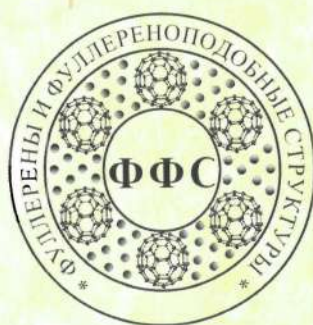


# НАНОЧАСТИЦЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Сборник научных статей



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

# НАНОЧАСТИЦЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ

---

Сборник научных статей

МИНСК  
«ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР БГУ»  
2008

---

УДК 620.22+538.9(06)  
ББК 30.3я43+22.37я43  
Н25

Редакционная коллегия:  
акад. НАН Беларуси *П. А. Витязь* (отв. ред.);  
акад. НАН Беларуси *С. А. Жданок*;  
д-р физ.-мат. наук *В. И. Прокошин*;  
канд. техн. наук *В. И. Жорник*;  
канд. физ.-мат. наук *Э. М. Шпилевский*

Рецензенты:  
д-р физ.-мат. наук, проф. *Н. А. Поклонский*;  
д-р техн. наук, проф. *А. А. Хмыль*

**Наночастицы** в конденсированных средах : сб. науч. ст. /  
Н25 НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена ; редкол. : П. А. Витязь  
(отв. ред.) [и др.]. — Минск : Изд. центр БГУ, 2008. — 286 с.  
ISBN 978-985-476-589-1.

В сборнике представлены наиболее значимые результаты исследований по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих углеродные наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, терморасширенный графит, ультрадисперсные порошки).

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

УДК 620.22+538.9(06)  
ББК 30.3я43+22.37я43

ISBN 978-985-476-589-1

© Институт тепло- и массообмена  
НАН Беларуси, 2008

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОТРУБОК ПРИ ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ  
В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА  
АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ**

**С.А. Жданок<sup>1</sup>, Е.В. Батырев<sup>1</sup>, С.В. Горбатов<sup>1</sup>,  
А.А. Михайлов<sup>1</sup>, Ф.В. Плевако<sup>1</sup>, К.Ф. Плевако<sup>1</sup>,  
С.В. Шушков<sup>1</sup>, Е.В. Скорб<sup>2</sup>, Д.В. Свиридов<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН  
Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт физико-химических  
проблем Белорусского государственного университета,  
г. Минск, Беларусь

Радикальное снижение температуры синтеза углеродных нанотрубок позволит существенно расширить круг используемых подложек, а также решить проблемы пространственно-селективного выращивания массивов нанотрубок. Пиролитический синтез углеродной нанофазы может быть активирован при пониженных температурах действием неравновесной плазмы, в частности, генерируемой в условиях барьерного разряда [1], в то время как селективное формирование каталитических подложек, обеспечивающих выращивание углеродных нанотрубок, возможно с использованием структурированных металлсодержащих анодных оксидов, различных вариантов микропечати, а также традиционной фотолитографии [2].

В настоящей работе приведены результаты исследований, направленных на разработку методов выращивания углеродных нанотрубок и нановолокон различной морфологии на каталитической поверхности никелевого рисунка в условиях активирующего действия плазмы барьерного разряда при пониженной температуре синтеза.

Использовался планарный щелевой реактор барьерного разряда с размером электродов  $40 \times 15$  мм. Межеlectродный зазор составлял 1 мм. Каталитическая подложка помещалась на нижний заземленный электрод. Верхний электрод имел барьерный слой толщиной 1,5 мм из вакуумноплотной керамики. Между электродами прикладывалось импульсное напряжение амплитудой 5 кВ с временем нарастания импульса  $\sim 150$  нс. Частота следования импульсов составляла 25 кГц. Необходимая температура в реакторе поддерживалась нагревателем, совмещенным с нижним электродом. Эксперименты выполнялись при атмосферном давлении. В качестве углеродсодержащей компоненты использовался монооксид углерода CO. В качестве газа-носителя применялся гелий He. Расход He составлял 5 л/мин, CO –  $50 \text{ см}^3/\text{мин}$ . Продолжительность осаждения углеродной нанопазы варьировалась в пределах до 30 мин.

