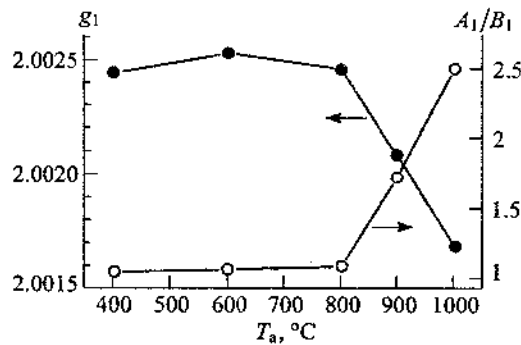


Рис. 2. Зависимость g -фактора и асимметрии синфазного ($\varphi = 0^\circ$) сигнала ЭПР облученного алмаза от температуры отжига T_a при давлении 7,7 ГПа

При тех же условиях регистрации парамагнитного поглощения исследовались высокочистые ($> 99,8\%$) фуллерены C_{60} , полученные по технологии [2]. В спектрах ЭПР порошка C_{60} на воздухе наблюдались два типа линий (рис. 1 в): линии, регистрируемые в фазе ($\varphi = 0^\circ$) с модуляцией поляризующего магнитного поля и в квадратуре ($\varphi = 90^\circ$). Ширина линии син-

фазного (I) сигнала равна $\Delta B_1 = 0,125$ мТл; $g_1 = 2,00236$. Одновременно с линией (2) наблюдался сигнал (3), значение g -фактора которого $g_3 = 2,00002$; $\Delta B_3 = 0,062$ мТл (рис. 1 в). Отметим, что линии ЭПР с $g = 2,0023$ и $g \approx 2,000$ относились в [3] к C_{60} .

Итак, в облученных алмазах, отоженных под давлением 7,7 ГПа при $T_a = 1000$ °С в течение 15 мин, и порошке фуллерена C_{60} наблюдаются парамагнитные центры с близкими значениями g -фактора и большими ($> 10^{-5}$ с) временами релаксации. Отжиг радиационных дефектов в алмазе может сопровождаться фазовыми переходами, например, образованием зародышей графитовой фазы [1]. Поэтому возможной причиной появления линии 3 в спектре ЭПР алмаза после отжига под давлением являются нескомпенсированные спины, находящиеся на внутренней поверхности нанопор [4] на границах раздела алмаз/графит. Отметим, что следы фуллеренов C_{60} обнаружены в шунгите [5].

Литература

1. Николаенко В.А., Гордеев В.Г., Банеева М.И. Расширение и сжатие алмаза под воздействием облучения и отжига при разных давлениях // Сверхтвердые материалы. 1983. № 3. С. 15-19.
2. Шиманович В.Д., Золотовский А.И., Смягликов И.П., Панковец С.М. Дуговая установка для изучения углеродной плазмы и получения низкоразмерных углеродных структур // ЖПС. 2001. Т. 68, № 3. С. 393-395.
3. Reed C.A., Bolskar R.D. Discrete fulleride anions and fullerene cations // Chem. Rev. 2000. Vol. 100, № 3. P. 1075-1119.
4. Нагаев Э.Л. Автолокализованные состояния носителей заряда в антиферромагнетиках и аморфных полупроводниках с болтающимися связями // ЖЭТФ. 1991. Т. 100, № 3(9). С. 961-972.
5. Резников В.А., Полеховский Ю.С. Аморфный шунгитовый углерод — естественная среда образования фуллеренов // Письма ЖТФ. 2000. Т. 26, № 15. С. 94-102.

**ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА
И СТРУКТУРЫ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПЛЕНОК
Ti – C₆₀ – Ti ПРИ ОТЖИГЕ В ВАКУУМЕ**

Баран Л.В.

Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, baran@bsu.by

Шпилевский Э.М.

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

Матвеева Л.А.

Институт физики полупроводников НАН, Киев, Украина

Окатова Г.П.

НИИ порошковой металлургии с ОП, Минск, Беларусь

Ухов В.А.

УП «БЕЛМИКРОСИСТЕМЫ», Минск, Беларусь

Для практического использования фуллеренсодержащих материалов в различных областях науки и техники очень важно понимание процессов, происходящих в этих материалах при различных видах воздействий.

В работе представлены результаты исследования структуры и фазового состава трехслойных пленок титан – фуллерит – титан, подвергнутых термическому отжигу. Пленки получены методом термического испарения в вакууме и конденсации на подогреваемые ($T = 420$ К) подложки из окисленного монокристаллического кремния с ориентацией поверхности (111). Пленки отжигались в вакууме при давлении остаточных паров воздуха $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 670 К. Фазовый состав образцов контролировался на дифрактометре ДРОН-3.0 в медном K_{α} -излучении с применением системы автоматизации на базе персонального компьютера, включающей все функции

управления гониометром. Анализ элементного состава выполнен с помощью сканирующего оже-электронного спектрометра PHI – 660 фирмы Perkin Elmer. Возбуждение атомов проводилось электронным пучком с энергией электронов 3 кэВ. Распыление пленки осуществлялось ионами Ag^+ с энергией 3,5 кэВ. Структура образцов исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 1455 VP при ускоряющем напряжении 20 кэВ.

Установлено, что свежеприготовленные пленки имеют нанокристаллическую структуру. Выявлено, что при получении пленок происходит частичное перемешивание слоев титана и фуллерита, на границах раздела слоев скапливается кислород, что обусловлено пониженной плотностью слоя титана по сравнению с массивным материалом и хранением образцов на воздухе. Повышенное содержание кислорода на внутренних границах раздела C_{60} – Ti обусловлено сорбцией кислорода микропорами при контакте с атмосферой перед нанесением второго слоя. Установлено, что в фуллеритовой матрице растворен монооксид титана.

После термического отжига происходят значительные структурно-фазовые изменения в пленках Ti – C_{60} – Ti: в глубине пленки образуется новая фаза $Ti_xO_yC_z$, содержащая 72 ат.% титана, 20 ат.% кислорода и 8 ат.% углерода (фаза f1) и имеющая чешуйчатую структуру. Чешуйки направлены параллельно поверхности пленки. В приповерхностной же области структура пленки мелкодисперсная со средним размером зерна 80 нм, атомная доля Ti составляет 32 %, C – 60 %, O – 8 % (фаза f2).

Проведено индиферирование экспериментальных дифрактограмм отожженных образцов в предположении гексагональной сингонии и определены параметры решетки новых фаз, обладающих пространственной группой симметрии $R\bar{6}/m\bar{m}m$: $a = 0,2865$ нм, $c = 0,4784$ нм для фазы f1 и $a = 0,5568$ нм, $c = 0,9440$ нм для фазы f2.

ПОИСК ПУТЕЙ ПРИМЕНЕНИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В БИОЛОГИИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Нуретдинов И.А., Губская В.П., Бережная Л.Ш.,
Фазлеева Г.М., Сибгатуллина Ф.Г.

Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия, in@iorc.knc.ru

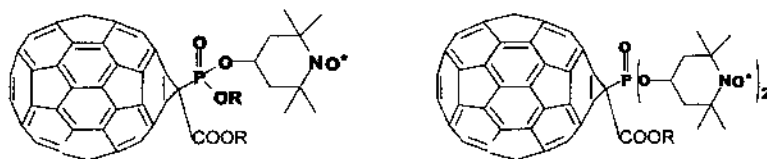
Мельникова Н.Б., Куликов М.В.

Нижегородская государственная медицинская академия, Россия

Губанова Н.В., Зорин А.Д.

Нижегородский государственный университет
им. Н.И. Лобачевского, Россия

Фуллерен и его производные являются объектом пристального внимания специалистов в области поиска новых биологически активных препаратов и материалов для создания наноустройств. Получение новых препаратов, способных растворяться в полярных растворителях, включая воду, является важной задачей химии фуллеренов. Фуллерен является «ловушкой» свободных радикалов в организме животных. Для изучения реакционной способности по отношению к свободным радикалам нами синтезированы новые метанофуллерены, содержащие в своем составе фрагменты стабильных нитрокислых радикалов.



Эти вещества перспективны в качестве «ловушек» свободных радикалов, а также в качестве новых инициаторов радикальной полимеризации непредельных соединений для получения фуллеренсодержащих полимеров.

Новым направлением поиска практически важных производных фуллерена является изучение их способности образовывать пленочные материалы. В результате проведенного исследования нами впервые получены мономолекулярные слои Ленгмюра на основе фосфорилированных метанофуллеренов и пирролидинофуллеренов.



Изучены свойства пленочных материалов на основе этих производных фуллерена. Установлено, что на основе этих производных фуллерена и солей различных металлов могут быть получены монослои с различной структурой. Найдено, что фосфорилированные фуллерены и природный липид лецитин образуют при различных соотношениях везикулы. Структура этих везикул установлена методом атомно-силовой микроскопии. Везикулы могут быть использованы для создания новых методов введения малорастворимых производных фуллерена в организм животных. Полученные пленочные материалы могут найти применение как модели искусственных мембран и в различных наноустройствах.

Работа поддержана РФФИ (гранты 02-03-32900, 03-03-96248р Татарстан) и АН Татарстана.

**ОЧИСТКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ,
СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ
ВЫСОКОВОЛЬТНОГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО
ДАВЛЕНИЯ**

Жданок С.А., Солнцев А.П., Буюков И.Ф.,
Крауклис А.В., Шашков А.Е.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь

Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е.
Институт общей и неорганической химии НАН
Беларуси, Минск, Беларусь

Известно, что углеродные материалы (УМ), получаемые в плазме разряда атмосферного давления при участии металлического катализатора, содержат в своем составе: различные формы наноструктурного углерода, графит, аморфный углерод и частицы металлического катализатора. Присутствие последних двух компонентов является нежелательным, т.к. отрицательно сказывается на свойствах материала, содержащего углеродные наночастицы. Поскольку температура окисления аморфного углерода намного ниже, чем структурированного, то аморфный углерод можно было бы удалить путем отжига углеродного материала при температуре 450-500°C, при которой структурированный углерод устойчив; однако вследствие того, что содержащиеся в материале частицы металла катализируют процессы окисления структурированного углерода и снижают начало процесса в сторону более низких температур, то способ воздушного окисления для углеродных материалов, содержащих свободный металл, требует предварительного подбора температурного диапазона окисления.

Для отработки наиболее подходящего варианта очистки углеродного материала, получаемого в плазме разряда атмосферного давления, нами первоначально были проведены пробные опыты по исследованию влияния вида кислоты на характер окисления в ней УМ. Были использованы соляная, серная, азотная и хлорная кислоты. Полученные результаты свидетельствуют, что наиболее сильное окислительное воздействие на УМ оказывает хлорная кислота. При длительной обработке в ней происходит полное разрушение УМ. В азотной кислоте происходит окисление аморфного углерода и растворение металла, о чем свидетельствуют данные химического анализа. В соляной кислоте происходит растворение металла, но аморфный углерод не окисляется.

В связи с этим нами был выбран комплексный вариант – сначала обработка в концентрированной соляной кислоте при нагревании, а затем в концентрированной азотной. Кроме того, в некоторых опытах после кислотной обработки в HCl, обеспечивающей частичное растворение металла, проводилось нагревание УМ в муфельной печи при температуре окисления аморфного углерода, что улучшало доступ кислоты к частицам металла при повторной кислотной обработке. Такая схема очистки позволила снизить содержание металлов в образцах, оцениваемое по зольному остатку после сжигания, до 0.4%.

Содержание аморфного углерода после кислотной обработки оставалось на уровне 20-30% даже после длительного кипячения в азотной кислоте. Окисление в муфельной печи приводило к полному окислению аморфной фазы. Электронные микрофотографии углеродных наноматериалов (УНМ) до и после очистки представлены на рисунках 1, 2.

Таким образом, результаты электронно-микроскопического исследования, а также данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что выбранная нами схема очистки является достаточно эффективной.



Рис.1. Электронная микрофотография образца УНМ до очистки



Рис.2. Электронная микрофотография образца УНМ после очистки

ON STABILITY OF RING CARBON MOLECULES OF TADPOLE STRUCTURE

Borovik F.N.

Heat @ Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus,

bfm@hmti.ac.by

To model the fulleren formation in arc discharge it is necessary to determine the most likely precursors of the fullerenes. It is supposed that single ring carbon molecules are the necessary stage on the road of the fullerene formation. The measurements of the molecule mobility in drift tubes rather unambiguously fix the carbon cluster evolution up to the ring stage [1] (atoms – molecules C_2 – chains – rings). As is known the molecules C_n prefer the linear structure for $n < 10$. For $n > 10$ the ring structures are preferable energetically [2]. It should be noted that the geometrical structure of the rings involving an even number of atoms differs from the geometrical structure of the rings involving an odd number of atoms.

The calculations [2] show that the alternation of single bonds and triple bonds can take place for the ring involving an even number of atoms. These rings are the regular polygons inscribed into a circle. In the present work the stability of ring structures of carbon atoms for $n = 11, 13, 15, 17, 19, 21$ are considered with quantumchemical program package MOPAC. The energy parameter comparison of two sorts of molecules are carried out. The sorts are rings, rings involving tail (a pole structure [3]) (fig. 1, 2). In the calculations the PM3 Hamiltonian is used. The technique is semiempirical but it gives the very good results in determining the equilibrium configuration of the fullerene C_{60} . The calculations show that for n mentioned above a tadpole structure (fig. 1, 2) are stable. However for these n rings that are irregular polygons are more preferable energetically. It should be noted that in tadpole structures the ring contains an even number of atoms and in the ring the approximate alternation of the bonds takes place. But these rings are not regular

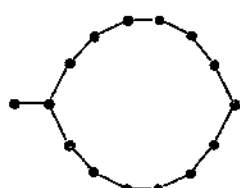


Fig. 1

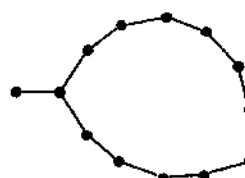


Fig. 2

polygons inscribed into a circle. For $n = 13, 17, 21$ the configuration shown in fig. 2 is stable. This configuration has no symmetry axis in a molecule plane. For $n = 11, 15, 19$ the configuration shown in fig. 1 is stable and the symmetry axis goes through the external atom. It has been proved that the bond energies of tadpole structures are about 2 eV less than the bond energies of irregular rings. The equilibrium configurations of ions C_n^+ and C_n^- for n under consideration were calculated also. For these ions only the configuration shown in fig. 1 is stable. The bond energies of ions of

tadpole structures are about 2 eV less than the bond energies of irregular rings. These differences (about 2 eV) is much less than the ionization potentials of the molecules under consideration that are about 8 eV. However it is comparable to the electron affinities that are about 3 eV. Therefore tadpole structures should be taken into consideration in calculating the carbon plasma composition.

The work was supported by INTAS (N 2399).

References

1. Helden von G., Ming-The Hsu, Gotts N., Bowers M. T. Carbon clusters cations with up to 84 atoms: structure, formation mechanism and reactivity // *J. Phys. Chem.* 1993. Vol. 97. P. 8182 – 8192.
2. Hutter J., Luthi H. P., Diederich F. Structures and vibrational frequencies of the carbon molecules $C_2 - C_{18}$ calculated by density functional theory // *J. Am. Chem. Soc.* 1994. Vol. 116, N 2. P. 750 – 756.
3. Lu J., Re S., Nagase S. et al. Theoretical identification of C_{20} carbon clusters: Prevalence of the monocyclic isomer and existence of the smallest fullerene and bowl isomer // *Phys. Rev B.* 2003. Vol. 67, N 12. P. 125415(1 – 7).

ОСАЖДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА УПОРЯДОЧЕННЫЕ СТРУКТУРЫ Al_2O_3

Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Баран Л.В., Солнцев А.П.,
Буяков И.Ф., Крауклис А.В., Васильев И.И.

Институт тепло-и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь
shpilevsky@itmo.by

Литвинович Г.В.

Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники, Минск, Беларусь

Многообещающие приложения углеродных наноматериалов (например, эмиссионные катоды, композиционные материалы и т.д.) требуют умения формировать массивы углеродных нанотрубок (УНТ) или нановолокон (УНВ), ориентированных определенным образом на поверхности или в пространстве.

Разработаны специальные методы выращивания двумерных матриц упорядоченных УНТ на специально подготовленной поверхности подложки [1]. Это могут быть электрофорез или трафаретная печать, с помощью которых произведенные нанотрубки наносятся на подложку [2]. Метод газофазного осаждения позволяет вырастить нанотрубки по заданному рисунку непосредственно на подложке, но большинство методик газофазного осаждения являются высокотемпературными (~900 °С). Кроме того, газофазное осаждение происходит на частицах катализатора нанометрового размера, которые должны быть встроены в поверхность подложки в определенном порядке.

В настоящем сообщении представлены результаты работ по осаждению углеродных нанотрубок на структурированной подложке из окиси алюминия без использования катализато-

ров. Для этого из полученных УНТ приготавливалась суспензия, которая наносилась на специально изготовленную подложку из Al_2O_3 .

Углеродные нанотрубки синтезировались в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления. Подробное описание способа получения приведено в [3].

Принципиальная схема установки показана на рис. 1.

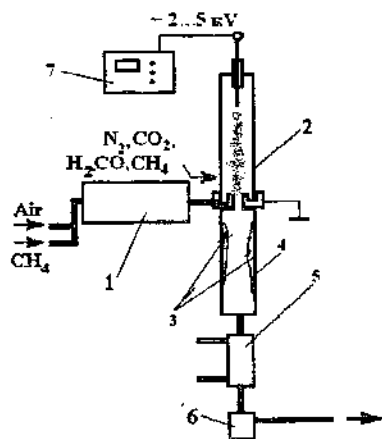


Рис. 1. Схема реактора для получения углеродной композиции в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления. 1 – реактор каталитического окисления метана; 2 – кварцевый плазмохимический реактор; 3 – сажа; 4 – металлическая часть реактора; 5 – холодильник; 6 – конденсатор; 7 – источник питания разряда

сборник; 7 – источник питания разряда

Исходным сырьем являлась смесь природного газа (метана) с воздухом. В результате частичного окисления метана образовывалась вторичная газовая смесь, состоящая из монооксида углерода (CO – 18%), водорода (H_2 – 38%), азота (N_2 – 41%), метана (CH_4 – 2,4%) углекислого газа (CO_2 – 0,3%) и воды. Вторичная газовая смесь поступала в плазмохимический реактор (2), где происходило образование углеродной композиции, которая в виде сажи (депозита) (3) оседала на металлических стенках реактора (4). Полученные продукты реакции подвергались очистке. Процесс очистки состоял из двух стадий: окисления на воздухе при температуре $500^\circ C$ в течение 10 мин и последующей обработки в соляной кислоте. На рис. 2

представлено электронно-микроскопическое изображение углеродного материала, прошедшего очистку (просвечивающий электронный микроскоп - ПЭМ).



Рис. 2. ПЭМ – фотография образца углеродного наноматериала, синтезированного в плазме разряда атмосферного давления

Суспензию углеродного наноматериала в хлороформе получали следующим образом: в стеклянную ампулу объемом 60 мл заполненную хлороформом помещали навеску 100-120 мг УНМ (после очистки). Полученную смесь обрабатывали на ультразвуковой ванне Bandelin Sonogex RK 100/H при частоте 35 кГц в течение 15 мин. Образующаяся суспензия с концентрацией 1,5-2 мг/мл сохраняла стабильность в течение нескольких месяцев.

Осаждение твердой фазы из приготовленной суспензии осуществлялось на подложку из Al_2O_3 , имеющую упорядоченную структуру с размерами пор 90 нм. Как показали электронно-микроскопические исследования, осажденные из суспензии частицы имели примерно одинаковые размеры (длина 1000 нм, диаметр 100 нм) (рис. 3, 4). Размеры трубок (или их жгутов) не позволяют (за редким исключением) входить в поры подложки и образовывать упорядоченные структуры. Кроме того, можно утверждать, что УЗ-обработка приводит к дроблению и выравниванию трубчатых углеродных образований, имеющих до обработки УЗ-клубкообразные скопления (рис. 2).



Рис. 3. РЭМ - изображение УНТ, осажденных на подложке из Al_2O_3 (сканирующий электронный микроскоп)



Рис. 4. РЭМ - изображение одиночной углеродной нанотрубки

Литература

1. S.Fan, M.Chapline, et al. // Science. 1999. V. 283. P. 512-514.
2. K.Yamamoto, S.Akita, Y.Nakayama // J. Phys. D. 1998. № 31. P. L34.
3. S.A.Zhdanok, Bouyakov I.F., et al. // Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar "Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology". St Petersburg, Russia, 27-29 May, 2002.

ОБРАЗОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ ФАЗ В ЧУГУНАХ

Свидупович Н.А., Прудникова Е.И.,
Андреева Е.А., Трунин Е.М.
Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь, root@bstu.unibel.by

Окатова Г.П.
ИПМ с ОП НАН Беларуси, Минск, gppo@mail.ru

Писаренко Л.З.
ОАО «МЗОО», Минск, Беларусь

Целью данного исследования являлось подтверждение возможности зарождения фуллерита, построенного из молекул C_{60} , и образования новой фазы – металлофуллерита – в чугунах.

На основании данных о сходстве моделей зародыша шаровидного графита и фуллерена и условиях образования фуллереноподобных модификаций углерода было предположено, что специфические условия образования соединений углерода в расплаве заэвтектических чугунов, при которых магний и церий находятся в парообразном состоянии, а формирующиеся соединения не имеют контакта с кислородом или азотом, создают предпосылки к образованию фуллереноподобных фаз [1-3]. С понижением температуры возникает пересыщенный по углероду раствор, создающий условия для формирования различных соединений углерода, в этих соединениях могут образовываться однослойные фуллерены, являющиеся минимально возможными замкнутыми углеродными частицами.

В качестве материала исследований была выбрана серия образцов из чугуна с включениями шаровидной, вермикулярной, хлопьевидной и пластинчатой форм графита.

Микроструктура образцов исследовалась в световом микроскопе высокого разрешения Mef-3; морфология поверх-

ности и внутреннее строение шаровидного графита изучались на изломах при помощи сканирующей электронной микроскопии; методом рентгеноструктурного анализа исследовался фазовый состав [4, 5].

Данные анализа фазового состава подтвердили наличие фуллерена в образцах чугуна с шаровидным графитом, но в относительно малых количествах, соизмеримых с точностью определения фазового состава методом рентгеноструктурного анализа ($\pm 5\%$). В изломах данных образцов наряду с шаровидным графитом выявлены фуллереноподобные частицы, схожие с фуллеренами, полученными в Институте металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН (г.Нижний Новгород) и БГУ. Это подтверждает возможность зарождения фуллерита в чугуне и служит основанием для разработки нового способа получения относительно дешевых фуллеренов путем выделения их из расплава Fe-C.

Литература

1. Chen Xi-Shen. The Mechanism of Spheroidal Graphite Formation during Primarily Crystallization of Cast Iron. // Chin. J. Mech. Eng. 1979. № 2. P. 122.
2. Chen Xi-Shen. The Investigation of Spheroidal Graphite Structure in Cast Iron. // Chin. J. Mech. Eng. 1982. № 1. P.15.
3. Таран Ю.Н., Лев И.Е., Яценко А.И. О морфологии тонкой графитовой эвтектики в цериевом чугуне // Изв. АН СССР. Металлы. 1966. № 3. С. 94.
4. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии "ДРОН". Программа X-Ray, версия 2.0. М.: МГУ, 1995. – 123 с.
5. Программный комплекс качественного и количественного рентгенофазового анализа «PDWIN». С.-Петербург: ЛНПО «Буревестник», 1977. - 98 с.

РАСЧЕТЫ СКОРОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ И МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЕ

Новиков П.В., Федоров А.С., Чурилов Г.Н.
Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН,
Красноярск, Россия, churilov@iph.krasn.ru

Фуллерены и их производные представляют как фундаментальный интерес, так и практический – в области создания новых материалов. Существует большое число моделей образования фуллеренов [1], в которых рассмотрены различные кластеры-предшественники и различные пути их трансформации в фуллерен. Однако в большинстве моделей никак не учитывается, что все эффективные методы синтеза фуллеренов – плазменные [2]. Это означает, что углеродные кластеры несут заряд, который оказывает влияние на образование фуллеренов. Это влияние было показано экспериментально [3] и теоретически [4,5]. Величина и знак заряда углеродных кластеров зависят от параметров плазмы – концентрации электронов и температуры. Зарядами кластеров можно управлять, влияя на концентрацию электронов в плазме, например путем введения легкоионизирующихся веществ. Поэтому целью работы было исследование влияния концентрации электронов на эффективность образования фуллеренов.

В работе проведены квантово-химические расчеты потенциалов ионизации и сродства к электрону широкого ряда углеродных кластеров, с учетом возможных зарядов кластеров: +1...–2. Далее на основе классической теории столкновений проведены расчеты скорости образования фуллерена C_{60} и металлофуллеренов $Me@C_{84}$ в углеродсодержащей плазме. Показано, что скорости образования фуллеренов и металлофуллеренов существенно зависят от концентрации электронов и температуры плазмы. Для каждой температуры существует концен-

трация электронов, при которой скорость сборки фуллеренов максимальна.

В результате расчетов скорости образования металлофуллерена $Me@C_{84}$ с металлами Sc, Fe, Pt показано, что наиболее эффективно должны образовывать металлофуллерен металлы, обладающие меньшими потенциалами ионизации – скандий и железо, а наименее эффективно – обладающие наибольшим потенциалом ионизации – платина, что качественно согласуется с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (грант 01-2399) и РФФИ (грант 03-03-32326), программы Президиума РАН (напр. 9, пр. 1) и Российской государственной научно-технической программы.

Литература

1. Лозовик Ю.Е., Попов А.М. Образование и рост углеродных наноструктур – фуллеренов, наночастиц, нанотрубок и конусов // УФН. 1997. Т. 167, № 7. С. 751-774.
2. Чурилов Г.Н. Плазменный синтез фуллеренов (обзор) // ПТЭ. 2000. № 1. С. 1-10.
3. Афанасьев Д.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов // ПЖТФ. 1999. Т.25, вып.5. С. 35-40.
4. Чурилов Г.Н., Федоров А.С., Новиков П.В. Образование фуллерена C_{60} в частично ионизованном углеродном паре // Письма в ЖЭТФ. 2002. Т.76, вып.8. С. 604-608.
5. Fedorov A.S., Novikov P.V., Churilov G.N. Influence of electron concentration and temperature on endohedral metallofullerene $Me@C_{84}$ formation in a carbon plasma // Chemical Physics. 2003. Vol.293, N. 2. P. 253-261.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ СМЕСИ НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА, СИНТЕЗИРУЕМОГО В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ РАЗРЯДЕ

Буяков И.Ф., Жданок С.А., Крауклис А.В.,
Солищев А.П., Шашков А.Е.

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

К настоящему времени практически сформировались основные методы получения углеродных наноматериалов (УНМ). Это - получение УНМ в электрической дуге [1], при лазерной или солнечной абляции графита [2, 3], пиролиз углеводородов в присутствии катализаторов [4], NiP_{co} - процесс [5]. Каждый из них имеет свои достоинства и недостатки, поэтому продолжают развиваться новые способы, в том числе, и являющиеся комбинациями из вышеперечисленных.

В данной работе представлены результаты цикла работ по синтезу УНМ в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления [6]. Процесс проводили на установке описанной в [7]. На рис. 1 показана схема кварцевого электроразрядного реактора с зоной сбора получаемого материала.

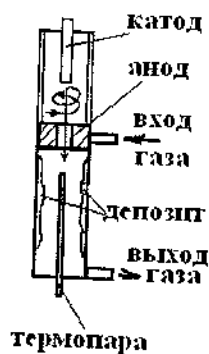


Рис. 1

Определялись зависимости удельного выхода углеродного материала и его морфологии от параметров разряда и состава рабочей газовой смеси. В качестве исходных смесей использовались: смесь природного газа (метана) с воздухом ($0.31\text{CH}_4 + 0.54\text{N}_2 + 0.15\text{O}_2$), та же смесь после каталитического окисления ($0.17\text{CO} + 0.39\text{H}_2 + 0.44\text{N}_2 + 0.03\text{CH}_4$) и метано-азотная смесь ($0.03\text{CH}_4 + 0.97\text{N}_2$). Мощность разряда изменялась в диапазоне

0.1...0.5 кВт. Сразу следует отметить, что вследствие сложного, взаимозависимого характера происходящих процессов не удастся выделить один управляющий параметр синтеза и поэтому задачи оптимизации должны решаться с учетом конкретных требований к свойствам синтезируемых УНМ.

На рис. 2 показана зависимость удельного выхода получаемых углеродных материалов от температуры на выходе из анода.

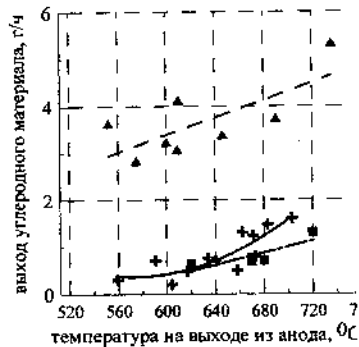


Рис. 2. Зависимость удельного выхода углеродного материала от температуры на выходе из анода.

▲ - образец № 1, полученный после обработки разрядом смеси метана с воздухом ($0.31\text{CH}_4 + 0.54\text{N}_2 + 0.15\text{O}_2$), с добавлением ферроцена; (111).

⊕ - образец № 2, полученный из смеси $0.17\text{CO} + 0.39\text{H}_2 + 0.44\text{N}_2 + 0.03\text{CH}_4$,

■ - образец № 3, полученный из смеси $0.17\text{CO} + 0.39\text{H}_2 + 0.44\text{N}_2 + 0.03\text{CH}_4$, без добавления ферроцена; (115).

Из представленных на рисунке данных видно, что выход углеродного материала, полученного из метановоздушной смеси значительно больше, чем для образцов № 2, 3.

О составе получаемых углеродных наноматериалов можно судить по ПЭМ-фотографиям (просвечивающая электронная микроскопия), представленным на рис. 3-5.



Рис. 3. ПЭМ-фотография получаемого материала. Образец № 1



Рис. 4. Образец № 2



Рис. 5. Образец № 2. Фрагмент на предметной сетке микроскопа

Как можно судить по характерному диаметру образующихся нитей, большая часть синтезируемого материала представляет собой углеродные нановолокна. Для сравнения, на рис. 6 показаны нановолокна, получаемые в институте катализа СО РАН.



Рис. 6. Углеродные нановолокна, полученные CVD методом на катализаторе

Процесс синтеза УНМ в азотно-метановой смеси проходил в иных условиях, чем вышеописанные, поскольку при отсутствии водорода в смеси, горение разряда затруднено и

осаждение сажи на стенках реактора не позволяет повышать напряжение горения и мощность разряда, поэтому средняя газовая температура остается низкой - 410-430 °С за анодной частью. Это обстоятельство, по-видимому, обуславливает малую производительность процесса 30 – 100 мг/ч. При этом морфология образующегося материала совершенно иная – похожая на смесь графитоподобных плоскостей. На рис. 7 представлена ПЭМ-фотография образца синтезируемого нами материала, а на рис. 8 – СЭМ-фотография графитоподобных поверхностей, полученных в МГУ (Россия).

Определение степени влияния температурного фактора на процессы синтеза УНМ из метаноазотной смеси еще предстоит выяснить в дальнейших экспериментах на модернизированной установке.



Рис.7 ПЭМ-фотография образца УНМ, полученного в электрическом разряде из метано-азотной смеси



Рис.8. Фотография образца графитоподобной структуры со сканирующего электронного микроскопа (МГУ)

Таким образом, проведенные исследования показали, что метод получения углеродных наноматериалов в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления позволяет синтезировать углеродные нановолокна из метановоздушной смеси с производительностью до 5 г/ч. В дальнейшем планируется работа по масштабированию процесса и его оптимизации.

Литература

1. Iijima S. // Nature, 1991. Vol. 354, N.56.
2. Guo T., Nikolaev P., Thess A., Calbert D.T., Smalley R.E. // Chem.Phys.Lett, 1995. Vol. 243, N.49.
3. Laplaze C.R. et al. // Acad. Sci. 1994. Vol.318, N.733.
4. Jose-Yacamán M., Miki-Yoshida M., Rendon L., Santiesteban J.G. // Appl. Phys. Lett. 1994. Vol. 233, N.329.
5. Nikolaev P. et al. // Chem.Phys.Lett, 1999. Vol. 313, N.91.
6. Zhdanok S.A. et. al. // Fifth ISTC Scientific Advisory Committee Seminar "Nanotechnologies in the area of physics, chemistry and biotechnology" St Petersburg, Russia 27-29 May, 2002.
7. Жданок С.А. Буюков И.Ф., Крауклис А.В., Солнцев А.П., Шашков А.Е., Чернухо А.П. Получение углеродных наноматериалов в плазме ВВРАД // Тез. докл. II Междунар. симпоз. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Минск, 4-8 июня 2002, с. 151-152.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА, СТРОЕНИЯ
И АВТОЭЛЕКТРОННОЙ ЭМИССИИ
ГЕРМАНИЙНАПОЛНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МОСVD ИЗ
ПАРОВ ГЕРМАНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

Объедков А.М., Домрачев Г.А., Каверин Б.С., Титова С.Н.,
Зайцев А.А., Страхов А.С., Калакутская Л.В., Кириллов А.И.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева,
РАН, Нижний Новгород, Россия, amo@imoc.sinn.ru

Жогова К.Б.

Всероссийский научно-исследовательский институт экспери-
ментальной физики (ВНИИЭФ), Саров, Россия

Круглова М.В.

Физико-технический научно-исследовательский институт при
Нижегородском государственном университете,
Нижний Новгород, Россия

Букалов С.С., Лейтес Л.А., Михалицын Л.А.
Научно-Технический Центр по спектроскопии КР,
Институт элементорганических соединений
им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва, Россия

Методом МОСVD в диапазоне температур 450–600°C с использованием $(C_2H_5)_4Ge$ или $(n-C_4H_9)_4Ge$ получены германийнаполненные углеродные нанотрубки диаметром 15-150 нм, покрытые алмазоподобной оболочкой. Нанотрубки охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), атомно-силовой микроскопии, сканирующей Оже-микроскопии, Раман-спектроскопии, а также проведены исследования их автоэлектронной эмиссии. Данные рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии показывают, что внутри углеродных на-

нотрубок находятся монокристаллические нанопроволоки германия кубической модификации. Результаты исследования Раман-спектров образцов, также указывают на то, что нанопроволоки являются монокристаллами германия, заключёнными в тонкие углеродные оболочки, которые имеют алмазоподобную структуру. Для исследования автоэлектронной эмиссии полученных наноструктур, на подложке Si (110), с нанесённым подслоем оксида палладия, используемой в качестве катода сформирован массив эмиттеров (германийнаполненных нанотрубок, полученных разложением тетраэтилгермания). Топография наноструктур исследована с помощью атомно-силовой микроскопии. Диаметр нанотрубок, определенный с помощью программы ThermoMicroscopes-TopoMetrix SPM Lab NT находился в пределах 100-140 нм, а длина в пределах нескольких микрометров. По данным атомно-силовой микроскопии средняя высота возвышений порядка 275 нм. В качестве анода использовали стеклянную пластинку с нанесённым на неё слоем алюминия. Расстояние анод – катод составляло 250 мкм.

Исследования показали, что германийнаполненные нанотрубки обладают хорошими автоэмиссионными свойствами. При напряжённости электрического поля в 8 В/мкм плотность тока эмиссии составила 1 мА/см². Полученные значения автоэлектронной эмиссии германийнаполненных нанотрубок с алмазоподобными оболочками позволяют говорить о том, что эти гибридные наноструктуры являются новым перспективным наноматериалом для использования в качестве полевых эмиттеров. Обсуждаются механизм реакции, структура, морфология и эмиссионные свойства полученных наноструктур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Грантов Президента РФ НШ-1652.2003.3 и 1765.2003.3, проекта РФФИ 03-02-16338, программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов», программы «Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров», гранта МНТЦ № 2511.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ, КИНЕТИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ СОРБЦИИ И НАКОПЛЕНИЯ ГАЗОВ

Пахомова В.А., Кузина С.И., Шилова И.А.,
Михайлов Е.И., Андреев А.С., Михайлов А.И.
Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия, alfaim@icp.ac.ru

Разработаны методы свободнорадикальной радиационно-химической функционализации наноуглеродных материалов за счет инициирования и проведения «живой» полимеризации и прививки мономеров при низких температурах (100...250 К). Проведена прививка ряда виниловых и акриловых мономеров на фуллерены, нанотрубки, нановолокна и др. Получены препараты, растворимые в различных растворителях (вода, этанол и др.). Показана функционализация наноматериалов за счет низкотемпературных свободнорадикальных реакций галогенирования с многоцентровыми синхронными переходами.

Термодинамическая сорбция обычно осуществляется за счет энтальпии связи молекул сорбата с поверхностью (или матрицей) сорбента. В настоящей работе рассмотрены некоторые виды дополнительной сорбции за счет кинетических эффектов. Если молекула (или атом) газа попадает в сильно ограниченное пространство (пору или нанотрубку), с характерными поперечными размерами (d), много меньшими длины свободного пробега l в макрообъеме (с концентрацией молекул n_0 и давлением P_0), то она в основном сталкивается со стенками поры, а не с соседними молекулами до тех пор, пока (модель идеально гладких стенок и идеального газа)

$$\sigma n_{\text{лок}} d \leq 1,$$

где σ – сечение соударения молекул друг с другом, а $n_{\text{лок}}$ – концентрация молекул в рассматриваемом ограниченном про-

странстве. При этом коэффициент накопления газа в индивидуальной нанопоре будет $\xi_{лок} = n_{лок}/n_0$ и может достигать величин $10^2 \dots 10^3$ [1]. Далее, для повышения эффективности накопления газов (в т.ч. водорода, аргона, метана и др.) за счет кинетических эффектов сорбции в полимерных композитах с высокопористыми наноматериалами (в т.ч. нанотрубками) организуется т.н. термодиффузионный "затвор" с полихронной кинетикой микропроницаемости. Так, для полистирольных композитов спектр энергий активации микро- и нанодиффузии молекул газа заполняет интервал от 5 до 20 ккал/моль, тогда как энтальпия сорбции составляет всего 1,8 ккал/моль. Аналогичные эффекты характерны и для композитов с углеродными и минеральными наноматериалами. При этом экспериментально полученный коэффициент накопления газа для таких композитов составил около двух порядков величины и более [2]. В случае идеально «гладких» и «открытых» нанопор десорбция идеального газа будет характеризоваться безактивационной кинетикой (грант РФФИ № 02-03-33169).

Литература

1. Mikhaylov A.I. et all. Kinetic both thermodynamic sorption of gases and hydrogen storage in nanomaterials, Proceedings of VII-th International Conference "Hydrogen materials science. Chemistry of metal hydrides", Alushta, Crimea, UKRAINE, September 16-22, 2001. - P. 239-240.
2. Mikhaylov A.I., Kuzina S.I. Kinetic Inhomogeneity of Diffusion and Solubility of Gases in Polymers at Low Temperatures // Eur.Polym.J., 1990. Vol.26, № 1. P.105-116.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ЛИГАТУРЫ НА ОСНОВЕ Ni-C

Свидунович Н.А., Прудникова Е.И.,
Андреева Е.А., Трунин Е.М.
Белорусский государственный технологический
университет, Минск, Беларусь, root@bstu.unibel.by

Окатова Г.П.
ИПМ с ОП НАН Беларуси, Минск, Беларусь, gpro@mail.ru

Стельмах В.Ф.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь

Урбанович В.С.
ИФТТП НАН Беларуси, Минск, Беларусь,

Данное исследование проводилось с целью создания наноструктурированной лигатуры Ni-C.

В качестве исходных компонентов для приготовления шихты использовали порошки карбонильного никеля и чешуйчатого графита в соотношении Ni-10 мас. % C_{гр}.

В контейнере высокого давления из приготовленных смесей прессовались цилиндрические заготовки диаметром 10 мм и высотой 2,2 мм. Спекание производили с использованием прессовой установки ДО 138Б усилием 6,3 МН при давлении 5 ГПа и температурах до 800...2000 °С. Всего было изготовлено 18 образцов 3 технологических серий.

Работа проводилась по следующим направлениям [1-3]:

- в световых микроскопах высокого разрешения Polyvar и Mef-3 фирмы Reichert-Jung (Австрия) исследовалась микроструктура с прицельной подробной съемкой частиц графита;
- микростроение образцов исследовалось без шлифования и травления;

- твердость образцов исследовалась методом замера микротвердости при нагрузке 500 Н;

- морфология поверхности образцов и строение выделений графита изучались в сканирующем электронном микроскопе CamScan фирмы Cambridge Instruments (Англия), при этом удалось выявить морфологию шаровидного графита;

- методом рентгеноструктурного анализа исследовался фазовый состав.