Каталитической подложкой для выращивания углеродных нанотрубок служил никелевый рисунок в форме сетки с шириной линий 12 мкм, который был получен на подложке из монокристаллического кремния методом фотокаталитической литографии с использованием в качестве фоточувствительного слоя пленок аморфного диоксида титана, допированного ионами палладия [3]. Пленки  $\text{TiO}_2 \cdot \text{Pd}^{2+}$  были получены путем полива на вращающуюся подложку изопропанольного раствора полибутилтитаната (0,5 %), дополнительно содержащего  $\text{H}_2\text{PdCl}_4$  (0,05 %), а также щавелевую кислоту (0,5 %), выполнявшую роль химического сенсibilизатора. Процедура получения металлических рисунков включала в себя: а) экспонирование через контактный кварцевый фотошаблон с помощью ртутной лампы ДРТ-1000; б) промывку в водном растворе изопропанола (10 об. %), позволяющую избавиться от неизрасходованных в фотокаталитическом процессе ионов  $\text{Pd}^{2+}$ ; в) катализируемое палладием химическое осаждение никеля на экспонированных участках. Разрешение 3–5 мкм обеспечивается большим числом

центров роста никелевой фазы, до  $\sim 900$  частиц на  $1 \text{ мкм}^2$ , и высокой селективностью химического осаждения.

Электронно-микроскопическое исследование полученных углеродных наноструктур было выполнено с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO-1455VP. Спектр комбинационного рассеяния изучался на спектрометре Thermo Nicolet серии Nexus с рамановской приставкой.

При температуре  $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$  на поверхности никелевого рисунка получены кустообразные массивы углеродных образований диаметром порядка  $\sim 50\text{--}60 \text{ нм}$ , отдельные из них достигают длины до  $300 \text{ нм}$  (рис. 1). Длина трубок относительно невелика, что может объясняться снижением скорости роста при умеренных температурах [4].

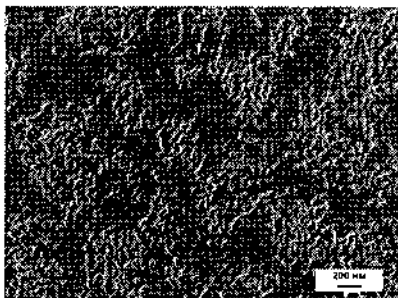


Рис. 1. Углеродные структуры, образовавшиеся на поверхности дорожки из никелевого катализатора при температуре  $\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$

Малая длина полученных углеродных образований затрудняет исследование их внутренней структуры методом просвечивающей электронной микроскопии, поэтому дополнительно исследовался спектр комбинационного рассеяния образца. Известно, что для многослойных трубок он не обладает характерными особенностями, обеспечивающими их однозначную идентификацию. Близкий спектр могут демонстрировать материалы, содержащие неупорядоченную фазу графита. Однако соотношение интенсивностей пиков для полос поглощения с частотами  $\sim 1320 \text{ см}^{-1}$  и  $\sim 1590 \text{ см}^{-1}$  с

превышением последней дает основание предполагать нанотрубчатую структуру.

Приведенное электронно-микроскопическое изображение края дорожки свидетельствует о высокой селективности процесса синтеза нанотрубок. Одновременно образуется аморфный углерод, равномерно осаждающийся по поверхности образца.

Повышение температуры подложки до 350 °С приводит к увеличению скорости роста углеродной фазы и радикальному изменению ее морфологии: в этих условиях вместо прямых нанотрубок образуются спиралевидные углеродные волокна диаметром ~1 мкм, состоящие из отдельных углеродных конкреций. Также имеют место углеродные структуры в форме чешуек и глобул.

Проведение процесса химического осаждения углерода в неравновесной плазме импульсного барьерного разряда при атмосферном давлении позволило снизить температуру синтеза углеродных нанотрубок до 200 °С и вырастить массивы нанотрубок на катализаторе в виде никелевого рисунка.

#### Литература

1. Жданок, С.А. Каталитический синтез углеродных нанотрубок в плазме импульсного барьерного разряда / С.А. Жданок [и др.] // ИФЖ.– 2007.– Т. 80, № 6.– С. 1–5.
2. Skorb, E.V. Palladium nanoparticles as the centers of latent image in photocatalytic lithography / E.V. Skorb [et al.] // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures: Reviews and Short Notes of Nanomeeting'07 / ed. V.E. Borisenko [et al.].– Singapore: World Scientific, 2007.– P. 332–335.
3. Byk, T.V. Photochemical deposition of Ni-Cu patterns onto conducting substrates employing TiO<sub>2</sub>-Pd<sup>2+</sup> layers / T.V. Byk [et al.] // Electrochem. Solid-State Lett.– 2007.– Vol. 10, № 6.– P. 63–66.
4. Боровик, Ф.Н. Кинетика формирования и роста нановолокон по схеме «пар – жидкость – твердое тело» / Ф.Н. Боровик, С.П. Фисенко // Письма в ЖТФ.– 2007.– Т. 33, № 4.– С. 27–32.

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ  
НА СТРУКТУРУ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ ОЛОВА**

**Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, В.А. Вакульчик**

Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, г. Минск, Беларусь

Исследовано влияние дисперсной фазы и режима электролиза на микроструктуру композиционных электрохимических покрытий (КЭП) олово-ультрадисперсный алмаз (УДА). Показано, что введение в электролит наноалмазов и использование периодических токов позволяет управлять величиной, формой и ориентацией кристаллитов, а следовательно, и свойствами покрытий. В зависимости от состава электролита и параметров тока размеры кристаллитов изменяются от 1 до 5 мкм.

Известно, что соосаждение УДА с оловом позволяет улучшить эксплуатационные свойства получаемых гальванических покрытий [1]. Свойства электроосажденных металлов зависят от их структуры, т. е. формы, размеров и взаимного расположения отдельных кристаллитов, которые определяются составом электролита и режимом электролиза.

Целью работы являлось изучение закономерностей формирования структуры нанокomпозиционных покрытий олово-УДА. КЭП осаждались из сульфатного электролита-суспензии, содержащего 40 г/л  $\text{SnSO}_4$ , 100 г/л  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 5 г/л смачивателя ОС-20. УДА вводился в электролит в количестве 1–15 г/л в виде водной суспензии, предварительно диспергированной с помощью ультразвука по разработанной методике. Микроскопический анализ покрытий на основе олова



с УДА проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа HITACHI S-806.

Структура КЭП, как и простых металлических покрытий, зависит от многих факторов и определяется относительной скоростью образования центров кристаллизации и их роста. Диспергированные в электролите твердые частицы ужесточают условия электрокристаллизации вследствие их непрерывного контактирования и включения в катод. Это влечет за собой непрерывное изменение микроповерхности катода и изменение свободного роста кристаллов, активирование и пассивирование отдельных участков микроповерхности катода. При этом существует возможность изменения потенциала за счет природы частиц и механического воздействия, способствующего активированию поверхности вследствие сглаживающего и деполяризующего действия, изменения толщины диффузионного слоя и концентрационной деполяризации за счет скорости частиц электролита; уплотнения покрытия крупнодисперсными частицами, создающими в процессе контактирования наклеп; перехода в покрытие вместе с частицами микродоз электролита, находящегося в квазитвердом состоянии.

Проведенные исследования показали, что размер зерна оловянного покрытия уменьшается с увеличением содержания в электролите дисперсной фазы до 10 г/л, несколько увеличиваясь при 15 г/л УДА. Наблюдается повышение анизотропности размеров кластеров. Полученные результаты хорошо коррелируют с установленными ранее кинетическими закономерностями процесса электроосаждения олова в присутствии добавок наноалмазов [2], в соответствии с которыми с увеличением концентрации дисперсной фазы наблюдается рост катодной поляризации, обусловленный ингибированием процесса из-за адсорбции чужеродных частиц УДА. Увеличение концентрации дисперсной фазы до 15 г/л облегчает процесс восстановления олова вследствие усиления

механического активирования растущей поверхности катода движущимися частицами и увеличивает предельный адсорбционный ток.

На рис. 1 представлено влияние концентрации УДА в электролите на структуру КЭП.

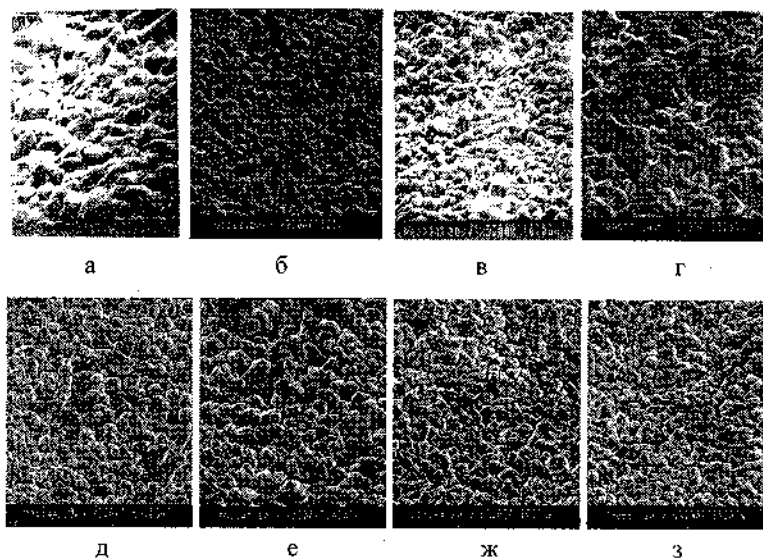


Рис. 1. Влияние концентрации УДА в электролите на микроструктуру КЭП: а-г – 2 А/дм<sup>2</sup>; е-з – 3 А/дм<sup>2</sup>; а, д – без УДА; б, ж – 5 г/л УДА; в – 10 г/л УДА; г, з – 15 г/л УДА; е – 1 г/л УДА

Увеличение плотности постоянного тока приводит к уменьшению размера зерна осадка при всех концентрациях УДА (рис. 2).