Таким образом, в результате проведения исследования установлено, что в серии 3 образец 16 имеет высокую микротвердость Ni основы (в 3 раза выше, чем в исходном состоянии); в Ni основе наблюдаются равномерно распределенные выделения дисперсной упрочняющей фазы; в Ni основе наблюдаются равномерно распределенные выделения сферической фазы черного цвета размером до 5 мкм, подобной шаровидному графиту.

Такое состояние структуры позволяет сделать вывод, что в образце 16 получена наноструктурированная лигатура Ni-C. Рентгеноструктурным анализом в образце установлено наличие алмазоподобной фазы в количестве до 3-5%.

Наноструктурированная лигатура может быть использована в качестве присадки при изготовлении сплавов различного назначения.

Литература

1. Система автоматизации рентгеновских дифрактометров серии "ДРОН". Программа X-Ray. М.: МГУ, 1995. 123 с.
2. Протасова Н.А. Рентгенодифрактометрическое исследование тонкой структуры монокристаллических лопаток из никелевых сплавов: Дис. канд. техн. наук.- М.: ВИАМ, 1994.- 156 с.
3. Синтез ГПУ-фазы фуллерита C₆₀ / М.В. Архангельский, Е.В. Скокан, Ю.А. Великодный и др. // Докл. РАН. 1998. Т. 363, № 4. С. 494-496.

НАНОИНДЕНТИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК ТИТАН – ФУЛЛЕРИТ

Баран Л.В.

Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, baran@bsu.by

Шпилевский Э.М.

Институт тепло- и массообмена им. Лыкова, Минск, Беларусь

Шмегера Р.С., Дуб С.Н.

Институт сверхтвердых материалов, Киев, Украина

Целью настоящей работы является определение нанотвердости слоистых тонких пленок титан – фуллерит, подвергнутых термическому воздействию. Режимы получения пленок описаны в работе [1]. Измерения проводились с помощью нанотвердомера Nano Indenter II. Испытания на твердость производились трехгранным индентором Берковича при малых (0,0005 и 0,002 Н) нагрузках. В процессе испытания с высокой точностью регистрировалась зависимость перемещения индентора от нагрузки. На рисунке представлена типичная диаграмма внедрения индентора Берковича для фуллеритовой пленки.

Установлено, что нанотвердость фуллеритовой пленки, осажденной на непогреваемую подложку из окисленного кремния, составляет 0,8 ГПа. Нанотвердость пленки C_{60} (150 нм) – Ti (60 нм), осажденной на подогреваемую подложку ($T_n = 420$ К), оказалась в два раза меньше, несмотря на слой титана. Различие значений нанотвердости объясняется влиянием структуры на нанотвердость. При осаждении на непогреваемую подложку формируется мелкодисперсная структура фуллеритовой пленки со средним размером зерна 30 нм. При конденсации на подогреваемую подложку размер зерна дости-

гает значений 250...270 нм. Слой титана очень

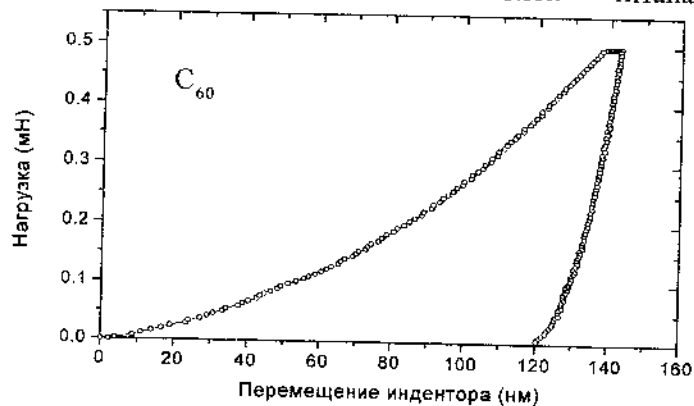


Рис. 1. Диаграмма внедрения индентора Берковича для пленки C_{60} .

тонкий, поэтому он не увеличивает значительно нанотвердость фуллерита. Термический отжиг пленок C_{60} -Ti практически не изменяет нанотвердости пленок, хотя размер зерна увеличивается до 3 мкм. Диаграмма внедрения индентора Берковича для фуллеритовой пленки показана на рисунке.

При исследовании пленок C_{60} -Ti с более толстым титановым слоем (200 нм) установлено увеличение нанотвердости образцов до значений $(2,45 \pm 0,35)$ ГПа. Нанотвердость трехслойных пленок Ti- C_{60} -Ti, осажденных на неподогреваемую окисленную кремниевую пластину, близка к микротвердости массивного титана (4 ГПа). После длительно ($t = 10$ ч) термического отжига при $T = 670$ К нанотвердость пленок увеличивается до 10 ГПа, что обусловлено образованием новых фаз.

Литература

1. Baran L.V., Shpilevsky E.M., Okatova G.P. Structural – phase transformations in titanium – fullerene films at implantation of boron ions. // VIII International Conference “Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials”, September 14-20, Sudak, 2003. — Kiev: IHSE. P. 744-745.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИАМИДА 6

Песецкий С.С., Богданович С.П., Кривогуз Ю.М.,
Институт механики металлополимерных систем
им. В.А. Белого НАН Беларуси, Гомель, Беларусь

Жданок С.А., Буяков И.Ф., Крауклис А.В.
Солнцев А.П., Шашков А.Е.

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

Хотя первый нанокомпозит на основе полиамида и органоглины был описан в 1976 г. [1], вопросы, связанные с технологией компаундирования и описанием свойств подобных материалов, являются предметом пристального внимания многих научных школ и в настоящее время. В ряде последних работ показана возможность получения нанокомпозитов при использовании традиционных процессов компаундирования термопластичных полимеров [2-4]. Это значительно расширяет возможности коммерческого освоения технологии данных материалов.

В настоящей работе анализируются результаты испытаний композиций полиамида 6 (ПА6) с углеродным наноматериалом (УНМ), полученных смешением компонентов в полимерном расплаве.

В качестве исходных материалов использовали ПА6 производства Гродненского ПО «Химволокно». УНМ был получен в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления (ВВРАД). Композиции получали путем опудривания 0,5 и 1,0 мас.% порошка УНМ и стабилизатора В1171 (фирма Ciba Geigy) гранул ПА6 и последующей соэкструзии компонентов через одношнековый экструдер, снабженный статическим смесителем, состоящим из серии смесительных и транспортных

дисков. Механические свойства материалов исследовали на универсальной машине Instron 5567.

Исследования показали, что введение УНМ приводит к заметному изменению показателей механических свойств ПА6 и деформационного поведения материала. Происходит резкое снижение (в 4 – 6 раз) относительного удлинения и повышение до 20 % прочностных параметров при растяжении и сжатии. Следовательно, УНМ при введении в ПА6 ведет себя как активный (усиливающий) наполнитель.

Из деформационных кривых видно, что введение УНМ приводит к расширению интервала деформаций (~ с 14 до 18-22 %) до момента развития вынужденной эластичности (образования шейки). При двухкратной соэкструзии упомянутые преимущества наполненных систем проявляются более четко, что может обуславливаться как повышением степени диспергирования частиц УНМ, так и его влиянием на термостабильность расплава. В обоих случаях при концентрации УНМ 0,5 мас. % эффективность его действия выше, чем при концентрации 1 мас. %.

Полученные данные свидетельствуют о перспективности применения УНМ для наполнения конструкционных термопластов.

Литература

1. Fujiwara S., Sakamoto T. // Japanese Vokai Patent Application № 109998 (1976) assigned to Unichika K.K., Japan.
2. Vaia R.A., Jandt K.D., Kramer E.I., Giannelis E.P. // *Macromolecules*. 1995. Vol. 28. P. 8080.
3. Vaia R.A., Giannelis E.P. // *Macromolecules*. 1997. Vol. 30. P. 7990.
4. Cho J.W., Paul D.R. // *Polymer*. 2001. Vol. 42. P. 1085-1094.

ФУЛЛЕРИД БИС(ТОЛУОЛ)МОЛИБДЕНА(I)

Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К.,
Маркин Г.В., Хоршев С.Я.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Россия, Нижний Новгород, mag@imoc.sinn.ru

C_{60} образует с $[(\eta^6\text{-толуол})_2\text{Mo}]^0$ при 293 К и $P=10^{-2}$ торр в толуоле черное микрокристаллическое соединение (I). Его ИК- спектр содержит полосы поглощения характерные для катиона $[(\eta^6\text{-arene})_2\text{Mo}]^+$ (345, 378 cm^{-1}) и C_{60} (525, 576, 1180 cm^{-1}). Анализ содержания Mo в I и $[(\eta^6\text{-толуол})_2\text{Mo}]^0$ дает мольное отношение $[C_{60}] : [(\eta^6\text{-толуол})_2\text{Mo}]^0$ в I близкое к 1. При 293 К магнитный момент у I равен 3.1 μ_B , что соответствует двум неспаренным электронам, следовательно, молекула I является солеобразным фуллеридом анион-радикального типа $[(\eta^6\text{-толуол})_2\text{Mo}]^+ [C_{60}]^{2-}$. На кривой ДТА I в вакууме имеется эндотермический пик в интервале 581...623 К. По данным спектроскопии ^1H ЯМР, жидким продуктом термораспада I при 613 К (5 ч) является толуол. Твердый остаток нерастворим в толуоле, растворим в $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, и мольное отношение $[C_{60}] : [\text{Mo}]$ в нем близко к 1. ЭПР спектр I в твердом состоянии при 293 К - широкий синглет с $g=1,990$ и $\Delta H \approx 125$ Гс, что, возможно, связано с обменом электрона между $[(\eta^6\text{-толуол})_2\text{Mo}]^+$ и $[C_{60}]^{2-}$, в интервале 235...225 К - суперпозиция широкой и узкой линий, и ниже 225 К - узкая анизотропная линия с характерным для катиона $[(\eta^6\text{-arene})_2\text{Mo}]^+$ $\langle g \rangle = 1,984$ и $\langle \Delta H \rangle \approx 25$ Гс.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, программы Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов", программы "Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров", гранта МНТЦ №2511, НИР "Изучение природы химической связи в органических и металлоорганических соединениях".

УСТОЙЧИВОСТЬ ЭКЗО- И ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ФУЛЛЕРЕНА [60] С ХРОМОМ И МОЛИБДЕНОМ

Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Домрачева Е.Г., Маркин Г.В.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН,
Россия, Нижний Новгород, mag@imoc.sinn.ru

Оценена возможность существования и устойчивость полиметаллических экзо- и эндоэдральных соединений фуллерена с хромом и молибденом. Методом молекулярной механики (ММ+) совместно с модифицированным INDO найдены основные состояния, геометрические параметры и энтальпии образования систем: $\text{Cr}_n@C_{60}$ ($n=1-4$), $\text{Mo}_n@C_{60}$ ($n=1, 2$), $C_{60}@Cr_n$ ($n=1-4, 6, 8$), $C_{60}@Mo_n$ ($n=1, 2, 4, 6, 8$), $\text{Cr}_2\text{Mo}@C_{60}$, $\text{CrMo}@C_{60}$ и $\{\eta^6-[(\eta^6\text{-arene})M]_n C_{60}\}$ (I) ($M=\text{Cr}, \text{Mo}$, arene = $C_6H_{6-m}R_m$, $R=CH_3$, $m=0-6$, $n=1-6$). Согласно расчетам, длины 6-6 связей шестичленных колец, напротив центров, которых расположены атомы металла в $C_{60}@M_n$, $M@C_{60}$ и в I увеличены, что указывает на образование связи между ними. Из соединений $M_n@C_{60}$ и $C_{60}@M_n$ при $n=1$, для $M=\text{Cr}$ и $n=1, 2$, для $M=\text{Mo}$ более устойчивы эндоэдральные изомеры. $\text{Cr}_3@C_{60}$ наиболее устойчив из всех $\text{Cr}_n@C_{60}$. Устойчивость $C_{60}@M_n$ и I возрастает с увеличением n . $C_{60}@Mo_n$ и $\{\eta^6-[(\eta^6\text{-arene})Mo]_n C_{60}\}$ устойчивее соответствующих соединений хрома. $\text{CrMo}@C_{60}$ более устойчив, чем $\text{Cr}_3@C_{60}$, но менее устойчив, чем $\text{Cr}_2\text{Mo}@C_{60}$. $\text{Mo}_2@C_{60}$ наиболее устойчив из всех рассчитанных эндоэдральных соединений.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, проекта РФФИ 03-02-16338, программы Президиума РАН "Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов", программы "Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров", гранта

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ Fe-Ni
КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОПТИМАЛЬНОГО
ВЫХОДА ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК**

Ильина Ю.В., Киселева Т.Ю., Новакова А.А.
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия
novakova@nm.ru

Тарасов Б.П., Мурадян В.Е.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

В работе проведено исследование эффективности биметаллических катализаторов Fe-Ni с различной концентрацией элементов для формирования одностенных нанотрубок (ОНТ) в процессе электродугового синтеза. Методами мессбауэровской спектроскопии, рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, термогравиметрии и электронной микроскопии высокого разрешения был проведен фазовый анализ углеродного наноматериала, полученного на этих катализаторах, определен количественный выход ОНТ в продуктах синтеза, а также диаметры ОНТ. Показано, что количество ОНТ содержащей фракции в продуктах синтеза зависит от взаимной концентрации железа и никеля в используемом катализаторе. Эта концентрация определяет средний размер металлических частиц, образующихся в результате распыления графитовых стержней, содержащих катализатор. Для каждого катализатора определено количественное соотношение между образующимися большими, инертными металлическими частицами, инкапсулированными в углеродную оболочку, и мелкими металлическими на-

ночастинами, являющимися каталитическими центрами зарождения ОНТ. Определенное оптимальное соотношение Fe:Ni, равное 1:1, соответствует максимальному диспергированию металлических частиц, максимальному количеству ОНТ в продуктах синтеза и узкому распределению по размерам диаметров ОНТ.

STUDY OF CARBON NANOSTRUCTURES INTERACTION WITH BIOLOGICAL MOLECULES

Dovbeshko G.I.

Institute of Physics of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine,

Nazarova A.A.

National Taras Shevchenko University of Kyiv, Ukraine,

Kosenkov D.V.

National Taras Shevchenko University of Kyiv, Ukraine.

The interaction of biological macromolecules, such as DNA and proteins, with carbonaceous materials has recently become of great scientific and applied interest. This offers wide opportunities for the development of new biotechnologies [1]. We carried out the study of protein interaction with single-walled carbon nanotubes (SWNT) and ultra-dispersed aggregate (soot). As a model protein bovine serum albumin (BSA) was selected. In our research for characterization of nanotubes we used Raman spectroscopy and for characterization of carbon-based materials interaction biological molecules was used FTIR spectroscopy, namely, surface-enhanced infrared adsorption (SEIRA) spectroscopy [2] which allows to get the enhancement in IR spectra due to using of rough metallic surface as a substrate. The last is extremely important for analysis of protein and DNA conformation as well as carbon nanostructures [3].

We observed the changes in IR spectra of serum albumin under interaction with SWNT. The rearrangement of different protein conformations (α -helix, β -sheet, random coil and turns) was found, although α -helix dominated after interaction as well as before it. The contribution of random coil and turns increased after interaction with SWNT. Furthermore, the changes in protein molecule orientation could be noted. No such changes were observed in the spectra of protein after interaction with soot.

Interaction of SWNT with DNA showed drastic changes in DNA conformation and a formation of stable DNA-SWCT complex [4]. The last fact could be used for nanotube selection and characterization. They reveal DNA-sequence dependence under interaction with SWCN.

References

1. Guo Z., Sadler P. J. and Tsang S.C. Immobilization and visualization of DNA and proteins on carbon nanotubes // *Adv. Mater.* 1998. Vol. 10. P. 701.
2. Dovbeshko G.I., Chegel V.I., Gridina N.Y., Repnytska O.P., Shirshov Y.M., Tryndiak V.P., Todor I.M., Surface enhanced infrared absorption of nucleic acids on gold substrate. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics.* 2001. Vol. 4, № 3. P. 202-206.
3. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Dovbeshko G.I. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C_{60} fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy // *Chemical Physics Letters.* 2002. Vol. 364 (1-2). P. 8-17.
4. G.I.Dovbeshko, O.P.Repnytska, E.D.Obraztsova, Y.V.Shtogun. DNA interaction with single-walled carbon nanotubes: a SEIRA study // *Chemical Physics Letters.* 2003. Vol. 372. P. 432-437.

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ФУЛЛЕРЕНА С АММИАКОМ

Фокин В.Н., Шульга Ю.М., Фокина Э.Э., Коробов И.И.,
Володин А.А., Бурлакова А.Г., Мурадян В.Е.,
Мартыненко В.М., Баскаков С.А., Тарасов Б.П.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, btarasov@icp.ac.ru

Фуллерен и его водородпроизводные интересны, актуальны и перспективны с различных точек зрения. Способы получения гидрофуллеренов непрерывно модернизируются, что, в первую очередь, связано с решением задач, стоящих перед исследователями [1-3]. Проблема термической устойчивости полученных гидрофуллеренов в различных средах является важной составной частью таких исследований.

В настоящей работе изучено взаимодействие фуллерита C_{60} (чистота 99,8%, удельная поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$, гтк решетка: $a = 1,416 \text{ нм}$) с аммиаком при начальном давлении аммиака 0,6-0,7 МПа в интервале температур 200-450°C в присутствии хлорида аммония (8 мас. % от массы C_{60}) как промотора взаимодействия.

Исходную смесь растирали в агатовой ступке в атмосфере аргона. Взаимодействие приготовленной смеси с аммиаком проводили в лабораторной установке высокого давления емкостью 60 мл в контейнере из нержавеющей стали. Реактор нагревали при заданной температуре в течение 3 ч, охлаждали до $\sim 20^\circ\text{C}$ и снова нагревали. После проведения необходимого числа циклов нагревание-охлаждение аммиак сбрасывали в буферную емкость, продукты реакции анализировали.

Разработана методика отмывки продуктов реакции от хлорида аммония этиловым спиртом.

Масс-спектрометрический анализ газовой фазы, образующейся при взаимодействии фуллерена с NH_3 при 450°C, показал, что она помимо аммиака содержит молекулы N_2 и H_2 .

На ИК-спектрах образцов, обработанных аммиаком при температурах ниже 450°C, можно видеть полосы поглощения, обусловленные фуллереном и NH₄Cl. При температуре обработки 450°C появляется полоса поглощения при 2900 см⁻¹, которую можно отнести к валентным колебаниям связи С-Н.

Рентгенофазовый анализ продуктов взаимодействия, полученных при 200-400°C, показал, что они состоят только из двух фаз – гцк фазы фуллерита и фазы NH₄Cl. При увеличении температуры обработки интенсивности пиков обеих фаз уменьшаются. Для гцк фазы наблюдается увеличение параметра решетки с 1,416 нм до 1,472 нм. Удельная поверхность образцов также увеличивается (с 1 до 25 м²/г) при повышении температуры обработки.

Химическим анализом продуктов взаимодействия, отмытых от хлорида аммония, показано, что при увеличении температуры реакции в фуллерите постепенно происходит накопление азота (до ~1 мас. %) и водорода (до 2 мас. %).

В докладе обсуждается роль промотора взаимодействия – NH₄Cl – в процессе азотирования фуллерена и результаты, полученные при обработке аммиаком чистого (без добавки NH₄Cl) фуллерена.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-03-97231 и 03-03-32796).

Литература

1. Тарасов Б.П., Гольдшлегер Н.Ф., Моравский А.П. Водород-содержащие соединения углеродных наноструктур: синтез и свойства // Успехи химии. 2001. Т. 70, № 2. С. 149-161.
2. Schur D.V., Tarasov B.P., Shul'ga Yu.M., Zaginaichenko S.Yu., Matysina Z.A., Pomytkin A.P. Hydrogen in fullerites // Carbon. 2003. Vol. 41. P. 1331-1342.
3. Murata Y., Murata M., Komatsu K. 100% Encapsulation of a hydrogen molecule into an open-cage fullerene derivative and gas-phase generation J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 7152-7153.

МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ ПЛЕНОК ХАЛЬКОГЕНИДОВ СВИНЦА

Фреик Д.М., Межиловская Л.Й., Калитчук И.В., Никируй Л.И.,
Пасичняк В.Ф.

Физико-химический институт Прикарпатского университета
им. Василия Стефаника,
Ивано-Франковск, Украина, fcss@pu.if.ua

Впервые для объяснения влияния технологических факторов на электрофизические свойства пленок халькогенидов свинца PbX ($X = S, Se, Te$), выращенных из паровой фазы методом горячей стенки, предложена общая модель разупорядочения металлической подрешетки по механизму Френкеля с одновременным образованием разных зарядовых состояний точечных дефектов – от электронейтральных до двукратно заряженных вакансий и междуузельных атомов [1]. Предложенные модели позволяют также учесть внутренние напряжения в пленке и тип подложек, как это оказалось необходимым для количественного согласования с опытом, а также оптимизировать технологические факторы выращивания пленок с оптимальными значениями термоэлектрических параметров [2]. Проведено также экспериментальное исследование образования металлической фазы при синтезе пленок по методу горячей стенки и дано квазихимическое объяснение механизма этого явления.

В работе рассмотрены также неоднородности электрических параметров по толщине (их профили) в пленках халькогенидов свинца при их выращивании из паровой фазы, которые связаны с процессами фракционирования навески, а также при отжиге в вакууме и атмосфере кислорода. В последних случаях имеют место процессы амбиполярной диффузии вакансий халькогена и электронов, а также кислорода по междузеренным

границам соответственно. Экспериментальным результатам дано теоретическое обоснование.

Выполнен анализ экспериментальных данных и результатов квазихимических и термодинамических расчетов зависимости концентрации носителей тока (n) и атомных дефектов в пленках, выращенных методом горячей стенки от температуры осаждения (T_S), температуры дополнительного источника со свинцом (T_{Pb}), содержания таллия (N_{Tl}) для $PbTe<Pb>:Tl$, $PbSe<Pb>:Tl$, температуры дополнительных источников теллура (T_{Te}) и индия (T_{In}) для $PbTe<Te>:In$. Кроме того методами квазихимии и на основе использования термодинамических подходов выполнен расчет равновесной концентрации носителей тока и атомных дефектов в зависимости от содержания надстехиометрических компонентов (Pb) и легирующих примесей (Tl, In), предложены модели образования дефектов. Определены энергетические параметры, которые характеризуют дефекты кристаллической структуры.

Исследованы некоторые процессы, связанные с влиянием электрически активного газа – кислорода – на химический состав, структурные и фазовые изменения, дефектную и электронную подсистемы пленок. Нами предложена модель образования и распада в пленках нейтральных комплексов собственных дефектов и легирующей примеси кислорода. Описан генерационно-рекомбинационный механизм образования дефектов в пленках $A^{IV}B^{VI}$ при облучении альфа-частицами.

Литература

1. Фрейк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. Кристалохімія і термодинаміка дефектів у сполуках $A^{IV}B^{VI}$. – Івано-Франківськ: Плай, 1999. – С. 164.
2. Фрейк Д.М., Рувинський Б.М., Рувинський М.А., Галушак М.А., Довгий О.Я. Влияние внутренних напряжений на дефектообразование в планках теллурида свинца при парофазной эпитаксии // Журнал физической химии. 2002. Т. 76, № 2. С. 367-373.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ДУГИ В ПОТОКЕ ГЕЛИЯ

Веремейчик А.И., Сазонов М.И.
Брестский государственный технический университет
Брест, Беларусь, vai_mrtm@tut.by

С целью получения исходных данных для расчета и проектирования плазмотронов постоянного тока для нагрева гелия, предназначенных для получения фуллеренов, проведены широкие экспериментальные исследования напряженности электрического поля E вдоль дуги, горящей в вихревом потоке газа. Величины E определялись методом измерения потенциалов изолированных друг от друга нейтральных секций. Определены зависимости E от диаметра канала при $d=10-30$ мм, тока дуги $I=30-180$ А и расходов гелия от 0,5 до 4,0 г/с. Результаты экспериментов обобщены в критериальной форме. Полученные данные позволили рассчитать вольт-амперные характеристики и геометрические параметры плазмотрона для нагрева гелия до температуры 4700 К. Создан и испытан гелиевый плазмотрон мощностью 120 кВт. В данном плазмотроне применены электроды, которые позволяют эксплуатировать его в режиме постоянного тока дуги до 100 А и наложения на такую дугу импульсной дуги с током до 600 А и заданной скважностью. Необходимые реагенты для получения фуллеренов подаются в анод перед зоной шунтирования.

Разработана методика численного расчета тепловых потерь в катод и анод с учетом движущегося источника тепла. Экспериментально определены тепловые потери в элементы плазмотрона, подверженные интенсивному нагреву. Определены режимы охлаждения. Результаты исследований использованы при разработке конструкций плазмотронов для получения фуллеренов и фуллереноподобных структур.

БЫВАЮТ ЛИ НАНОАЛМАЗЫ «МАЛЕНЬКИМИ»?

Гордеев С.К., Корчагина С.Б.
ФГУП «ЦНИИ материалов», Санкт-Петербург, Россия,
carbide@pop3.rcom.ru

При рассмотрении литературных данных мы обратили внимание, что размеры частиц нанодалмазов (области когерентного рассеяния (ОКР) или расчеты по удельной поверхности), получаемые различными авторами в различных условиях синтеза, лежат в диапазоне 4-6 нм. В связи с этим мы решили предпринять попытки к получению образцов нанодалмазов со средним размером частицы менее 4 нм.

В качестве метода получения «маленьких» нанодалмазов было предложено использовать окисление нанодалмазов кислородом воздуха. Окисление кислородом представляется как простой путь для уменьшения размера частицы нанодалмаза. Действительно, при окислении алмаза образуются газообразные оксиды углерода, и тем самым происходит постепенное удаление атомов углерода с поверхности частицы.

Для исследования выбраны три образца нанодалмаза, изготовленные в различных научных группах: Снежинск («С»), Красноярск («К»), Санкт-Петербург («Д»). Процесс окисления изучали на микровесах непрерывного взвешивания.

Установлено, что выбранные образцы нанодалмазов обладают различной реакционной способностью. Нанодалмазы «С» более склонны к окислению, чем нанодалмазы «К» и «Д».

На начальных этапах окисления процесс описывается моделью сужающейся сферы, а при степенях окисления более 0,3-0,6 наблюдается отклонение от указанной модели.

Анализ размеров ОКР и величин удельной поверхности нанодалмазов с различными степенями окисления (вплоть до 80-90%) позволяет обсуждать вопрос о возможности получения алмазных частиц с размерами менее 4 нм.

УПРОЩЕННОЕ РАССМОТРЕНИЕ АДСОРБЦИИ АТОМОВ УГЛЕРОДА НА СТЕНКАХ НАНОТРУБОК

Боровик Ф.Н., Брич М.А., Доброго К.В.
Институт тепло- и массопереноса им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, bfn@hmti.ac.by

Адсорбция атомов углерода на стенках нанотрубок рассматривается на основе методов квантовой химии. Расчеты проведены с помощью пакета MORAS (параметризация PM3) для атома углерода, взаимодействующего с поверхностью. Изучаемая система состояла из 13 атомов углерода, принадлежащих графитовому листу или трубке, и 9 атомов водорода, замыкающих химические связи 9 атомов углерода, образующих внешнюю область кластера. Адсорбированный атом предполагался находящимся на прямой, перпендикулярной оси трубки и проходящей через центральный атом кластера. Смещениями атомов в кластере из-за взаимодействия с внешним атомом пренебрегалось. Расчеты выполнены для кластеров, соответствующих трубкам arm-chair (6,6), (10,10), (15,15), (20,20) и графитовому листу. Получены следующие энергии связи адсорбированного атома углерода: 1,56 (расчет ab initio дает 2.1 [1]), 1,4, 1,35, 1,3 и 1,2 эВ соответственно. Для трубки (6,6) была также рассчитана энергия связи атома углерода, адсорбированного на внутренней поверхности трубки. Эта энергия связи оказалась равной 0,45 эВ (в приближении сильной связи 1.5 эВ [1]). Следует отметить, что различные расчеты ab initio [1] дают для энергии адсорбции на графите значения в интервале 1,35 – 2,04 эВ.

Литература

1. Krasheninnikov A. V., Nordlund K., Lehtinen P. O. et al. Adsorption and migration of carbon adatoms on carbon nanotubes: Density- functional ab initio and tight-binding studies // *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69, N 7. - P. 073402(4).

ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ НА ОДНОСТЕНОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Маргулис В.А., Мурюмин Е.Е., Томилин О.Б.
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева,
Саранск, Россия, 612033@inbox.ru

Представлены результаты теоретического изучения хемосорбции атомов на поверхности одностеночных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) с открытыми концами. Для описания хемосорбции предложено использовать модель, введенную Андерсоном для изучения магнитных примесей в металлах и впервые примененную к задаче о хемосорбции Эдвардсом и Ньюнсом. Модельный гамильтониан описывает весьма идеализированный адатом, имеющий одно невырожденное состояние с энергией ε_a и корреляционной энергией U , и учитывает гибридизацию π - электронных орбиталей ОСУНТ с орбиталью адатома, которая может приводить к образованию хемосорбционной связи. Электронные состояния в ОСУНТ рассматриваются в рамках $k \cdot p$ -схемы теории возмущений для π -электронов без учета эффектов кривизны. С использованием метода функций Грина рассчитано возмущение электронной плотности адатома и определены энергии хемосорбции ΔE для различных типов ОСУНТ. Найдено, что для ахиральных ОСУНТ как со структурой типа "зиг-заг", так и типа "кресла" величина ΔE сильно зависит от радиуса ОСУНТ. Результаты расчета этой зависимости, полученные в рамках модели Андерсона-Эдвардса-Ньюнса, сравниваются с результатами детального численного моделирования хемосорбции на тех же ОСУНТ, выполненных с помощью полуэмпирического метода PM3 с предварительной оптимизацией геометрии трубок на основе минимизации их энергии.

ОПИСАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОНФИГУРАЦИЙ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛ С ПОМОЩЬЮ ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА

Боровик Ф.Н., Доброго К.В.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, bfn@hmti.ac.by

Рассмотрена возможность расчета равновесных конфигураций и частот нормальных колебаний молекул углерода в рамках классической механики. Используя полуэмпирический потенциал Бреннера [1], рассмотрена равновесная конфигурация молекулы C_{60} (фуллерена). Полученные длины связей 0.1449 и 0.1419 нм близки к экспериментальным значениям 0.1455 и 0.1398 нм [2]. Рассчитаны также частоты нормальных колебаний. Для дыхательной моды получено значение 426.4 см^{-1} . Экспериментальное значение 497 см^{-1} [3]. Отметим, что расчет с помощью пакета MORAS (PM3 параметризация) [2] дает 623 см^{-1} . Для пентагон – пинч моды потенциал Бреннера дает 1542.7 см^{-1} , MORAS - 1752 см^{-1} [2], экспериментальное значение 1468 см^{-1} . Третья невырожденная мода относится к вращению пентагонов и ее расчетная частота 884.6 см^{-1} . В общем рассчитанные частоты нормальных колебаний для C_{60} отличаются от экспериментальных максимум на 20 %. Аналогичный расчет проведен для молекулы C_{20} в форме додекаэдра, представляющего собой многогранник, поверхность которого составлена из 12 равновеликих пентагонов. Расчет на основе потенциала Бреннера показал, что в рамках икосаэдрической симметрии минимуму потенциальной энергии соответствует длина ребра пентагона, равная 0.1477 нм, что соответствует среднему значению длин ребер, полученному расчетом *ab initio* без использования икосаэдрической симметрии [4]. Для минимальной и максимальной частот потенциал [1] дает 338.6 и 1312.6 см^{-1} соответственно, тогда как расчет *ab initio* [5] для

симметрии C_{2h} приводит к значениям 105 и 1431 см^{-1} . Следовательно, классическое рассмотрение существенно завышает минимальную частоту. Также были рассчитаны параметры и собственные частоты линейных молекул C_3 , C_4 и C_5 . Минимизация потенциальной энергии молекулы C_3 дает межатомное расстояние 0.128 нм, что мало отличается от экспериментального значения 0.1297 нм. Собственные частоты оказались равными 2.77, 991 и 1716 см^{-1} , в то время как экспериментальные значения 63.4, 1226.6 и 2040 см^{-1} , т.е. частота поперечных колебаний занижена более чем на порядок. Для C_4 и C_5 расчетные частоты поперечных колебаний также оказались практически равными нулю ($<0.3 \text{ см}^{-1}$). Таким образом, потенциал Бреннера недопустимо занижает поперечную жесткость линейных молекул при малых отклонениях. Однако результаты расчетов для C_{60} свидетельствуют о том, что этот недостаток отсутствует, если углы между связями отличается от 180° .

Литература

1. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating vapor deposition of diamond films // *Phys. Rev. B*. 1990. Vol. 42, N 15. P. 9458-9471.
2. Бубель О.Н., Вырко С. А, Кисляков Е. Ф., Поклонский Н. А. Полносимметричные колебания фуллерена C_{60} // *Письма в ЖЭТФ*. 2000. Т. 71, вып. 12. С. 741-744.
3. Дикий В. В., Кабо Г. Я. Термодинамические свойства фуллеренов C_{60} и C_{70} // *Успехи химии*. 2000. Т. 69, N 2. С. 107-117.
4. Murphy R. D., Friesner R. A. Accurate quantum chemical calculation of the relative energetics of C_{20} carbon clusters via localized multireference perturbation calculations // *Chem. Phys. Lett*. 1998. Vol. 288. P. 403-407.
5. Saito M., Miyamoto Yo. Vibration and vibronic coupling of C_{20} isomers: ring, bowl and cage clusters // *Phys. Rev. B*. 2002. Vol. 65, N 16. P. 165434 (1 – 10).

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ МОЛЕКУЛ С НАНОТРУБКАМИ

Брич М.А., Боровик Ф.Н., Доброго К.В.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, mabritch@hmti.ac.by,

Красовская Л.И.
Белорусский государственный технологический университет,
Минск, Беларусь

Для разработки и совершенствования технологий получения наноструктур с заданными свойствами необходимо понимание основных физических механизмов, лежащих в основе их формирования. Существенная роль в этих механизмах принадлежит взаимодействию образующихся наноструктур с низкомолекулярными газообразными углеродными компонентами, являющимися исходным материалом для их роста.

В докладе представлены результаты исследования столкновения атомов, димеров и тримеров углерода с короткой нанотрубкой (80 атомов), характеризуемой индексами (10,10), методом моделирования молекулярной динамики. Расчеты произведены с использованием потенциала межатомного взаимодействия в форме Терсоффа-Бреннера [1]. Интегрирование уравнений движения по времени осуществляли по алгоритму Верле [2] с шагом, равным 0.5 фс. В расчетах варьировали начальное положение углеродного атома (димера, тримера), а также направление и величину начальной скорости его центра масс.

В результате расчетов получены зависимости эффективных сечений различных каналов столкновения от его параметров (θ - угол между направлением начальной скорости и осью трубки), табл.1.

Таблица 1. Зависимость эффективных сечений (нм^2) различных каналов столкновения атома углерода с нанотрубкой от величины начальной скорости атома

$$\theta = 0$$

v, км/с	0.316	1	3.16	10	31.6
Рост	1.67	1.65	1.54	0.32	0
Образование дефектов	0.03	0.05	0.14	0.32	0
Разрушение	0	0	0.02	0.63	0.64
Сумма	1.7	1.7	1.7	1.27	0.64

$$\theta = \pi/4$$

v, км/с	0.316	1	3.16	10	31.6
Рост	1.98	2.0	1.71	0.525	0
Образование дефектов	0.05	0.08	0.315	0.325	0
Разрушение	0	0.005	0.06	0.78	0.98
Сумма	2.03	2.085	2.085	1.63	0.98

$$\theta = \pi/2$$

v, км/с	0.316	1	3.16	10	31.6
Рост	1.21	1.18	1.01	0.255	0
Образование дефектов	0.02	0.05	0.175	0.315	0
Разрушение	0	0.005	0.045	0.35	0.715
Сумма	1.23	1.235	1.23	0.92	0.715

Полученные данные могут быть использованы при расчетах констант скоростей соответствующих процессов для кинетического описания конденсации углеродных наноструктур.

Литература

1. Brenner D.W. Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films. // Phys. Rev. B. 1990. Vol.42, № 15. P. 9458-9471.

2. Полухин В.А., Ухов В.Ф., Дзугутов М.М. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. -М.: Наука, 1981. - С. 58.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И ЧИСТОТЫ ИСХОДНЫХ
ФУЛЛЕРЕНОВ НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ АЛМАЗОПОДОБНОЙ ФАЗЫ
В МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ МАТРИЦЕ**

Дроздова Е.И., Черногорова О.П., Банных О.А., Блинов В.М.
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова
Российской академии наук, Москва, Россия,
drozdova@ultra.imet.ac.ru

Изучено различное углеродное сырье для возможности получения сверхтвердого алмазоподобного аморфного углерода, являющегося армирующей компонентой износостойкого композиционного материала металл-аморфный углерод. Все углеродные порошки в смеси с металлическим порошком были исследованы после обработки высоким давлением до 5 ГПа и температурах до 1500°C.

В работе изучали следующие углеродные порошки: 1) фуллерит C_{60} (99,98%); 2) смесь, содержащую 98% C_{70} , 1% C_{60} и 1% C_{80} ; 3) смесь ($C_{60} + C_{70}$), содержащую 3, 15, 30, 45, 60 и 80% C_{70} ; 4) сажевый экстракт, содержащий C_{60} , C_{70} и фуллерены C_{76-80} ; 5) тубуллены; 6) сажа, содержащая фуллерены.

Идентификацию углеродных фаз проводили с помощью спектроскопии КРС, рентгеновской дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения. Твердость углеродных частиц оценивали микродюриметрией и методом оценки сопротивления упругой деформации.

Сверхтвердая фаза аморфного углерода твердостью выше 35 ГПа образуется только при наличии C_{70} в исходном материале, причем доля сверхтвердой фазы повышается с повыше-

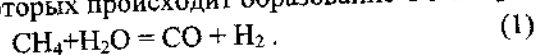
нием содержания C_{70} . Сажевый экстракт превращается в сверх-твердую алмазоподобную фазу полностью при содержании C_{70} свыше 50%. Продуктом превращения фуллерита C_{60} , тубулленов и сажи является мелкокристаллический графит, разупорядоченный графит и аморфный углерод низкой твердости.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ – ПРОМЕЖУТОЧНАЯ СТАДИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

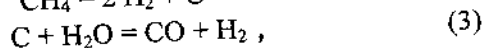
Игумнов В.С.

Объединенный институт высоких температур РАН,
Москва, Россия, br_1@mail.ru

Каталитическая конверсия метана - это процесс получения из смеси метана с водяным паром окиси углерода и водорода. Промышленное название смеси CO и H_2 – технологический газ, синтез газ, восстановительный газ. Конверсия происходит на никелевом катализаторе при температуре 1000-1200 К. Процесс проходит в обогреваемой снаружи трубе. Внутри трубы находятся пористые гранулы катализатора (цилиндры, кольца Рашига), на которых происходит образование CO и H_2 .



Химическая реакция (1) проходит с поглощением тепла 206 кДж/моль. Реакция (1) является суммарной для двух основных стадий:



где C - углеродная наноструктура.

В реакции (2) поглощается 75 кДж/моль, в реакции (3) поглощается 131 кДж/моль. Реакция (1) должна проходить с большим избытком H_2O над стехиометрическим, если этот избыток меньше 2, то образующиеся лишние углеродные наност-

руктуры разрушат гранулу катализатора в порошок. Катализатор при изготовлении содержит NiO и имеет выраженную пористую структуру. Катализатор обрабатывается H₂ и NiO восстанавливается в виде дендритов из Ni внутри пор катализатора. CH₄ адсорбируется на поверхности никелевого нанодендрита (НД). Сила взаимодействия между Ni и атомом С значительно больше, чем с CH₄, поэтому CH₄ оставляет С на Ni и освобождает H₂ [1]. В самом тонком месте НД атомы С охватывают окружность НД. При завершении охвата С связывается жесткой ковалентной связью и углеродное кольцо стягивается для достижения равновесия. Сила сжатия кольца разламывает НД. Между верхом и низом НД находится углеродное кольцо. Следующие углеродные кольца при сжатии уже соскальзывают к первому кольцу, и образуется трубчатая фуллереноподобная структура (ТФС). Если нет достаточного количества H₂O, то ТФС растут и разрушают катализатор. Кислород H₂O связывает С на границе Ni-ТФС и случайно адсорбированный С на поверхности ТФС. Если НД большой, то могут образовываться коаксиальные трубки. В определенном режиме конверсии устанавливается равенство между поступающим С и С уходящим, тогда ТФС перестают расти. Если внутреннюю поверхность пор катализатора развернуть, то можно получить на этой поверхности ТФС длиной до 25см [2]. Развёрнутую поверхность для НД можно получить на никелевой фольге. Регулировать процесс получения ТФС на плоской поверхности можно следующим образом:

- 1) формирование заданных размеров НД и их количества на единицу поверхности;
- 2) создание среды и необходимые свойства у пространства между НД;
- 3) регулирование температурного режима (процесс идет с интенсивным стоком тепла и требуемая изотермичность должна быть обеспечена интенсивным теплоподводом);
- 4) регулирование давления;

5) изменение состава углеродонесущей смеси газов.

Литература

1. Игумнов В.С. Тепло- и массообмен при каталитической конверсии метана с отношением окислитель/метан близком к стехиометрическому: Автореф. ... канд. дис. М., 1990.
2. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры. – М.: Техносфера, 2003.

СТРУКТУРА ОПТИЧЕСКИХ СПЕКТРОВ ТВЕРДЫХ ПЛЕНОК C_{60} - C_{70} и $C_{60}(C_{70}) + Cd$

Дмитренко О.П., Кулиш Н.П., Белый Н.М.,
Стащук В.С., Грабовский Ю.Е., Порошин В.Г.
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина, o_dmytrenko@univ.kiev.ua

Щур Д.В., Аникина Н.С.
Институт проблем материаловедения им. Францевича НАН,
Киев, Украина

Погорелов А.Е., Мазанко В.Ф.
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН,
Киев, Украина

Матвеева Л.А.
Институт физики полупроводников им. Лошкарева НАН,
Киев, Украина

Легирование молекулярных кристаллов фуллеренов C_{60} металлическими примесями приводит к существенным изменениям их свойств. Очевидно, что оно связано с перестройкой электронной структуры и переносом зарядов между металлическими атомами и молекулами фуллеренов. С другой стороны,

известно, что молекулы C_{60} и C_{70} по-разному реагируют на соседство с ними примесных элементов, например, кислорода. Различной является также предрасположенность этих молекул к полимеризации, поэтому механизмы возбуждения при легировании отличаются.

В связи с этим представляет интерес изучение кристаллической структуры твердых пленок $C_{60} - C_{70}$ (при 14 вес.% C_{70}) и $C_{60}(C_{70}) + Cd$ (при 10 вес.% Cd и 14 вес.% C_{70}), а также изменения структуры оптических спектров, которые появляются вследствие легирования. Однослойные пленки были получены при одновременном вакуумном термическом осаждении молекул C_{60} , C_{70} и атомов Cd на подложку из нержавеющей стали. Температура подложки составляла 473 К, толщина пленки $d \approx 1.4$ мкм.

Одновременное осаждение молекул C_{60} и C_{70} не приводит к изменению ГЦК кристаллической структуры, характерной фуллеритам C_{60} . Однако параметр решетки возрастает, что свидетельствует об образовании твердого раствора замещения $C_{60} - C_{70}$. Поглощение света, особенно в ультрафиолетовом диапазоне, заметно уменьшается по сравнению с твердыми пленками C_{60} . Появляется дополнительный пик поглощения, обусловленный межзонным переходом при 2.7 эВ, в то время как переход при 2.4 эВ выражен слабо. Напыление однослойных пленок с Cd приводит к дальнейшему росту параметра решетки при сохранении ГЦК фазы, что свидетельствует о внедрении в кристаллическую решетку атомов примеси. Межзонные переходы становятся более выраженными, хотя в видимой части спектра поглощение света возрастает. Пик оптической проводимости смещается в инфракрасную область и существенно превышает близкий к нему максимум, обусловленный переходом $h_u \rightarrow t_{1g}$. Обращает на себя внимание, что изменения электронной структуры, которые получены при легировании Cd, несопоставимы с резкими проявлениями особенностей в структуре оптических спектров, которые наблюдаются при допировании медью пле-

нок C_{60} [1]. Это означает, что гибридизация металлических и молекулярных состояний, а также перенос зарядов между легирующим элементом и каркасом фуллеренов в системе $C_{60}(C_{70}) + Cd$ значительно меньше. Снижение возбуждения при легировании Cd молекул C_{60} , по-видимому, связано со стабилизирующей ролью фуллеренов более высокого порядка C_{70} .

Литература

1. Dmytrenko O.P., Kulish M.P., Shpilevskiy E.M., Poperenko L.V., Yurglevich I.V., Schulse S., Hietschold M., Prylutskiy Yu.I., Matveeva L.A. // *Funct. Materials*. 2003. Vol. 10, № 3. P. 521.

ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ПИРОЛИЗЕ СМЕСЕЙ ФЕРРОЦЕНА И АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Объедков А.М., Зайцев А.А., Домрачев Г.А., Каверин Б.С.,
Титова С.Н., Кириллов А.И., Семенов Н.М.
Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева,
РАН, Нижний Новгород, Россия, ato@imoc.sinn.ru

Жогова К.Б.

Всероссийский научно-исследовательский институт
экспериментальной физики (ВНИИЭФ), Саров, Россия

Пиролиз смесей углеводородов и металлоорганических соединений переходных металлов в токе инертного газа-носителя при атмосферном давлении является перспективным методом получения углеродных нанотрубок, выгодно отличающимся своей простотой и возможностями от других методов синтеза. В настоящей работе представлены результаты ис-

следования, целью которого являлась оптимизация условий осаждения МСНТ на подложках из кварцевого стекла и получение многослойных углеродных нанотрубок (МСНТ), обладающих высокой степенью ориентации. В качестве исходных веществ нами использовались дешевые и доступные бензол, толуол и ферроцен. Синтез проводился при температурах от 750 до 900°C на лабораторной установке, представляющей собой кварцевый трубчатый реактор с двухступенчатой системой нагревательных печей. При оптимальных параметрах процесса получены плёнки толщиной до 3 мкм, состоящие из вертикально ориентированных МСНТ, которые имеют диаметр 40-150 нм. Плёнки имеют довольно высокую прочность и малую величину адгезии к подложке, что делает их удобными для дальнейшей обработки. Исследования, проведенные методом просвечивающей электронной микроскопии, показали, что нанотрубки, составляющие плёнку, плотно упакованы в жгуты и эти жгуты образуют волокнистые структуры. Показано также, что МСНТ имеют высокую степень выравнивания. Получены зависимости скорости роста МСНТ от температуры в зоне осаждения, скорости подачи газа-носителя (аргона) и реагентов. Методом рентгенофлуоресцентного анализа исследован характер распределения железа по координате подложки в зависимости от температуры синтеза. Показано, что на входе в реактор содержание железа в МСНТ максимальное, а начиная с середины принимает постоянное значение и понижается при повышении температуры осаждения МСНТ. Проведена оценка состояния наночастиц железа, заполняющих нанотрубки, и их размеров. Валентное состояние атомов железа и их возможное окружение в МСНТ оценивали по данным мессбауэровской спектроскопии. Показано, что образцы МСНТ полученные пиролизом смесей ферроцена и бензола в токе аргона при атмосферном давлении и температуре 850°C, содержат преимущественно железо в виде неориентированного карбида и α -Fe (с размером наночастиц порядка 3 нм) в суперпарамагнитном состоянии, а

рост нанокристаллов δ -Fe происходит перпендикулярно подложке. Продукты охарактеризованы также методами рентгенофазового, термогравиметрического и элементного анализа.

Проведена работа по очистке и модификации полученных МСНТ. Показана возможность получения межслоевых соединений (МСС) нанотрубок, интеркалированных кислотами по аналогии с МСС графита. На дифрактограммах МСНТ, обработанных смесью азотной и серной кислот, наблюдается появление нового набора увеличенных межплоскостных расстояний между sp^2 -слоями углерода (graphene sheet), образующими МСНТ. Наряду с пиком, соответствующему межплоскостному расстоянию в МСНТ 0,343 нм появляется дополнительный пик, соответствующий расстоянию 0,368 нм, сравнимый по интенсивности с пиком 0,343 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ НШ-1652.2003.3, гранта МНТЦ № 2511, проектов РФФИ 02-03-32165 и 03-02-16338, программы Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов», программы «Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров».

ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ТВЕРДЫХ ПЛЕНКАХ Cu-C₆₀

Дмитренко О.П., Кулиш Н.П., Шатний Т.Д.
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Киев, Украина, o_dmytrenko@univ.kiev.ua

Шпилевский Э.М.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь

В данной работе выполнено исследование системы Cu-C₆₀ с использованием методов теории неупорядоченных сплавов. В многозонном обобщении модели Хаббарда в приближении среднего коррелированного поля проведен учет парного кулоновского отталкивания электронов на каждом атоме молекулы. Плотность электронных состояний фуллеренов C₆₀ и фуллеридов Cu-C₆₀ рассчитаны методом функций Грина при T ≈ 0 К. Матричные элементы гамильтониана молекул вычислены из первых принципов методом Слетера-Костера в многозонной s-p-d модели. Интегралы перескока учитывают существующие в молекулах фуллеренов химические связи. По формуле Кубо-Гринвуда рассчитана оптическая проводимость.

Полная плотность электронных состояний (на атом) определялась через условную плотность электронных состояний, которая связана с диагональными матричными элементами функций Грина. С учетом электронных корреляций рассчитан перенос заряда на атомах.

Численные расчеты плотности электронных состояний в системе Cu-C₆₀ (в предположении слабого молекулярного взаимодействия) для ГЦК кристаллов показывают, что вне зависимости от локализации атомов меди имеет место существенный перенос d-электронов с меди на каркас фуллеренов. Наиболее сильное (кулоновское) взаимодействие атомов меди с

окружающими их молекулами фуллеренов имеет место при расположении меди в тетраэдрических порах, когда атомы находятся на прямой, проходящей через центры гексагонов молекулы C_{60} . При этом наблюдается снятие вращательной свободы молекул C_{60} [1]. Максимальный перенос заряда с меди на фуллерены составляет $\sim 6-8$ электронов, а изменение заряда на атоме углерода $\sim 0,5$ электронов. Из-за слабой гибридизации электронная структура энергетических уровней молекулы фуллерена при этом изменяется незначительно, но появляются дополнительные локализованные уровни примесных состояний. С переносом заряда связано также сильное понижение уровней энергии d-электронов меди, что приводит к понижению свободной энергии системы в целом.

В отличие от атомов меди атомы кислорода в среде фуллеренов ведут себя как акцепторы. При расположении атомов кислорода в тетраэдрических порах происходит наоборот перенос небольшого по величине заряда с фуллеренов на кислород (~ 1 электрон). В случае, когда кислород попадает на каркас фуллерена в качестве замещающего атома, наблюдается сильное изменение волновых функций и структуры энергетических уровней кислорода (по сравнению с изолированным атомом кислорода). Показано, что энергетически выгодным является также образование CO (или CO_2) при интенсивном воздействии света (в ультрафиолетовой области).

Наличие атомов меди и кислорода в кристаллической структуре фуллеренов C_{60} приводят к значительным изменениям электронной структуры системы, что существенно влияет на структуру оптических спектров. В зависимости от концентрации кислорода и меди характер оптической проводимости изменяется от полупроводникового до металлического типа.

Литература

1. Dmytrenko O.P., Kulish M.P., Biliy M.M., Hietschold M., Schulze S., Matveeva L.A., Shpilevskiy E.M., Prylutskyy Yu.I., Ulanski J., Wojciechowski R., Kozanecki M. // Hydrogen Ma-

**ПЕРВЫЕ ТРИФТОРМЕТИЛПРОИЗВОДНЫЕ
ЭНДОЭДРАЛЬНОГО МЕТАЛЛОФУЛЛЕРНА $Y@C_{n2}$**

Бубнов В.П.,^a Кареев И.Е.,^{a,b,c} Лебедкин С.Ф.,^b
Болталига О.В.,^{c,d} Ягубский Э.Б.^a

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка,
Россия, bubnov@icp.ac.ru

^bНаучный центр Карлсруэ, Институт нанотехнологии,
Карлсруэ, Германия

^cМосковский государственный университет, Москва, Россия

^dГосударственный университет Колорадо, Форт Коллинс, США

Новые углеродные соединения, включая фуллерены, эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) и нанотрубки, являются перспективными конструкционными элементами при создании наноразмерных материалов нового поколения. Все три класса соединений обладают уникальными электрическими, магнитными, оптическими и химическими свойствами. В настоящее время наиболее развита химия фуллеренов благодаря их доступности для широкого круга исследователей. В то же время химические свойства ЭМФ практически не исследованы из-за проблем синтеза и выделения чистых ЭМФ в препаративных количествах. Для изучения химических свойств ЭМФ в работе впервые предложено использовать вместо нейтральных ЭМФ их стабильные анионные комплексы, которые можно получать в граммовых количествах [1,2]. Исследована твердофазная реакция трифторалкилирования анионных комплексов $Y@C_{2n}$ (ДМФА экстракт) трифторацетатом серебра (CF_3COOAg). Найдены оптимальные условия синтеза экзопро-

изводного $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (соотношение реагентов (1:25), температура (350 – 400°C), время синтеза (6 часов)). Трифторметильное производное $Y@C_{82}(CF_3)_5$ было выделено методом двухстадийной ВЭЖХ, использовались хроматографические колонки двух типов Cosmosil Вискургер и Regis Buckyclutcher. Полученное соединение охарактеризовано методами масс-спектрометрии (рис. 1), ИК- и оптической спектроскопии.

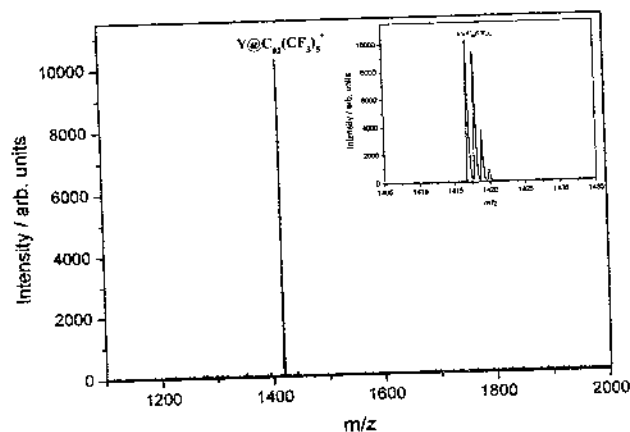


Рис. 1. Масс-спектр чистого (> 99%) трифторметилпроизводного ЭМФ $Y@C_{82}(CF_3)_5$

В работе впервые синтезировано трифторметильное производное $Y@C_{82}(CF_3)_5$ на основе анионных комплексов ЭМФ. Установлено, что реакция трифторметилирования $[Y@C_{82}]^-$ трифторацетатом серебра является селективной и основным продуктом является соединение $Y@C_{82}(CF_3)_5$ (изомер I, II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№ 02-03-33352), INTAS Young Scientist Fellowship № YSF 2002-327/F3, Volkswagen Foundation (I-77/855).

Литература

1. Bubnov V.P., Laukhina E.E., Kareev I.E., et al. Endohedral Metallofullerenes: A Convenient Gram-Scale Preparation // Chem.Mater. 2002 . Vol. 1. P. 1004.
2. Kareev I.E., Bubnov V.P., Laukhina E.E., et al., Experimental Evidence in supporting of the formation of anionic endohedral metallofullerenes during their extraction with N,N-dimethylformamide // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. Vol. 12(1). P. 65.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭРИТРОЦИТОВ С ПЛЕНКАМИ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР ШУНГИТОВОГО УГЛЕРОДА

Борисова А.Г., Рожков С.П.

Институт биологии Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, Россия, borisova@krc.karelia.ru

Рожкова Н.Н.

Институт геологии Карельского научного центра РАН,
Петрозаводск, Россия, rozhkova@krc.karelia.ru

Водные коллоидные растворы, содержащие фуллереноподобные наночастицы шунгитового углерода, образуют стабильные пленки, которые могут оказаться перспективными при создании защитных покрытий, в т.ч. для биомедицинских целей. В последнем случае они должны быть совместимы с кровью и другими тканями организма. Мы исследовали *in vitro* изменения, происходящие в мембранах эритроцитов человека при контакте с такими пленками.

Коллоиды получали при двух режимах обработки водной суспензии порошка шунгита I (98 % углерода) ультразвуком (частота 22 и 44 кГц) и разных значениях pH исходной водной вытяжки. Сформировавшиеся на стеклянной подложке пленки, содержащие агрегаты наночастиц углерода, инкубировали в 1 %-ой взвеси эритроцитов при 37°C в течение 12-72 ч; за время контакта менялась проницаемость клеточных мембран, что приводило к выходу гемоглобина в среду. Количественно этот процесс оценивали по его скорости, которую рассчитывали из кинетических кривых гемолиза. Пленки, приготовленные из фуллеренов C₆₀-C₇₀, повышали устойчивость эритроцитов, в то время как эффекты пленок из шунгитовой дисперсии зависели от исходных условий и способа ее приготовления.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32473).

NANOMATERIALS SYNTHESIS AT COATINGS DEPOSITION

Khudoley A.L.

Institute of mechanics and reliability of machines
of the National Academy of Sciences of Belarus
Minsk, Belarus, khudoley@yahoo.com

The comparative analysis of the methods of the nanomaterials synthesis and methods of coatings deposition showed their essential relationship, first of all, on the basis of the utilized sources of energy - laser, electric arc, plasma t.p. The developers of the methods of coatings deposition indicate that the possibilities of the sources of heating in many respects remain are not amply utilized. In this connection there is a potential possibility of realizing of following synthesis of nanomaterials directly at coatings deposition.

Four possibilities can be realized theoretically:

1. Nanomaterials are synthesized and enter into the composition of coating.
2. Nanomaterials are synthesized and immediately after the formation of base layer is formed thin film on the external surface of coating.
3. Nanomaterials are synthesized as a result of reactions, which occur with the material of coating, but they do not enter into the composition of coating and are the second (or basic) product.
4. Nanomaterials convert structure to another nano-structural state with possible interactions with the coating material by clause 1-3.

It is showed that combustion TiO_2 with the formation of ceramics TiC can be synthesized clusters Ti_8C_{12} and from excess carbon fullerenlikes structures.

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЫСОКОСПИНОВЫХ АНИОННЫХ
СОСТОЯНИЙ В НОВЫХ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА МЕТОДОМ
НЕСТАЦИОНАРНЫХ НУТАЦИЙ СИГНАЛОВ ЭПР**

Адашкевич С.В.

Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
adashkevich@bsu.by

Губская В.П., Нуретдинов И.А.

Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия, in@iopc.knc.ru

Федорук Г.Г.

Institute of Physics, University of Szczecin, Szczecin, Poland,
fedaruk@wmf.univ.szczecin.pl

Поиск производных фуллерена, перспективных для получения новых материалов и биологически активных веществ, представляется в настоящее время актуальным. Изучение строения и свойств этих соединений важно для выявления возможностей их применения в наноустройствах и функциональных материалах. В работе методами стационарной и импульсной нутационной спектроскопии ЭПР исследованы парамагнитные центры в новых фосфорорганических производных фуллерена метанофуллеренового и пирролидинофуллеренового ряда.

Структуры изученных веществ представлены на рис. 1.

В стационарных спектрах ЭПР всех этих веществ обнаруживаются линии с $g = 2,0025$ (линия 1), $g = 2,0014...2,0017$ (линия 2) и $g = 2,0000$ (линия 3). Линии 1 и 2 перекрываются и могут быть частично разделены, используя их различную зависимость от СВЧ мощности. При малой СВЧ мощности ширина линии 1 $\Delta B_{pp} = 0,08$ мТл, линии 2 – около 0,2 мТл. Измерения ЭПР выполнены при комнатной температуре.

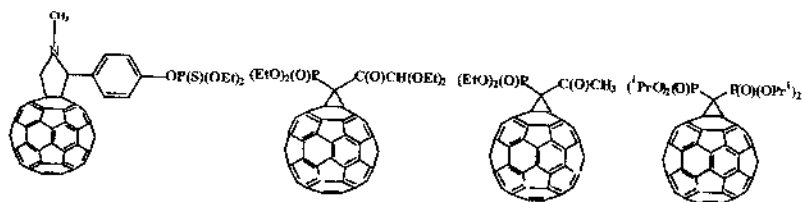


Рис. 1. Изучаемые фосфорорганические производные фуллерена

При импульсных исследованиях нутационные сигналы для линии 3 не наблюдались в силу ее малой интенсивности. Эта линия, исходя из значения g -фактора, связана с анион-радикалом C_{60}^{1-} . Обнаружено, что при фиксированном значении амплитуды СВЧ поля частота нутаций для линии 1 в 1,4 раза больше, чем для линии 2. Частота нутации линии 2 соответствует двухуровневой системе. Нутация, наблюдаемая для линии 1, соответствует переходам $|1, \pm 1\rangle \leftrightarrow |1, 0\rangle$ в системе со спином $S = 1$ и связывается с C_{60}^{2-} . Предполагается, что линия 2 обусловлена C_{60}^{3-} , но в ситуации, когда тонкая структура не проявляется, и при наблюдении нутаций эта система с $S = 3/2$ эквивалентна двухуровневой системе.

Из затухания нутаций оценено время T_m фазовой релаксации высокоспиновых анионных состояний (C_{60}^{2-} и C_{60}^{3-}). Для C_{60}^{3-} $T_m \approx 0,8$ мкс, а для C_{60}^{2-} это время было больше ($T_m \approx 2 \dots 4$ мкс в зависимости от образца). Время спин-решеточной релаксации T_1 , измеренное методом двухимпульсной запаздывающей нутации, также для состояний C_{60}^{3-} было короче, чем для состояний C_{60}^{2-} ($T_1 \approx 170$ мкс и 270 мкс соответственно).

Анализируется замеченная нами близость измеренных параметров исследованных парамагнитных анионных состояний в разнотипных веществах (фуллеропирролидин с P(S)группой и метанофуллерены).

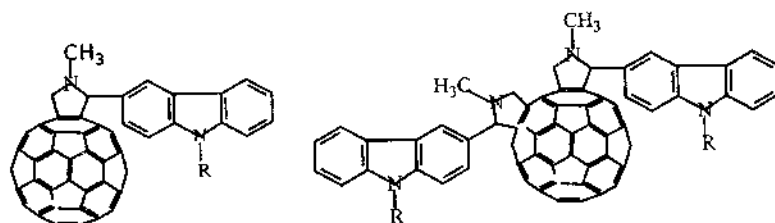
Работа поддержана РФФИ (гранты 02-03-32900, 03-03-96248pТатарстан) и АН Татарстана.

СИНТЕЗ НОВЫХ КАРБАЗОЛИЛПИРРОЛИДИНОФУЛЛЕРЕНОВ

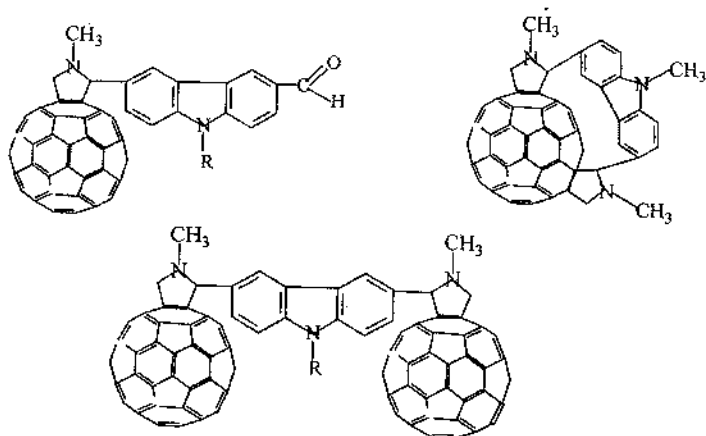
Овечкина Е.В., Губская В.П., Янилкин В.В., Настапова Н.В.,
Зверев В.В., Нуретдинов И.А.

Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова, Казань, Россия, in@iorg.knc.ru

Продукты взаимодействия фуллера с карбазолом и его производными перспективны для получения новых материалов, используемых в нанотехнологиях. Изучение строения и свойств этих соединений важно для выявления возможностей их применения в наноустройствах и функциональных материалах. В настоящей работе нами на основе карбазолилальдегидов синтезированы новые пирролидинофуллерены, содержащие в своем составе фрагменты карбазола, структуры которых представлены ниже.



Кроме представленных выше препаратов, нами синтезированы бис-аддукты мостикового типа на основе диальдегидов карбазола.



Строение полученных карбазолилпирролидинофуллеренов изучено методами ЯМР (^1H , ^{13}C), ИК- и УФ-спектроскопии, состав доказан масс-спектроскопией (электронный удар и MALDI-TOF). Пространственная структура новых производных фуллерена изучена методами квантовой химии (DFT, GAMESS, GAUSSIAN).

Работа поддержана РФФИ (гранты 02-03-32900, 04-03-32287, 03-03-96248рТатарстан) и АН Татарстана.

ИЗОМЕРЫ C_{10} С ОСЬЮ СИММЕТРИИ ПЯТОГО ПОРЯДКА

Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вырко С.А.
Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,
poklonski@bsu.by

В связи с поисками путей оптимизации получения фуллеренов и углеродных нанотрубок интенсивно изучаются углеродные кластеры [1]. Кластер C_{10} представляет особый интерес. Он доминирует в масс-спектрах анионов углеродных кластеров [2]. Считается [1], что при $n = 10$ кластеры C_n меняют свою форму: при $n < 10$ они преимущественно линейные, а при $n \geq 10$ преимущественно кольцеобразные. Циклическая молекула C_{10} , являясь дважды ароматической системой, обладает особой устойчивостью [3]. Однако в экстремальных условиях, при которых происходит синтез фуллеренов, могут существовать и другие изомеры C_{10} , отличные от традиционно рассматриваемых линейных и кольцеобразных. В работе [4] было обращено внимание на возможность существования наряду с кольцеобразной молекулой C_{10} другого изомера C_{10}^* этой молекулы также с осью симметрии пятого порядка, который играет важную роль в предложенном в [4] механизме образования фуллеренов и нанотрубок в плазме дугового разряда. В данной работе мы провели детальные квантово-механические расчеты структуры этого изомера, а также исследовали координату реакции для его перехода в кольцеобразный изомер.

Расчеты проводились полуэмпирическим методом молекулярных орбиталей PM3 [5]. Для контроля точности были проведены также расчеты основных состояний изомеров C_{10} и C_{10}^* методом функционала плотности [6], которые дали не сильно отличающиеся от PM3 результаты.

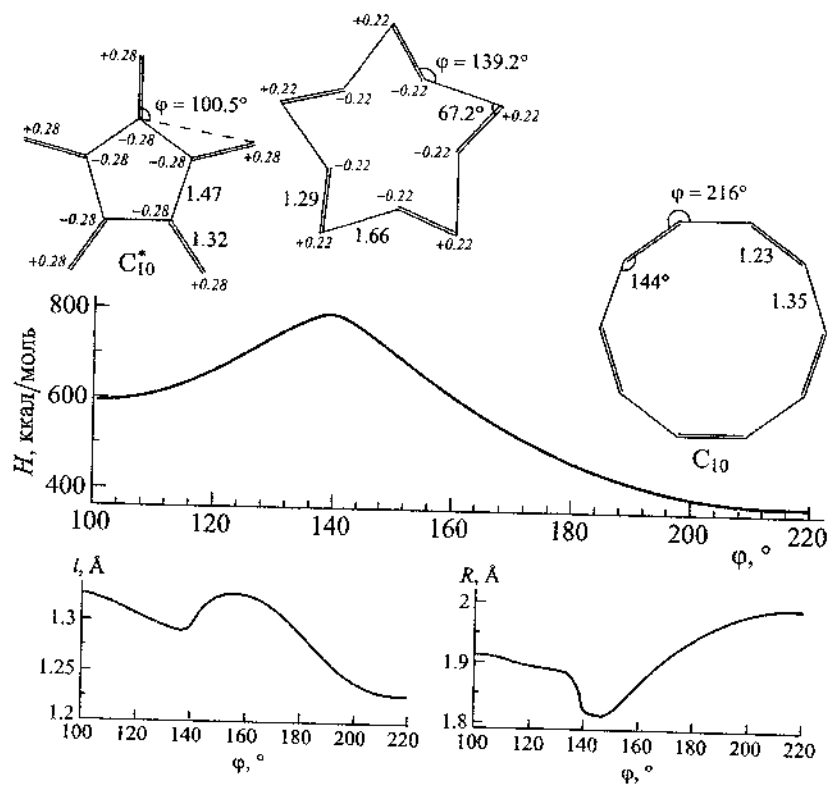


Рис. 1

На рисунке представлены результаты расчетов по методу РМЗ структуры двух изомеров молекулы C_{10} и переходного состояния, соответствующего вершине разделяющего их потенциального барьера. Указаны длины связей в Å и заряды на атомах в единицах модуля заряда электрона. Переход между двумя изомерами происходит с сохранением симметрии D_{5h} , молекула при этом остается плоской. Геометрия молекулы в каждой точке пути реакции полностью определяется тремя параметрами: углом поворота ϕ двойной связи, длиной l двойной связи и расстоянием R центров двойных связей от центра масс молекулы. На рис. 1 приведена зависимость энтальпии H образования молекулы от угла ϕ , а также соответствующие координаты

нате реакции значения I и R . Величина энергетического барьера, разделяющего изомеры, оказалась большой ($\approx 8,4$ эВ), так что вероятность безактивационного туннельного перехода изомера C_{10}^* в основное кольцеобразное состояние C_{10} пренебрежимо мала. Таким образом, соотношение количества этих изомеров в плазме дугового разряда определяется кинетикой их образования. Центрами образования C_{10}^* могут являться присутствующие в плазме заряженные частицы, которые, как известно, поляризуют и притягивают к себе нейтральные молекулы. Расчеты структуры изомера C_{10}^* (см. рисунок) показывают сильную поляризацию составляющих его молекул C_2 .

Литература

1. Van Orden A., Saykally R.J. Small carbon clusters: spectroscopy, structure, and energetics // Chem. Rev. 1998. Vol. 98, № 6. P. 2313–2357.
2. Carman Jr. H.S., Compton R.N. Electron attachment to C_n clusters ($n \leq 30$) // J. Chem. Phys. 1993. Vol. 98, № 3. P. 2473–2476.
3. Liang C., Schaefer III H.F. Carbon clusters: the structure of C_{10} studied with configuration interaction methods // J. Chem. Phys. 1990. Vol.93, № 12. P. 8844–8849.
4. Poklonski N.A., Kislyakov E.F., Bubel' O.N., Vyrko S.A. On possible initial growth stages of fullerenes and nanotubes in the carbon plasma // Plasma Physics and Plasma Technology: Proc. IV Int. Conf., Minsk, Belarus, September 15-19, 2003 / IMAP. Троицк: Изд-во "Тривант", 2003. Vol. II. P. 999-1001.
5. Stewart J.J.P. Optimization of parameters for semiempirical methods// J. Comp. Chem. 1989. Vol.10, № 2. P.209–264.
6. HyperChem, Release 6.0 for Windows (Hypercube, Inc., Gainesville, FL, 2000).

ВНУТРЕННИЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ НАПРЯЖЕНИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРИТОВЫХ И МЕТАЛЛФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЁНОК

Матвеева Л.А., Литвин П.М., Колядина Е.Ю.
Институт физики полупроводников НАНУ,
Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua
Дуб С.Н.

Институт сверхтвёрдых материалов НАНУ,
Киев, Украина, lz@ism.kiev.ua
Шпилевский Э.М.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Применение фуллеренсодержащих плёнок в качестве защитных и антифрикционных покрытий для электронной техники и биомедицины требует знания их механических свойств. Кроме того, при осаждении плёнок на инородные подложки в гетероструктурах возникают внутренние механические напряжения (ВМН), наличие которых может приводить к различным эффектам: от изменений структуры энергетических зон, коэффициентов диффузии до появления дефектов на границе раздела гетеросистемы, снижения адгезионной прочности контакта плёнка-подложка, трещинообразованию или отслаиванию. Настоящая работа посвящена исследованию ВМН, нанотвёрдости, упругости, износостойкости фуллеритовых и металлфуллереновых плёнок в зависимости от состава, наноструктуры и условий изготовления. Фуллеритовые плёнки C_{60} осаждались из молекулярного пучка в вакууме термическим испарением порошка C_{60} из танталовой эфузионной ячейки на неподогреваемые плоскопараллельные подложки кремния, покровного стекла или титана. Металлфуллереновые плёнки разного состава были получены одновременным термическим испарением порошка C_{60} и металла (Cu, Al, Ti, Sn) из независимых испарителей. Ве-

личина ВМН в плёнке определялась по стреле прогиба гетеросистемы, записанной на профилометре М-201 или Talesurf-4, с использованием формулы Стоуни, связывающей упругую деформацию плёнки с кривизной гетеросистемы. Износостойкость и наноморфология поверхности плёнок исследовались с применением атомно-силовой микроскопии на установке Nanoscope IIIa в режиме контактной и динамической моды, соответственно. Измерения твёрдости и упругости проводились на механическом микроанализаторе (нанотвёрдомере) Nano Indenter H в режиме диаграммы нагружения и разгрузки индентора Берковича. Из значений глубин проникновения индентора вычислялись площади контакта и нанотвёрдость, а упругое восстановление отпечатка использовалось для нахождения модуля упругости.

В фуллеритовых и металлфуллереновых плёнках величина сжимающих механических напряжений достигала 3.2 ГПа. Установлена корреляция между ВМН, упругостью и нанотвёрдостью плёнок C_{60} . С увеличением толщины плёнки они резко убывают, выходя на практически постоянное значение при толщине плёнки 0.3 мкм. Упругие свойства плёнок C_{60} зависели также от типа используемой подложки. Более твёрдые и упругие плёнки получаются на стекле. На титановых подложках при толщине плёнки 0.5 мкм модуль Юнга имел значение 77 ГПа, а нанотвёрдость 0.9 ГПа.

Для металлфуллереновых плёнок с увеличением содержания металла упругость и нанотвёрдость возрастают, возрастает также износостойкость покрытий, что объясняется изменением наноструктуры металлфуллереновых плёнок.

Полученные результаты указывают на перспективность использования фуллеритовых и металлфуллереновых покрытий на титане для биомедицинских целей при изготовлении эндопротезов, а плёнок на кремнии и стекле для использования в электронной технике, поскольку трещинообразование и отслаивание плёнок не наблюдалось вплоть до толщины 2 мкм.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СТРУКТУРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА Фуллеритовых пленок при γ – ОБЛУЧЕНИИ

Матвеева Л.А., Юхимчук В.А.
Институт физики полупроводников НАНУ,
Киев, Украина, matveeva@isp.kiev.ua

Хиврич В.И.
Институт ядерных исследований НАНУ, Киев, Украина,

Шпилевский Э.М.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Фуллеритовые и фуллеренсодержащие углеродные плёнки имеют широкие потенциальные возможности для различных функциональных целей в электронной, сенсорной и робототехнике, биомедицине. Эти возможности обусловлены многими факторами, один из них – наноструктура углеродного материала, которая определяется электронной конфигурацией атомов углерода sp^1 , sp^2 , sp^3 . В новой аллотропной форме углерода – фуллеренах – среди известных составов молекул наиболее устойчивы C_{60} . Ранее нами было исследовано влияние обработки гетеросистемы C_{60}/Si в гелиевой плазме на спектры комбинационного рассеяния света (КРС) плёнок C_{60} и показано, что кроме радиационного распыления плёнок происходит также развал фуллереновых молекул.

В данной работе исследовалась возможность трансформации наноструктуры плёнок C_{60} с устранением нежелательного эффекта радиационного распыления, который приводил к уменьшению толщины плёнки C_{60} вплоть до её исчезновения. Для этой цели была использована радиационная обработка гетеросистем C_{60}/Si γ - квантами ^{60}Co . Фуллеритовые плёнки осаждались вакуумным термическим испарением порошка C_{60} из

эффузионной танталовой ячейки на неподогретые подложки Si (100). Толщина плёнок составляла 0,5...2 мкм. При малых скоростях осаждения получались чисто фуллеритовые плёнки, с повышением скорости осаждения происходил развал молекул C_{60} на подложке Si. Структура ближнего порядка плёнок до и после облучения γ - квантами определялась по спектрам КРС, полученным на двухлучевом монохроматоре ДФС-24 при комнатной температуре. Регистрация сигнала обеспечивалась охлаждаемым ФЭУ-136 в режиме счёта фотонов. Спектры возбуждались излучением аргонового лазера ЛГИ - 404 с $\lambda = 514.5$ нм. Доза облучения изменялась в интервале $10^6 \dots 10^8$ Р. Установлено, что в зависимости от дозы облучения формируется структура с различным характером ближнего порядка. При малых дозах облучения происходит развал молекул C_{60} , что проявляется в снижении интенсивности линий КРС с модами Ag, Hg и появлением полос, соответствующих алмазоподобным плёнкам с графитоподобной структурой ближнего порядка. При этом наблюдалась фотолюминесценция в видимой области спектра, характерная для спаренных молекул углерода. С увеличением дозы облучения люминесценция исчезала, интенсивность Ag и Hg мод в КРС возрастала, снижалась интенсивность линий, соответствующих алмазоподобной структуре, появлялись дополнительные линии, характерные для полимеризованного фуллерита. Сделан вывод о возможности радиационной самосборки молекул C_{60} из спаренных молекул C_2 и радиационно-стимулированной полимеризации фуллеренов.

KINETICS OF CARBON CLUSTERS GROWTH IN GAS-DISCHARGE PLASMA

Stepanov K.L., Stankevich Y.A., Stanchits L.K.
A.V.Lykov Heat and Mass Transfer Institute NAS
Minsk, Belarus, kls@hmti.ac.by

The influence of cluster charges on their coagulation and fullerene formation was shown experimentally in [1] and theoretically in [2, 3]. The value and the sign of the charges of carbon clusters depend on the plasma parameters, in particular, on the electron density and temperature as well as their own cluster characteristics. The equilibrium approach was used for the determination of carbon cluster charges in [2]. In work [3] the Saha relations were used to determine the probabilities of various charged states whereas electron concentration was described on the basis of the kinetic approach. In the given work (see also [4]) a more consecutive model, which describes the kinetics of cluster charging, is considered. It allows to study the process of fullerene synthesis in detail and to clear up the role of cluster electric charges.

The basic assumptions of semi-empirical kinetic model of cluster growth are the following. The carbon cluster coagulation process takes place in a stationary conditions characteristics of which are considered known. Plasma and carbon vapors, extending in buffer gas (helium), are cooled and form clusters of various weight. Free electrons are generated not only at cluster ionization, but also due to the presence of small additives of the metal with low ionization potential in plasma. Any collision of clusters C_n and C_k , having accordingly n and k of carbon atoms, with some probability W_{nk} results in the formation of C_{n+k} cluster. Inverse processes are not taken into account, since in the temperature range where there is cluster growth, their fragmentation velocity is small because of quite large binding energy. The role of coulomb interac-

tion of charged clusters was described through correction to the cross-section of the appropriate collisions. It is supposed, that clusters may be once ionized, neutral and have a negative charge because of big electron affinity. It is supposed, that the growth of carbon clusters proceeds in turbulent gas jet, the distribution of parameters along which depends on one coordinate. When solving the kinetic equations, the effective cluster size R_n dependence on the number n is set empirically. This function is not monotone and also takes into account increase R_n in the region of the existence of chains, flat single and double rings. The data, necessary for the calculations, about energy cluster structure, their ionization potentials and electron affinities have been obtained with the use of the package VASP [5]. Initial cluster size distribution was chosen either according to the equilibrium at current parameters of a plasma jet or the given ratio between small cluster concentrations. The analysis has shown, that result of the calculation substantially depends on many parameters of the given model. In particular, the dynamics of charging and recharging is determined mainly by the cluster ionization and recombination velocities.

The work has been supported by INTAS (Project 01-2399).

References

1. Afanas'ev D.V., Dyuzhev G.A. et al Influence of charged particles on the process of fullerene formation // *Pis'ma v Zhur. Tekh. Fiziki*. 1999. Vol. 25. P. 35-40.
2. Churilov G.N., Fedorov A.S. et al.. Influence of electron concentration and temperature of fullerene formation in a carbon plasma // *Carbon*. 2003. Vol. 42. P. 173-179.
3. Stepanov K.L., Stankevich Yu.A., Stanchits L.K. et al. The effect of electron density on the kinetics of fullerene formation in carbon plasma // *Tech. Phys. Lett.*. 2003. Vol. 29, № 11. P. 927-929.
4. Stepanov K.L., Stankevich Yu.A., Stanchits L.K.. Dynamics of carbon cluster growth in discharge plasma with graphite electrodes // TPP-8. Strasbourg 24-28 May 2004.

5. Kresse G., Furthmuller J.. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane wave basis set // *Comput. Mat. Sci.* 1996. Vol. 6. P. 15-50.

HEAT PUMPS WITH NATURAL FRIENDLY FLUIDS APPLICATION

Vasiliev L.L.