Наиболее сильно влияние плотности тока сказывается при 15 г/л УДА, что объясняется более широким рабочим интервалом плотности тока. При концентрации наноалмазов 5 и 10 г/л при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup> наблюдается снижение катодного выхода по току и ухудшение качества осадка, он становится более темным, рыхлым и размер зерна либо не уменьшается, либо несколько увеличивается.

Покрyтия с УДА имеют более матовый, велюровый вид, в них отсутствуют ямки питтинга. Введение в электролит ультрадисперсного алмаза приводит к формированию более однородных по величине и ориентации кристаллических элементов и уменьшению их размеров, вследствие повышения катодной поляризации и препятствования росту зерен матрицы со стороны частиц, сконцентрированных по их границам.

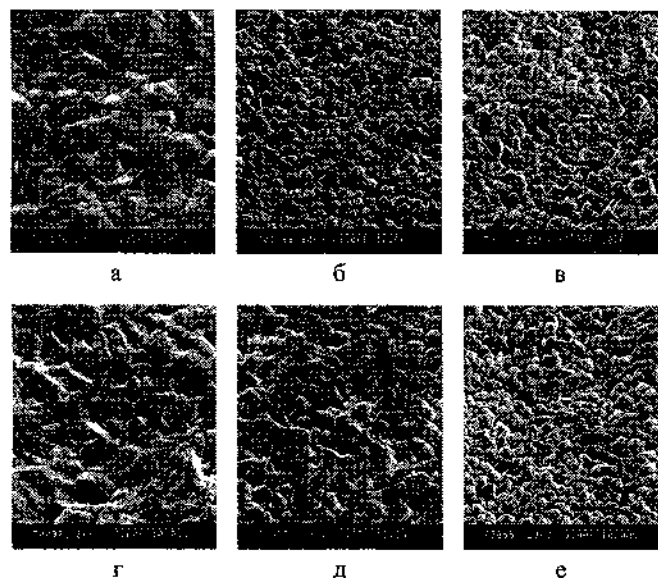


Рис. 2. Влияние плотности тока на микроструктуру композиционных покрытий: а-в – 5 г/л УДА; г-д – 15 г/л УДА; а, г – 1 А/дм<sup>2</sup>; б, д – 2 А/дм<sup>2</sup>; в, е – 3 А/дм<sup>2</sup>

Применение периодических токов для получения композиционных покрытий на основе олова показало, что только изменением формы поляризующего тока и регулированием его параметров можно оперативно и в широких пределах управлять составом, структурой и свойствами покрытия в желаемом направлении. Исследования показали, что при импульсном электролизе формируются более мелкокристаллические осадки, чем на постоянном токе, что

обусловлено изменением механизма электрокристаллизации. Во время действия импульса тока, мгновенная плотность которого в несколько раз выше, чем на постоянном, зарождается одновременно большое количество кристаллов, но их рост ограничивается длительностью импульса тока. Степень и характер воздействия периодического тока на структуру КЭП зависят от параметров поляризующего тока (частоты, скважности, амплитудной плотности тока).

Установлено, что частота импульсного тока оказывает заметное влияние на характер поверхности КЭП. Так, увеличение частоты с 10 до 100 Гц приводит к формированию покрытий с более мелкокристаллической развитой поверхностью (рис. 3). В области частот 50-100 Гц характерны четкие экстремумы зависимостей их субструктуры и свойств: минимумы для размеров блоков мозаики и максимумы плотности дислокаций и микронапряжений. Увеличение частоты более 100 Гц, подобно изотермическому отжигу, приводит к формированию осадков в более равновесных условиях. Указанный эффект прекращает сказываться при частотах более 1000 Гц.