Luikov Heat and Mass Transfer Institute,
National academy of science, Minsk, Belarus
LVASIL@ns1.hmti.ac.by

Resorption systems are considered as an alternative to vapour compression systems in space cooling, industry and the building sector to satisfy the heating and cooling demand without increasing the electricity consumption [1-3]. Conventional (absorption) heat pumps can't provide the temperature lifts 100-150 °C. A large variety of chemical heat pumps exist, but a few resorption chemical heat pumps, hydrogen based are available in the literature. Resorption heat pumps provide high storage capacity and high heat of reaction as compared to sensible heat generated by absorption. They ensure the cold and hot output (heating and cooling) simultaneously. Nowadays the sorption technology is steadily improving and the increase at sorption market is strongly related to the energy policy in different countries. Actual sorption technologies (liquid and solid sorption cycles) have different advantages and drawbacks with regard of their compactness, complexity, cost, the range of working temperature. The resorption technology advantages at first are related to the nature friendly refrigerants such as hydrogen, water, ammonia, CO₂ (no CFC, HCFC, HFC) and at second they are thermally driven and can be coupled with a low temperature waste heat, solar heat, burning fossil fuel, or biomass. The unique advantage of resorption systems related with its ability to use a significant number of couples solid-gas without liquid phase and ensure the heat

and cold production. The solid resorption machine demonstrates its possibility to be served as a very effective thermal compressor capable to reach the compression ratio more than 100 in one single cycle, which is impossible to have with a single stage vapour compression mechanical device. The optimization of the sorption technologies is related with multi cascading cycles]. From previous publications it has been concluded, that chemical heat pumps and refrigerators based on reversible solid-gas resorption cycles could have interesting applications for space cooling, when a high temperature waste heat source is available and/or the exigencies of the harsh external environment necessitates thermal control of an object. The vibration free operation and the large number of solid - gas alternatives make it possible to provide cooling and heating output in the temperature range 243K-573K. Recently a micro technology in heat pumps systems is becoming available mostly for the electronic components cooling, fuel cells thermal control, heating/cooling vehicles, buildings and other applications. Mini sorbent bed canisters as compressors with some mini heat exchangers (miniature heat pipes) are considered as very interesting for such a case.

The goal of this work is an experimental verification of a basic possibility to advance two-effect sorption cycles using physical adsorption (active carbon fiber, or fabric „Busofit“). Resorption heat pump is simultaneously refrigerator and steam generator, based on the waste heat application (the low temperature energy source). Usually the heat pump performance can be characterised by the upgrading temperature, specific power production (cooling, or heating), coefficient of performance (COP), coefficient of amplification (COA) and exergetic efficiency. Actual temperature upgrade gives the temperature gain obtained from lower temperature (water) to the high level (steam), while the specific power production gives the amount of heat generated or extracted by the resorption heat pump to the amount of working substance used („Busofit” + hydrides). Coefficient of performance COP is

defined as the efficiency in cold production (enthalpy of resorption divided by heat supplied for regeneration), while coefficient of amplification COA represents the ratio of hot production to the heat supplied for regeneration:

$$\begin{aligned} \text{COP} &= Q_{\text{res}}/Q_{\text{reg}}; \\ \text{COA} &= (Q_{\text{res}} + Q_{\text{abs}})/Q_{\text{reg}}. \end{aligned}$$

Exergetic efficiency is defined as the ratio of output exergy and the input. These efficiencies could be represented as:

$$\eta_{\text{ex}} = \text{COA} \left[\frac{1 - \frac{T_0}{T_h}}{1 - \frac{T_0}{T_s}} \right],$$

where $(1 - T_0/T_i)$ is the Carnot temperature; T_0 – ambient temperature; T_h – high temperature; T_s – source temperature. The specific cooling power (SCP) is another important parameter of the resorption heat pump performance: $\text{SCP} = Lm/t$, where L – latent heat of vaporisation, kJ/kg; m – mass of working fluid per kg of sorbent, kg; t – cycle time.

Conclusions

Experiments based on coupling salts NiCl_2 , MnCl_2 , BaCl_2 with an active carbon fiber „Busofit“ demonstrated a possibility to have a resorption heat pump with simultaneous heat generation (steam at $T = 120^\circ\text{C} - 130^\circ\text{C}$) and chilled water production ($T = 3^\circ\text{C} - 5^\circ\text{C}$) with COP near 1.2. Heat recovery by the heat pipe thermal regulation and internal mass regeneration between the reactors out of phase could increase this COP up to 1.4-1.5. The resorption heat pump with heat output 1400-1500 W is an autonomous, portable device, allowing the user to apply this system in space or on the

ground (underwater, underground), to supply, or postpone the heating and cooling production, and to control the heat and cold output. The device has no moving parts, is noiseless and light. The pressure control regulation of the heat pump functioning is reliable and simple.

References

1. Vasiliev L. L., Gulko N.V., Khaustov V.M., Solid adsorption refrigerators with active carbon – acetone and carbon – ethanol pairs // Solid sorption refrigeration, Symposium, Paris: 18 – 20 November 1992. P. 92 – 99.
2. Vasiliev L.L., Kanonchik L.E., Antukh A.A. and Kulakov A.G. NAX Zeolite, Carbon Fibre and CaCl_2 Ammonia Reactors for Heat Pumps and Refrigerators, 1996, Adsorption 2. P. 311 – 316.
3. Vasiliev L., Nikanpour D., Antukh A., Snelson K., Vasiliev L.Jr., Lebru A. Multisalt-carbon chemical cooler for space applications // J. of Engineering Physics & Thermophysic. 1999. Vol.72, N3. P. 595-600.

ACTIVATED CARBON FOR GAS ADSORPTION

Vasiliev L.L., Kulakov A.G., Mishkinis D.A.
Luikov Heat and Mass Transfer Institute, Minsk, Belarus,
LVASIL@ns1.hmti.ac.by

Safonova A.M., Luneva N. K.
Institute of General and Inorganic Chemistry, Minsk, Belarus

The new technology of cheap activated carbon production fabricated by special thermal treatment of impregnated raw (wood, sawdust, lignin, straw, paper for recycling, peat etc.) is attractive for

modern sorption technologies. The use of specific organic and non-organic compounds as raw impregnates offers production activated carbons with controlled porous structure and high yield (up to 50 weight %). Developed advanced technology allows to produce the homogeneous carbon adsorbents with benzene pore volume 0,3-0,6 cm³/g (70-80 % - micropores fraction), nitrogen surface area up to 1500 m²/g, iodine adsorption capacity 40-70 weight % and methane adsorption capacity up to 150 mg/g (3,5 MPa, 20°C). Impregnated cellulose-containing raw for manufacture special activated carbon materials for methane and hydrogen storage systems with high micro porosity, surface area and narrow micropore size distribution is the goal of this research program. Simplicity and low power-consumption of developed technology is the reason of low cost production of activated carbon which is interesting for the market. Advanced industry and science have a need for carbon materials (including nano-tubes) with special properties: high porosity and specific surface. The second goal of this presentation is the development of new method for direct regulation of carbon materials chemical composition and structure from cellulose-containing raw materials. The method is based on combustion treatment of wood impregnated by catalyst. The wide scale of cheap and high effective solid sorption materials is required for successful adsorption technology development. At present a good deal of efforts are undertaken in the research and design of solid sorption refrigerators, air-conditioning systems, heat pumps [1, 2], adsorption systems for natural gas storage [3, 4]. The activated carbon fiber ("Busofit") and activated carbon fabricated from timber (ИОHX) are such perspective materials. They have good kinetic characteristics of sorption processes and high adsorption capacity for different refrigerants (ammonia, acetone, water) and gases (methane, hydrogen). Unfortunately, the high cost of activated carbon fibers prevents to it's industrial commercialization. Therefore the problem of new and cheap adsorbents development is a high-priority task. As a rule, activated carbon adsorbents are produced in two stages; in our tech-

nology carbonization and activation are performed simultaneously. The waste of timber was applied as a raw material and the Lewis acids and some inorganic salts were used as an impregnate. Impregnation was performed inside plastic bathe (modules 15) during 12 hours. The mechanical press was used to remove the excess of impregnate by squeezing of wood raw. Adsorption characteristics measurement was made by usual gravimetric method (benzene, nitrogen) and by combined volumetric-gravimetric technique designed in the Luikov Heat and Mass Transfer Institute (methane). The optimal temperature of carbon treating is around 700°C . The sharp rising of benzene isotherms at the initial part of adsorption procedure testifies the presence of developed microporous structure. The hysteresis loop shape is the evidence of small percentage of mesopores volume in the activated carbon. Based on analysis of benzene vapor adsorption isotherms it is clear that samples of activated carbon belong to the fine-pored adsorbents such as H3 on classification IUPAC. On the table 1 characteristics of porous structure (V_s , V_{mi} , V_{me} , V_{ma} , V_{sum}) and adsorption activity of carbon sorbent obtained at THT 700°C are presented. The structural and chemical heterogeneity of cellulose raw material causes nonuniform distribution of additives throughout its volume (the fluid is concentrated mostly in the cellulose pores, capillaries, interfiber space and amorphous regions). In Fig. 1- 2 the developed activated carbon (sample 4) macro structure is shown.



Fig 1. Active carbon element (ИОHX). Image multiplied by 30 times

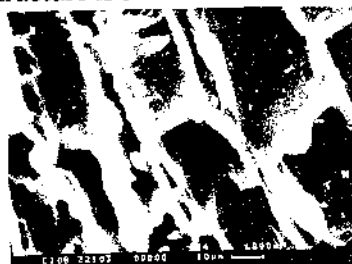


Fig 2. Active carbon element. Image (ИОHX) multiplied by 1000 times

Table 1. Characteristics of porous structure and adsorptive activity of carbon sorbents made from wood waste materials with temperature heat treatment 700°C

№ sam ple	Volume of adsorptive pores, cm ³ /g			V _{mi} /V _s	V _{sum} , cm ³ /g	V _{ma} , cm ³ /g	Activity for iodine, mas. %
	V _s	V _{mi}	V _{me}				
1	0.22	0.16	0.06	0.73	1.5	1.28	28
2	0.18	0.13	0.05	0.72	1.52	1.32	26
3	0.26	0.2	0.06	0.77	1.54	1.28	44
4	0.60	0.47	0.13	0.78	1.64	1.04	70
6	0.28	0.21	0.07	0.75	1.54	1.26	52
7	0.51	0.41	0.10	0.80	1.56	1.05	60

V_s - bulk of adsorptive pores (V_s=V_{mi}+V_{me}), V_{mi} - bulk micropores, V_{me} - bulk mezopores, V_{sum} - bulk of pores on moisture capacity, V_{ma} - bulk of macropores (V_{ma}= V_{sum}- V_s)

In our next experiments two samples of activated carbon "Busofit" obtained by new technology were investigated. The surface inside the samples was measured with "Micromeritics AccuSorb 2100" and BET Sorbtometer NOVA and is equal from 1140 m²/g up to 1570 m²/g. On the Table 2 some new results on "Busofit" parameters, including sorption capacity are shown. Now it is clear, that ANG storage vessels filled with "Busofit" have some benefits such as high methane storage capacity near 150 v/v. "Busofit" can be used as a compact sandwich with flat heat pipes, applied as thermal control systems. It can be considered as a typical microporous adsorbent with pore diameter near 1-2 nm and at the same time as material with good gas permeability. The micropore distribution

is performed mostly on the carbon filament surface. To minimize a void space and increase the adsorbent capacity the active carbon fiber need to be compressed together with a binder. Nowadays a program was undertaken to examine the parameters of an active carbon fiber to optimize both the mass uptake of methane and the carbon density. "Busofit" is an universal adsorbent which is efficient to adsorb different gases (H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , NH_3 , etc.).

Table 2. CH_4 sorption capacity on different active carbons ("Busofit") at room temperature and $P = 35$ bar.

№	Active carbon samples	Density g/cm^3	Specific surface, BET, m^2/g	CH_4 sorption % ($g/100$ g)	CH_4 sorption g/ml	CH_4 volumetric sorption capacity, v/v
1	Busofit AYTМ 055, Fabric	0,40	1530	15,1	60,4	92,4
2	Busofit AYTМ 055 tablets	0,50	1200	13,3	66,5	101,7
3	Busofit T 050Y, Fabric	0,47	1329	16,0	75,2	115,1
4	Busofit T 050Y - tablets	0,54	1143	14,3	77,2	118,1
5	Busofit T 050Y + additional activation (4 h) in CO_2	0,47	1576	17,5	82,3	125,8
6	Busofit T 050Y + additional (4 h) activation in CO_2	0,36	1714	17,0	61,2	93,6
7	Busofit T 050Y + additional (4 h) activation in CO_2	0,46	1206	17,0	78,2	119,6
8	Busofit T 050Y + additional (4 h) in CO_2 , $P = 45$ bar, $T = -15$ °C	0,46	1206	20,8	95,7	146,4

Conclusions

Low cost activated carbons (ИОHX) can be widely used for the purification and monitoring of the environment. Activated car-

bons ("Busofit") could be recommended as filling agents for adsorbers of heat pumps and refrigerators, for natural gas and hydrogen storage and transportation systems and as a host material for chemical sorbents and catalysts.

Reference

1. Vasiliev L.L., Mishkinis D.A., Antuh A.A., Vasiliev L.L. Jr. A solar and electrical solid sorption refrigerator // *Int. J. Therm. Sci.* 1999. Vol. 38, № 2. P.220-227.
2. Vasiliev L.L. Mishkinis D.A., Antuh A.A., Vasiliev L.L. Jr. Solar-gas solid sorption heat pump // *Proc. of the Int. Sorption Heat Pump Conf., ISHPC '99, Munich, Germany, 24-26 March, Munich.* 1999. P. 117-122.
3. Vasiliev L.L., Mishkinis D.A., Antukh A.A., Vasiliev L.L. Jr. Solar – Gas solid sorption refrigerator // *Adsorption* 2001. № 7. P. 149-161.
4. Vasiliev L.L. Chemical heat pump, NATO ASI SERIES VOLUME: Low –Temperature and Cryogenic Refrigeration – Fundamentals and Applications, June 23 – July 5, 2002, Altin Yunus – Cesme, Izmir, Turkey.

ПИРОЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН НА LaNi_5H_x и LaNi_3H_x

Володин А.А., Тарасов А.Б., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия, btarasov@icp.ac.ru

Известно, что каталитическое разложение углеводородов на 3d-переходных металлах приводит к образованию углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ), причем нанесение металлов регулируемой дисперсности на различные подложки позволяет проводить синтез УНТ и УНВ определенных типов, поскольку морфология образующихся структур зависит от химической природы и размеров каталитической частицы [1, 2]. В связи с этим представляется перспективным использование различных по дисперсности порошков интерметаллических соединений Ni с La, на поверхности которых при пиролизе углеводородов образуется каталитическая система Ni/LaC₂ [3].

В данной работе синтез углеродных наноструктур (УНС) проводился пиролизом метана и этилена. В качестве прокаталлизаторов были использованы порошки гидридов интерметаллических соединений LaNi_5H_x и LaNi_3H_x , полученных методом гидридного диспергирования [4]. Синтез проводился в проточном реакторе при общем давлении 0.1 МПа и различных температурах (400–900°C). Основное внимание было уделено изучению влияния на состав продуктов пиролиза температуры реакции и состава подаваемой в реактор газовой смеси $\text{C}_n\text{H}_m:\text{H}_2:\text{Ar}$.

Установлено, что при взаимодействии с углеводородом на поверхности использованных гидридов интерметаллических соединений образуются карбид лантана и частицы никеля, которые являются катализаторами роста УНС. При пиролизе этилена заметное образование сажи на поверхности катализатора начинается уже при 400°C, а в случае метана - при более высо-

ких температурах (~700°C). Масса образующейся сажи существенным образом зависит от температуры в реакторе и состава газовой смеси. Максимальный выход продуктов пиролиза наблюдался при 500°C. В большинстве случаев полученные УНВ имели диаметр 10–50 нм и внутреннюю полость. Повышение температуры процесса способствует образованию УНВ с более графитизированной структурой. С ростом температуры скорость подвода углерода из газовой фазы в объем металлической частицы катализатора начинает превышать скорость диффузии и высаждения углерода, что приводит к зауглероживанию каталитических частиц и прекращению роста УНВ. Увеличение содержания водорода в газовой фазе способствует уменьшению аморфного пироуглерода и ведет к повышению доли продуктов, обладающих более графитизированной структурой.

При пиролизе метана в ряде случаев наряду с полыми волокнами образуются заполненные металлом нанотрубки со средним диаметром ~20 нм.

Работа поддержана РФФИ, Грантом Президента РФ, РАН и МНТЦ.

Литература

1. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 41-59.
2. В.В.Чесноков, Р.А.Буянов. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. 2000. С. 675-692.
3. Володин А.А., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Синтез углеродных наноструктур пиролизом C_2H_4 на порошках $LaNi_5$ // Ж. альтернативная энергетика и экология. 2002, №6. С.34-36.
4. Tarasov B.P. Preparation and Properties of Ultradispersed Hydrogen-Sorbing Metals and Intermetallic Compounds // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides. NATO Science Series. II. 2002. Vol.71. P.275-281.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
ПРИ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДОВ
В ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ДУГОВОМ РЕАКТОРЕ
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

Горбунов А.В., Бублневский А.Ф., Моссэ А.Л.,
Коваль В.А., Галиновский А.А.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, gorbunov_hmti@mail.ru

С целью синтеза фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) нами разрабатывался процесс пиролиза углеводородов в дуговом плазмохимическом реакторе (ПХР) атмосферного давления, который по данным группы Елецкого [1] может стать основой эффективной технологии их производства.

Для генерации плазменного потока в ПХР применялся дуговой плазмотрон постоянного тока типа ПДС-ЗД мощностью до 50 кВт, установленный по оси охлаждаемой закалочной абсорбционной секции с общей высотой 0,4 м. Основное отличие от системы авторов [1] - использование в плазмотроне двух вихревых камер и специальной диафрагмы диаметром 0,01 м. Применялся вариант дугового ПХР с использованием специально модифицированного плазменного устройства, предположительно обеспечивающий неравновесный характер синтеза, при использовании смеси азота с пропан-бутаном. В качестве закалочных сред применяли воду и дизельное топливо. Сбор дисперсных продуктов выполнялся путем фильтрационно-осадительного выделения их из образующейся суспензии.

Основной объём экспериментов проведён с вводом в плазмотрон азота и пропан-бутана (реактор ПРН-2, см. рис.1). Диаметр его диафрагмы и длину варьировали. Газ подавали в две вихревые камеры: между катодом и диафрагмой и между диафрагмой и анодом. Смесь азота и пропан-бутана подавалась

в вихревую камеру за катодом и выполняла функции как стабилизирующего дугу газа, так и сырья. При этом диафрагма выполняет не только функции промежуточного электрода и измерительного зонда, но и, вероятно, функцию неравновесного химического реактора с напряженностью поля на два порядка выше, чем в столбе дуги (20-30 В/см).

Для определения базового режима работы плазмотрона в исследуемом ПРХ, вначале проведены опыты при варьируемых условиях. Диапазоны изменения параметров разряда при этом были следующими: сила тока дуги – $I = 155 \div 275$ А, напряжение – $U = 200 \div 280$ В, расход газа в основную вихревую камеру – по азоту $G_{N_2}^1 = 1 \div 1,2$ г/с, по пропан-бутану – $G_{C_3H_8}^1 = 0,3 \div 0,9$ г/с. Расход азота в дополнительную вихревую камеру составлял $G_{N_2}^2 = 0,3 \div 0,6$ г/с. В качестве базового был избран устойчивый режим работы плазмотрона со следующими параметрами: $I = 250$ А, $U = 280$ В, $G_{N_2}^1 = 1,05$ г/с, $G_{C_3H_8}^1 = 0,9$ г/с. Получены пробные количества наноматериалов, которые подвергали физико-химическому исследованию методами БЭТ (по адсорбции паров азота), рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, КР-спектроскопии, а также подвергались химической обработке для экстракции фуллеренов. Установлено, что средняя дисперсность синтезируемых материалов составляет 9 нм и ниже, а содержание углеродных наноструктур (фуллеренов C_{60} , C_{70} и возможно многостенных УНТ) в продукте достигает 10-15 %. Предполагается, что область режимных параметров в процессе синтеза будет следующей: мощность плазмотрона 25-70 кВт; производительность по углеводородному сырью 2-23 кг/ч; температура в реакционной зоне регулируется в интервале от 1000 до 2500 К.

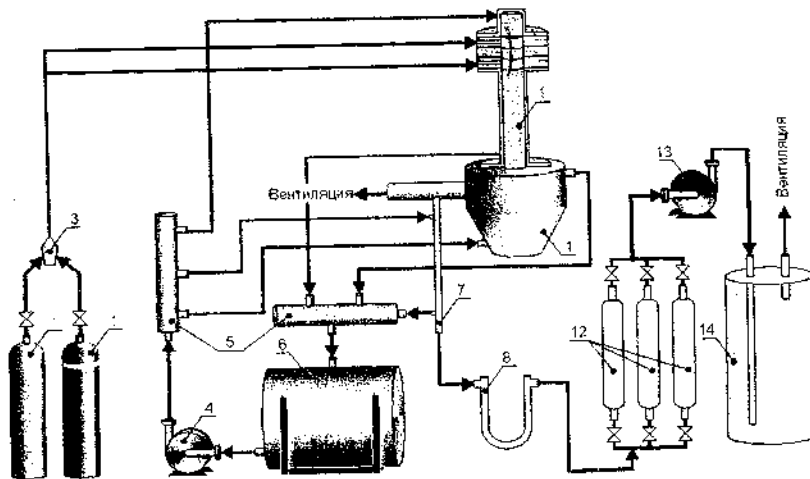


Рис.1. Схема лабораторной установки для синтеза углеродных наноматериалов на базе плазмохимического электродугового реактора ПРН-2:

- 1, 2 – ПХР (плазмотрон, закалочно-абсорбционный узел),
- 3 – газовый смеситель, 4–6 – система охлаждения ПХР,
- 7 – пробоотборник,
- 8 – фильтр для отделения дисперсных углеродных частиц,
- 10, 11 – баллоны с пропан-бутаном и азотом,
- 12–14 – система отбора газа на хроматографический анализ.

Литература

1. Elets'kii A.V., Pal A.F., Dzbanovsky N.N. et al. // Proc. of 4th Intern. Conf. on Plasma Physics and Plasma Technology (Minsk, Belarus). 2003. P. 926-929.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ СТЕНД ДЛЯ СИНТЕЗА МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Шушков С.В., Горбатов С.В., Жданок С.А., Михайлов А.А.,
Плевако Ф.В.

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

Гасенкова И.В., Мухуров Н.И.

Институт электроники НАН Беларуси, Минск, Беларусь

Получение углеродных наноструктур предполагается на катализаторе при температуре 500 - 700°C в реакторе импульсного барьерного разряда атмосферного давления. Одним из возможных механизмов образования углеродных наноматериалов может быть осуществление т.н. реакции диспропорционирования по схеме [1]:

$CO(v) + CO(w) \rightarrow CO_2 + C$; $E_v + E_w \geq 5.5 \text{ eV}$, где $CO(v)$ и $CO(w)$ – колебательно возбужденные молекулы окиси углерода. Прогретый газ поступает в реактор (см. рисунок), где происходит осаждение углерода на массиве наноразмерных катализаторов.

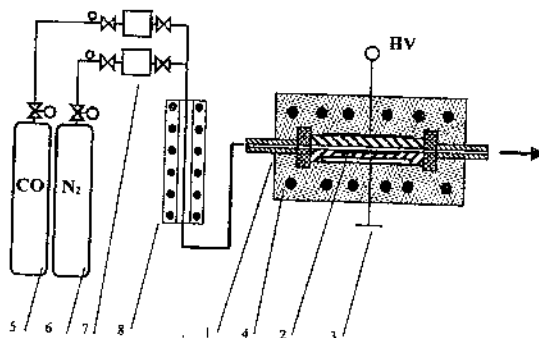


Рис.1. Схема экспериментального стенда: 1 - реактор, 2 - образец-подложка, 3 - выводы электропитания, 4 - нагреватель, 5 - баллон CO , 6 - баллон N_2 , 7 - контроллеры газовой линии, 8 -нагреватель

Режимы горения разряда обрабатывались на реакторе с полупрозрачным металлизированным покрытием одного из электродов. Высокая пространственная однородность плазмы обеспечивается применением генератора высоковольтных импульсов наносекундных длительностей [2]. Фотографирование разряда позволило оптимизировать соотношение между расходом газа и величиной энергозатрат. Поверхность подложки имеет структуру регулярных пор, заполненных катализатором. Подготовка анодированных подложек осуществляется на специальном стенде и позволяет варьировать диаметр и глубину пор, шаг между ними [3]. Диагностика полученных структур будет производиться на электронном и атомно-силовом микроскопах, а также на ИК- спектрографе.

Применение высокотемпературного реактора, высоковольтной импульсной техники наносекундной длительности и структурированных подложек с каталитическим заполнением наноразмерных ячеек позволяет широко варьировать условия для получения углеродных наноструктур и оптимизировать процесс их синтеза.

Литература

1. Harris Reter J.F. Carbon Nanotubes and Related Structures, Cambridge Univ. Press, 1999.
2. Harbatau S.V., Pliavaka F.V., Mikhaylau A.A., Shushkou S.V., Zhdanok S.A., Comparative investigation of barrier discharge excited by pulse and sine voltage - contr. papers 6 international school-seminar // Nonequilibrium processes and their applications. Minsk, 2002. - P.165-168.
3. Мухуров Н.И. Особенности анодного оксида алюминия как диэлектрика для различных приборов микроэлектроники // Микроэлектроника. 1999. Т.28, №4. С.313-318.

Трибологические свойства оксидокерамических покрытий, модифицированных фуллеренами

Комарова В.И., Комаров А.И.
Институт механики и надежности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, komarova@inmash.bas-net.by

Шпилевский Э.М., Васильев И.И.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Перспективным направлением создания композиционных материалов и покрытий, способных выдерживать повышенные нагрузочно-скоростные режимы в условиях сухого и граничного трения, является их модифицирование наноразмерными компонентами (фуллеренами, ультрадисперсной алмазографитовой шихтой, углеродными нанотрубками), обладающими комплексом уникальных свойств.

В настоящей работе представлены результаты исследования триботехнических характеристик оксидокерамического покрытия, сформированного на алюминиевом сплаве АК5М2 методом микродугового оксидирования [1], а затем модифицированного фуллереном C_{60} . Модифицирование оксидокерамических покрытий осуществлялось созданием на поверхности плёнки из насыщенного раствора фуллеренов C_{60} в толуоле.

Триботехнические свойства (коэффициент трения, интенсивность изнашивания, несущая способность) исследовались в режиме сухого и граничного трения по схеме возвратно-поступательного движения контртела из стали 50ХГФА (55HRC) относительно неподвижного образца со скоростью 0,1 м/с при последовательно увеличивающихся давлениях. Значения нагрузочного давления изменялись от 2,0 до 34 МПа с ша-

том 2,0 МПа. Продолжительность испытаний при каждой нагрузке составляла 3 ч.

Полученные оксидокерамические покрытия имели толщину 120...150 мкм, микротвердость 15000...17000 МПа, пористость 15...20 %. Фазовый состав поверхности трения модифицированной керамики представлен оксидами α -, γ - Al_2O_3 и фуллеритовой фазой C_{60} , имеющей гексагональную решетку с параметрами $a=10,0397$, $c=16,435$. Согласно данным атомно-силовой микроскопии, фуллеритовая фаза в покрытии скапливается в порах, на их склонах, вдоль границ зерен.

Испытания в условиях трения без смазки показали, что интенсивность изнашивания керамики I_n составляет $7,4 \cdot 10^{-10}$, коэффициент трения в паре со сталью $f=0,60...0,65$ (рис.1, кривая 1). Модифицирование покрытия фуллеренами сопровождается снижением коэффициента трения до $0,40...0,45$ (на 30...40 %; см. рис.1, кривая 2) и увеличением износостойкости в три раза ($I_n=2,5 \cdot 10^{-10}$).

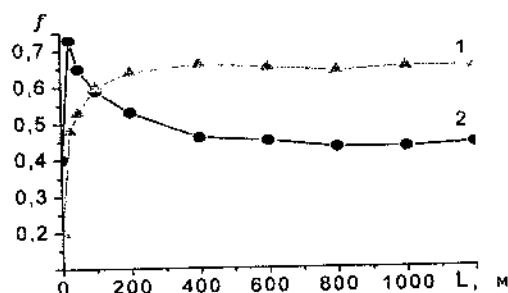


Рис. 1. Зависимость коэффициента сухого трения оксидокерамического покрытия от пути трения: 1 - не модифицированного, 2 - модифицированного C_{60}

Модифицирование поверхности оксидокерамических покрытий фуллеренами приводит к тому, что на начальной стадии приработки наблюдается рост коэффициента трения до 0,8

(кривая 2) и последующее его снижение на стадии установившегося трения (50+400 м).

Зависимость коэффициента граничного трения оксидо-керамического покрытия от удельного давления приведена на рис.2.

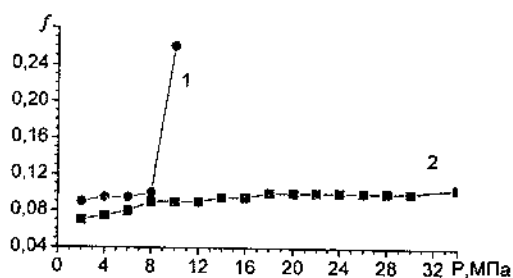


Рис. 2. Зависимость коэффициента граничного трения оксидо-керамического покрытия от удельного давления:
1 - не модифицированного, 2 - модифицированного C_{60}

Как демонстрирует рис.2, модифицирование поверхности оксидо-керамического покрытия фуллеренами приводит к коренному изменению характера изнашивания: увеличивается несущая способность более чем в четыре раза (кривая 2), износ покрытий уменьшается многократно.

Улучшение триботехнических свойств покрытия, включающего C_{60} , объясняется формированием на поверхности покрытия тонкой плёнки с дисперсной структурой, которая предотвращает перенос материала контртела на испытываемую поверхность.

Литература

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

МИКРОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА И НАНОТРУБКИ ИЗ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Луценко В.Г.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев, Украина, lutsenko@ionc.kar.net

При хлорировании карбидов газообразным хлором образуются микропористые наноуглеродные материалы с различным диаметром пор (от 2 до 0,5 нм), размер которых зависит от исходного прекурсора и температуры превращения [1]. В работе [2] мы использовали в качестве прекурсора нитевидные кристаллы SiC 3С (НК) и получили нановолокна углерода, содержащие нанодиамазы. В настоящей работе исследован процесс хлорирования НК различными хлорирующими агентами и изучены свойства углеродных нановолокон и трубок (морфология, структура, размер и форма пор, химические свойства).

Применяли промышленные НК (Россия, Япония) с диаметром кристаллов от 10 до 400 нм и средним отношением длины кристалла к диаметру в пределах 100...150. Удельная поверхность НК составляла 5...35 м²/г. В качестве хлорирующих агентов использовали хлор и хлорпроизводные метана. Процесс хлорирования проводили в диапазоне 500...1100°С. Синтезированные нановолокна и нанотрубки исследовали методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции, рентгенофазового и термогравиметрического анализов. Проводили адсорбционные измерения (Н₂О, ССl₄, С₆Н₆). Определяли удельную поверхность (БЭТ). В некоторых случаях использовали метод малоуглового рассеяния.

Процесс хлорирования НК хлором и хлорпроизводными метана принципиально различен. В первом случае хлор удаляет атом кремния из решетки SiC в виде SiCl₄, а атом углерода ос-

тается в решетке. Во втором случае происходит замена атома кремния в решетке на атом углерода. В результате в решетке SiC мы имеем не один, а два атома углерода. Поэтому образовавшиеся нановолокна имеют существенно меньший размер пор (менее 1 нм), нежели нановолокна углерода, которые получены при взаимодействии НК с хлором (~2 нм).

Диаметр и форма углеродных нановолокон идентична НК SiC. Хлорирование НК хлором приводит к образованию нановолокон, нанотрубок и трубчатых волокон с кольцевой непрерывной порой вдоль длины волокна между оболочкой и внутренним углеродным наполнением волокна. При хлорировании хлорпроизводными метана образуются только нановолокна углерода (диаметром пор менее 1 нм). Отмечено образование продольных осевых трещин в углеродных нановолокнах (хлорирование хлорпроизводными метана) с диаметром более 50 нм. Это является прямым доказательством того, что, во-первых, размер пор нановолокон изменяется в процессе хлорирования, а, во-вторых, свидетельствует о том, что поры становятся меньше диаметра молекулы SiCl₄. Структура и химические свойства нановолокон углерода зависят от температуры и времени хлорирования. Удельная поверхность их изменяется от ~ 500 до ~2000 м²/г.

Применение для хлорирования НК SiC различных хлорирующих агентов позволяет управлять размером и структурой пор в нановолокнах углерода.

Литература

1. Nanoporous carbide-derived carbon with tunable pore size / Y.Gogotsi, A.Nikitin, H.Ye at al.// Nature materials. 2003. V. 2, № 9. P. 591-594.
2. Луценко В.Г. Влияние двойникования на процесс хлорирования различных кристаллических форм карбида кремния // Нанокристаллические материалы: Сборник научных трудов ИПМ НАН Украины.- Киев, 2004.-С.76-80.

УГЛЕРОДНЫЕ НИТИ И НАНОТРУБКИ, ИНКАПСУЛИРОВАННЫЕ СИЛИЦИДАМИ ЖЕЛЕЗА И КАРБИДОМ КРЕМНИЯ

Луценко В.Г., Пархоменко Н.И.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского
НАН Украины, Киев, Украина, lutsenko@ionc.kar.net

В процессе синтеза нитевидных кристаллов (НК) карбида кремния в газовом потоке из смесей хлорсиланов с водородом и углеводородами в присутствии элемента-активатора Fe (FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{CO})_5$) в качестве побочного продукта образуются углеродные фазы, которые содержат углеродные нити и полые углеродные образования, инкапсулированные железосодержащими фазами [1]. Образование нитевидного углерода при разложении углеводородов на металлах подгруппы железа является одним из наиболее экзотических и практически важных процессов [2]. В настоящей работе выполнен комплекс исследований, связанных с выделением углеродных нитей и нанотрубок из НК различными физическими и химическими методами, изучением их морфологии, структуры, химических свойств и состава фаз, инкапсулированных внутри трубок.

Использовали промышленные НК (Россия). Концентрирование и выделение углеродных полых образований из НК проводили методами пенной флотации и магнитной сепарации с последующими химическими воздействиями (кипячение в смеси кислот, хлорирование различными хлорирующими агентами и т.д.). Полученные концентраты углеродных нитей и нанотрубок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии, микродифракции, рентгенофазового, термогравиметрического и химического анализов.

Большинство трубчатых углеродных образований не связано с НК. Форма их чаще всего удлиненная. Диаметр составляет 0.01...3 мкм. На концах трубок содержатся непрозрачные

сферические точки (инкапсулированные фазы). Последние представлены фазами FeSi , SiC , Fe_3Si , Fe_xSi_y . Отмечено образование внедрений в трубки смешанного состава (карбид кремния и железосилицидные фазы). Размеры инкапсулированных фаз изменяются от 5 до 500 нм. При воздействии на инкапсулированные трубки различными жидкими химическими реагентами не происходит растворение инкапсулированных фаз. Хлорирование газообразным хлором позволяет удалить из трубок железосилицидные фазы и SiC . Возможно удаление только железосодержащих фаз. При удалении из трубок фазы SiC на ее месте образуется нанопористая углеродная фаза.

Применение хлорпроизводных метана также приводит к удалению инкапсулированных фаз. Однако на их месте образуются пористые углеродные фазы.

Таким образом, полученные результаты позволяют использовать методы флотации и магнитной сепарации для концентрирования и выделения углеродных нанотрубок, инкапсулированных силицидами железа. Метод хлорирования позволяет удалять из трубок инкапсулированные фазы, не изменяя при этом морфологию нанотрубки.

Литература

1. Фазовый состав и морфология нитевидных кристаллов карбида кремния из флотационных отходов / В.Г. Луценко, В.М. Белецкий, А.Ф. Горюцов и др. // Порошковая металлургия. 1993. № 2. С. 80-84.
2. Чесноков В.В., Буянов Р.А. Образование углеродных нитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавах // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 7. С. 675-692.

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ И ФТОРИРОВАНИЕ МНОГОСТЕННЫХ НАНОТРУБОК

Мурадян В.Е., Шульга Ю.М., Куюнко Н.С., Торбов В.И.,
Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Тарасов Б.П.
ИПХФ РАН, Черногоровка, Россия, muradyan@icr.ac.ru

Полякова Н.В.

НИИ Электроугольных изделий, Электроугли, Россия

Оптимизированы условия получения углеродных многостенных нанотрубок (МНТ) в дуговом разряде. Испарением графитовых стержней при давлении гелия 500 торр, плотности тока $175-188 \text{ A/cm}^2$ и падении напряжения на дуге $\sim 23 \text{ В}$ были получены депозиты, содержащие до 24 мас.% МНТ со столбчатой структурой, параллельной оси депозита. Масса образующихся депозитов составляла 50-60% от массы испаренного графита.

Обработкой фтором МНТ получены продукты, содержащие 10-25 мас.% фтора. Продукты охарактеризованы методами рентгеновской дифракции, окислительной термогравиметрии, электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

С ростом содержания фтора в образцах на рентгеновских дифрактограммах наблюдается постепенное уменьшение интенсивности рефлексов 002, 004, 110 и увеличение интенсивности широкого пика с максимумом $2\theta=40,7^\circ$.

При фторировании МНТ происходит постепенное увеличение удельной поверхности и объема микропор, а концентрация мезопор существенно уменьшается.

Проведенные опыты показали, что фторирование является эффективным способом модифицирования свойств МНТ.

Работа поддержана РФФИ (проект 02-03-33226) и МНТЦ (проект 2760).

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОСТРУКТУР Au - C₆₀

Замковец А.Д.

Институт молекулярной и атомной физики НАН Беларуси

Шпилевский Э.М., Васильев И.И.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН

Беларуси, Минск, Беларусь

shpilevsky@itmo.by

Металлосодержащие наноструктуры обладают уникальными свойствами и являются перспективными для ряда применений в оптике, оптоэлектронике и лазерной технике. Уникальность их оптических свойств связана с тем, что для металлических наночастиц в УФ и видимом диапазонах проявляются полосы резонансного плазмонного поглощения (или так называемые поверхностные моды), возникающие вследствие коллективных колебаний свободных электронов. Характеристики этих мод (или полос) зависят от многих факторов: материала наночастиц и окружающей матрицы, размеров частиц и их формы, плотности упаковки и т.д. [1].

Для расширения возможностей оптоэлектронных систем, выявления новых оптических свойств, важно исследовать металл - диэлектрические и металл - полупроводниковые структуры с различными геометрическими и оптическими параметрами. В этой связи чрезвычайно интересными могут оказаться металл - фуллеритовые структуры. В настоящей работе исследованы оптические свойства тонкопленочных наноструктур C₆₀, Au и Au - C₆₀ в видимой и ближней ИК-областях спектра.

Тонкопленочные структуры получали на подложках из стекла и кварца конденсацией в вакууме из атомно - молекулярных потоков при остаточном давлении воздуха $2 \cdot 10^{-3}$ Па. Эффективная (массовая) толщина структур составляла 2 -

20 нм. Для записи спектров пропускания использовался спектрофотометр "Сагу 500".

В области спектра 300 – 2000 нм оптические характеристики C_{60} и Au значительно изменяются с длиной волны. Для пленок фуллерита наибольшее ослабление излучения достигается в коротковолновом диапазоне, что связано в основном с поглощением. Полосы поглощения рассматриваемых структур с разной эффективной толщиной t (рис.1) проявляются на длинах волн 320-350 нм ($t \sim 2$ нм), 420-550 нм ($t \sim 4$ нм) и 600-620 нм ($t \sim 20$ нм).

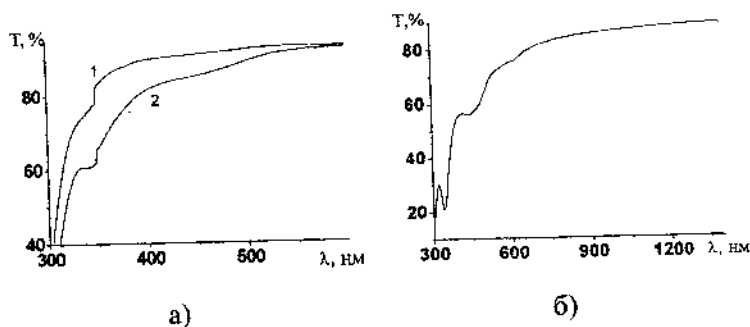


Рис.1. Спектры пропускания плёнок C_{60} различной эффективной толщины, осажденных на стеклянные подложки: а) 2 нм (1), 4 нм (2); б) 20 нм

Для золота (рис.2,а) в области длин волн, меньших ~ 450 -500 нм, ослабление излучения также связано, в основном, с поглощением, вызываемым межзонными переходами, а для длин волн, больших ~ 500 -550 нм проявляется резонансное плазмонное поглощение (РПП). Увеличение поверхностной плотности золота приводит к уширению полосы РПП и ее сдвигу в длинноволновую область. Максимум пропускания с коротковолновой стороны полосы РПП также при этом монотонно уменьшается и сдвигается в длинноволновую область. Основными причинами указанных изменений полосы РПП (при переходе к структурам с большим содержанием метал-

ла), по нашему мнению, являются усиление латеральных электродинамических взаимодействий между наночастицами при увеличении их концентрации [1, 2], а также возбуждение поверхностных мод более высоких порядков в более крупных наночастицах [3].

На рис.2,б представлены спектры пропускания наноструктур Au - C₆₀ с различным содержанием Au. Увеличение массовой доли золота от 0,857 (1) до 0,956 (5) в наноструктурах Au - C₆₀ также приводит к уширению полосы РПП и ее длинноволновому сдвигу. Полосы РПП наноструктур Au - C₆₀ (рис.2,б) расположены в более коротковолновой области по сравнению с полосами РПП Au (рис.2,а), а также сильно различаются по форме.

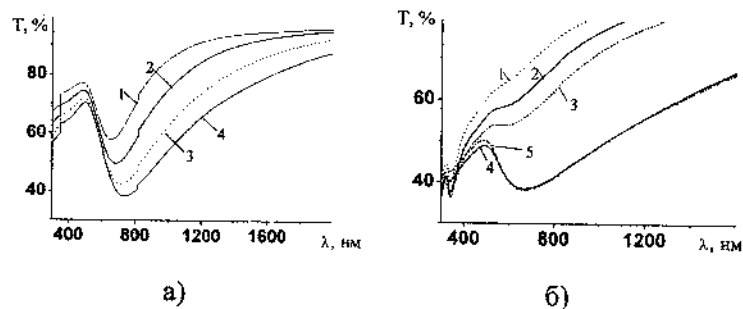


Рис. 2. Спектры пропускания Au с различной поверхностной плотностью (а) и Au - C₆₀ с различной поверхностной плотностью Au и C₆₀ в наноструктурах (б).

а) 1, 2, 3, 4 – (3,38; 3,86; 4,17; 4,50) · 10⁻⁶ г/см² соответственно

б) 1, 2, 3, 4, 5 – (3,86; 4,50; 5,16; 7,98; 8,31) · 10⁻⁶ г/см² для золота.

1, 2, 3, 4, 5 - (6,42 , 6,42 , 6,20 , 4,14 , 3,92) · 10⁻⁷ г/см² – для фуллерита соответственно

Коротковолновый сдвиг имеет место и для образцов, содержащих одинаковое по массе количество металла (кривые 2,4 на рис.2,а и, соответственно, 1,2 на рис.2,б). Пропускание

наноструктур Au - C₆₀ в коротковолновой области 450-550 нм с увеличением доли металлических наночастиц изменяется немонотонно. В этом диапазоне длин волн определяющее влияние на оптические спектры оказывает поглощение, обусловленное суммарным эффектом межзонных переходов у золота и фуллерита. Кроме того, при прохождении электромагнитного излучения через наноструктуры разного состава возможно изменение вклада рассеяния.

Таким образом, сравнение спектров пропускания структур из чистого золота и наноструктур Au - C₆₀ показывает, что наличие фуллеренов в наноструктурах приводит к коротковолновому сдвигу и изменению формы полосы резонансного плазмонного поглощения. Для наноструктур Au - C₆₀, в которых содержится 10% и более массовой доли C₆₀, резонансное плазмонное поглощение ослабляется.

При совместной конденсации золота и фуллеренов наночастицы золота в наноструктурах Au - C₆₀ имеют меньшие размеры из-за ограничения длины свободной миграции атомов Au по поверхности подложки. Кроме того, при совместной конденсации золота и фуллеренов металлические наночастицы могут захватывать молекулы C₆₀, создавая в них значительные внутренние механические напряжения [4]. Таким образом, совместная конденсация золота и фуллеренов меняет как структуру самих металлических частиц, так и условия на границе раздела золото – фуллерит.

Выводы

1. Наноструктурированные пленки фуллерита C₆₀ разной эффективной толщины различаются по количеству полос поглощения в спектральном диапазоне 300-600 нм. В области спектра $\lambda > 600$ нм, где проявляются поверхностные моды для наночастиц золота, пленки C₆₀ обладают высокой прозрачностью.

2. Оптические спектры наноструктур Au с разной эффективной толщиной, сформированных на стеклянных и кварцевых подложках, различаются положением максимума и шириной полосы резонансного плазмонного поглощения.

3. При одинаковом содержании металла наличие фуллеренов в структурах Au - C₆₀ приводит к коротковолновому сдвигу полосы резонансного плазмонного поглощения. В наноструктурах Au - C₆₀ с массовой долей C₆₀, составляющей более 5 %, резонансное плазмонное поглощение ослабляется.

4. Различия в спектрах пропускания наноструктур Au - C₆₀, проявляющиеся при варьировании массовой доли компонентов, вызваны изменением размера островков, степени заполнения поверхности подложки, внутренних механических напряжений и условий на границах раздела золото – фуллерит.

Литература

1. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. М.: Мир.- 1986. - 660 с.
2. Zamkovets A.D., Kachan S.M., Ponyavina A.N. Optical Properties of Thin-Film Metal-Dielectric Nanocomposites //Physics and Chemistry of Solid State.-2003.- Vol.4, №4. - P.628-632.
3. Kreibig U., Vollmer M. Optical Properties of Metal Clusters. Berlin, Springer Verlag. -1995. - P.533.
4. Шпилевский Э.М. Металл-фуллереновые плёнки: получение, свойства, применение // Алмазные плёнки и плёнки родственных материалов – Харьков: ННЦ ХФХТИ, Констаната. - 2003. - С. 242- 264.

ЭЛЕКТРОСИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ [60]ФУЛЛЕРЕНА

Янилкин В.В., Настапова Н.В., Губская В.П.,
Морозов В.И., Нуретдинов И.А.
Институт органической и физической химии
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия.
yan@iopc.knc.ru

Создание новых методов синтеза производных фуллера и изучение их электрохимических свойств имеют важное значение для получения новых материалов и биологически активных субстанций на основе фуллера. Нами разработан новый электрохимический метод синтеза карбонил- и фосфорилсодержащих метано[60]фуллеренов 1-3 (выход ~ 50%) совместным восстановлением фуллера C_{60} с дибромкетонем 4 и дибромфосфонатами 5, 6 на углеродном или латунном электродах в среде о-ДХБ-МеСН (3:1 по объему)/0.05 моль·л⁻¹ Vu_4NBF_4 при комнатной температуре. Протекающие электрохимические реакции описываются схемой, представленной на рис.1.

Методами циклической вольтамперометрии, препаративного электролиза и ЭПР в сочетании с *in situ* электролизом исследованы электрохимические свойства фосфорилированных моно- и бисметано[60] и [70]фуллеренов, содержащих у экзоуглерода фосфонатную группу. В качестве второго заместителя у метаноуглерода выступали сложнэфирная (I), фосфонатная (II) и кето (III) группы. Электрохимическое восстановление метанофуллеренов на стеклоуглеродном электроде в среде о-ДХБ-ДМФА (3:1 по объему)/0.1 М Vu_4NBF_4 протекает многоступенчато. На первой стадии во всех случаях обратимый одноэлектронный перенос приводит к анион-радикалам, заре-

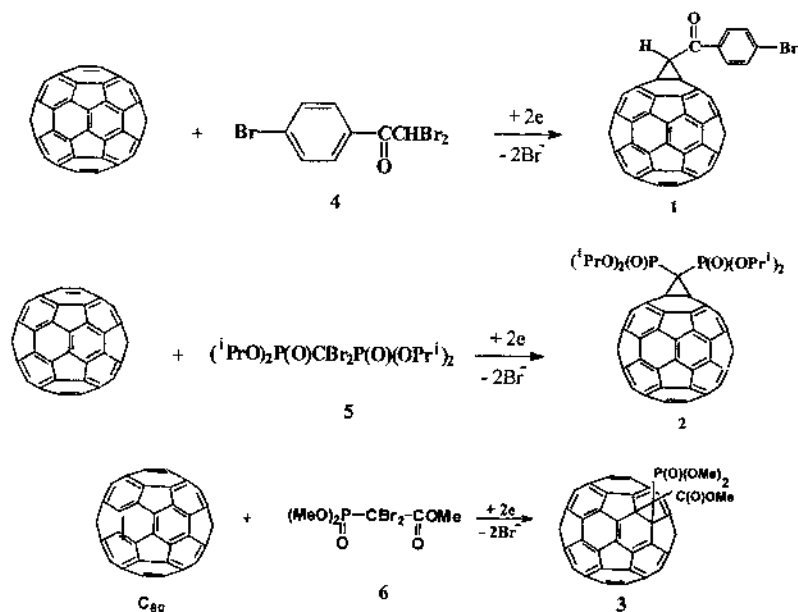


Рис. I

гистрированным методом ЭПР. Раскрытие циклопропанового фрагмента происходит с различной скоростью на разных стадиях восстановления в зависимости от природы заместителя, а в случае бисметанофуллеренов также и региоположения метаногрупп. В соединениях типа I и II раскрытие сопровождается элиминированием метаногрупп с образованием незамещенных фуллеренов, причем для II скорость элиминирования выше, чем для I. В отличие от этих соединений перенос электронов на молекулу метанофуллеренов III не индуцирует элиминирование метанофрагмента. Раскрытие трехчленного цикла в этом случае приводит к образованию новых замещенных фуллеродигидрофуранов по механизму цепной реакции (рис.2).

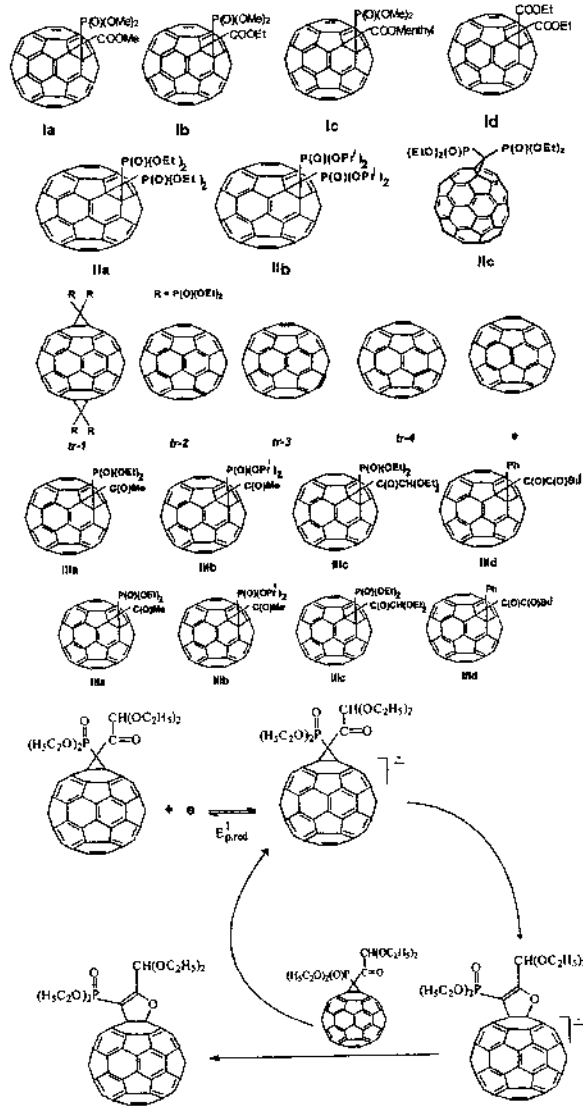


Рис. 2

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ(просекты 04-03-32287 и 02-03-32900), Научного Совета программы «Фуллерены и атомные кластеры» и АН Татарстана.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЕДИНЕНИЙ
ФУЛЛЕРЕНА $M_nC_{60}(ТГФ)_x$ С Me_3SiCl И CCl_4**

Титова С.Н., Домрачев Г.А., Хоршев С.Я., Обьедков А.М.,
Калакутская Л.В., Горина Е.А., Каверин Б.С.
Институт металлоорганической химии им.Г.А. Разуваева,
РАН, Нижний Новгород, Россия, am@imoc.sinn.ru

Ранее, мы сообщали о синтезе соединений $M_nC_{60}(ТГФ)_x$, где $M=Li, Na$; $n=1-4,6,8,12$, в ИК спектрах которых наблюдалась полоса поглощения 785 см^{-1} характерная для полимеров C_{60} , образующихся по механизму реакции (2+2) циклоприсоединения [1]. Мы провели реакции $Na_nC_{60}(ТГФ)_x$ при $n=1-4,6,8,12$, $Li_2C_{60}(ТГФ)_x$ и $Li_4C_{60}(ТГФ)_x$ с Me_3SiCl , а также $M_2C_{60}(ТГФ)_x$ и $M_4C_{60}(ТГФ)_x$, где $M=Li, Na$ с CCl_4 в среде толуола с бензонитрилом (2:1) при 70°C для M_3SiCl и при 20°C для CCl_4 . Характерной особенностью реакций $Na_nC_{60}(ТГФ)_x$ с M_3SiCl явилось образование для соединений с $n=2,4,6,8,12$ полимерной фазы нейтрального фуллерена, проявившейся в ИК-спектре резким увеличением интенсивности $T_u(1)$ колебательной моды (526 см^{-1}), по сравнению с исходными $M_nC_{60}(ТГФ)_x$ и понижением интенсивности $T_u(2)$ моды (576 см^{-1}), расщепляющейся при этом на триплет ($555, 566$ и 578 см^{-1}). Присутствие Me_3Si фрагмента в этих спектрах характеризуется полосами поглощения 860 и 870 см^{-1} средней и слабой интенсивности, в отличие от реакции $Na_4C_{60}(ТГФ)_x$ с Me_3SiCl , которая приводит к образованию полимерного продукта, содержащего значительные количества Me_3Si - групп, присоединенных к C_{60} ($843, 1253\text{ см}^{-1}$). Для $n=1$ и 3 реакции прошли преимущественно с образованием чистого C_{60} . Для $Li_nC_{60}(ТГФ)_x$ при $n=2$ и 4 реакция с M_3SiCl в аналогичных условиях также прошла с образованием полимерной фазы фуллерена с небольшим количеством присоединенных к C_{60} M_3Si -групп (870 см^{-1}). Взаимодействие $Li_2C_{60}(ТГФ)_x$, $Li_4C_{60}(ТГФ)_x$ и $Na_2C_{60}(ТГФ)_x$ с CCl_4 прошло

практически одинаково, образовалась полимерная фаза фуллерена, как и в случае реакции с Me_3SiCl , но в этих реакциях наблюдалось присутствие некоторого количества C_{60} . Иначе прошло взаимодействие $\text{Na}_4\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ с CCl_4 . Наряду с образованием полимерной фазы фуллерена имело место присоединение хлора к C_{60} . Это проявилось в появлении в ИК-спектре полученного соединения новой интенсивной полосы поглощения 705 см^{-1} . Кроме того, появились полосы поглощения средней интенсивности (1540 -дублет, 1595 и 1665 см^{-1}), которые, возможно, в соответствии с литературными данными [2] можно отнести к колебаниям $\text{C}=\text{C}$ связи в циклобутеновых фрагментах полимерной фазы фуллерена. Особое поведение $\text{Na}_4\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$ в реакциях с M_3SiCl и CCl_4 можно объяснить тетрагональной полимерной фазой с одинарными $\text{C}-\text{C}$ связями между анионами фуллерена, а также электронным строением $\text{Na}_4\text{C}_{60}(\text{TГФ})_x$, проявляющим металлические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке программ Президиума РАН «Фундаментальные проблемы физики и химии наноразмерных систем и материалов», «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», программ «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов» и «Управляемый синтез фуллеренов и других атомных кластеров», гранта МНТЦ № 2511.

Литература

1. Titova S.N., Domrachev G.A., Khorshev S.Ya., Ob'yedkov A.M., Kalakutskaya L.V., Ketkov S.Yu., Kaverin B.S., Kirillov A.I. and Zaitsev A.A. Synthesis method of stoichiometric lithium and sodium fullerides // Fullerenes, nanotubes and carbon nanostructures. 2004. Vol.12, № 1. P. 235-240.
2. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул.- М.: Мир, 1971. - С. 29.

**СИНТЕЗ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛФОРМАМИДА**

Назарова О.В., Корнеева Е. В., Литвинова Л.С., Панарин Е.Ф.

Институт высокомолекулярных соединений РАН,

Санкт-Петербург, Россия

Павлов Г.М.

Научно-исследовательский институт физики

Санкт-Петербургского университета,

Петродворец, Санкт-Петербург, Россия

Ebel C.

Institut de Biologie Structurale, Grenoble, France

Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Сибилев А.И.

Петербургский институт ядерной физики РАН,

Гатчина, Ленинградской обл., Россия

Torok G.

Research Institute for Solid State Physics and Optics Konkoly Th. u.

29-33, POB 49, H-1525, Budapest, Hungary

Синтез полимерных производных фуллеренов, в которых фуллерены выступают в качестве структурных единиц полимерных цепей, например, в качестве центров ветвления, позволяет получать новые материалы, объединяющие уникальные свойства фуллеренов со свойствами полимера. Актуальной задачей является разработка новых способов получения фуллеренсодержащих полимеров. В настоящей работе предложены методы синтеза звездообразных производных фуллерена C_{60} на основе ПВФА. С этой целью получен ПВФА, содержащий на конце цепи одну первичную аминогруппу, реакцией которой с C_{60} синтезированы фуллеренсодержащие полимеры. Исходный ПВФА и производные фуллерена C_{60} на его основе были изучены методами скоростной седиментации (s_0) и нейтронного рассеяния в растворах 0.2M NaCl. Эксперименты на аналитиче-

ской ультрацентрифуге Beckman XLI и обработка седиментационных данных с использованием программы Sedfit показали, что исходный ПВФА имеет узкое унимодальное распределение, в то время как фуллеренсодержащие образцы мультимодальны. Молекулярная масса (M) исходного ПВФ оценена по результатам седиментационно-диффузионного анализа и равна $M_{SD}=17\ 500$. Звездообразные молекулы имеют размер меньший, чем линейные макромолекулы той же молекулярной массы. Теоретический учет уменьшения размеров и гидродинамического взаимодействия для регулярных звезд, приводит к отношению $h=(s_0)_{лин}/(s_0)_{зв}=2.414f^{1/2}/(f+2^{1/2})$ (Fixman, Stockmayer), где f – число ветвей в звезде. Используя h и ранее установленное скейлинговое соотношение, связывающее $s_{0лин}$ с M : $s_0=1.39\cdot 10^{-15}M^{0.44}$, можно оценить теоретические величины $(s_0)_{зв}$ звездообразных молекул ПВП при различном числе ветвей. Проведено сопоставление теоретических и экспериментальных значений s и оценено число лучей в фуллеренсодержащих фракциях. Проведено сопоставление размеров растворенных частиц, полученных из гидродинамических данных и данных по нейтронному рассеянию растворов. Обсуждается влияние условий синтеза на характеристики образцов и проведено сравнение с результатами, полученными для других фуллеренсодержащих звездообразных полимеров [1, 2].

Литература

1. Назарова О., Павлов Г., Михайлова Н. и др. Водорастворимые звездообразные производные фуллерена C_{60} на основе ПВП // ДАН РАН. 2003. Т.391, №2. С. 212
2. Лебедев В., Торок Д., Клюбин В. и др. Структура растворов звездообразных производных фуллерена C_{60} на основе поливинилпирролидона в D_2O : данные дифракции нейтронов и динамического рассеяния света // Высокомолекулярные соединения. 2004. Т. 46А, №5.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ФУЛЛЕРИТОВЫХ ПЛЕНОК

Бажин А.И., Троцан А.Н., Чертопалов С.В., Ступак В.А.
Донецкий национальный университет, Донецк, Украина,
bazhin@dongu.donetsk.ua

Методами просвечивающей электронной микроскопии, рентгено- и электронографии, а также ионно-фотонной спектроскопии исследовано дефектообразование и распыление фуллеритовых и металл-фуллеритовых пленок, осажденных на подложки разной природы, при облучении ионами водорода и аргона с энергиями 3...25 кэВ и дозами 10^{18} ... 10^{19} ион/м².

Пленки фуллерита C₆₀ получали термически осаждением при 733 К очищенной фуллеритовой сажи в установке ВУП-5М при давлении $5 \cdot 10^{-5}$ торр на нагретые до 433 К свежесколотые в воздухе кристаллы NaCl и пластины кремния, меди и титана. Медно-фуллеритовые пленки получали путем одновременной вакуумной конденсации паров меди и фуллерена из разных источников на свежесколотые поверхности кристалла NaCl, нагретого до 473 К. Скорости роста пленок составляли от 0,8 до 1,7 нм/мин. Толщина пленок, измеренная при помощи микроинтерферометра МИИ-4, составляла 40...100 нм.

Электронно-оптические исследования исходных и облученных пленок, отделенных от подложек погружением пакета в соответствующий растворитель, проводили с помощью электронного микроскопа УЭМВ-100ЛМ. Для облучения пакеты фуллерит-подложка помещали в камеру установки по исследованию ионно-фотонной эмиссии (ИФЭ). Пучок ускоренных ионов аргона формировали с помощью дуоплазматрона, а водорода – с помощью высокочастотного источника ионов и направляли под углом 30° или 0° к нормали поверхности композита фуллерит-подложка. Энергия ионов водорода – 3...5 кэВ, аргона – 3...25 кэВ. Коэффициент распыления фуллерита оце-

нивали, измеряя время полного распыления пленки известной толщины при фиксированных энергии и плотности тока пучка ионов.

Установлено, что независимо от природы подложки исходные фуллеритовые и медно-фуллеритовые пленки имеют высокую плотность дислокаций ($\sim 10^{13} \dots 10^{14} \text{ м}^{-2}$), которые образуют скопления и стенки, расположенные в основном по границам сросшихся кристаллитов. Характер дефектообразования в фуллеритах при облучении зависит от условий облучения и природы подложки. При облучении пленок, сформировавшихся на NaCl, ионами аргона с энергиями 3...5 кэВ при нормальном падении ионов, плотность дислокаций возрастает почти на два порядка вследствие расщепления полных дислокаций на частичные, причем эти дислокации располагаются преимущественно в плоскости, параллельной поверхности пленки. В кристаллитах, ориентированных $(110)\text{C}_{60} \parallel (001)\text{NaCl}$, происходит двойникование как результат накопления дефектов упаковки. Облучение ионами аргона и водорода под углом 30° пленок, сформировавшихся на металлических подложках, приводит к образованию призматических дислокационных петель внедрения и мелких пор, которые могут быть следствием коагуляции вакансий. При облучении ионами аргона с энергией 5 кэВ металлфуллеритовых композитов происходит трансформация ГЦК-модификации C_{60} в ГП и существенное разупорядочение как фуллерита, так и меди из-за возникновения большого числа структурных дефектов.

При облучении пленок фуллерита C_{60} ионами водорода с энергией 7 кэВ в спектре ИФЭ наблюдаются пять полос излучения молекул фуллерена в пределах 250...800 нм и излучение с непрерывным спектром, появление которого может быть связано с эмиссией кластеров с $n < 60$, образующихся при распаде молекул C_{60} . Измерены квантовый выход ИФЭ и энергия эмитированных молекул при распылении. Установлено, что коэффициенты распыления ионами водорода и аргона фуллерито-

вых пленок, осажденных на кремниевые подложки, относятся как 1:2. Рассматривается возможный механизм возбуждения молекул C_{60} .

РЕГИСТРАЦИЯ ПРООКСИДАНТНОГО ДЕЙСТВИЯ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЭПР СПИНОВОГО ЗОНДА

Рожков С.П., Борисова А.Г., Горюнов А.С.
Институт биологии Карельского НЦ РАН,
Петрозаводск, Россия, rozhkov@krc.karelia.ru

Рожкова Н.Н.
Институт геологии Карельского НЦ РАН,
Петрозаводск, Россия

Антиоксидантные свойства фуллеренов рассматривают как один из механизмов их биологической активности. О них судят косвенно, регистрируя изменения продуктов радикальных реакций в биологических системах. Поскольку прямой метод ЭПР спиновых ловушек имеет слабую чувствительность, мы использовали метод ЭПР стабильного спинового зонда в водных растворах для регистрации окислительной способности гидратированных фуллеренов C_{60} , приготовленных по методу Г.В. Андриевского. К раствору 4-охо-ТЕМРО (спинового зонда) в воде (0,1 мМ) добавляли аскорбиновую кислоту и $FeSO_4$ (концентрация в растворе соответственно 200 и 40 мкМ). Восстановление радикала приводило к экспоненциальному на начальной стадии уменьшению сигнала ЭПР. В течение 2 часов концентрация парамагнитных центров достигала стационарного значения. После 10-часовой выдержки к раствору добавляли равные объемы воды (контроль) и растворов фуллерена (конечная концентрация 21,6 мкМ) в условиях свободного доступа

O₂. Рост интенсивности сигнала ЭПР свидетельствовал о начале реакции окисления ранее восстановленного аскорбатом зонда. Это же наблюдалось и при запуске реакции окисления с помощью H₂O₂, но с ростом концентрации H₂O₂ линии спектра ЭПР зонда уширялись. В присутствии фуллеренов рост интенсивности был всегда больше, чем в контроле, что указывает на их проокислительную активность в данных условиях.

Работа поддержана грантом РФФИ 03-03-32473.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ МЕТОДОМ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИСТОЧНИКА ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ИОНОВ

Звенигородский А.Г., Жогова К.Б., Капустин Д.С.,
Ферапонтов Б.В., Гриценко В.С., Зимин Е.В., Штарёв М.С.
Российский федеральный ядерный Центр – Всероссийский
научно – исследовательский институт экспериментальной физи-
ки (РФЯЦ – ВНИИЭФ), Саров, Россия,
zimin@mkmkm.ru

В докладе исследуются возможные методы получения металлофуллеренов. Дается описание источника отрицательных ионов и исследуются параметры, влияющие на эффективность его работы. Для получения эндоэдральных комплексов металлофуллеренов были проведены соответствующий расчет и конструирование, на основе которых была создана электрофизическая установка (имплантер).

Имплантер работает по следующей схеме: положительные ионы цезия ионизируются на сферической поверхности ионизатора (анод), температура которой ~1100 °С, затем ускоряются электрическим полем и распыляют мишень, вставленную в полую цилиндрическую трубку (катод). Образующиеся

отрицательные ионы вытягиваются магнитным полем из источника через отверстие ионизатора. Пучок образующихся ионов фокусируется электростатическими линзами, сепарируется 90°-поворотным магнитом и затем попадает на тонкую фуллереновую пленку, наносимую на вращающуюся мишень, которая находится в камере облучения.

В процессе наладки имплантера получены ионные токи следующих ионов : $C^- \approx 10$ мкА; $O^- \approx 20$ мкА; $H^- \approx 1$ мкА; $Li^- \approx 0.6$ мкА; $Fe^- \approx 2$ мкА; $Cu^- \approx 0.75$ мкА. При разработке методики напыления тонкой пленки фуллерена C_{60} на подложку имплантера экспериментально установлена температурная зависимость скорости напыления фуллерена C_{60} на подложку имплантера, в интервале температур 300-500°C. Она подчиняется зависимости $V=0,0005e^{0,0283T} \cdot 10^{14}$ (молекул/с).

Работа выполнена при финансовой поддержке Международного научно-технического центра (проект №2511).

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПЛЕНОК ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИСТИРОЛА, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ

Жогова К.Б., Давыдов И.А.

Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский
научно-исследовательский институт экспериментальной
физики, Саров, Россия, zhogova@online.ru, davivan@gol.ru

Троицкий Б.Б.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева,
Нижний Новгород, Россия, troitski@imoc.sinn.ru

В последние годы интерес исследователей обращен к выявлению влияния добавок наноматериалов, на свойства полимеров и их композиций. Включение фуллеренов и нанотрубок в состав полимеров расширяет возможность модификации их свойств. Может существенно изменяться прочность, термостабильность, электропроводность и другие важные эксплуатационные свойства.

Целью работы является исследование влияния добавок фуллерена C_{60} на эксплуатационные характеристики полимерных материалов в условиях воздействия ионизирующих излучений.

Исследовались полимерные пленки следующего состава: полиметилметакрилат (ПММА), полистирол (ПС) и сополимеры стирола и метилметакрилата с различным содержанием фуллерена C_{60} . Методика синтеза заключалась в смешивании в определенных пропорциях растворов полимеров и фуллерена в органических растворителях и последующем приготовлении пленок. Толщина получаемых пленок составляла ~ 100 мкм, пленки содержали различное количество фуллерена (от $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ до $\sim 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/кг).

Радиационная обработка образцов проводилась на линейном ускорителе электронов ЛУ-10-20. Величины поглощенных доз радиации составляли от ~5 до 30 Мрад (энергия электронов ~9 МэВ). Проведены исследования свойств пленок до и после облучения методами термического анализа и термогравиметрии в интервале температур 20-520 °С, спектрометрии в области 190-3500 нм, механического разрыва, вискозиметрии и рентгенофазового анализа (ДРОН-3М).

Установлено, что добавка фуллерена C_{60} увеличивает температуру начала деструкции ПММА, облученного электронами, на 20-55 °С; снижает скорость термоокислительной деструкции в 4-4.5 раза для ПММА и в 1.4-2.0 для ПС; приводит к увеличению прочностных характеристик ПММА и сополимеров; изменяет пропускание пленок в УФ и видимом диапазонах и не изменяет в ближней ИК-области; приводит к стабилизации молекулярной массы ПММА, ПС и сополимеров; не вносит заметных изменений в фазовый состав пленок.

Полученные результаты указывают на увеличение стабильности полимеров при добавлении фуллерена C_{60} . Для ПММА это действие выражено более эффективно. Это можно объяснить тем, что действие фуллерена C_{60} на полимеры сводится, главным образом, к ингибированию радикалов и образованию фуллеренсодержащих полимеров. В случае сшивающегося при облучении ПС этот процесс проходит менее эффективно.

Таким образом, применение добавок фуллеренов к полимерным композициям может улучшить ряд эксплуатационных характеристик материалов на их основе: в том числе, радиационную стойкость и термостойкость, увеличить срок службы.

Работа проведена в рамках Программы сотрудничества Министерства образования РФ и Минатома РФ (грант 3.06-12г/49) и при поддержке Международного научно-технического центра (проект №2837).

СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПРИ АТМОСФЕРНОМ ДАВЛЕНИИ

Лопатин В.А.

Красноярский государственный технический университет,
Красноярск, Россия

Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Внукова Н.Г., Бондаренко Г.В.,
Петраковская Э.А.

Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, Красноярск,
Россия, churilov@iph.krasn.ru

Для расширения существующих возможностей применения фуллеренов необходимо усовершенствовать технологию их получения. Прежде всего, можно уйти от необходимости использования вакуумной техники. Возможность синтеза фуллеренов при атмосферном давлении была продемонстрирована авторами работы [1]. Авторы других работ [2, 3] показали, почему это возможно. Ими разработана теория, по которой, наряду с температурой и давлением, электронная концентрация является существенным параметром, влияющим на синтез фуллеренов. Таким образом, управляя электронной концентрацией можно найти условия эффективного синтеза фуллеренов при атмосферном давлении.

В данной работе была разработана, изготовлена и апробирована установка для синтеза фуллеренов в углеродно-гелиевой плазме при давлении гелия 760 торр. В основу установки были положены концепции образования фуллеренов в остывающей углеродно-гелиевой плазме, подтвержденные квантово-химическими расчетами, показавшими влияние электронной концентрации на синтез фуллеренов.

Как и предполагалось, синтез фуллеренов на данной установке оказался возможен при атмосферном давлении. В отличие от предыдущих установок оптимизация конструкции впервые позволила получать фуллерены при атмосферном дав-

лении не только при питании дуги током кГц диапазона, но и током частотой 50 Гц и постоянным током.

Установка дала возможность синтезировать фуллерены с выходом до 10 % при питании угольной дуги током частотой 44 кГц. При этом столь высокий выход фуллеренов сохраняется в широком диапазоне токов 100...300 А. Применение высокочастотного тока позволило получать фуллеренсодержащую сажу с минимальными потерями: примерно 80% графита переводится в сажу, 10% – перекристаллизованный графит.

Фуллерены также образуются и при постоянном токе и токе частотой 50 Гц, хотя при этом возрастают потери по сравнению с током высокой частоты. Так, при постоянном токе в диапазоне 55...200 А выход сажи 27...73%, перекристаллизованного графита (катодный депозит) 73...21%, фуллеренов в саже 3...8%. При токе частотой 50 Гц выход сажи около 70%, перекристаллизованного графита 21%, выход фуллерена из сажи 1...3%.

Работа выполнена при поддержке фондов INTAS (пр. 01-2399) и РФФИ (пр. 03-03-32326), программы Президиума РАН (напр. 9, пр. 1) и Российской государственной научно-технической программы.

Литература

1. Чурилов Г.Н., Корец А.Я., Титаренко Я.Н. Получение фуллеренов и нанотруб в угольной плазменной струе кГц-диапазона частот // ЖТФ. 1996. Т.66, вып.1. С.191-194.
2. Churilov G.N., Novikov P.V., Lopatin V.A. et al. Electron density as the main parameter influencing the formation of fullerenes in carbon plasma // ФТТ. 2002. Т.44, вып.4. С.406.
3. Churilov G.N., Fedorov A.S., Novikov P.V. Influence of electron concentration and temperature on fullerene formation in a carbon plasma // Carbon. 2003. Vol.41, N.1. P. 173-178.

ОСОБЕННОСТИ ХЕМОСОРБЦИИ НА ОДНОСТЕНОЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

Маргулис В.А., Мурюмин Е.Е., Томилин О.Б.
Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия, 612033@inbox.ru

Представлены результаты теоретического изучения хемосорбции атомов на поверхности одностеночных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) с открытыми концами. Для описания хемосорбции предложено использовать модель, введенную Андерсоном для изучения магнитных примесей в металлах и впервые примененную к задаче о хемосорбции Эдвардсом и Ньюнсом. Модельный гамильтониан описывает весьма идеализированный адатом, имеющий одно невырожденное состояние с энергией ϵ_a и корреляционной энергией U , и учитывает гибридизацию π - электронных орбиталей ОСУНТ с орбиталью адатома, которая может приводить к образованию хемосорбционной связи. Электронные состояния в ОСУНТ рассматриваются в рамках $k \cdot p$ -схемы теории возмущений для π -электронов без учета эффектов кривизны. С использованием метода функций Грина рассчитано возмущение электронной плотности адатома и определены энергии хемосорбции ΔE для различных типов ОСУНТ. Найдено, что для ахиральных ОСУНТ как со структурой типа "зиг-заг", так и типа "кресла" величина ΔE сильно зависит от радиуса ОСУНТ. Результаты расчета этой зависимости, полученные в рамках модели Андерсона-Эдвардса-Ньюнса, сравниваются с результатами детального численного моделирования хемосорбции на тех же ОСУНТ, выполненных с помощью полуэмпирического метода PM3 с предварительной оптимизацией геометрии трубок на основе минимизации их энергии.

О НЕКОТОРЫХ РЕЗУЛЬТАТАХ ИССЛЕДОВАНИЯ ШУНГИТОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Подгорный В. И., Стефанович Г. Б.
Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Россия, podgvlad@psu.karelia.ru

Природный минерал шунгит содержит достаточно большое количество углерода в некристаллической форме, который концентрируется внутри него в виде глобул размером 10...20 нм [1]. Графитоподобная сетка этих глобул искажена почти также как в фуллереновых структурах. Поэтому имеет смысл проверить возможность получения фуллеренов из шунгита в дуговом разряде аналогично тому, как это делается при получении этих структур из графита.

В настоящей работе сообщается о результатах исследования дугового разряда в среде аргона с анодом из шунгита, содержащего 98 % связанного углерода. Обнаружено, что на кончике катода при определенных условиях формируется нарост из материала анода. Рентгеноструктурные исследования показывают, что кристаллическая структура этого нароста близка к ромбоэдрической фазе графита [2]. Спектрофотометрические измерения настоя толуола на саже, полученной в этих условиях, не обнаруживают каких-либо пиков поглощения в видимой области спектра. После формирования нароста на катоде производилась смена полярности напряжения и повторное зажигание дуги. Настоя толуола на саже, полученной в этих условиях (когда нарост служил анодом), окрашивается в темный красно-коричневый цвет и в спектре пропускания этого настоя присутствуют максимумы поглощения при длинах волн $\lambda_1 = 470$ нм и $\lambda_2 = 375$ нм, характерные для фуллеренсодержащих настояв [3].

Взвешивание этой сажи на аналитических весах до и после удаления из нее молекул C_{60} , C_{70} дают значение выхода $\alpha \approx 35\%$ (при давлении аргона $p = 3 \cdot 10^4$ Па).

По нашему мнению, достаточно значительный выход фуллеренов из нароста обусловлен в значительной степени благоприятной структурой атомов углерода, образовавшейся в процессе предварительного распыления в дуге и последующей конденсации на катоде. Нам не удалось обнаружить непосредственного вылета из шунгита молекул фуллеренов, которые (согласно многочисленным публикациям) уже изначально существуют в этом минерале.

Литература

1. Шунгиты – новое углеродистое сырье. - Петрозаводск: Карелия, 1984.
2. Шумилова Т. Г. Алмаз, графит, фуллерен и другие модификации углерода. - Екатеринбург: UD RAS, 2002.
3. Аникина Н. С. и др. // Тез. докл. конф. "Фуллерены и фуллереноподобные структуры", Минск. - 2002. - С. 130-131.

ОБ ОДНОМ СПОСОБЕ СУЩЕСТВЕННОГО УВЕЛИЧЕНИЯ ВЫХОДА ФУЛЛЕРЕНОВ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ

Подгорный В. И.
Петрозаводский государственный университет,
Петрозаводск, Россия, podgvlad@psu.karelia.ru

Дуговой разряд с графитовыми электродами в среде буферного газа является самым распространенным методом получения фуллеренов. В случае применения аргона выход фуллеренов из сажи не превышает 1...2 % [1]. Целью настоящей работы является исследование возможности повышения эффективности дугового разряда в этом газе.

Исследования проводились с помощью водоохлаждаемой камеры цилиндрической формы, в которой с торцов закреплялись графитовые стержни. Было установлено, что в определенных режимах горения дуги на катоде формируется нарост из напыленного материала анода. Причем диаметр этого нароста почти в точности равняется диаметру анода, а его длина может превышать 30 мм. Рентгеноструктурные исследования показывают, что кристаллическая структура этого пористого образования близка к ромбоэдрической модификации графита [2]. После формирования нароста дуга выключалась, и полярность электродов изменялась. Затем устанавливалось необходимое давление аргона и производилось повторное включение дуги в режиме, когда этот нарост служил анодом. После полного сгорания нароста производился сбор сажи со стенок камеры. Экстракция молекул C_{60} и C_{70} осуществлялась путем выдержки сажи в растворе толуола.

На рисунке кривая 1 представляет зависимость процента выхода α молекул C_{60} и C_{70} от давления аргона p . Для сравнения кривая 2 изображает ту же зависимость в том случае, когда

анодом служит стержень, изготовленный из графита гексагональной модификации.

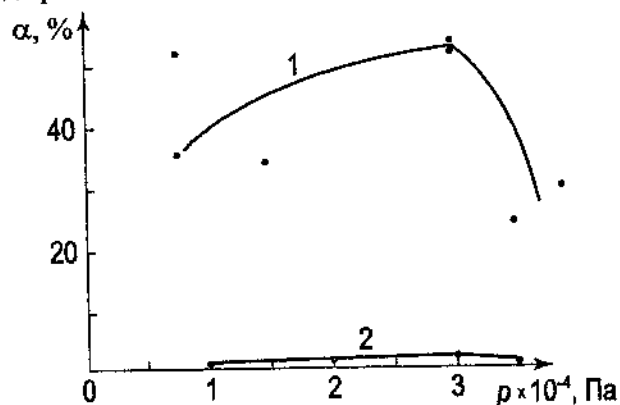


Рис. 1. Зависимость выхода фуллеренов α от давления аргона p : 1 – анод – нарос, 2 – анод – графитовый стержень

Наблюдающееся увеличение выхода почти в 50 раз можно объяснить следующим образом. При первичном распылении графита в дуге на катоде конденсируются атомы или атомные кластеры уже частично ориентированные по отношению друг к другу благоприятным образом. Поэтому при повторном распылении образовавшейся структуры уже частично преодолеваются определенные стадии формирования молекул фуллеренов [3].

Таким образом, использование в качестве анода катодного депозита приводит к повышению выхода фуллеренов более чем на порядок. С этих позиций представляется перспективным применение в качестве анода пористого графита ромбоэдрической фазы.

Литература

1. Афанасьев Д. В. и др. // ЖТФ. 1994. Т. 64, № 10. С. 76-89.
2. Шумилова Т. Г. Алмаз, графит, фуллерен и другие модификации углерода. Екатеринбург: UD RAS, 2002.
3. Алексеев Н. И., Дюжев Г. А. // ЖТФ. 2002. Т. 72, №5. С. 121-134.