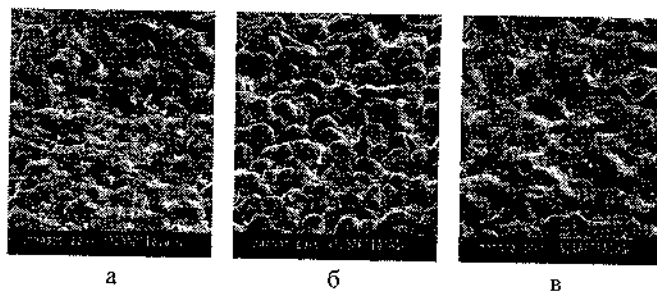


Рис. 3. Влияние частоты импульсного тока на структуру КЭП: 15 г/л УДА,  $q = 2$ ,  $i_{cp} = 1 \text{ A/дм}^2$ ; а – 10 Гц; б – 100 Гц; в – 1000 Гц

Увеличение скважности ( $q$ ) импульсного тока (амплитуды плотности тока) при постоянной частоте приводит к уменьшению размера кристаллитов и формированию более

развитой изотропной поверхности (рис. 4), причем эта зависимость сохраняется при разных частотах.

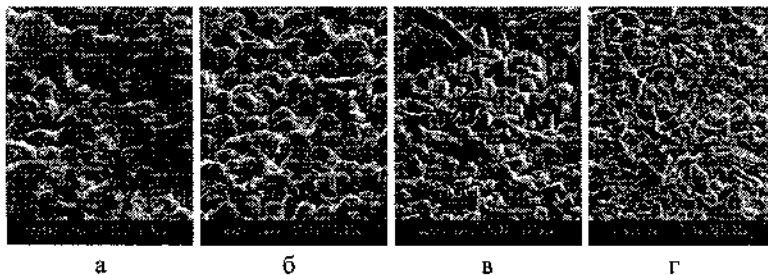


Рис. 4. Влияние скважности импульсного тока на структуру КЭП:  
15 г/л УДА,  $f = 100$  Гц,  $i_{cp} = 1,0$  А/дм<sup>2</sup>; а –  $q = 1,25$ ; б –  $q = 2$ ;  
в –  $q = 3,33$ ; г –  $q = 10$

Кристаллиты осадков, полученных при большой скважности, имеют правильные четкие грани и отчетливые межзеренные границы. Покрытия, сформированные при более длительном импульсе по сравнению с паузой, отличаются сглаженной поверхностью со сросшимися зернами.

На основании данных об изменении топографии поверхности, текстуры и тонкой структуры определен характер влияния дисперсной фазы и параметров поляризующего тока на структуру композиционных покрытий. Определены оптимальные состав электролита и режим электроосаждения качественных КЭП на постоянном и импульсном токе.

#### Литература

1. Вакульчик, В.А. Исследование физико-механических свойств композиционных покрытий на основе олова / В.А. Вакульчик, А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер // Изв. Белорус. инженер. акад.– 2005.– № 1(19)/5.– С. 87–89.

2. Вакульчик, В.А. Кинетика катодного осаждения олова в присутствии ультрадисперсного алмаза / В.А. Вакульчик, А.А. Хмыль, Л.К. Кушнер // Докл. БГУИР.– 2007.– № 4(20).– С. 108–112.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ, СВОЙСТВА  
И ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**А.А. Володин, Б.П. Тарасов**

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка  
Московской обл., Россия, e-mail: alexvol@icp.ac.ru

**Введение**

Известно, что углеродные нановолокна (УНВ) и нанотрубки (УНТ) имеют широкие перспективы использования в различных областях науки и техники [1–3]. Однако функциональные свойства углеродных наноматериалов сильно зависят от их строения, которое определяется параметрами синтеза. Так, в качестве носителей катализатора предпочтительны коаксиально-конические углеродные нановолокна, в качестве композиционных сорбентов водорода – плоскопараллельные нановолокна, а в качестве упрочняющих добавок к полимерам – коаксиально-цилиндрические углеродные нанотрубки. Поэтому усилия Лаборатории водородаккумулирующих материалов направлены на разработку методик синтеза углеродных наноматериалов со структурами, обеспечивающими наилучшие функциональные свойства [3–10].

Одним из наиболее перспективных методов синтеза углеродных наноструктур (УНС) является каталитический пиролиз различных углеродсодержащих соединений. Данный метод позволяет получать различные типы УНС в больших количествах.

**Каталитический синтез углеродных наноструктур**

На строение и свойства УНС существенное влияние оказывают химическая природа и размер частиц активного компонента катализатора, способы его закрепления на различных носителях (подложках), химическая природа и пористость носителя, давление, температура пиролиза, состав

исходной газовой смеси, а также продолжительность процесса. Использование в качестве катализаторов бинарных смесей металлов, металлических композитов или интерметаллических соединений, а также введение в состав катализатора различных добавок повышают эффективность процессов образования и роста УНС.