СЕЛЕКТИВНОЕ ОСАЖДЕНИЕ НАНОВОЛОКНИСТОГО УГЛЕРОДНОГО ДЕПОЗИТА ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ ПОДЛОЖКИ

Редькин А.Н., Маляревич Л.В., Вакуленко А.А.
Институт проблем технологии микроэлектроники и особо
чистых материалов РАН, Черноголовка, Россия,
arcadii@ipmt-hpm.ac.ru

Высокая температура пиролитического синтеза является препятствием для использования традиционных недорогих материалов в качестве подложек для селективного осаждения углеродных наноматериалов. С другой стороны, именно такие материалы (в частности, стекло) используются, например, при изготовлении источников холодной эмиссии электронов (экранов) на основе углеродных нанотрубок. Ранее мы отмечали, что использование внутреннего нагревателя и высокоскоростного нагрева позволяет снижать температуру подложки при селективном осаждении углеродного нанодепозита, за счет термической активации реагента в сильно разогретой области вблизи нагревателя, а не на самой подложке [1]. С другой стороны, согласно литературным данным [2], использование этанола в качестве реагента также позволяет снижать температуру получения углеродных нанотрубок.

Нами проведены исследования возможности осаждения углеродных наноматериалов на подложку при пониженных температурах и определены предельные значения температуры, при которой наблюдается селективное осаждение нановолокнистого углеродного депозита в условиях метода сверхбыстрого нагрева паров этанола. Эксперименты проводили на лабораторной установке, описанной в работе [1]. Нагрев подложек осуществлялся за счет тепла графитового нагревателя. Температура нагревателя варьировалась в пределах 1300 – 1800°C. Температура подложек составляла 400 – 650°C. В качестве подложек использовали стекло и толстую алюминиевую фольгу. Тонкую

пленку катализатора наносили на подложку методом вакуумного испарения. В качестве катализатора использовали никель, палладий и золото. Исследовался также новый каталитический материал, приготовленный по оригинальной технологии и представляющий собой нанопористый диоксид кремния с внедренными частицами катализатора. Скорость осаждения углеродного нанодепозита рассчитывали по привесу подложки. Структуру депозита контролировали с помощью сканирующей электронной микроскопии. Как установлено, наилучшие результаты получаются при использовании никелевого катализатора, золото, напротив, практически неактивно при низких температурах. Вместе с тем, даже при использовании одного и того же катализатора (никеля), результат сильно зависит от формы присутствия и условий предварительной обработки. Энергии активации реакции, рассчитанные для никелевого и палладиевого катализатора, свидетельствуют о кинетическом характере процесса. Выращенный на подложке депозит имеет волокнистую природу со средними поперечными размерами отдельных волокон около 30 нм и длиной несколько микрон. Предельная температура селективного осаждения углеродного нанодепозита при использовании сверхбыстрого нагрева паров этанола находится около 400°C, а при температуре 500°C можно говорить о воспроизводимом процессе.

Таким образом, полученные результаты открывают возможности для прямого селективного осаждения волокнистых углеродных наноматериалов на стеклянные подложки.

Литература

1. Редькин А.Н., Маляревич Л.В. Получение углеродных нановолокон и нанотрубок методом сверхбыстрого нагрева паров этанола // Неорганические материалы. 2003. Т. 39, №4. С. 433-437.
2. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi Y., Chiashi S., Kohno M. Low-temperature synthesis of high-purity single-walled carbon

ПОЛУЧЕНИЕ ФУЛЛЕРИТОВ C₆₀ МЕТОДОМ ВЫСАЛИВАНИЯ

Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мартыненко В.М.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

Щур Д.В.
Институт проблем материаловедения НАНУ,
Киев, Украина

В настоящее время фуллериты получают двумя способами: 1) выпариванием растворителя и 2) вакуумной сублимацией. Оба метода требуют повышенных температур, и, возможно, это является причиной того, что такие фуллериты обладают малой скоростью растворения (частичная полимеризация). В качестве альтернативы в работах [1,2] был предложен метод «высаливания». Суть этого метода заключается в добавлении к раствору фуллерена вещества, которое не растворяет фуллерен, но растворяет растворитель фуллерена. При введении в раствор фуллерена такого «высаливателя» происходит выпадение осадка.

В докладе демонстрируется, что осадком в данном случае является фуллеритом. Приводятся сведения о структуре и свойствах такого фуллерита. Описываются корреляции между параметрами синтеза, такими как время предварительного хранения раствора в состоянии покоя, температура, тип растворителя и ультразвуковое облучение, на структуру образующегося фуллерита.

В частности, представлены данные, свидетельствующие о кавитационном уплотнении фуллерита при осаждении в ультразвуковом поле.

Литература

1. Schur D.V., Dubovoi A.G., Anikina N. S. et al. // Proceedings of VII ICHMS, Alushta-Ukraine, September 16-21. 2001. P.478-484.
2. Shul'ga Yu.M., Martynenko V.M., Baskakov S.A. et al. // Proceedings of VIII ICHMS, Sudak-Ukraine, September 14-20. 2003. P S.A. 582-583.

ГАЗОФАЗНОЕ ДОПИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРИТА C_{60} ПРИ НИЗКОМ ДАВЛЕНИИ

Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Баскаков С.А.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

В гранцентрированной кубической (*гцк*) решетке C_{60} имеются 2 типа пор, которые, в принципе, можно заполнять малыми молекулами или атомами. Для этой решетки число октапор ($R = 2.08 \text{ \AA}$) равно 1, а число тетрапор ($R = 1.13 \text{ \AA}$) - 2 в расчете на 1 молекулу C_{60} . Заполнение всех октапор молекулами газа создает такую плотность этих молекул в фуллерите, которую они имели бы, если бы находились в газовой фазе при давлении 5 МПа (температура комнатная) [1]. Все известные из литературы работы по газофазному допированию фуллерита выполнены при давлении, заметно превышающем обозначенную величину. Вместе с тем, возникает вопрос, возможно ли поглощение атомов или молекул фуллеритом из газовой фазы при более низких давлениях.

В настоящем сообщении приводятся сведения о поглощении предварительно обезгаженным фуллеритом молекул газа, находящегося при давлении, ниже или равном атмосферному. В качестве допантов использовали аргон, водород, азот,

кислород, метан и воздух. Допирование при больших экспозициях приводит к увеличению параметра $g_{\text{цк}}$ решетки. Установлено, что из воздуха поглощается в основном кислород. Предварительная обработка водородом существенным образом меняет сорбционные свойства фуллерита.

Работа поддержана РФФИ (проект № 03-03-32796).

Литература

1. Holleman I., Von Helden G., Olthof E.H.T. et al. // Phys.Rev.Lett.. 1997. Vol. 79. P. 1138.

УПРАВЛЯЕМЫЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Филатов С.А., Кучинский Г.С., Батырев Е.В.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, fil@hmti.ac.by

Уникальные электрические свойства легированных многостенных углеродных нанотрубок в значительной мере определяют тот интерес, который проявляется к ним при создании современных электродных материалов, обеспечивающих высокую химическую стабильность, большие плотности тока, высокие рабочие температуры и селективную газопроницаемость. Типичным примером такой системы являются электроды низкотемпературных топливных элементов с протонно-обменными мембранами, в качестве материала которых традиционно применялись пористые углеродные материалы с нанесенным на поверхность слоем Pt/Ru катализатора. Как показали предварительные расчеты и эксперименты, значительного снижения расхода катализатора и улучшения функциональных свойств электродов можно добиться за счет формирования на

поверхности электродов пространственной структуры из упорядоченных многостенных нанотрубок, содержащих кластеры Pt катализатора методами газозфазных реакций (chemical vapor deposition - CVD).

С целью осуществления управляемого синтеза углеродных материалов с заданными свойствами были разработана конструкции опытных плазмохимических реакторов с возможностью нагрева графитовой мишени лазерным излучением технологических лазеров типа ИЛГН 701 (CO_2 10.5 мкм) или ЛТН-102В (Nd^+ 1064 нм), а также CVD-установка с высокотемпературным (900...1200 °С) разложением углеродсодержащего газа с последующим синтезом углеродных наноматериалов на охлаждаемой подложке с предварительно нанесенным Ni/Co катализатором.

В случае лазерной абляции графитовой мишени при температуре до 1200 °С в атмосфере проточного аргона технической чистоты обеспечивается преимущественная генерация углеродных нанотрубок с характеристическим диаметром 1,2...1,4 нм и длиной 2...100 нм. Реализация реактора в виде прозрачной кварцевой трубы диаметром 25 мм позволяет осуществлять спектральную оптическую диагностику зоны реакции в видимой и ближней ИК-области, но для уверенной регистрации спектров излучения, поглощения и спектров комбинационного рассеяния потребовалось введение дополнительных плоских оптических окон, которые могут быть также использованы для формирования зон локального перегрева транспортного газа с помощью сфокусированного излучения CO_2 лазера или введения дополнительного высокочастотного газового разряда.

В качестве транспортного газа в CVD системе используется аргон или аргон-водородная смесь (1:100), в качестве источника углерода – пары этанола или бутан, диффундирующий через пористый никелевый электрод. Рабочее давление в реакторе может изменяться от 10^{-1} до 10^{-4}

торр и поддерживается на заданном уровне с помощью системы управления натекателем и вакуумного насоса. При необходимости натекатель также обеспечивает подачу в рабочий объем реактора паров катализатора или исследуемого промотора. Термическое разложение углеродсодержащего газа в кварцевом цилиндрическом реакторе обеспечивается высокотемпературным внешним омическим нагревателем, который может быть дополнен внутренним вспомогательным регулируемым нагревателем. Охлаждение мишени обеспечивается продувкой инертного газа через пустотелый держатель образца, выполненный из нержавеющей стали, и за счет радиационного теплообмена со стенками реактора. Конструкция реактора обеспечивает возможность поворота образца относительно направления движения потока транспортного газа и перемещение образца относительно центра обогревателя в широких пределах, что обуславливает возможность выбора оптимальной зоны синтеза и введения обратной связи по температуре подложки и оптическим характеристикам образца.

МЕТОДЫ СПЕКТРОСКОПИИ ВЫНУЖДЕННОГО КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В СИСТЕМАХ УПРАВЛЯЕМОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Филатов С.А., Кучинский Г.С., Долгих М.Н.
Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова
НАН Беларуси, Минск, Беларусь, fil@hmti.ac.by

При синтезе наноструктур представляет значительный интерес исследование механизмов образования наноструктур оптическими спектральными методами, создание оптимальных условий формирования наноматериалов в т.ч. одностенных и многостенных нанотрубок с заданными свойствами. Использование лазерной рамановской спектроскопии высокого разрешения в комбинации с методами углового рассеяния и спектроскопией вынужденного комбинационного рассеяния, лазерной индуцированной флюоресценции позволяет исследовать наноразмерные системы за счет создания системы помехоустойчивых воспроизводимых оптических критериев, при проведении количественных оптических измерений в процессе синтеза наноматериалов и изучении их зависимостей от условий синтеза, что создает предпосылки к созданию управляемого синтеза наноматериалов на основе анализа оптической информации из зоны синтеза.

Для экспериментального исследования и характеристики наноматериалов на основе предварительного анализа имеющихся литературных данных и результатов предварительных исследований разработан макет оптоволоконной спектроскопической оптической системы на основе лазера на парах меди ЛПМ-11, дифракционного лазерного спектрометра высокого разрешения и регистрирующей цифровой камеры, подключенной к персональной ЭВМ для регистрации спектров комбинационного рассеяния (при использовании фокусирующей опти-

ки в перетяжке оптического пучка получена плотность энергии 3...5Вт/мм², большая плотность энергии вызывает интенсивную люминесценцию применяемых материалов подложек и оптических окон кювет). Для изучения спектров вынужденного комбинационного рассеяния создана спектроскопическая система на основе импульсного рубинового лазера (с энергией 0.5 Дж) и компьютерной системой регистрации на основе многоканального компьютерного цифрового осциллографа BORDO220. Была разработана методика подготовки жидких и газообразных образцов для регистрации спектров комбинационного рассеяния готовых нано материалов, с регистрацией ИК-спектров образцов с помощью ИК-Фурье спектрометра Nexus880.

В типичных рамановских спектрах полученных при лазерном возбуждении образцов, состоящих преимущественно из одностенных углеродных нанотрубок, присутствуют радиальная «дыхательная» мода (RBM) и D-, G-, G'- и G⁰- моды в спектре рассеяния с длиной волны 303 см⁻¹, 521 см⁻¹. Градуировочные зависимости оптической плотности растворов фуллеренов различной концентрации показали удовлетворительные линейные корреляции во всех исследованных растворителях (ортоксилоле, хлороформе, бензоле) и подтвердили возможность идентификации наноматериалов в растворах по оптическим спектральным признакам. В то же время, вследствие недостаточной чувствительности регистрирующих систем при малых временах накопления сигналов, не удалось получить удовлетворительных спектров комбинационного рассеяния при изучении образцов в газовой фазе, что может быть также связано с малой концентрацией и (или) агрегацией наноструктурированных материалов.

В настоящее время начата разработка методики и экспериментальной системы для количественного фракционного анализа получаемых углеродных наноматериалов методом матричной лазерной индуцированной флюоресценции, что по-

зволит дополнить данные, полученные методами спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния непосредственно при исследованиях процесса синтеза углеродных наноматериалов в опытном плазмохимическом реакторе.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ РАСПЫЛИТЕЛЬНОЙ СУШКИ

Филатов С.А., Кучинский Г.С., Долгих М.Н.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, fil@hmti.ac.by

Для получения оксидной, конструкционной и функциональной керамики, активно используется метод механического смешения с термической обработкой, характеризующийся химической неоднородностью и анизотропностью формируемых кластеров. Альтернативой в области технологии керамических материалов является разработка и применение “химических методов” синтеза порошков, обеспечивающих гомогенность продукта за счет смешения компонентов в растворе на молекулярном уровне и сохранения этого уровня на последующих стадиях - получаемые порошки имеют наиболее высокую удельную поверхность и активность в процессах твердофазного взаимодействия, в т.ч. при создании твердотельных электролитов топливных элементов, наноструктурированных катализаторов и специальных керамик [1].

С целью создания высокоактивных наноструктурированных катализаторов и разработки процесса их производства создана экспериментальная установка, в которой синтез наноструктурированных гомогенных материалов осуществляется распылительной сушкой, при которой смесь растворов солей, переведенная посредством ультразвукового распыления или распыления с торца стеклянного капилляра диаметром 50...200 мкм, находящегося под положительным потенциалом, образует

заряженные аэрозольные частицы размером 0,1-0,4 мкм, которые переносятся инертным газом-носителем в горячую камеру, где происходит мгновенное (полное или частичное) разложение частиц, а образовавшийся оксидно-солевой продукт осажается на охлаждаемой кремниевой или стальной подложке или фильтре. Фракционный состав синтезируемых материалов можно контролировать при использовании электрогидродинамического распыления синтезируемых материалов с возможностью прецизионного контроля скорости распыления и поверхностного заряда (типичные значения потенциала распыляемых материалов 10-28 кВ), в том числе за счет контролируемого селективного нагрева распыляемых материалов инфракрасным излучением. В качестве растворителей были исследованы хлороформ, ацетон, этилацетат и их смеси.

На основе численного моделирования фазовых превращений при переходе от растворов к твердым фазам, и изучения механизма реакций термического разложения солей с образованием многокомпонентных сложных оксидных фаз и фазовой стабильности, разрабатываются методика и опытный образец системы распылительной сушки для формирования наноструктурированных материалов со специальными свойствами.

Литература

1. Филатов С.А., Устинович Д.Ф. Исследование эффективности магнитно-абразивной обработки керамики из оксида алюминия // Технология машиностроения. 2003. № 1. С. 30-32.

БЕТА-ПРОВОДИМОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ C_{60}

Головин Ю.И., Иванова М.А., Лопатин Д.В., Умрихин А.В.
Тамбовский государственный университет,
Тамбов, Россия, lopatin@tsu.tmb.ru

Перспективы использования фуллеренов и их производных в микро- и нанoeлектронике ставят задачу исследования модификаций их электрофизических свойств под действием внешнего радиационного облучения различной природы. Целью данной работы являлось обнаружение и исследование влияния слабого бета-облучения на проводимость монокристаллов C_{60} .

В работе использовали кристаллы C_{60} , выращенные в ФТТ РАН. Обнаружено влияние на проводимость фуллерита малодозового бета-излучения (источник $Sr^{90}+Y^{90}$, $A=14,5$ МБк, $\langle E \rangle = 0,536$ МэВ). При первом облучении (флюенс $F > 2 \cdot 10^9$ см $^{-2}$) проводимость увеличивается до 55 %, при повторном облучении (через 20 часов) до 120 %. Время насыщения радиационного тока составляет порядка 10 мин, а время релаксации - 60 мин. Исследование бета-стимулированной проводимости монокристаллов C_{60} в температурном интервале 263...320 К показало, что радиационная проводимость фуллерита имеет термоактивационный характер. Полученное значение активационной энергии $E_a = 0,17 \pm 0,02$ эВ меньше энергии активации темновой проводимости $E_d = 0,32 \pm 0,02$ эВ и близко к энергии активации фотопроводимости $E_f = 0,2 \pm 0,02$ эВ.

Показано, что увеличение проводимости под влиянием бета-облучения не может быть связано с инъекцией электронов из бета-источника в глубь образца. К возрастанию проводимости может привести многокаскадная ударная ионизация молекул решетки кристаллов C_{60} релятивистскими электронами внешнего возбуждения. При этом образованный при первичном акте ионизации электрон проводимости обладает достаточной

энергией для дальнейшей ионизации молекул C_{60} . Однако большие времена нарастания и релаксации радиационного тока ставят под сомнение тот факт, что увеличение проводимости обусловлено только многокаскадной ударной ионизацией молекул C_{60} . Необходимо учитывать как существующие глубокие центры захвата свободных носителей заряда, так и образованные под действием бета-облучения новые радиационные дефекты, которые также являются ловушками свободных носителей заряда. При этом в начале бета-экспозиции одновременно происходит генерация центров захвата и их заполнение, а после прекращения экспозиции - термическое опустошение ловушек.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-02-17571), ФЦП "Фуллерены и атомные кластеры" и программой "Университеты России" (грант № ур.02.01.020).

ФОТОПРОВОДИМОСТЬ ДОНОРНО-АКЦЕПТОРНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Лопатин Д.В., Родаев В.В., Умрихин А.В.
Тамбовский государственный университет,
Тамбов, Россия, lopatin@tsu.tmb.ru

Конарев Д.В., Литвинов А.Л., Любовская Р.Н.
Институт проблем химической физики РАН,
Черноголовка, Россия

К числу перспективных материалов для использования в качестве эффективных электронно-оптических устройств относятся донорно-акцепторные комплексы фуллеренов (ДАК). Целью данной работы являлось исследование влияния слабого постоянного магнитного поля (МП) с индукцией $B < 1$ Тл на фотопроводимость ДАК с разными типами органических фотоактивных доноров.

В работе исследовали $Vz_4VTPE C_{60}$ (1) и $TVPDA (C_{60})_2$ (2), выращенные в ИПХФ РАН. Было установлено, что кристаллы (1) и (2) обладают низкой темновой проводимостью $\sigma \sim 10^{-10}$ (Ом см) $^{-1}$ и $\sigma \sim 10^{-12}$ (Ом см) $^{-1}$, соответственно. При освещении образцов белым светом от галогенной лампы мощностью 150 Вт наблюдали увеличение тока в цепи до 10^2 - 10^3 раз. В МП фотопроводимость (1) и (2) изменяется на 4-5%. Разный вид полевых зависимостей изменения фототока $\Delta I_f(B)$ (рис.1) свидетельствует о различных механизмах влияния МП на процесс фотогенерации свободных носителей заряда.

Для (1) и (2) процесс переноса заряда с донора на акцептор при поглощении кванта света приводит к образованию состояния с переносом заряда (СТ-экситона). Свободные носители заряда преимущественно образуются за счет термической или примесной диссоциации СТ-экситонов.

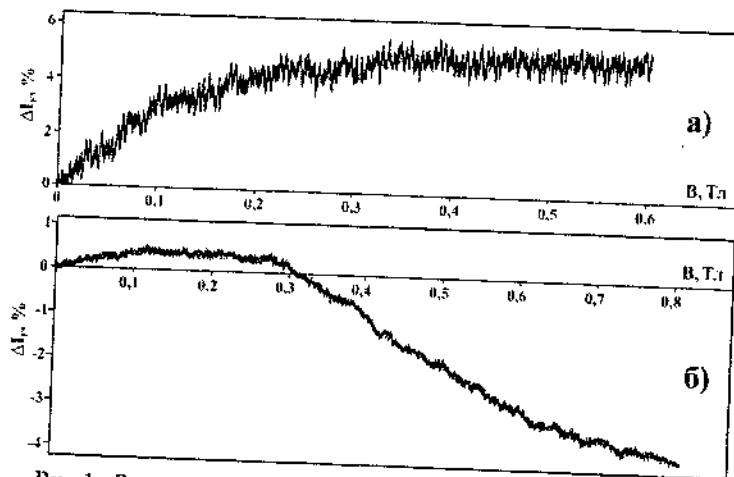


Рис.1. Зависимость изменения фототока ΔI_F от величины индукции магнитного поля В: а) для (1); б) для (2)

Полученные для (2) спектры LESR и RYDMR говорят о необходимости рассмотрения спиновых состояний СТ-экситонов. Роль магнитного поля может сводиться к смешиванию синглетных и триплетных состояний СТ-экситонов, что приводит к изменению их среднего времени жизни и, следовательно, полной концентрации, определяющей скорость образования свободных носителей заряда (рис. 1,а). Полевая зависимость с переменной знака (рис. 1,б) характерна для процессов, в которых МП влияет на константу скорости распада двойных триплетных состояний, что приводит к увеличению концентрации триплетных экситонов в слабых полях и уменьшению – в сильных.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты № 02-02-17571, № 03-03-32699а).

МОП ТРАНЗИСТОРЫ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Лабунов В. А., Прудникова Е. Л.
Белорусский государственный университет информатики
и радиоэлектроники,
Минск, Беларусь, labunov@cit.org.by

В последнее десятилетие проводилось большое количество исследований по разработке МОП транзисторов для электронных устройств будущих поколений [1,2]. Настоящая работа посвящена анализу путей создания таких транзисторов. Одним из направлений является использование тонких плёнок органических молекул в качестве канала транзистора. Такие «органические» транзисторы имеют ряд преимуществ перед традиционными «неорганическими», связанных с возможностью их создания на больших площадях, со структурной гибкостью, использованием дешевых и низкотемпературных процессов. Однако дрейфовая подвижность носителей заряда μ органических транзисторов на четыре порядка ниже, чем у традиционных, и равна $1-1,5 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, причем в n-канальных транзисторах она намного ниже, чем в p-канальных.

Значительно лучшие характеристики имеют МОП транзисторы с использованием в качестве канала тонких пленок фуллеренов.

Были созданы «фуллереновые» МОП транзисторы (ФМОПТ) с использованием тонких пленок C_{60} [3], C_{70} [4], C_{84} (D_{2d} изомер) [5] и металлофуллеренов Dy@C_{82} , $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ [6,7]. Результаты экспериментов показали, что транзисторы на основе разных фуллеренов имеют разные выходные характеристики: ФМОПТ на основе C_{60} и C_{70} - p-канальные и работают в режиме обогащения, в то время как ФМОПТ на основе C_{84} , Dy@C_{82} и $\text{La}_2@\text{C}_{80}$ имеют канал n-типа и работают в режиме обеднения. Так, у ФМОПТ на основе C_{84} μ равна $2,1 \times 10^{-3} \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$, что на порядок выше, чем у ФМОПТ на осно-

ве $Dy@C_{82}$ и $La_2@C_{80}$. Следовательно, фуллереновые МОП транзисторы могут играть важную роль в различных приложениях в будущем, таких как радиочастотные метки; интеллектуальные карточки; драйверы для активных матричных дисплеев, интегрированных с органическими светоизлучающими диодами. Очевидно, что выходные характеристики ФМОПТ отражают внутреннюю электронную структуру отдельных молекул фуллеренов.

В настоящей работе проведен анализ экспериментальных результатов по ФМОПТ и на его основе предложен механизм переноса носителей как термически активированный прыжковый транспорт. Показано, что тип носителей и механизм переноса определяют электронные свойства молекул фуллеренов. На основе этих механизмов будут построены модели фуллереновых транзисторов, которые позволят рассчитывать их характеристики.

Литература

1. Dimitrakopoulos C. D., Mascaro D. J. // IBM J. Res. Dev. 2001. Vol. 45. P.11.
2. Dimitrakopoulos C. D., Malenfant P. R. L. // Adv. Mater. (Weinheim, Ger.). 2002. Vol. 14. P. 99.
3. Haddon R.C., Perel A.S., Morric R.C., Palstra T. M., Hebard A.F., Fleming R. M. // Appl. Phys. Lett. 1995. V. 67. P. 121.
4. Haddon R. C. // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 3041.
5. Shibata K., Kubosono Y., Kanbara T., Hosokawa T., Fujiwara A., Ito Y., Shinohara H. // Appl. Phys. Lett. 2004. Vol. 84. P. 2572.
6. Kanbara T., Shibata K., Fujukki S., Kubozono Y., Kashino S., Urisu T., Sakai M., Fujiwara A., Kumashiro R., Tanigaki K. // Chem. Phys. Lett. 2003. Vol. 379. P. 223.
7. Kobayashi S., Mori S., Iida S., Ando H., Takenobu T., Taguchi Y., Fujiwara A., Taninaka A., Shinohara H., Iwasa Y. // J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. P. 8116.

СИНТЕЗ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА ЭЛЕКТРОЛИЗОМ РАСТВОРА ЦИАНОУРХЛОРИДА В АЦЕТОНЕ

Дымонт В.П., Рыжковский В.М.

Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси, Минск, Беларусь, dymont@ifftp.bas-net.by

Начиная с теоретического предсказания в конце 80-х годов возможности существования ковалентного нитрида углерода C_3N_4 , который может иметь твердость, сравнимую с твердостью алмаза, попытки получить этот материал предпринимаются многими научными группами из разных стран.

В ряду различных физико-химических методов синтеза гипотетического нитрида углерода метод электролиза может оказаться весьма перспективным, так как позволяет в широких пределах изменять концентрацию реагентов и условия проведения реакции вблизи поверхности подложки.

Нами впервые предпринята попытка нанести пленку нитрида углерода, используя в качестве электролита раствор 1,3,5-трихлортриазина в ацетоне. Пленки осаждались при комнатной температуре на никелевые подложки в течение 2-4 ч при постоянном напряжении и плотности тока около 300 мкА/см^2 . В результате получены сплошные пленки светло-желтого цвета. Они не гигроскопичны, не растворяются в воде и ацетоне. Как показали исследования с помощью Оже-спектроскопии, помимо основной фазы CN, пленки содержат незначительное количество Cl (менее 1,5%) и кислорода (около 7 ат.%). Содержание азота довольно велико и составляет около 20 ат.%.

Предлагаемый электролит позволяет проводить процесс нанесения пленок при низких напряжениях (менее 50 В), чем существенно отличается от процессов, описанных в известных на сегодняшний день работах по электролитическому осаждению пленок нитрида углерода, в которых используются напряжения более 1000 В.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБЛАСТИ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКОГО ПСЕВДООЖИЖЕНИЯ НА ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРА- И МИКРОДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Пилиневич Л.П., Тумилович М.В., Петраков А.В.
Институт порошковой металлургии с ОП НАН Беларуси
Минск, Беларусь, shemm1@tut.by

Исследовано поведение частиц микро- и ультрадисперсных металлических и керамических порошков в области, ограниченной электродами, к которым подведено высокое напряжение. Теоретически исследованы основные условия создания режима осцилляции высокодисперсных керамических материалов в электрическом поле. Исследовано поведение порошков различного химического состава и дисперсности. Схема автоколебательной системы показана на рисунке 1.

Имеется система двух электродов, длина которых значительно больше, чем межэлектродное расстояние d . Если к этой системе приложить разность потенциалов U , то в межэлектродной области, где краевыми эффектами можно пренебречь, электрическое поле следует рассматривать как однородное. Вектор напряженности E_0 этого поля будет нормален к поверхности электродов.

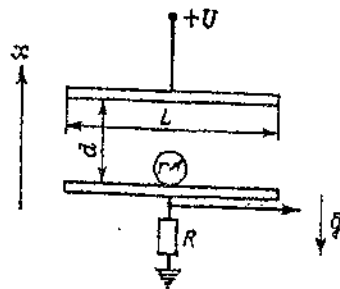


Рис. 1. Схема автоколебательной системы
 $L \gg d$; $d \gg r$; q - вектор ускорения свободного падения

При введении в межэлектродную область сферической частицы радиусом r она, в результате контакта с электродом, приобретает заряд q который определяется выражением

$$q = 2/3 \pi^3 \epsilon \epsilon_0 r^2 E_0. \quad (1)$$

Если сила взаимодействия микрозаряда и поля значительно больше, чем силы адгезии, то микрозаряд начнет движение к электроду противоположной полярности.

В результате столкновения с электродом противоположной полярности знак микрозаряда меняется на обратный и меняется направление силы его взаимодействия с электрическим полем. Следовательно, микрозаряд начинает движение к нижнему электроду и т.д. Иными словами, возникает автоколебательный режим движения микрозаряда в электростатической области, т.е. режим осцилляции.

Исследования показали возможность ввода в псевдооживленное состояние частицы размером от 100 нм до 50 мкм различного химического состава, изменяя характеристики поверхности электрода (например обрабатывая поверхностно активными веществами), их геометрию и напряженность поля в электродинамически псевдооживленной области от 0,01 до 15 МВ/м, а также возможность управляемого вывода их из межэлектродной области. Причем напряжение начала псевдооживления возрастает в ряду бронза, титан, оксид иттрия, кремний, оксид кремния.

Установлена зависимость электрического напряжения начала псевдооживления от адгезионных сил между частицей и электродом, эта зависимость, особенно ярко выраженная для частиц оксида иттрия и оксида кремния. Слои адсорбированной влаги существенно влияют на значения напряжения начала псевдооживления. Предварительная сушка позволяет снизить напряженность начала колебаний на 30%.

Показана возможность применения данного устройства для фракционирования порошков, а также в качестве устройст-

ва для дезагрегации и нанесения монослоев наноразмерных частиц.

ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПЛЕНОК ОЛОВО-ФУЛЛЕРЕН НА КРЕМНИЕВОЙ ПОДЛОЖКЕ

Кардубан А.М., Шпак А.П., Карбовский В.Л.
Институт металлофизики НАН Украины,
Киев, Украина, akord@imr.kiev.ua

Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Баран Л.В.
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН,
Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Методом РФС исследовалась электронная структура пленок Sn - C₆₀ при их отжиге до 250°C. Пленки Sn - C₆₀ были получены методом испарения и конденсации в вакууме на неподогретые кремниевые подложки. Испарение материалов осуществлялось из двух источников (отдельно для металла и фуллерита C₆₀), расположенных рядом. Фуллерены сублимировались из эффузионной ячейки при температуре 500 °С. Олово испарялось из танталового испарителя при температуре 1200 °С.

Электронная структура нанопленок изучалась на модернизированном электронном спектрометре ЭС-2402. Абсолютное разрешение, измеренное по Au4f_{7/2} - пику золота, составляло 1,0 еВ, а точность определения максимума линии - ±0.05 еВ. Рабочий вакуум равнялся 3·10⁻⁷ Па.

Доля соответствующего состояния электронов определялась по площади под кривой разложения исходного фотоэлектронного спектра на отдельные компоненты с дальнейшим вычитанием нелинейного фона по методу Ширли. Полученные таким образом интегральные интенсивности компонент пропорциональны содержанию неэквивалентных фаз элементов на поверхности глубиной 1-3 нм. Исследовались неотожженные об-

разцы и образцы, отожжённые непосредственно в вакуумной камере спектрометра в течение 1 ч при температуре 250 °С.

Таблица. Значения энергий связи и интегральных интенсивностей электронов плёнках Sn - C₆₀ (разложение на компоненты Sn3d_{5/2}-, C1s-, O1s- уровней)

	Sn3d _{5/2} эВ	Sn3d _{5/2} , (%)	C1s, эВ	C1s, (%)	O1s, эВ	O1s, %
Sn-C ₆₀ T=293 К	484.7	32.3	284.7	34.1	530.0	33.2
	485.9	15.6	285.3	60.6	530.9	32.9
	486.5	26.9	288.9	5.3	532.2	33.8
	487.1	25.1				
Sn-C ₆₀ T=593 К	484.9	14.5	284.7	39.5	530.3	56.9
	485.9	13.1	285.4	57.9	530.9	24.8
	486.5	59.0	288.9	2.5	532.2	18.2
	487.1	13.4				

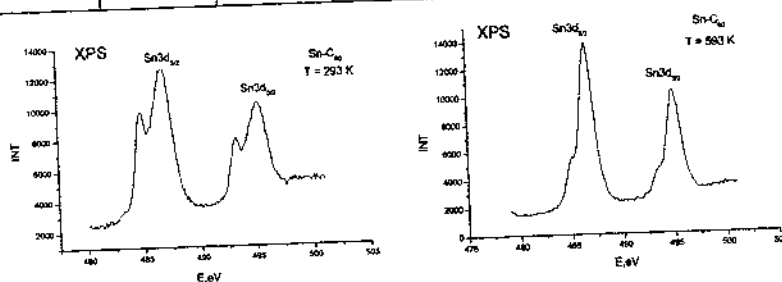


Рис. 1. РФС-спектры Sn3d - уровней металлы-фуллереновых нанопленок Sn-C₆₀ до и после нагрева

Установлено, что в исходных плёнках Sn-C₆₀ олово находится в четырёх неэквивалентных состояниях — SnO, SnO₂, SnSi и ультрадисперсного Sn.

При отжиге плёнок Sn-C₆₀ компонента, соответствующая олову в ультрадисперсном состоянии, резко уменьшается, что можно связать с процессами коагуляции в матрице при нагреве.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРНО УПОРЯДОЧЕННОГО УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН, СОДЕРЖАЩИХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ СПЛАВЫ

Сафонова А.М., Шпилевская Л. Е., Батура С.В.
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, safonova@igic.bas-net.by

Ранее было показано, что при карбонизации полимерных волокон, импрегнированных солями металлов подгруппы железа, происходит восстановление этих солей до свободного металла, который затем катализирует процессы структурирования углерода при разложении полимера с образованием различных фаз упорядоченного углерода, в том числе и углеродных наноструктур. Известно, что некоторые биметаллические сплавы металлов имеют более высокие показатели адсорбционно-каталитических и других свойств по сравнению с индивидуальными металлами [1]. Поэтому в данной работе изучено формирование структурно упорядоченного углерода в процессе получения металлоуглеродных волокон (Me-УВ), содержащих биметаллические сплавы, в частности Co-Fe, Co-Ni, Co-Sm и Ni-Mn.

Условия карбонизации, а также методики термического, рентгенофазового анализов и ИК-спектроскопических исследований описаны в работе [2]. Поскольку морфологические и кристаллографические характеристики образующихся углеродных наноструктур, а также начальная температура их формирования зависят от условий процесса получения Me-УВ и катионо-анионного состава солевых добавок, вводимых в исходное волокно, то для получения Me-УВ, содержащих биметаллические сплавы, использовали соли металлов различного анионного состава [3].

Известно, что структурирование углеродных волокон без металла (УВ) происходит гомогенно с образованием фазы структурно упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием d_{002} , равным 0,386 нм, которое практически не изменяется после обработки во всем исследованном интервале температур. По мере увеличения температуры термической обработки (ТТО) до 900 °С происходит рост доли структурно упорядоченного углерода и размеров (L_a и L_c) областей когерентного рассеяния. Такой постепенный процесс гомогенного структурирования УВ сопровождается ростом их прочности [4].

В отличие от УВ, процесс структурирования углерода в Ме-УВ является гетерогенным процессом. В результате каталитического влияния высокодисперсных металлов подгруппы железа (размер частиц 3-6 нм) может происходить образование различных структурно упорядоченных фаз углерода [5]. При этом прочность Ме-УВ падает.

В настоящей работе при исследовании процесса карбонизации гидратцеллюлозы (ГЦ) с добавками смеси солей CoCl_2 - FeCl_3 и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ - FeCl_3 установлено, что фазовый состав, структура и физико-химические свойства получаемых Ме-УВ зависят от ТТО. В частности, пирополимеры, сформированные при ТТО 400 °С, являются рентгеноаморфными. С повышением температуры до 500 °С происходит восстановление продуктов термолитиза введенных солей (оксидов металла) до металла. На рентгенограммах исследуемых образцов появляется фаза α -Fe. Отсутствие фазы восстановленного кобальта во всем исследуемом интервале температур свидетельствует, по-видимому, об образовании твердого раствора кобальта в α -Fe. Дальнейшее повышение температуры до 900 °С приводит к увеличению размеров частиц восстановленной фазы и совершенствованию ее структуры. Это подтверждается как электронно-микроскопическими снимками, так и данными рентгенофазово-

го анализа (интенсивность рефлексов биметаллической фазы падает). Однако образовавшаяся фаза биметаллического сплава Co-Fe не оказывает каталитического влияния на процесс структурирования углерода. В исследуемом интервале ТТО углеродная часть Me-УВ остается рентгеноаморфной.

При карбонизации смеси ГЦ-Co(NO₃)₂-NiCl₂ образование фазы металла (Ni_{мет}) происходит при более низкой температуре (400 °С) по сравнению с образцами ГЦ, пропитанных солями кобальта и железа. Согласно данным рентгенофазового анализа, увеличение ТТО до 900 °С приводит к росту содержания фазы восстановленного металла и совершенствованию ее структуры. При этом следует отметить, что во всем исследуемом интервале ТТО на рентгенограммах образцов Ni-Co-УВ фиксируются только рефлексы фазы Ni_{мет}, а рефлексы фаз Co_{мет} отсутствуют, что свидетельствует об образовании сплава Ni-Co. Высокая удельная намагниченность Ni-Co-УВ с ТТО 900 °С (45 Гс·см³/г) подтверждает это. Фаза Ni-Co, образующаяся при ТТО выше 800 °С, как и фаза Ni_{мет}. [2], катализирует образование фаз упорядоченного углерода с $d_{002}=0,344$ нм и $d_{002}=0,337$ нм, однако в этом случае его доля меньше.

В то же время легирование кобальта самарием путем карбонизации систем ГЦ-CoCl₂-SmCl₃ и ГЦ-CoCl₂-Sm(NO₃)₃ при 900 °С способствует образованию сплава состава Sm₂Co₁₇, который, в отличие от индивидуального кобальта, катализирует процесс формирования фаз структурно упорядоченного углерода с $d_{002}=0,337$ нм (в случае системы ГЦ-CoCl₂-SmCl₃) и с $d_{002}=0,344$ нм (в случае системы ГЦ-CoCl₂-Sm(NO₃)₃).

В работе также осуществлен синтез Me-УВ, содержащих биметаллическую фазу Ni-Mn. Известно, что исходным сырьем для получения искусственных алмазов служит графит (либо другие углеродсодержащие материалы), смешанный с катализатором, представляющим собой сплав Ni-Mn, и подвергнутый воздействию высоких температур и давления. В связи с этим получение однородной композиции углерод - Ni-Mn представ-

ляет несомненный интерес для изучения процессов структурирования углерода. При исследовании процесса карбонизации ГЦ, содержащей хлориды никеля и марганца, установлено, что по данным химического и рентгенофазового анализов фаза $Ni_{мет}$ представляет собой твердый раствор Mn в $Ni_{мет}$. При 800 °C на фоне диффузного рефлекса с $d_{002}=0,370$ нм, характерного для УВ без металла, появляется небольшой рефлекс упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием графита ($d_{002}=0,337$ нм). С увеличением ТТО до 950 °C интенсивность его резко возрастает. Структурные преобразования углеродного остатка Me-УВ, происходящие в данном температурном интервале (гетерогенная графитизация), обуславливают падение прочности Ni-Mn-УВ.

В случае термообработки ГЦ- $Ni(NO_3)_2$ - $MnCl_2$ фаза со структурой $Ni_{мет}$ появляется при 500 °C. Однако интенсивность рефлексов очень мала и до 700 °C практически не изменяется. При 800 °C интенсивность рефлексов резко возрастает (наблюдается увеличение межплоскостных расстояний), появляется фаза упорядоченного углерода с межплоскостным расстоянием $d=0,344$ нм. С повышением ТТО до 900 °C интенсивность рефлексов углерода несколько повышается.

Сравнение интенсивности фазы упорядоченного углерода в Me-УВ, содержащих индивидуальные металлы, с интенсивностью этой фазы в системах, содержащих биметаллические сплавы, свидетельствует о том, что некоторые из изученных сплавов оказывают более значительное каталитическое влияние на процесс структурирования углерода, чем индивидуальные металлы, входящие в состав данных сплавов. К таким системам относятся сплавы Co-Sm и Ni-Mn, полученные на основе хлоридов этих металлов. В связи с этим указанные сплавы можно рекомендовать для использования в качестве катализаторов при получении углеродных наноматериалов.

Литература

1. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. - М.: Мир, 1978. - 482 с.
2. Сафонова А.М., Ермоленко И.Н., Аланасенок В.И. и др. Формирование структуры и свойств никельуглеродных волокон // ЖПХ. 1991. № 11. С. 2447-2450.
3. Ермоленко И.Н., Гулько Н.В., Сафонова А.М. и др. Влияние вида противоиона на термическое разложение железосодержащей гидратцеллюлозы // Химия древесины. 1986. № 2. С. 83-88.
4. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. - М.: Химия, 1974. - 376 с.
5. Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. Формирование наноразмерных структур углерода при карбонизации ГЦ волокон, содержащих металлы подгруппы железа // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах. Сб. тез. докл. - Минск: УП «Технопринт», 2002. - С. 77-78.

АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ И ПОЛИМОРФНЫЕ ФАЗЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Шпилевский Э.М.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Судавцова В.С.

Киевский государственный университет им. Т. Г. Шевченко,
Киев, Украина, vsudavtsova@mail.univ.kiev.ua

Островская Л.Ю.

Институт сверхтвердых материалов им. Бакуля НАН Украины,
Киев, Украина, pol.@ism.kiev.ua

Способность атомов углерода соединяться между собой с образованием прочных и длинных цепей и циклов привела к возникновению большого числа разнообразных соединений углерода. Последнее десятилетие активно изучаются новые углеродные материалы [1,2], однако до настоящего времени нет высокопроизводительных и дешевых технологий их изготовления.

Исходная электронная конфигурация атома углерода имеет вид $1s^2 2s^2 2p^2$. Его четыре внешних электрона не одинаковы — они соответствуют различным орбиталям; два электрона не спарены. Когда в связанном (валентном) состоянии один из электронов $2s$ переходит на p -орбиталь (для этого необходимо затратить 402 кДж/моль), его электронное состояние выражается: $1s^2 2s^1 2p^3$. В результате получаем атом с тремя $2p$ и одним $2s$ -электронами. Возможны несколько видов гибридизации атомов углерода: sp, sp^2 и sp^3 . При гибридизации типа sp смешиваются атомные орбитали s и p . При этом орбитали, например, p_y и p_z не меняются, а орбитали p_x и s дают гибридную форму. Так как гибридная функция может иметь вид $s+р$ или $s-р$, то получаются две орбитали, направленные диа-

метрально противоположно друг другу. На рис. 1 представлена схема гибридизации атомов углерода.

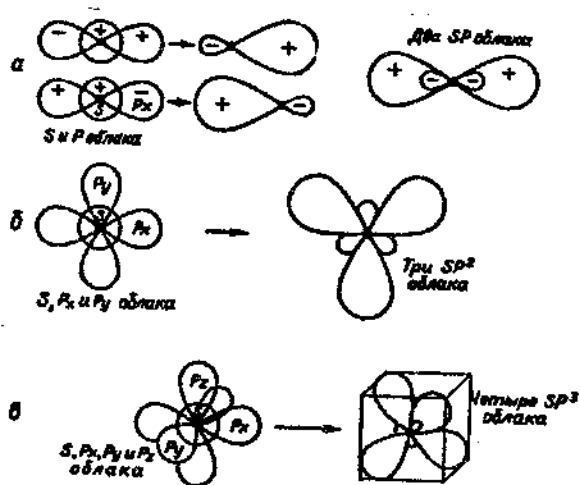


Рис. 1. Схема электронных состояний атомов углерода
 а) гибридизация типа sp , б) гибридизация типа sp^2 ,
 в) гибридизация типа sp^3 гибридизации

Если происходит гибридизация s и двух p -составляющих, например p_x и p_y (p_z остается неизменной), то получаются три тригональные атомные орбитали типа sp^2 . Эти орбитали на схеме имеют вид клеверного листа (рис. 1, б).

При гибридизации типа sp^2 смешиваются все атомные орбитали s и p . При этом все орбитали дают гибридную форму. Гибридные орбитали имеют отчетливую направленность: орбитали атома углерода направлены к углам тетраэдра, в центре которого помещается атом углерода. Схематически усиление направленности (ориентация электронного облака) показано на рис. 1, в. Изменение гибридизации электронов — есть следствие изменения вкладов частей атомных орбиталей, имеющих разные знаки, и частей атомных орбиталей, имеющих одинаковые знаки. Тип гибридизации внешних электронов определяет

структурную форму аллотропного соединения углерода. Для получения той или другой аллотропной формы углерода важно создать соответствующие состояния валентных электронов.

Графит лишь одно из химических соединений углерода. Образование фуллеренов и УНТ из углеродсодержащих веществ возможно в других условиях, чем при их получении из графита. Однако условия получения фуллеренов, углеродных нанотрубок, других аллотропных форм углерода часто пытаются определить по фазовой диаграмме графита, хотя это неверно. Ошибка заключается в смешивании понятий «аллотропные формы» и «полиморфные фазы». К сожалению, эта ошибка проникла в серьёзные издания, например, см. [3].

Аллотропные формы — формы существования химического элемента, отличающиеся строением и свойствами.

Полиморфные фазы — фазы химического соединения с разными кристаллическими структурами, переход от одной кристаллической решетки к другой кристаллической решетке одного и того же химического соединения.

Переход графита в другие аллотропные формы — химический процесс, происходящий с изменением валентного состояния углерода. Алмаз, графит и фуллериты — не только разные вещества, но и разные химические соединения. Алмаз и лонсделит являются одним химическим соединением углерода в виде двух разных веществ (полиморфов). Их превращение друг в друга — фазовый переход одной кристаллической решетки в другую без изменения валентного состояния углерода и природы С-С связей. Это чисто физический процесс.

Получение химических соединений в виде алмаза, фуллеренов, фуллеритов, углеродных нанотрубок не обязательно из графита. Исходным сырьем могут быть различные углеродсодержащие вещества. Для получения той или другой аллотропной формы углерода необходимо привести в соответствующие состояния валентные электроны.

Хотя образование фуллеренов, углеродных нанотрубок — химический процесс, для его осуществления необходимы определенные условия: температура, уровень возбуждения электронов. Доведение атомов углерода до возможности осуществления конкретного типа реакции (образование фуллеренов, углеродных нанотрубок, алмаза) создается физическими методами (температура, газовая среда, давление, воздействием излучений, полей и т.д.). Воздействуя физическими методами на углеродсодержащее сырье, можно изменять относительное содержание углерода в разных валентных состояниях и, следовательно, направлять ход химической реакции в получении углеродных веществ.

Диаграмма состояния углерода отражает переходы в различные полиморфные фазы при некоторых физических воздействиях (давление и температура) в равновесном состоянии. Наложение других воздействий даст другую диаграмму в координатах новых воздействий. Однако важно не само физическое воздействие, а его результат: изменение конфигурации валентных электронов. Именно состояние валентных электронов определяет путь химической реакции.

В настоящее время фуллерены и углеродные нанотрубки получают не только путём высокотемпературной деструкции графита, но из метана, бутана, циклогексана и других углеводородов. Понимание того факта, что алмаз, фуллерит, углеродные нанотрубки — это продукты химических реакций, открывает новые пути для разработки высокопроизводительных и относительно дешевых способов получения этих материалов.

Литература

1. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. и др. Фуллерены — основа материалов будущего. — Киев: ИПМ НАНУ и ИПФФ РАН, 2001. — 148 с.
2. Шпилевский М.Э., Шпилевский Э.М., Стельмах В.Ф. Фуллерены и фуллереноподобные структуры — основа перспективных материалов // ИФЖ. 2001. Т.74, № 6. С. 106 — 112.

MELTING OF GRAPHITE AT A CATHODE DEPOSIT OF CARBON ARCS

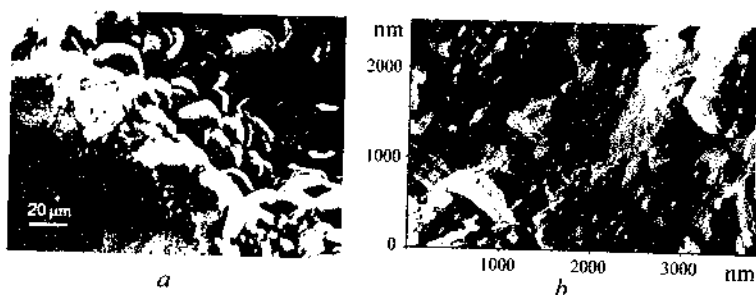
Smyaglikov I.P., Zolotovskiy A.I., Shimanovich V.D.
Inst. of Molec. & Atomic Physics of NASB, Minsk, Belarus

Anishchik V.M., Pyzhov I.A.
Belarussian State University, Minsk, Belarus
smyaglikov@yandex.ru

The mechanism of cathode deposit formation in a carbon arc at fullerene synthesis mode is considered. The arc parameters are followings: direct current 80...100 A, voltage 20...40 V, discharge gap 3...5 mm, pressure of buffer gas (helium) 100 Torr. A destruction rate of anode 6 mm in diameter was 2-5 mg/s. The arc plasma parameters were studied by means of optical and spectroscopic methods [1], and property of obtained carbon structures was revealed with the help of X-ray diffractometer, scanning electron microscope and atomic force microscope in a contact mode [2].

Investigation of soot structure condensed on the discharge chamber walls has shown that an initial material for a cathode deposit formation are carbon molecules, atoms and ions, amorphous carbon particles 20...50 nm in size, micron graphite particle as well as crystallites of C₆₀ fullerite. The deposit has two typical regions: an interior friable part consisting of a medley of nanocrystallites, nanotubes and amorphous carbon particles, and a hard outer shell. The hard shell has well developed surface contour and is formed with 20...50 μm quasispherical particles made of smaller spherical particles 5...10 μm in size consisting of still smaller formations. The smallest size of characteristic details of the deposit surface relief is about 2...3 nm.

The particles fly up to the cathode surface as conglomerates formed from smaller particles with sizes from 2 nm up to 10 μm in a result of their coalescence in plasma flow. The velocity of 20 μm particles near the cathode was determined with use of obtained data on plasma parameters and was found to be higher than 50 m/s [3]. It was shown that raising of temperature and pressure within the collision boundary layer of the particle with a cathode surface amounts to $\Delta T \sim 40$ K and $\Delta P \sim 10^8$ Pa, respectively. This testifies that in the contact zone such conditions are realized, at which the melting of graphite is possible in correspondence with the phase diagram of carbon. The presence of melted graphite in some zones of the cathode deposit is observed in photos of deposit section and its outer surface (see the figure).



SEM image of the cathode deposit section (*a*) and AFM image of its outer surface (*b*)

References

1. Shimanovich V.D., Smyaglikov I.P., and Zolotovskiy A.I. Study of a Carbon Arc at Fullerene Synthesis // *J. Engineering Phys. and Thermophys.* 1998. Vol.71, Issue 4. P.665–670.
2. Anishchik V.M., Pyzhov I.A., Smyaglikov I.P., and Shimanovich V.D. Mechanism of Formation of Cathode Coating in a Carbon Arc // *J. Engineering Phys. and Thermophys.* 2001. Vol. 74, Issue 5. P. 1210–1216.

3. Smyaglikov I.P. and Shimanovich V.D. Macroparticle acceleration in a Carbon Arc // J. Engineering Phys. and Thermophys. 2002. Vol.75, Issue 4. P.811–815.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Шпилевский Э.М.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, Минск, Беларусь, shpilevsky@itmo.by

Матюшков В.Е., Дрозд А.С.

УП «КБТЭМ – ОМО», Минск, Беларусь

Шилагарди Г.Э., Цхоохуу Х.

Монгольский национальный университет,
Улан-батор, Монголия, gshilagardi@yahoo.com

Исследованы механические свойства композиционных образцов, изготовленных на основе углеродных наночастиц (фуллерены, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит) и полимерных матриц эпоксидная смола, полистирол, полиэтилен высокого давления).

Поведение исследованных образцов под нагрузкой весьма своеобразно. На участке I до точки A образец деформируется монотонно по мере роста напряжения (рис. 1,а). На участке II (AB) происходит образование местной шейки, которая увеличивается по длине (рис. 1б) и обеспечивает большую деформацию (до нескольких десятков процентов).

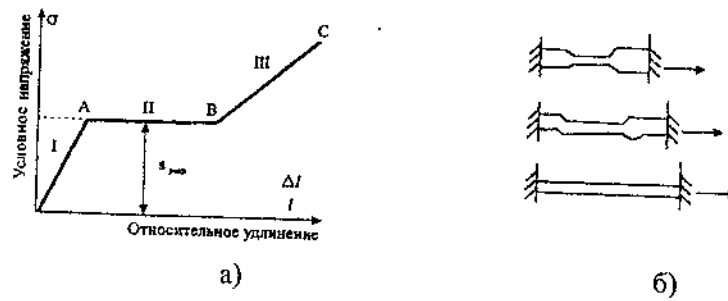


Рис. 1. Схема растяжения полимерного образца

Последняя стадия растяжения заключается в равномерном удлинении утоненного образца до разрыва. Как показывают структурные исследования, в месте образования шейки происходит перекристаллизация полимера, т.е. под напряжением имеет место скачкообразное изменение структуры полимерного материала. Напряжение, при котором происходит перестройка структуры, зависит от исходной молекулярной структуры режим деформации (прежде всего от скорости).

Исследованные композиционные материалы с углеродными наполнителями обладают повышенной прочностью по сравнению с чистыми полимерами. Большое значение для определения прочностных характеристик имеет прочность адгезионной связи полимера и наполнителя, т.е. энергия взаимодействия на границе раздела. Разрушение материала начинается с микродефектов или неоднородностей, которыми обуславливается возникновение локализованных напряжений, значительно превышающих среднее напряжение в массе материала. Если локализованные напряжения достаточно велики, они приводят к разрастанию нарушенной области и разрушению материала. Поэтому наряду с другими факторами прочность материала определяется природой и размерами дефектов, обуславливающих напряжение в вершине трещины, а упрочнение может быть связано с релаксацией напряжения и перераспределением их на большое количество микротрещин.

Установлено, что механические свойства углеродно-полимерных композитов нелинейно зависят от концентрации и степени дисперсности наполнителя. Полученные результаты могут быть объяснены структурированием полимера у границ наполнителя. В этом случае межфазная прослойка между полимером и наполнителем имеет повышенные механические характеристики по сравнению с исходным полимером.

ИКОСАЭДРИЧЕСКИЕ ФУЛЛЕРЕНЫ

Войтеховский Ю.Л.

Геологический институт Кольского НЦ РАН,
Апатиты, Россия, voyt@geoksc.apatity.ru

Далее под фуллереном понимается выпуклый полиэдр с 3-координированными вершинами, все грани которого – пентагоны (их ровно 12) и гексагоны (любое число, кроме 1). Среди бесконечного разнообразия фуллеренов формы с икосаэдрической точечной группой симметрии $-3-5m$ и ее подгруппой 235 представляют наибольший интерес в соответствии с критериями Г. Крото – максимальная симметрия и минимум контактирующих пентагонов (исключение – додекаэдр) способствуют их стабильности в лабораторном и природном экспериментах.

В соответствии с [1], число вершин у икосаэдрических фуллеренов равно $20(h^2 + hk + k^2)$, где $h \geq k \geq 0$ – целые числа. Легко показать, что при $h = k$ или $k = 0$ они имеют симметрию $-3-5m$, в других случаях – 235. Автором показано, что дальнейшее изучение многообразия может быть выполнено методами комбинаторной геометрии и теории чисел. Так, каждый фуллерен порождает бесконечную серию форм в результате двух процедур: (1) перехода к дуальному симплициальному меган-косаэдру с 5- и 6-координированными вершинами и увеличению каждой из 20 его мегаграней с точностью до подобия в произвольное число раз и (2) перехода к тому же дуальному полиэдру и обрезанию всех его вершин. Установлено, что не

сводимыми к более простым формам являются фуллерены-генераторы, распознаваемые по простому признаку: $h \neq k \pmod{3}$.

Найдены икосаэдрические фуллерены-изомеры. Простейшие из них задаются условиями: $(h, k) = (5, 3)$ и $(7, 0)$. Они имеют 980 вершин и различаются симметриями 235 и $-3-5m$. Следующая пара изомеров – $(h, k) = (6, 5)$ и $(9, 1)$ – имеет по 1820 вершин и симметрию 235. На сегодня перечислены серии, насчитывающие до 10 изомеров.

Литература

1. Schmalz T.G., Seitz W.A., Klein D.J., Hite G.E. Elemental carbon cages // J. Am. Chem. Soc. 1988. Vol. 110. P 1113-1127.

ТЕОРЕМА О ФУЛЛЕРЕНАХ БЕЗ КОНТАКТИРУЮЩИХ ПЕНТАГОНОВ

Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г.
Геологический институт Кольского НЦ РАН,
Апатиты, Россия, voyt@geoksc.apatity.ru

Далее под фуллереном понимается выпуклый полиэдр с 3-координированными вершинами, все грани которого – пентагоны и гексагоны. В соответствии с известным критерием Г. Крото отсутствие контактирующих пентагонов способствует стабильности фуллеренов при их достаточно высокой симметрии. Наиболее известные формы C_{60} и C_{70} являются именно такими. Известны уникальные фуллерены C_{72} и C_{74} без контактирующих пентагонов. Компьютерные расчеты вплоть до C_{100} показали, что далее число таких форм быстро растет.

Авторами доказана теорема: для любого четного $n \geq 70$ существует хотя бы один фуллерен C_n без контактирующих пентагонов [1]. Доказательство носит конструктивный характер и опирается на лемму: пусть e_n и e_c – числа ребер, инцидентных изнутри и снаружи замкнутому контуру, составленному из ре-

бер фуллерена. Тогда число пентагонов внутри контура равно $6 + e_n - e_c$. Далее был выбран характерный контур “шестеренка”, составлен перечислительный алгоритм и найдены 18 различных способов его заполнения пентагонами и гексагонами. Подходящим объединением двух заполнений “шестеренки” найдена серия из шести исходных фуллеренов $C_{76} \dots C_{86}$ без контактирующих пентагонов. Далее показано, что вшиванием пояса гексагонов вокруг оси 5-го порядка из каждого такого фуллерена порождается бесконечная серия тубуленов – удлиненных фуллеренов – с достаточно высокими симметриями $-10m2$ и $-5m$. Найденные 6 серий в совокупности покрывают все четные $n \geq 76$. С учетом известных форм C_{70} , C_{72} и C_{74} теорема доказана.

Литература

1. Voytekhovskiy Y.L., Stepenshchikov D.G. A theorem on the fullerenes with no adjacent pentagons // Acta Cryst. 2004. Vol. A 60. P 278-280.

ИЗУЧЕНИЕ ИОННООБЛУЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Воинкова И.В., Бржезинская М.М., Байтингер Е.М.
Челябинский государственный педагогический университет,
Челябинск, Россия, maru@cspi.urg.ac.ru

В докладе представлены результаты изучения однослойных и многослойных углеродных нанотрубок методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС), Оже-электронной спектроскопии (ОЭС) и характеристических потерь энергии электронами (ХПЭЭ) на отражение. В процессе эксперимента проведено ступенчатое облучение углеродных нанотрубок ионами аргона (энергия 1 кэВ) вплоть до дозы 3.6

Кл/м² непосредственно в камере спектрометра. Перед проведением эксперимента образцы обезгаживались в вакууме 10^{-9} торр в течение 70 ч.

Дифференциальные Оже-электронные спектры измерялись с постоянным абсолютным энергетическим разрешением 0.6 эВ после каждого этапа облучения для определения концентрации аргона, осажденного на поверхность. С увеличением дозы облучения концентрация адсорбированного аргона увеличивалась и достигала 4-5 ат.%. Однако процесс накопления аргона нанотрубками нелинеен: при малых дозах он происходит быстрее.

Возбуждение РФС спектров осуществлялось немонахроматическим излучением алюминиевого анода, затем отфильтрованного алюминиевой фольгой, с энергией 1486,6 эВ ($AlK_{a1,2}$). Измерение энергии фотоэлектронов осуществлено с помощью магнитного энергоанализатора (разрешение 1 эВ) при фиксированной энергии пропускания 100 эВ.

Методом РФС определено положение и ширина на половине высоты остовных $1s$ состояний углерода и влияние на них ионного облучения. $1s$ линия углерода в однослойных и многослойных нанотрубках смещается в сторону больших энергий связи и при этом несколько уширяется. Существенные изменения при ионном облучении претерпевает спутниковый спектр (энергии связи 285-330 эВ), сопутствующий $C1s$ спектру со стороны больших энергий связи. В частности, установлено, что спектр $\pi+\sigma$ плазмонов дублетен и претерпевает существенные изменения при ионном облучении.

Измерение характеристических потерь проведено методом «на отражение» в зеркальной геометрии опыта: угол падения электронного пучка на поверхность 45-50 град, апертура энергоанализатора 12 град. При энергии пропускания энергоанализатора 10-30 эВ абсолютное энергетическое разрешение неупруго рассеянных электронов в интервале энергий потерь 5-30 эВ составляло 0,1-0,2 эВ.

Методом ХПЭЭ определено положение и ширина на половине высоты спектра π -плазмонов и влияние на эти параметры ионного облучения. Энергия π -плазмона при облучении уменьшается на величину 0.9 эВ в случае однослойных нанотрубок и на 1.2 эВ в случае многослойных. Уширение плазменного спектра происходит на 20-25 % первоначальной величины. Зависимость энергии π -плазмонов от дозы облучения описывается гиперболической функцией, однако параметры гиперболической зависимости различны для многослойных и однослойных нанотрубок. Кроме того, установлено, что гиперболический закон также имеет отличающиеся параметры при малых (менее 0.30 Кл/м²) и больших дозах ионного облучения для обеих типов нанотрубок.

Обсуждаются причины обнаруженной совокупности явлений. В качестве модели предлагается следующий микроскопический механизм: под действием поля дефектов, вызванных облучением, происходит сужение валентных энергозон в нанотрубках, уменьшение энергии межзонных переходов.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ ФОРМИРОВАНИЯ НЕРАВНОВЕСНЫХ СТРУКТУР

Хейфец М.Л.

Полоцкий государственный университет,
Новополоцк, Беларусь, mlk-z@mail.ru

Физико-химический анализ использует принцип соответствия топологической модели технологической системе. Каждому составу структур и фаз, находящихся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов, причем понятию комплекса в диа-

грамме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы.

Следуя принципу соответствия, традиционно представляются: компоненты K физико-химической системы – точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины V многогранника; переменные налагаемые на систему поля Π – поверхностями или гранями Γ комплексов. Образующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых структур и фаз Φ линии соединения вершин V или пересечений граней Γ обозначаются ребрами P формируемого графа или многогранника.

Необходимо отметить, что вместо соответствий $K \rightarrow V$ и $\Pi \rightarrow \Gamma$ можно рассматривать $K \rightarrow \Gamma$ и $\Pi \rightarrow V$. Это возможно не только в силу того, что образующие ребра P графа могут быть получены как соединением вершин V , так и пересечением граней Γ , но и вследствие того, что между веществом компонентом K и энергией полей Π на более низком структурном уровне существует взаимное соответствие.

Формирующийся геометрический образ рассматривается как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость – многоугольник, также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложен в плоскость и состоит из связанных кусков, общее число которых C_v , то он разбивает плоскость на определенное число областей, граней $\Gamma = C_v - V + P + 1$. Для связного графа, начерченного на сфере ($C_v = 1$) справедливо равенство $V + \Gamma - P = 2 = C_v + 1 = X$, называемое формулой Эйлера. В частности, это соотношение справедливо для любого выпуклого многогранника.

Число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся отверстиями имеет многогранник. Число отверстий $d_o = 1 - X/2$.

Доказано, что всякий выпуклый многогранник с жесткими гранями Γ , шарнирно соединенными в ребрах P , остается

тем не менее твердым телом при любом числе измерений. Это определяет однозначность описываемого многогранником состояния системы и позволяет в рамках предлагаемой модели рассматривать неограниченное число компонентов K , полей Π , структур и фаз Φ технологической системы.

Таким образом, между технологической системой произвольного, неограниченного состава, описывающейся уравнением Гиббса $K+\Pi-\Phi-C=0$, и диаграммой состояния – геометрическим образом системы любой размерности, описывающейся формулой Эйлера $V+G-P-X=0$, существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы C системы как эйлеровы характеристики $X=C=C_s+1=2-2d_0$.

Это позволяет проводить анализ соответствия степеней свободы технологической системы C числу связанных кусков C_s , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству отверстий d_0 , впадин и выступов графического образа в виде многогранника.

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ ДОБАВОК ДЛЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ АНТИФРИКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Худолей А.Л.

Институт механики и надежности машин НАН Беларуси,
Минск, Беларусь, khudoley@yahoo.com

Никитин В.А.

ЗАО “АСТРИН-ХОЛДИНГ”, Санкт-Петербург, Россия,
astrin@AP3083.spb.edu

В настоящее время в узлах трения машин различного назначения широко используются антифрикционные материалы

на металлической основе: бронзы, баббиты, многокомпонентные латуни и алюминиевые сплавы. С каждым годом требования к их триботехническим и физико-механическим характеристикам повышаются вследствие форсирования машин, увеличения эксплуатационных нагрузок и снижения массогабаритных показателей механизмов. В этой связи в настоящей работе показана возможность улучшения свойств металлических антифрикционных материалов за счет использования нанокпозиционных добавок.

Для оценки легирующих возможностей рассмотрим свойства нанокпозиционных добавок и их взаимодействие с металлами.

Фуллерены с металлами образуют соединения типа металлофуллерены Me_nC_m и эндометаллофуллерены $Me_n@C_m$. Их используют для формирования регулярных структур с изотропными свойствами.

В отличие от фуллеренов, нанотрубы анизотропны вследствие различных свойств в продольном и поперечном сечениях. Нанотрубы и наночастицы могут быть раскрыты и заполнены атомами металлов, оксидами, жидкостью и расплавами с поверхностной энергией менее 100-200 мН/м. Использование нанотруб открытого типа в антифрикционных материалах является перспективным, т.к. они могут выступать в роли капилляров – резервуаров для смазки.

Следует также отметить, что нанотрубы хорошо работают на сжатие. Прочность нанотруб на сжатие в 100 и более раз выше известных волокон. Модуль Юнга для нанотруб находится в пределах 1200-5000 ГПа, что превышает его теоретически максимальное значение для углеродного волокна 1060 ГПа. Нанотрубы способны возвращаться в исходное состояние даже после экстремальных изгибающих деформаций. Антифрикционные материалы могут быть армированы также наностержнями, полученными на базе нанотруб.

Стоимость антифрикционных материалов в дисперсном состоянии не превышает 10-15 долл.США за килограмм, в свою очередь высокоупорядоченные кластеры углерода: фуллерены и нанотрубы предлагаются по цене 35-50 долл.США за 1 г. Очевидно, что легирование антифрикционного материала даже в количестве 0,1 мас.% нанокпозиционной добавкой приведет к его удорожанию в 4-5 раз. Анализ затрат на синтез и очистку углеродных кластеров показал, что при существующем уровне техники стоимость одного грамма в ближайшее время не может быть снижена до 2-4 долл. США. В этой связи с практической точки зрения является целесообразным использование нанокпозиционных добавок лишь в количестве до 10^{-3} мас.% (микролегирование).

Снижения затрат на микролегирование можно также достичь за счет использования менее упорядоченных по форме наноструктурных кластеров углерода – астраленов, которые превосходят по термобароустойчивости фуллерены и нанотрубы, а по стоимости ниже их в 2 – 2,5 раза.

Астралены – многослойные наночастицы размером 80-150 нм (ТУ 2166-001-13800624-2003 ЗАО «АСТРИН-ХОЛДИНГ») имеют средний размер пор 20-60 нм и пикнометрическую плотность $2,03 \pm 0,03$ г/см³. С материалом покрытия астралены не взаимодействуют в то же время они выступают в роли центров кристаллизации расплава и, как правило, располагаются в межфазном пространстве, сохраняя свое строение до 3000°C при давлениях в 50 кБар. При этом астралены оказывают существенное влияние как при формировании свойств материала, так и на его эксплуатационные характеристики.

Уже получены положительные результаты применения астраленов в качестве микролегирующей добавки для создания бронзы электротехнического назначения, конструкционно-теплоизоляционного материала строительных конструкций, полимерных защитных покрытий, жидкой и консистентной смазок.

На основании литературных данных и теоретико-экспериментальных исследований ЗАО «АСТРИН-ХОЛДИНГ» можно заключить, что микролегирование антифрикционных сплавов позволит повысить:

- для бронз и многокомпонентных латуней – жидкотекучесть, ударную вязкость, тепло- и электропроводимость;
- для баббитов – приработочные свойства, стабилизировать твердость в широком температурном диапазоне;
- для алюминиевых сплавов – твердость, предел прочности на сжатие и износостойкость.

Таким образом, использование нанокпозиционных добавок в машиностроительных материалах антифрикционного назначения существенно ограничивается их высокой стоимостью, однако следует признать эффективным использование даже микролегирующих добавок (менее 10^{-3} мас.%), поэтому основная задача состоит в определении количества нанокпозиционной добавки, которое обеспечивает максимальное улучшение триботехнических и физико-механических свойств при заданных стоимостных показателях антифрикционного материала.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ В ПЛАЗМЕННО-ДУГОВОЙ ТЕХНОЛОГИИ

Адашкевич С.В., Стельмах В.Ф.
Белорусский государственный университет,
Минск, Беларусь, stelmach@bsu.by

Акунец В.В.
УП «Минский НИИ радиоматериалов»

Физика и техника получения фуллеренов и фуллереноподобных материалов, относящихся к перспективной и наукоемкой области нанотехнологии, требуют изыскания новых подходов для стимулирования своего развития. Работы в этой области ведутся, как правило, по относительно независимым направлениям: установления физических механизмов формирования фуллеренов и фуллереноподобных структур; повышения эффективности технологии их производства; установления комплекса основных физико-химических свойств фуллеренов и структур на их основе; разработки физико-химических принципов модификации структуры и свойств материалов.

Понятно, что широкое применение фуллеренов сдерживается достигнутым уровнем производительности технологий их получения, включая и наиболее продвинутой плазменно-дуговую. С другой стороны, научная база для оптимизации методов получения фуллеренов, несмотря на множество предложенных вариантов моделей их образования (разнообразных и подчас экзотических), отражает по существу отсутствие целостного представления об изучаемом объекте. Это приводит нас к констатации факта, что прочный научный фундамент для создания требуемой оптимальной и контролируемой технологии пока отсутствует.

Как отмечалось ранее, эквивалентность структурной схемы и ее основных элементов, решающей задачи функциональ-

ной диагностики сложных систем и адаптивного управления наукоемкими технологическими процессами, может служить принципиальной основой повышения эффективности обоих направлений и даже их синтеза. В частности, оказывается возможным систему, первоначально ориентированную только на решение задач адаптивного управления технологическими процессами (т.е. производственные функции), спрофилировать на выполнение дополнительных операций функциональной диагностики получаемого продукта (и наоборот). Такой подход позволяет сравнительно простыми средствами получить дополнительный выигрыш от наукоемкого производства — совместно с традиционным для него товарным продуктом получить дополнительный информационный продукт, полезный и необходимый для решения научных задач.

В докладе анализируются примеры реализации некоторых вариантов функциональной диагностики процессов формирования фуллеренов и фуллереноподобных структур, опирающейся на возможности оборудования с адаптивным управлением ключевыми технологическими операциями.

Адаптивное управление операциями плазменно-дуговой технологии, повышающее ее научную и прикладную эффективность, реализуется на основе систем управления режимами стабилизации источника питания дугового разряда, варьирования его энергетическими параметрами, режимами переключения электродов, режимами подачи инертного газа, управления атомно-кластерным потоком и зарядовым состоянием его компонентов, геометрией электродов и т.п.

На основе полученных данных анализируются основные этапы и условия формирования фуллеренов в плазменно-дуговой технологии, учитывающие первичные процессы образования продуктов абляции графитовых электродов в виде «горячего» углеродного атомно-кластерного сырья, последующего преобразования его структуры вследствие распада и синтеза компонентов в процессе охлаждения.

ЭЛЕКТРОННАЯ ПОЛЕВАЯ ЭМИССИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ Cu-C₆₀ НА КРЕМНИИ

Евтух А.А., Матвеева Л.А., Литовченко В.Г., Семененко Н.А.
Институт физики полупроводников им. В.Е.Лашкарева НАН
Украины, Киев, Украина. semandko@rambler.ru

Шпилевский Э.М.

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

Одной из нерешенных проблем вакуумной эмиссионной электроники является создание долговечных полевых эмиссионных катодов (ЭК). Известно, что защитные покрытия на базе углерода (алмазные и алмазоподобные углеродные пленки) усиливают эмиссионные свойства и продлевают работу ЭК. Большой интерес также представляют углеродные нанотрубки в качестве матриц ЭК и фуллерены как защитное покрытие с шероховатой поверхностью [1, 2]. Авторы работ [2, 3] при выборе фуллеренов руководствовались тем, что большие шарообразные молекулы C₆₀ легче использовать, чем нанотрубки, для создания на поверхности тугоплавких материалов усиливающих поля микроострий [3].

В наших экспериментах проводилось осаждение молекул фуллеренов C₆₀ из танталовой эффузионной ячейки термическим испарением в вакууме на поверхность монокристаллического кремния КЭФ 4,5 (100). На фуллереновое покрытие методом термического испарения осаждали слой меди. После термической обработки полученной структуры Si/Cu_xC₆₀ при температуре 200⁰ С на поверхности образовалась композитная пленка Cu₁₂C₆₀, которая состояла из микроострий высотой 0,1 мкм и диаметром основания 0,1 мкм (рис. 1).

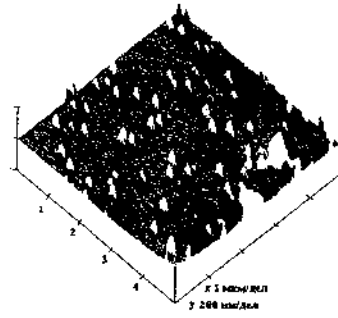


Рис. 1. Изображение поверхности, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

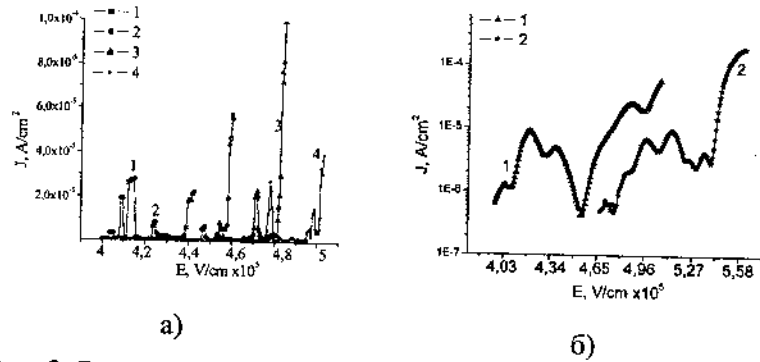


Рис. 2. Вольт-амперные эмиссионные характеристики структуры Si/C₆₀: а – исходные зависимости до полевой десорбции; б – после многократных измерений (1 – первое измерение, 2 – повторное)

Существует высокая однородность размеров наноконструктивных острий на кремнии. На начальном этапе измерений вольт-амперных характеристик наблюдаются нестабильные всплески эмиссионного тока (рис. 2,а), обусловленные протеканием процессов полевой десорбции атомов из поверхности. При длительном воздействии электрического поля $E \sim 10^5 - 10^6$ В/см происходит дальнейшее доформирование острий. Вольт-амперные характеристики эмиссионного тока становятся

более воспроизводимыми с выраженными пиками эмиссионного тока. В области высоких полей наблюдается эмиссия в соответствии с механизмом Фаулера-Нордгейма (рис. 26).

Литература

1. Synitsyn N.I., Gulyaev Yu.V., Torgashov G. et al. // Appl. Surf. Scien. 1997. Vol. 111. P. 145-150.
2. Tumareva T.A., Sominskii G.G. // J. Commun. Technol. and Electron. 2000. Vol. 45. Suppl. 1. P. S110-S114.
3. Тумарева Т.А., Соминский Г.Г., Ефремов А.А., Поляков А.С. Острийные полевые эмиттеры с фуллереновым покрытием // ЖТФ. Т. 72, вып. 2. 2002. С. 105-110.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Фурсиков П.В., Тарасов Б.П.

Институт проблем химической физики РАН,
142432 Черноголовка, Россия, btarasov@icp.ac.ru

В докладе представлен обзор методов каталитического синтеза углеродных наноструктур (УНС), которые уже находят практическое применение в химии и технологии. Несмотря на значительное число работ, посвященных каталитическому синтезу углеродных нановолокон и нанотрубок (например, обзоры [1-3]), проблема получения углеродных наноматериалов, обладающих требуемыми функциональными характеристиками, является актуальной.

Рассмотрены известные методы синтеза углеродных нановолокон (УНВ) и нанотрубок (УНТ): пиролиз углеводородов и диспропорционирование СО в присутствии металлов, разложение металлоценов и другие. Обсуждены предложенные механизмы образования и роста УНВ и УНТ. Представлены примеры зависимости морфологии и свойств получаемых УНС от

параметров синтеза, от химической природы и состава каталитических систем: частиц катализатора, подложки, промотирующих или ингибирующих добавок. Рассмотрены и обсуждены используемые в настоящее время физико-химические методы исследования продуктов каталитического синтеза.

Сделан вывод о том, что для установления взаимозависимости структуры, свойств и параметров синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон требуются дальнейшие исследования.

Работа поддержана РФФИ, РАН, Грантом Президента РФ.

Литература

1. Раков Э.Г. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 41–59.
2. Чесноков В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. С. 675-692.
3. Трефилов В.И., Щур Д.В., Тарасов Б.П. и др. Фуллерены — основа материалов будущего. - Киев: АДЕФ, 2001. 148 с.

ОБРАЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ САЖИ ПРИ СЖИГАНИИ БОГАТЫХ СМЕСЕЙ МЕТАНА И КИСЛОРОДА

Борунова А.Б., Трошин К.Я., Стрелецкий А.Н.
Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
Москва, Россия, troshin@chph.raz.ru, aborunova@mail.ru

Реакция некаталитического парциального окисления метана $\text{CH}_4 + 2\alpha \text{O}_2$ (где $\alpha = 0,30$), протекающая во фронте пламени [1], сопровождается выходом как целевого синтез-газа, так и побочных продуктов CO_2 , H_2O и C . Свойства образующейся при этом сажи изучены методами низкотемпературной адсорбции (изотермы БЭТ), рентгенофазового анализа (РФА) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Сжигание проводили в условиях адиабатического реактора в интервале давлений от 15 до 40 атм. Волну горения инициировали электрическим пережиганием тонкой медной проволоочки.

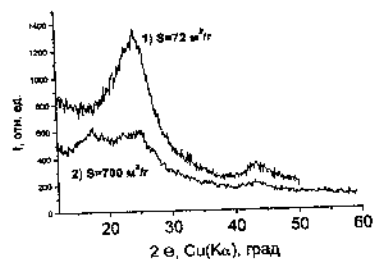
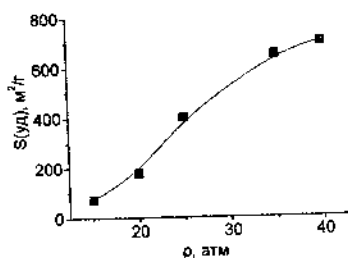


Рис.1. Зависимость $S_{уд}$ сажи от давления исходной смеси

Рис.2. Дифрактограммы сажи

Удельная поверхность $S_{уд}$ образующейся сажи резко увеличивается с ростом давления P смеси (рис.1) и при $P=40$ атм. достигает 700 $\text{м}^2/\text{г}$. При минимальном давлении $P = 15$ атм. $S_{уд} = 72$ $\text{м}^2/\text{г}$. В РФА спектре сажи с удельной поверхностью 72 $\text{м}^2/\text{г}$ (спектр 1 рис. 2) зарегистрирован размытый мак-

симум при $2\Theta \sim 24,5^\circ$ (Cu_{Ka}), характерный для обычной сажи. В спектре сажи с $S_{\text{уд}} = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ (спектр 2 рис.2) зафиксирован также второй широкий максимум при $2\Theta = 17,5^\circ$, который может быть обусловлен появлением фуллереноподобных структур $\text{C}_{60}, \text{C}_{70}$.

На СЭМ изображении образца сажи с $S_{\text{уд}} = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ (рис. 3) видно, что частицы сажи имеют структуру «пуха» и представляют из себя конгломерат мелких частиц с размерами меньше 0.1 мкм.