Каталитический синтез УНС проводился при атмосферном давлении в диапазоне температур 400–1000 °С при использовании смесей  $C_2H_4$  или  $CH_4$  с  $H_2$  и Ag в различных соотношениях. Состав газовой фазы варьировался путем изменения объемных скоростей газовых потоков (5–100 см<sup>3</sup>/мин).

Эксперименты показали, что в процессе пиролиза газовой смеси  $CH_4 : H_2 = 5 : 1$  над Fe/MgO при 900 °С образуются тонкие углеродные нанотрубки, связанные в плотные жгуты, диаметр которых находится в пределах 10–50 нм. Пиролиз смеси  $C_2H_4 : H_2 = 2,5 : 1$  над Ni/MgO при 600 °С приводит к образованию углеродных нановолокон с диаметром около 10 нм. Характеристики волокон, полученных пиролизом этилена над Co/MgO и Ni/MgO, аналогичны.

В случае применения в качестве катализатора Pt/MgO, приготовленного методом соосаждения, пиролиз  $C_2H_4 : H_2 : Ar = 1,5 : 3 : 1$  при 700 °С приводит к образованию углеродных волокон с диаметрами 10–40 нм. На концах многих волокон видны каталитические частицы Pt, диаметры которых в большинстве совпадают с диаметрами самих волокон.

При взаимодействии с углеводородом гидриды интерметаллидов  $LaNi_{2,5}H_x$  разрушаются с образованием наноразмерного Ni,  $LaC_2$  и графита и в дальнейшем рост УНС идет на катализаторе Ni/ $LaC_2$ . При использовании  $LaNi_3H_x$  выход углеродных продуктов выше, чем в случае  $LaNi_3H_x$  и  $LaNi_2H_x$ .

Температура пиролиза оказывает существенное влияние на рост углеродных наноструктур определенного типа и

диаметра. Так, при 500°C образуются преимущественно волокна в виде сложенных плоскопараллельных графеновых слоев («стопки») или вложенных друг в друга конусов («елки») с диаметром 100–200 нм. При 700°C образуются преимущественно конусные волокна в виде вложенных друг в друга усеченных пирамид («рыбий хребет») диаметром 20–40 нм и шириной канала около 10 нм. На концах нановолокон находятся металлические частицы, по размеру совпадающие с диаметром волокон. При 750 °C в образцах сажи наблюдаются нановолокна, закрученные в виде пространственных спиралей. Во время пиролиза метана при 800 °C образуются многостенные нанотрубки диаметром 10–20 нм, представляющие собой вставленные друг в друга графеновые цилиндры.

Для синтеза углеродных наноструктур, закрепленных на подложке, был использован Fe-Mo катализатор, полученный осаждением из насыщенного раствора карбонил-халькогенидного комплекса  $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{MoFe}_2(\mu_3\text{-S})_2(\mu_3\text{-CO})_2(\text{CO})_6$ . Во время пиролиза газовой смеси  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$  на катализаторе Fe-Mo-S/TiN<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> образуется значительное количество углеродных нановолокон, обладающих «бамбукообразной» структурой.

Пиролиз газовой смеси  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 1$  при 800 °C приводил к росту УНС на Fe-Mo катализаторах, приготовленных методом ВЧ-диодного распыления, с образованием многостенных нанотрубок диаметром 10–20 нм. Увеличение температуры и содержания водорода в газовой смеси благоприятствует росту тонких нанотрубок. При 900 °C и соотношении  $\text{CH}_4 : \text{H}_2 = 5 : 3$  образуются в основном тонкие нанотрубки, диаметр которых составляет ~5 нм.

Для приготовления катализатора никелевые частицы размером 20–50 нм были равномерно нанесены осаждением из раствора формиата никеля на фольгу из терморасширенного графита (ТРГ). Наиболее эффективный рост нановолокон наблюдался при пиролизе этилена при температуре 700 °C и соотношении газовой смеси  $\text{C}_2\text{H}_4 : \text{Ar} : \text{H}_2 = 2 : 3 : 1$ . Нановолокна



покрывают поверхность подложки слоем в виде ковра. Диаметр полученных нановолокон составляет в среднем 20–40 нм, а длина может достигать 10 мкм.

#### **Использование углеродных нановолокон в качестве носителя металлических катализаторов**

Благодаря высокой удельной поверхности, хорошим сорбционным характеристикам и наличию большого количества дефектов УНВ могут адсорбировать на своей поверхности и достаточно прочно удерживать металлические наночастицы, являющиеся высокоэффективными катализаторами.

Нами были разработаны методики нанесения кластеров Pt на поверхность углеродных нановолокон, а также методики синтеза УНВ непосредственно на Pt катализаторе.