Рис.3. СЭМ фотография сажи с $S_{\text{уд}} = 700 \text{ м}^2/\text{г}$

Размеры «элементарных» частиц сажи можно оценить из данных по удельной поверхности. В приближении сферической формы частиц их диаметр d равен $d = 6/\rho S_{\text{уд}}$ (1), где ρ плотность ($\rho = 1.8 \text{ г}/\text{см}^3$). По соотношению (1) для сажи с $S_{\text{уд}} = 700 \text{ м}^2/\text{г}$ получаем $d = 5 \text{ нм}$, а для сажи с $S_{\text{уд}} = 70 \text{ м}^2/\text{г}$ $d = 50 \text{ нм}$.

Таким образом, некаталитическое окисление метана до синтез газа в условиях высоких давлений сопровождается образованием наночастиц сажи. Чем выше исходное давление смеси, тем меньше размер наночастиц сажи. Для высокодисперсной сажи с удельной поверхностью $700 \text{ м}^2/\text{г}$ не исключено образование фуллереноподобных структур.

Литература

1. Borisov A.A., Karpov V.P., Politenkova G.G. et al. // Combustion and Atmospheric Pollution. Moscow: Torus Press Ltd., 2003. P.78.

НАУЧНАЯ РАБОТА ЛИЦЕИСТОВ ПО ФИЗИКЕ ФУЛЛЕРЕНОВ

Шпилевский Э.М.

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

Петренко С.И.

Белорусский национальный технический университет
Факультет довузовской подготовки, Минск, Беларусь

В лицей Белорусского национального технического университета приходят учащиеся, сориентированные на дальнейшее обучение в вузе физико-технического профиля. Большинство из них влюблены в физику и мечтают стать видными конструкторами, знаменитыми учеными, известными технологами. Все учащиеся лицей – наиболее успешно окончившие 9 классов различных школ, – открыты потоку информации, жаждут знаний, успеха и славы. Легкость усвоения ими изучаемых в школе законов физики многими отождествляется с легкостью будущих их открытий. Даже лучшие представители нынешнего молодого поколения нацелены на быстрый и легкий успех. На выигрыш, на высокое вознаграждение за его якобы необычайно высокие способности. И здесь важно не сломать, а постепенно вовлечь в кропотливый и интересный труд ученого, помочь формированию мотивации своего выбора.

Выявление наиболее способных молодых людей, развитие их способностей, профессиональная ориентация их на научную деятельность, привитие любви к творческому поиску и трудолюбию являются задачами научного общества учащихся, которое функционирует в лицее БНТУ практически с момента создания последнего.

С членами научного общества проводятся еженедельные занятия. Форма их проведения меняется. Приведем лишь некоторые виды занятий 2004 года:

- лекции преподавателя лица или приглашенного ученого;
- экскурсии в научные лаборатории;
- семинары, на которых учащиеся выступают с сообщениями о последних достижениях современной науки;
- индивидуальная работа в научных группах кафедр БНТУ или НИИ;
- конференции, на которых учащиеся докладывают свои собственные результаты.

Индивидуальный выбор научной группы тем или другим учащимся осуществляется на базе информации, полученной на лекциях, семинарах или из сайтов «Интернет». Но решающее значение в выборе места работы имеют научные экскурсии и встречи с учеными. Степень дальнейшей активности учащегося в научной группе зависит как от индивидуума, так и от обстановки и уровня доверия и уважения к личности учащегося со стороны научных сотрудников, умения «приставленного» куратора обеспечить учащемуся посильную работу и маленькие успехи.

Физика и химия фуллеренов – это наиболее яркое научное направление последнего десятилетия. Нобелевская премия 1996 года, монографии и статьи в научных журналах химического, физического, технического, биологического, медицинского профилей, в популярных изданиях (в том числе и электронных). В настоящее время трудно найти образованного человека, который бы ничего не слышал о фуллеренах.

Поэтому на различных видах занятий научного общества учащихся лица БНТУ неоднократно обсуждались вопросы, касающиеся методов получения фуллеренов и материалов на их основе, уникальных свойствах этих материалов, их стоимости и возможные новые технические решения с применением фуллеренсодержащих материалов. Например, можно ли построить подводную лодку, которая могла развивать сверхзвуковую скорость (т.к. фуллерены обеспечивают низкий коэффициент трения).

Однако одно дело обсуждать и блеснуть при случае эрудицией. Другое дело – регулярно посещать лабораторию, проводить какие-то измерения, выполнять не всегда приятную работу, пытаться разобраться в неадаптированных научных текстах, а иногда чувствовать себя не самым умным на этом свете. Не у всех нынешних лицеистов хватает духа. И быстро дружная ватага желающих стать академиками рдеет, труд ученых становится непривлекательным.

В нашем случае лишь два лицеиста (Видякина Е. и Волк Е.) за два года прошли путь от экскурсанта до исполнителей и докладчиков собственных результатов.

Изучив литературу по данному вопросу, освоив работу на установке ВУП-5М, методику измерения микротвердости, они проделали большую экспериментальную работу по получению металл-фуллереновых пленок и исследованию их электрических и механических свойств.

Этими же учащимися исследованы трибологические свойства композиционных материалов, в которых наполнителями являлись углеродные волокна, а связующим – эпоксидная смола. Образцы получали по методу перемешивания связующего и наполнителя. Изучение трибологических свойств проводили на установке с вращающимся горизонтальным диском [1]. Скорость вращения меняли от 60 об/мин до 240 об/мин.

Видякина Е. и Волк Е. собственноручно изготовили модель молекулы C₆₀, получили зависимости коэффициента трения фуллеренсодержащих материалов от концентрации наполнителя и длины пути трения.

По результатам научных исследований ими были сделаны доклады на научно-практической конференции, проводимой в лицее БНГУ, а также Республиканской научно-практической конференции научно-практической конференции учащихся школ, лицеев, гимназий Беларуси.

В заключение отметим, что получение лицеистами научных результатов и положительного воспитательного эффекта (что более важно) возможно лишь совместно с профессиональными научными сотрудниками и активным участием преподавателя лицея. Расчет на быстрый успех недопустим как со стороны лицеиста, так и со стороны преподавателя и закрепленного научного сотрудника.

Выбор личного куратора лицеиста из числа научных сотрудников требует высокой ответственности. Необходимо помнить, что творчеству может научить только творческая личность и надо не просто занять время лицеиста, а что-то посеять или уже посеянное возвращать.

Литература

1. Васильев И.И., Прокошин В.И., Шпилевский Э.М. Установка с холловским датчиком малых перемещений для измерения трибологических параметров фуллеренсодержащих плёнок // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. Мн.: БГУ, 2000. С.195-200.

АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Чижик С.А.

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

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) объединяет широкий ряд методик исследования поверхности с помощью сканирующего механического острья (зонда) [1]. Эффективно дополняя современные подходы тонкого анализа материалов, АСМ открыла исследовательские возможности, благодаря которым удается не только визуализировать наноразмерные объекты, но и оценить их физико-механические свойства.

Значительная востребованность метода АСМ в исследовательской и технологической практике обусловлена следующими факторами:

- высоким, вплоть до атомарного, пространственным разрешением поверхностных структур и нанообъектов;
- комплексностью получаемой информации включая геометрические и физикомеханические характеристики изучаемого нанообъекта;
- возможностями использования микрозонда АСМ в качестве инструмента создания нанообъектов и манипуляции ими;
- удобством компьютерной визуализации и широкими возможностями компьютерного анализа результатов.

Максимальный эффект от использования АСМ обеспечивается при сочетании подходов формирования мультиизображений (топографии и изображений контрастов), а также функций статической и динамической силовой спектроскопии [2].

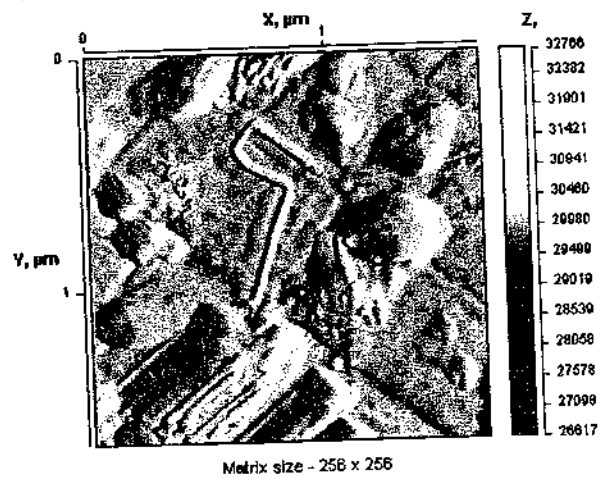
В работе обсуждаются особенности использования АСМ (НТ-206, Беларусь) при визуализации углеродных нанотрубок (одностенных и многостенных, пучков, колец) полученных различными способами. Анализируются способы приготовления образцов для исследования. АСМ-изображения сравниваются с изображениями аналогичных нанообъектов, полученными методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

Более высокой чувствительности метода удалось достичь в режиме латеральных сил на рис. 1 приведен результат сканирования нанотрубок, полученных с помощью дугового разряда постоянного тока [3]. Образец приготовлен путем осаждения суспензии нанотрубок в хлороформе на подложку (пластина полированного кремния). При значительной степени ориентированности нанотрубок в правой части изображения наблюдается изогнутость нанотрубок, что является последствием латерального воздействия острия зонда при сканировании.



Рис. 1. Изображение нанотрубок, полученное в режиме латеральных сил

На рис. 2 представлены результаты АСМ сканирования нанотрубок, полученных в углеродном дуговом разрядном реакторе (Dr.R. Mathur, National Physical Lab., New-Delhi, India). Показаны особенности самоорганизации ансамблей нанотрубок на поверхности полированного кремния. Сравнение АСМ- и ПЭМ-изображений демонстрирует более высокое разрешение ПЭМ.

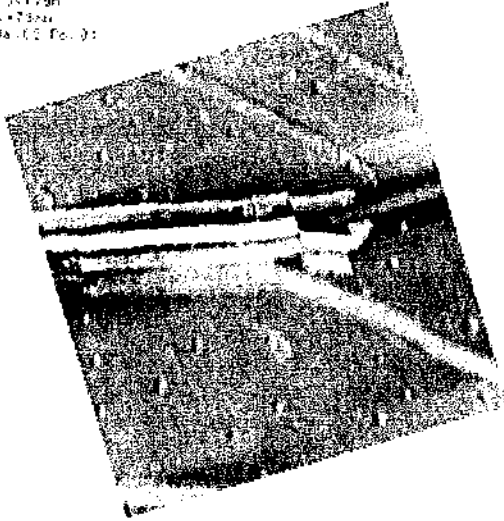


a)



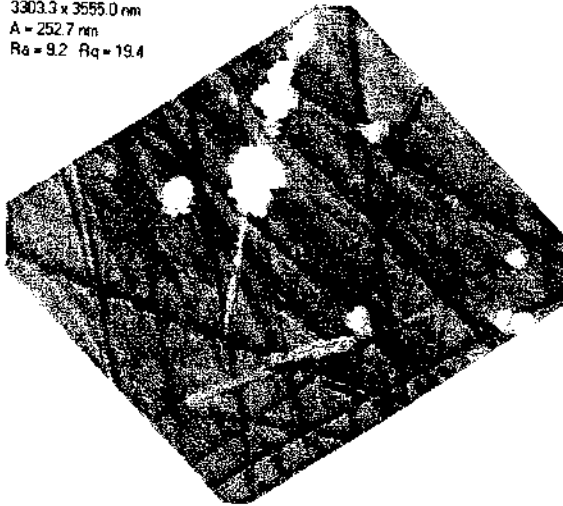
b)

1251.7nm
A = 73.2nm
Ra = 0.2 Rq = 0.1

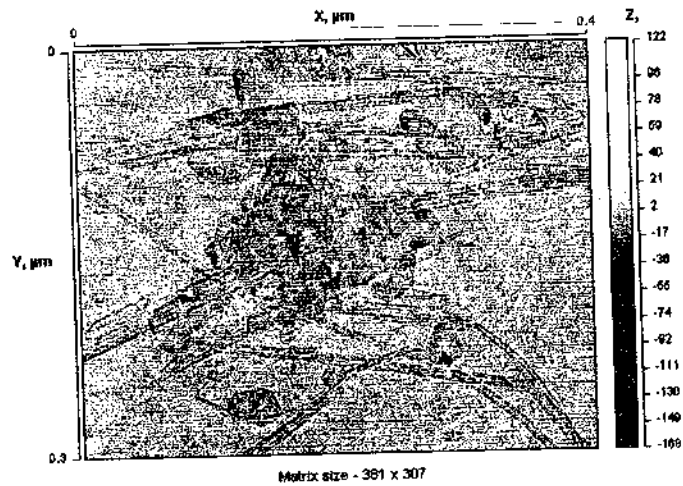


b)

3303.3 x 3555.0 nm
A = 252.7 nm
Ra = 9.2 Rq = 19.4



a)



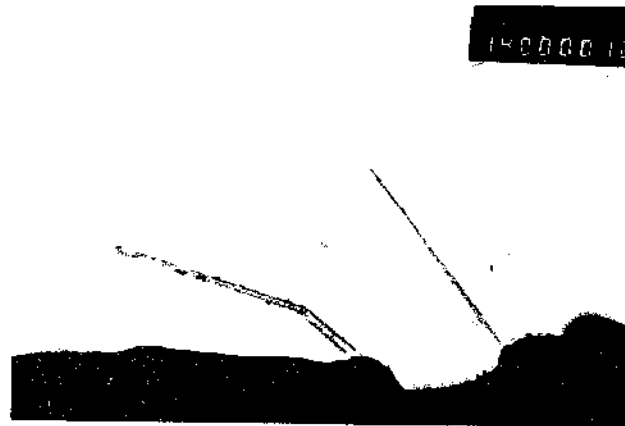
d)

Рис. 2. Результат АСМ анализа нанотрубок, полученных в дуговом разряде. *a)* общий характер расположения нанотрубок на подложке; *б)* смешанное изображение пучка нанотрубок: 3D топография+латеральные силы; *в)* топографическое изображение пучка нанотрубок; *г)* и *д)* характерные образования на поверхности нанотрубок: АСМ-и ПЭМ-изображения соответственно

В работе обсуждаются возможности модифицирования зондов АСМ с помощью нанотрубок. На рис. 3 показаны результаты осаждения нанотрубок на поверхность острия АСМ зонда.



a)



б)

Рис. 3. ПЭМ-изображения результатов осаждения нанотрубок на поверхность АСМ зонда.

a) выращивание в газоплазменном реакторе; *б)* нанесение из суспензии

Литература

1. Handbook of Nanotechnology (Ed. V. Bhushan) Springer. 2003.
2. Чижик С.А. Комплексная характеристика материалов методом сканирующей зондовой микроскопии // Тепло- и массоперенос-2003. ИТМО НАНБ, 2003. С. 226-232.
3. Чупрасов В.В., Третьяк М.С., Торопов В.В., Чижик С.А., Солнцев А.П. Получение наночастиц углерода с помощью электродугового разряда между коаксиальными углеродами// Инженерно-физический журнал. 2004. Т.77, №3. С. 152-154.

ФОРМИРОВАНИЕ ТРИБОСЛОЕВ НА ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Цуан Янь,

Институт механики металлополимерных систем НАН
Беларуси, Гомель, Беларусь

Чижик С.А.

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

Углеродные структуры реализуют высокую твердость и износостойкость в алмазоподобном и низкие сдвиговые напряжения в графитообразном состоянии. Поэтому он является важной компонентой при создании покрытий фрикционного назначения.

Локальные изменения в структуре поверхностного слоя углеродсодержащих покрытий на нанометровом уровне, происходящие в процессе трения, во многом определяют эксплуатационные характеристики покрытий. Нанометровая толщина и локализация трибослоев в виде микро- и нанокластеров затрудняют их обнаружение и исследования. Эффективным способом комплексного анализа трибослоев оказался метод атомно-силовой микроскопии (АСМ).

В работе с помощью АСМ исследовались особенности изменений поверхностей трения и возникновения трибослоев на поверхности композиционных и многослойных металлов (Ti, Mo) и углеродсодержащих, а также углеродных алмазоподобных покрытий.

Покрытия формировались плазменным распылением металла и углерода в вакууме послойно при чередовании слоев металл-углерод, или при одновременном (композиционном) осаждении на подложке.

Анализ проводился в контактном режиме сканирования при регистрации изображений латеральных сил и в динамиче-

ском (полуконтактном) режиме при регистрации изображений фазового сдвига, которые позволяли оценить локальную неоднородность материалов на поверхности. Для каждого типа покрытий исследовались исходные поверхности и модифицированные в процессе трения.

На рис.1 и 2 представлены некоторые сравнительные результаты АСМ анализа металлуглеродных покрытий.

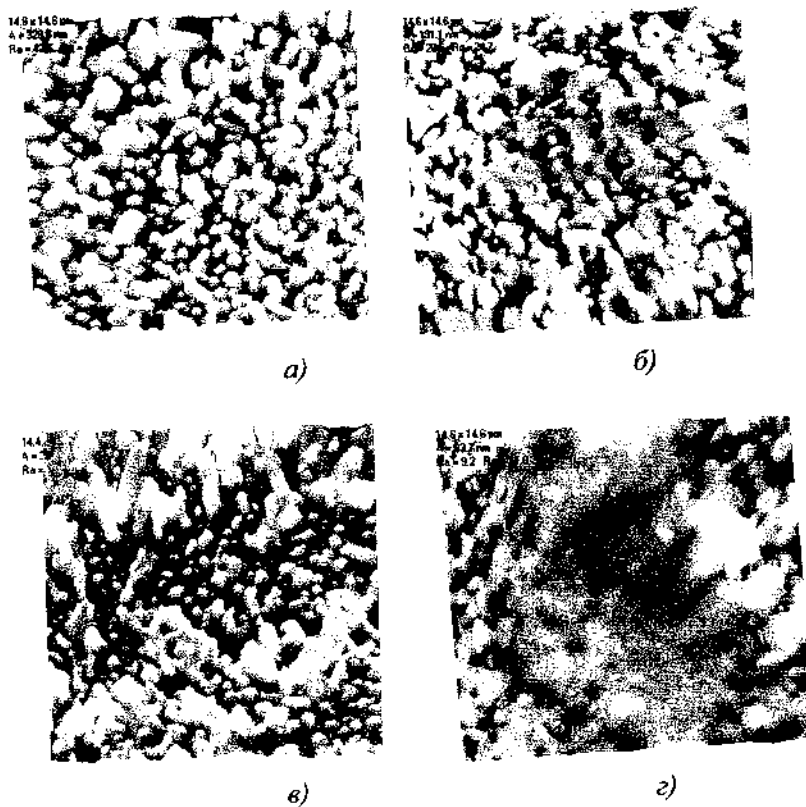


Рис. 1. Сравнение АСМ-изображений поверхности многослойных (10 слоев) а), б) и композиционных в), г) Ti+C покрытий до а), в) и после трения б), г). Участок сканирования 14,6 x 14,6 мкм.

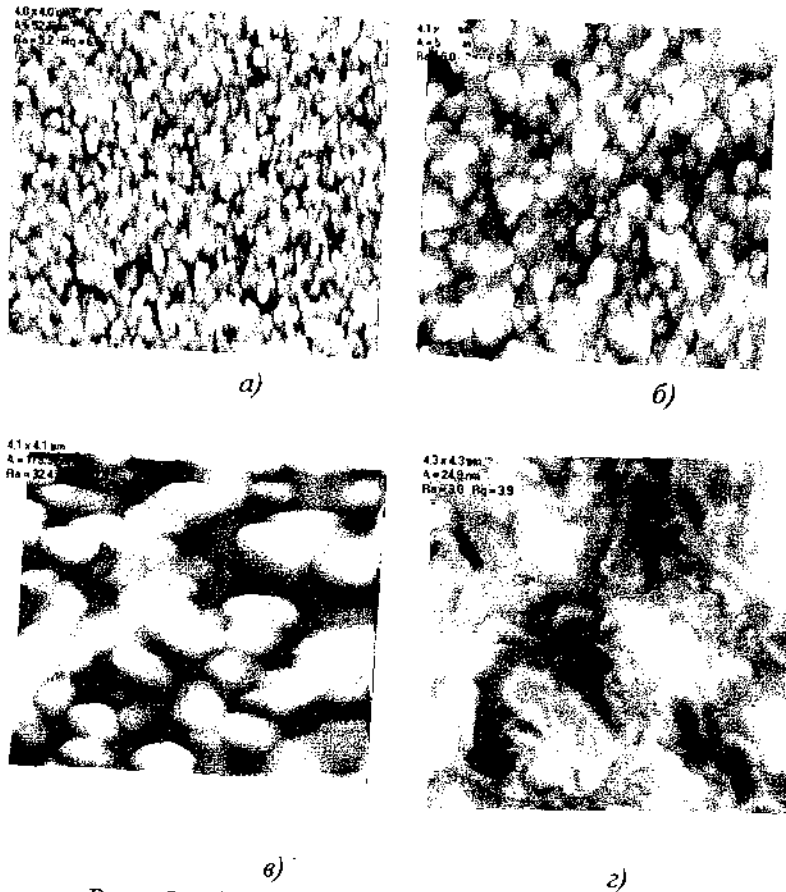


Рис. 2. Сравнение АСМ-изображений поверхности композиционных Mo+C *а), б)* и Ti+C *в), з)* покрытий до *а), в)* и после *б), з)* трения. Участок сканирования 4 x 4 мкм

Исследования показали, что при трении углеродных покрытий на поверхности формируются тонкие слои графита, толщина которых варьируется в диапазоне 2 – 30 нм. Процесс образования трибослоев инициируется на наиболее высоких выступах шероховатости и характеризуется снижением коэффициента трения и износа контртела. С увеличением нагрузки и количества циклов трения толщина слоя графитизации воз-

растает и сопровождается возникновением кольцеобразных структур характерных для явлений оплавления материалов. Данные преобразования характерны для композиционных материалов Ti+C, но в меньшей мере проявляются для многослойных Ti+C покрытий (рис. 1). Это можно объяснить ухудшением теплоотвода на обособленных углеродных выступах трения и следовательно, более интенсивным изменением структуры углерода в Ti+C композиционных покрытиях. При этом поверхность значительно выглаживается.

Для Mo+C композиционных покрытий процесс локальной графитизации не наблюдался. Высота шероховатости существенно не изменяется. Имеет место некоторое увеличение исходных зеренных (кластерных) фрагментов покрытия (рис. 2). Такую особенность в формировании трибослоя можно объяснить меньшими сдвиговыми усилиями в зоне контакта, обусловленными высокими антифрикционными свойствами молибдена и снижением фрикционной нагрузки на углеродные кластеры.

Таким образом состав, структура и способ формирования углеродсодержащих покрытий (слоистых и композиционных) определяют термомеханические режимы в зоне фрикционного контакта и позволяют управлять процессами графитизации твердых углеродных структур при трении.

СОДЕРЖАНИЕ

Витязь П.А., Жданок С.А., Шпилевский Э.М. Материалы на основе углеродных наночастиц	3
Витязь П.А., Шпилевский Э.М., Комарова В.И., Комаров А.И., Жорник В.И. Влияние фуллеренов на формирование структуры поверхности трения оксидокерамических покрытий	6
Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Емельянов В.А. Композиционные электрохимические покрытия на основе ультрадисперсных агрегатов углерода	9
Хмыль А.А., Кушнер Л.К., Емельянов В.А., Кузьмар И.И. Влияние фуллеренов на тонкую структуру композиционных электрохимических покрытий	11
Попова С.С., Гундаров К.В., Денисов А.В., Куц С.Д. Импедансметрия Li_xC_6 пленочных электродов, модифицированных фуллереном C_{60} , в матрице из диацетата целлюлозы	12
Тарасов Б.П., Володин А.А., Фурсиков П.В., Ефимов О.Н., Касумов Ю.А., Ходос И.И., Волков В.Т., Касумов А.Ю. Синтез углеродных наноструктур на островковых пленках кобальта	15
Щур Д.В., Хотыненко Н.Г., Щербакова Л.Г., Аде-ев В.М., Головки Э.И., Загнайченко С.Ю., Рого-зинская А.А., Тимофеева И.И., Помыткин А.П., Тарасов Б.П., Шульга Ю.М. Электрохимический метод синтеза фуллеренсодержащих соединений и покрытий	17

Попова С.С., Эйрих Е.А., Куренкова М.Ю., Куц С.Д., Куюнко Н.С. Электрохимическое моди- фицирование MnO_2-электрода фуллеренами	18
Лабунов В.А., Шулицкий Б.Г., Баранов И.Л., Шаман Ю.П. Углеродный наноматериал на основе кластеризованных фуллереноподобных структур	22
Щур Д.В., Дубовой А.Г., Лысенко Е.А., Голов- ченко Т.Н., Загинайченко С.Ю., Савенко А.Ф., Адеев В.М., Каверина С.Н. Синтез углеродных на- нотрубок в жидкой фазе	25
Поклонский Н.А., Лапчук Т.М., Горбачук Н.И. Сопоставление спектров ЭПР фуллеренов C_{60} и об- лученного в атомном реакторе природного алмаза	27
Баран Л.В., Шпилевский Э.М., Матвеева Л.А., Окатова Г.П., Ухов В.А. Изменение фазового со- става и структуры трехслойных пленок $Ti - C_{60} - Ti$ при отжиге в вакууме	30
Нуретдинов И.А., Губская В.П., Бережная Л.Ш., Фазлеева Г.М., Сибгатуллина Ф.Г., Мельнико- ва Н.Б., Куликов М.В., Губанова Н.В., Зорин А.Д. Поиск путей применения новых производных фул- леренов в биологии и нанотехнологии	32
Жданок С.А., Солнцев А.П., Буяков И.Ф., Крауклис А.В., Шашков А.Е., Сафонова А.М., Шпилевская Л.Е. Очистка углеродных наномате- риалов, синтезированных в плазме высоковольтного разряда атмосферного давления	34
Vorovik F.N. On stability of ring carbon molecules of tadpole structure	36

Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Баран Л.В., Солнцев А.П., Буяков И.Ф., Крауклис А.В., Васильев И.И., Литвинович Г.В. Осаждение углеродных нанотрубок на упорядоченные структуры Al_2O_3	39
Свидунович Н.А., Прудникова Е.И., Андреева Е.А., Трунин Е.М., Окатова Г.П., Писаренко Л.З. Образование фуллереноподобных фаз в чугунах	43
Новиков П.В., Федоров А.С., Чурилов Г.Н. Расчеты скорости образования фуллеренов и металлофуллеренов в углеродсодержащей плазме	45
Буяков И.Ф., Жданок С.А., Крауклис А.В., Солнцев А.П., Шашков А.Е. Влияние состава газовой смеси на свойства углеродного наноматериала, синтезируемого в электрическом разряде	47
Объедков А.М., Домрачев Г.А., Каверин Б.С., Титова С.Н., Зайцев А.А., Страхов А.С., Калакутская Л.В., Кириллов А.И., Жогова К.Б., Круглова М.В., Букалов С.С., Лейтес Л.А., Михалицын Л.А. Исследование состава, строения и автоэлектронной эмиссии германийнаполненных углеродных нанотрубок, полученных методом MOCVD из паров германийорганических соединений	52
Пахомова В.А., Кузина С.И., Шилова И.А., Михайлов Е.И., Андреев А.С., Михайлов А.И. Низкотемпературная свободнорадикальная функционализация и модифицирование наноматериалов, кинетические эффекты сорбции и накопления газов	54

- Свидуневич Н.А., Прудникова Е.И.,
Андреева Е.А., Трунин Е.М., Окатова Г.П.,
Стельмах В.Ф., Урбанович В.С.**
Наноструктурированные лигатуры на основе Ni-C 56
- Баран Л.В., Шпилевский Э.М., Шмегера Р.С.,
Дуб С.Н.** Наноиндентирование многослойных тонких пленок титан – фуллерит 58
- Песецкий С.С., Богданович С.П., Кривогуз Ю.М.,
Жданок С.А., Буйков И.Ф., Крауклис А.В.,
Солнцев А.П., Шашков А.Е.**
Влияние углеродных наноматериалов на механические свойства полиамида 6 60
- Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Черкасов В.К.,
Маркин Г.В., Хоршев С.Я.**
Фуллерид бис(толуол)молибдена(I) 62
- Домрачев Г.А., Шевелев Ю.А., Домрачева Е.Г.,
Маркин Г.В.** Устойчивость экзо- и эндодральных соединений фуллерена [60] с хромом и молибденом 63
- Ильина Ю.В., Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Тарасов Б.П.,
Мурадян В.Е.** Исследование эффективности Fe-Ni катализатора для получения оптимального выхода одностенных углеродных нанотрубок 64
- Dovbeshko G.I., Nazarova A.A., Kosenkov D.V.**
Study of carbon nanostructures interaction with biological molecules 65
- Фокин В.Н., Шульга Ю.М., Фокина Э.Э., Коробов И.И.,
Володин А.А., Бурлакова А.Г., Мурадян В.Е.,
Мартыненко В.М., Баскаков С.А., Тара-**

сов Б.П. О взаимодействии фуллерена с аммиаком	67
Френк Д.М., Межиловская Л.Й., Калитчук И.В., Никируй Л.И., Пасичняк В.Ф. Модификация свойств пленок халькогенидов свинца	69
Веремейчик А.И., Сазонов М.И. Исследование электрической дуги в потоке гелия	71
Гордеев С.К., Корчагина С.Б. Бывают ли наноалмазы «маленькими»?	72
Боровик Ф.Н., Брич М.А., Доброго К.В. Упрощенное рассмотрение адсорбции атомов углерода на стенках нанотрубок	73
Маргулис В.А., Мурюмин Е.Е., Томили О.Б. Особенности хемосорбции на одностеночных углеродных нанотрубках	74
Боровик Ф.Н., Доброго К.В. Описание равновесных конфигураций углеродных молекул с помощью полуэмпирического потенциала	75
Брич М.А., Боровик Ф.Н., Доброго К.В., Красовская Л.И. Теоретическое исследование взаимодействия углеродных молекул с нанотрубками	77
Дроздова Е.И., Черногорова О.П., Банных О.А., Блинов В.М. Влияние состава и чистоты исходных фуллеренов на закономерности формирования алмазоподобной фазы в металлической матрице	79
Игумнов В.С. Углеродные наноструктуры – промежуточная стадия в каталитической конверсии метана	80

Дмитренко О.П., Кулиш Н.П., Белый Н.М., Стащук В.С., Грабовский Ю.Е., Порошин В.Г., Щур Д.В., Аникина Н.С., Погорелов А.Е., Мазанко В.Ф., Матвеева Л.А. Структура оптических спектров твердых пленок C_{60} - C_{70} и $C_{60}(C_{70}) + Cd$	82
Объедков А.М., Зайцев А.А., Домрачев Г.А., Каверин Б.С., Титова С.Н., Кириллов А.И., Семенов Н.М., Жогова К.Б. Исследование многослойных углеродных нанотрубок, полученных при пиролизе смесей ферроцена и ароматических углеводородов	84
Дмитренко О.П., Кулиш Н.П., Шатний Т.Д., Шпилевский Э.М. Плотность электронных состояний в твердых пленках $Cu-C_{60}$	87
Бубнов В.П., Кареев И.Е., Лебедкин С.Ф., Болгалина О.В., Ягубский Э.Б. Первые трифторметилпроизводные эндоэдрального металлофуллерена $Y@C_{82}$	89
Борисова А.Г., Рожков С.П., Рожкова Н.Н. Взаимодействие эритроцитов с пленками фуллереноподобных структур шунгитового углерода	92
Khudoley A.L. Nanomaterials synthesis at coatings deposition	93
Адашкевич С.В., Губская В.П., Нуретдинов И.А., Федорук Г.Г. Идентификация высокоспиновых анионных состояний в новых фосфорорганических производных фуллерена методом нестационарных нутаций сигналов ЭПР	94

Овечкина Е.В., Губская В.П., Янилкин В.В., Настапова Н.В., Зверев В.В., Нуретдинов И.А. Синтез новых карбазолилпирролидинофуллеренов	96
Поклонский Н.А., Кисляков Е.Ф., Бубель О.Н., Вырко С.А. Изомеры C_{10} с осью симметрии пятого порядка	98
Матвеева Л.А., Литвин П.М., Колядина Е.Ю., Дуб С.Н., Шпилевский Э.М. Внутренние механические напряжения и механические свойства фуллеритовых и металлфуллереновых пленок	101
Матвеева Л.А., Юхимчук В.А., Хиврич В.И., Шпилевский Э.М. Трансформация структуры ближнего порядка фуллеритовых пленок при γ – облучении	103
Stepanov K.L., Stankevich Y.A., Stanchits L.K. Kinetics of carbon clusters growth in gas-discharge plasma	105
Vasiliev L.L. Heat pumps with natural friendly fluids application	107
Vasiliev L.L., Kulakov A.G., Mishkinis D.A., Safonova A.M., Luneva N.K. Activated carbon for gas adsorption	110
Володин А.А., Тарасов А.Б., Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Пиролитический синтез углеродных нановолокон на $LaNi_3H_x$ и $LaNi_3H_x$	116
Горбунов А.В., Бублиевский А.Ф., Мосса А.Л., Коваль В.А., Галиновский А.А.	

Синтез углеродных наноматериалов при пиролизе углеводородов в плазмохимическом дуговом реакторе атмосферного давления	118
Шушков С.В., Горбатов С.В., Жданок С.А., Михайлов А.А., Плевако Ф.В., Гасенкова И.В., Мухуров Н.И. Экспериментальный стенд для синтеза массивов углеродных наноструктур	121
Комарова В.И., Комаров А.И., Шпилевский Э.М., Васильев И.И. Трибологические свойства оксидо-керамических покрытий, модифицированных фуллеренами	123
Луценко В.Г. Микропористые углеродные нановолокна и нанотрубки из нитевидных кристаллов карбида кремния	126
Луценко В.Г., Пархоменко Н.И. Углеродные нити и нанотрубки, инкапсулированные силицидами железа и карбидом кремния	128
Мурадян В.Е., Шульга Ю.М., Куюнко Н.С., Тюрбов В.И., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Тарасов Б.П., Полякова Н.В. Электродуговой синтез и фторирование многостенных нанотрубок	130
Замковец А.Д., Шпилевский Э.М., Васильев И.И. Оптические свойства наноструктур Au - C ₆₀	131
Янилкин В.В., Настапова Н.В., Губская В.П., Морозов В.И., Нуретдинов И.А. Электросинтез и электрохимические свойства новых производных [60]фуллерена	136
Титова С.Н., Домрачев Г.А., Хоршев С.Я., Обьедков А.М., Калакутская Л.В., Горина Е.А., Каверин Б.С. Взаимодействие соединений фуллерена M _n C ₆₀ (ТГФ) _x с Me ₃ SiCl и CCl ₄	139

Назарова О.В., Корнеева Е. В., Литвинова Л.С., Панарин Е.Ф., Павлов Г.М., Ebel С., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Сибилев А.И., Togok G. Синтез и молекулярные характеристики звездообразных фуллеренсодержащих полимеров на основе поливинилформамида	141
Бажин А.И., Троцан А.Н., Чертопалов С.В., Ступак В.А. Радиационная стойкость фуллеритовых пленок	143
Рожков С.П., Борисова А.Г., Горюнов А.С., Рожкова Н.Н. Регистрация прооксидантного действия гидратированных фуллеренов в водных растворах методом ЭПР спинового зонда	145
Звенигородский А.Г., Жогова К.Б., Капустин Д.С., Ферапонтов Б.В., Гриценко В.С., Зимин Е.В., Штарёв М.С. Получение эндодральных металлофуллеренов методом ионной имплантации с использованием источника отрицательных ионов	146
Жогова К.Б., Давыдов И.А., Троицкий Б.Б. Исследование свойств фуллеренсодержащих пленок полиметилметакрилата и полистирола, подвергнутых воздействию ионизирующих излучений	148
Лопатин В.А., Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Внукова Н.Г., Бондаренко Г.В., Петраковская Э.А. Синтез фуллеренов при атмосферном давлении	150
Маргулис В.А., Мурюмин Е.Е., Томилини О.Б. Особенности хемосорбции на одностеночных углеродных нанотрубках	152
Подгорный В. И., Стефанович Г. Б. О некоторых результатах исследования шунгитов в дуговом разряде	153
Подгорный В. И. Об одном способе существенного	

увеличения выхода фуллеренов в дуговом разряде	155
Редькин А.Н., Маляревич Л.В., Вакуленко А.А. Селективное осаждение нановолокнистого углеродного депозита при пониженной температуре подложки	157
Шульга Ю.М., Баскаков С.А., Мартыненко В.М., Щур Д.В. Получение фуллеритов C_{60} методом высаливания	159
Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Баскаков С.А. Газофазное допирование фуллерита C_{60} при низком давлении	160
Филатов С.А., Кучинский Г.С., Батырев Е.В. Управляемый синтез углеродных наноматериалов для электродов топливных элементов	161
Филатов С.А., Кучинский Г.С., Долгих М.Н. Методы спектроскопии вынужденного комбинационного рассеяния в системах управляемого синтеза углеродных наноструктур	164
Филатов С.А., Кучинский Г.С., Долгих М.Н. Формирование наноструктур методом распылительной сушки	166
Головин Ю.И., Иванова М.А., Лопатин Д.В., Умрихин А.В. Бета-проводимость монокристаллов C_{60}	168
Лопатин Д.В., Родаев В.В., Умрихин А.В., Конарев Д.В., Литвинов А.Л., Любовская Р.Н. Фотопроводимость донорно-акцепторных комплексов на основе фуллеренов в магнитном поле	170
Лабунов В. А., Прудникова Е. Л. МОП транзисторы на основе фуллеренов	172

Дымонт В.П., Рыжковский В.М. Синтез пленок нитрида углерода электролизом раствора цианурхлорида в ацетоне	174
Пилиневич Л.П., Тумилович М.В., Петраков А.В. Влияние параметров области электродинамического псевдооживления на поведение ультра- и микродисперсных материалов	175
Кардубан А.М., Шпак А.П., Карбовский В.Л., Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Баран Л.В. Электронная структура пленок оловофуллерен на кремниевой подложке	177
Сафонова А.М., Шпилевская Л. Е., Батура С.В. Формирование структурно упорядоченного углерода в процессе получения металлоуглеродных волокон, содержащих биметаллические сплавы	179
Шпилевский Э.М. Судавцова В.С. Островская Л.Ю. Аллотропные формы и полиморфные фазы углеродных материалов	184
Smyaglikov I.P., Zolotovskiy A.I., Shimanovich V.D., Anishchik V.M., Pyzhov I.A. Melting of graphite at a cathode deposit of carbon arcs	188
Шпилевский Э.М., Матюшков В.Е., Дрозд А.С., Шилагарди Г.Э., Цхоохуу Х. Механические свойства покрытий на основе углеродных наполнителей	190
Войтеховский Ю.Л. Икосаэдрические фуллерены	192
Войтеховский Ю.Л., Степенщиков Д.Г. Теорема о фуллеренах без контактирующих пентагонов	193
Воинкова И.В., Бржезинская М.М., Байтгингер Е.М. Изучение ионнооблученных углеродных нанотрубок спектроскопическими методами	194

Хейфец М.Л. Физико-химические принципы формирования неравновесных структур	196
Худолей А.Л., Никитин В.А. Перспективы применения нанокпозиционных добавок для металлических антифрикционных материалов	198
Адашкевич С.В., Стельмах В.Ф., Акунец В.В. Особенности формирования фуллеренов в плазменно-дуговой технологии	202
Евтух А.А., Матвеева Л.А., Литовченко В.Г., Семенов Н.А., Шпилевский Э.М. Электронная полевая эмиссия нанокпозитивов Si-C ₆₀ на кремнии	204
Фурсиков П.В., Тарасов Б.П. Каталитический синтез углеродных наноструктур	206
Борунова А.Б., Трошин К.Я., Стрелецкий А.Н. Образование наночастиц сажи при сжигании богатых смесей метана и кислорода	208
Шпилевский Э.М., Петренко С.И. Научная работа лиценстов по физике фуллеренов	210
Чижик С.А. Атомно-силовая микроскопия углеродных наноструктур	214
Цуан Янь, Чижик С.А. Формирование трибослоев на поверхности металлоуглеродных покрытий	221

Научное издание

**ФУЛЛЕРЕНЫ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ
СТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СРЕДАХ**

**Сборник материалов
III Международного симпозиума
Минск, 22-25 июня 2004 г.**

Ответственный за выпуск В.И. Жорник.
Компьютерная верстка Л.В. Баран.

Подписано в печать 15.06.2004 г.
Формат 60x84 1/16. Бумага офисная.
Усл. печ. л. 13.8. Уч. изд. л. 11.5.
Тираж 350 экз. Заказ 70.

Налоговая льгота – Общегосударственный классификатор
Республики Беларусь ОКРБ 007-98, ч.1; 22.11.20.500.

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси.
220072, Минск, П.Бровки, 15.
ЛИ № 02330/0133066 от 30 апреля 2004 г.

Отпечатано на ризографе Института тепло- и массообмена
им. А.В. Лыкова НАН Беларуси. 220072, Минск, П.Бровки, 15.