По данным просвечивающей микроскопии размеры кластеров Pt, нанесенных на углеродные нановолокна, составляли в среднем 5 нм. Полученные Pt/УНВ катализаторы были исследованы в составе мембранно-электродных блоков водородно-воздушных топливных элементов. Измерения показали, что максимальная мощность на аноде составляет 105 мВт/см<sup>2</sup>, что указывает на перспективность использования Pt/УНВ электрокатализаторов.

#### **Использование углеродных наноматериалов для создания водороднакопывающих материалов**

Путем обработки смесей порошков УНВ и MgH<sub>2</sub> в планетарной шаровой мельнице были приготовлены композиты, перспективные для аккумуляции и генерирования водорода. Оказалось, что давление водорода, выделяющегося композитом MgH<sub>2</sub>–УНВ при температурах 150, 250 и 335 °С, выше, чем у активированного гидрида магния. Процесс гидрирования композитов после десорбции водорода протекает значительно быстрее, чем для высокодисперсного магния. Композиты MgH<sub>2</sub>–УНВ обладают повышенной активностью в реакции

взаимодействия с водой и кислыми растворами, что позволяет использовать эту реакцию для создания генераторов водорода.

### **Перспективы использования углеродных нанотрубок в электронике**

Измерения показали, что электросопротивление образцов, содержащих около 100 нанотрубок в щели между Pd контактами при комнатной температуре, составляло 150 Ом, что в пересчете на одну нанотрубку давало около 15 кОм, в то время как для нанотрубок, выращенных на предварительно изготовленных металлических контактах, составляло ~1 МОм.

### **Выводы**

Разработаны методики направленного синтеза УНС разных типов, методики формирования Pt/УНС электрокатализаторов для водородно-воздушных топливных элементов и композитов MgH<sub>2</sub>-углерод для аккумулялирования и генерирования водорода.

Проанализированы возможности использования УНС в водородной энергетике и электронике.

### **Литература**

1. Дьячков, П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение / П.Н. Дьячков.– М.: БИНОМ, 2006.– 293 с.
2. Раков, Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок пиролизом на носителе / Э.Г. Раков // Успехи химии.– 2007.– Т. 76.– С. 3–26.
3. Фурсиков, П.В. Каталитический синтез и свойства углеродных нановолокон и нанотрубок / П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Альтернативная энергетика и экология.– 2004.– № 10.– С. 24–40.
4. Володин, А.А. Синтез углеродных наноструктур пиролизом C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> на порошках LaNi<sub>5</sub> / А.А. Володин, П.В. Фурсиков, Б.П. Тарасов // Альтернативная энергетика и экология.– 2002.– № 6.– С. 34–37.

5. Володин, А.А. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем / А.А. Володин [и др.] // Изв. АН. Сер. хим.– 2005.– № 10.– С. 2210–2214.
6. Володин, А.А. Синтез углеродных наноструктур на Fe–Mo катализаторах, закрепленных на модифицированном SiO<sub>2</sub>-носителе / А.А. Володин [и др.] // Изв. АН. Сер. хим.– 2006.– № 8.– С. 1372–1376.
7. Kasumov, Yu.A. CVD growth of carbon nanotubes at very low pressure of acetylene / Yu.A. Kasumov [et al.] // Appl. Phys. A.– 2007.– Vol. 88.– P. 687–691.
8. Володин, А.А. Синтез углеродных нановолокон на кластерах платины и исследование каталитических свойств полученных композитов / А.А. Володин [и др.] // Альтернативная энергетика и экология.– 2007.– № 9.– С. 40–46.
9. Герасимова, Е.В. Платина–наноуглеродные электрокатализаторы для водородно-воздушных топливных элементов / Е.В. Герасимова [и др.] // Альтернативная энергетика и экология.– 2007.– № 7.– С. 92–96.
10. Лукашев, Р.В. Получение и свойства водород-аккумулирующих композитов в системе MgH<sub>2</sub>–C / Р.В. Лукашев, С.Н. Клямкин, Б.П. Тарасов // Неорган. материалы.– 2006.– Т. 42, № 7.– С. 803–810.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИК НАНЕСЕНИЯ ПЛАТИНЫ НА  
УГЛЕРОДНЫЕ НАНОВОЛОКНА ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ  
ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ**

**Е.В. Герасимова, Б.П. Тарасов**

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка  
Московской обл., Россия, e-mail: lyg@mail@icp.ac.ru

**Введение**

Водородно-воздушные топливные элементы представляют собой электрохимическую ячейку, на одном из электродов которой происходит окисление водорода, на другой – восстановление кислорода. Катализатор активирует процессы ионизации водорода на аноде и взаимодействия протонов, перенесенных через мембрану, с кислородом на катоде. В качестве катализатора для катодных и анодных процессов в полимерных электролитах используют чаще всего наноразмерную платину, нанесенную на поверхность высокодисперсных углеродных носителей [1].

Носитель для электрокатализаторов должен удовлетворять следующим требованиям: обеспечивать высокую электрическую проводимость, доступность реагентов к поверхности катализатора, иметь высокую коррозионную устойчивость. В последнее время в качестве носителя каталитических частиц активно исследуются наноструктурированные формы углерода [2–6], разрабатываются методики нанесения катализаторов [4, 7, 8]. Можно полагать, что электропроводящие углеродные нанотрубки или нановолокна с высокой удельной поверхностью могут заменить применяемые ныне графит или сажу.

Целью данной работы являлась разработка наноструктурированных углеродных носителей и катализаторов на их основе путем варьирования методов нанесения платины на углеродные материалы.

### Экспериментальная часть

Углеродные нановолокна ( $D = 100\text{--}200$  нм), полученные пиролизом этилена на катализаторе  $\text{LaNi}_5\text{H}_x$  [9], окислялись кипячением в концентрированной азотной кислоте. Платина наносилась на углеродные нановолокна восстановлением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  боргидридом натрия и этиленгликолем.

Восстановление платинохлористо-водородной кислоты боргидридом натрия проводили в воде с добавлением ПАВ Triton X-100. После окончания реакции осадок промывали водой и сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $105\text{ }^\circ\text{C}$ . Восстановление этиленгликолем проводили следующим образом. Навеску окисленных углеродных нановолокон диспергировали в этиленгликоле ультразвуковой обработкой. После добавления расчетного количества раствора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  в воде полученную дисперсию подвергали микроволновому воздействию в течение 1 мин. После этого осадок отфильтровывали и сушили в вакуумном сушильном шкафу при температуре  $105\text{ }^\circ\text{C}$ .

Продукты синтеза изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), окислительной термогравиметрии (ТГА), рентгенофазового анализа (РФА). Удельная поверхность исследуемых материалов измерялась по адсорбции азота методом Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ).

### Обсуждение результатов

Для синтеза Pt/C катализаторов использовались предварительно окисленные углеродные нановолокна. По данным ТГА, основная масса образца окисляется в температурном интервале  $550\text{--}620\text{ }^\circ\text{C}$ . Анализ продуктов пиролиза методами окислительной ТГА и ПЭМ позволил оценить содержание углеродных нановолокон после их очистки в концентрированной HCl на уровне 90–95%. Удельная поверхность очищенных образцов углеродных нановолокон составила  $110\text{ м}^2/\text{г}$ .

Количество платины, по данным ТГА, составляло 40–45 мас. %. Средний размер кластеров платины, по данным электронной микроскопии и РФА, составлял 4,5–7,5 нм (табл. 1, рис. 1, 2).

Таблица 1

**Средний размер частиц платины, ее содержание и удельная поверхность для различных образцов**

Образец	Pt/УНВ после микроволнового восстановления	Pt/УНВ после восстановления боргидридом
$D$ , нм	7,5	4,5
Содержание Pt, вес. %	45	40
$S$ , м <sup>2</sup> /г	57	74



Рис. 1. Микрофотографии катализатора Pt/УНВ, полученного восстановлением  $H_2PtCl_6$  этиленгликолем

Видно, что лучшее распределение частиц достигается при использовании микроволнового восстановления этиленгликолем. Однако минимальный размер кластеров платины наблюдается при использовании методики восстановления боргидридом натрия с использованием Triton X-100. При сравнении методов восстановления платины формиатом натрия, боргидридом натрия и этиленгликолем для первого случая наблюдается наибольший размер частиц и неравномерное распределение платины [10]. Присутствие ПАВ и этиленгликоля в качестве растворителя предотвращает сильную агрегацию частиц.

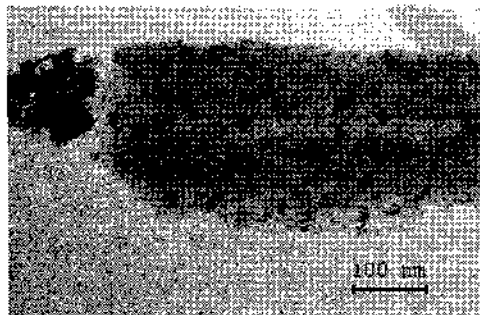


Рис. 2. Микрофотографии катализатора Pt/УНВ, полученного восстановлением  $H_2PtCl_6$  боргидридом натрия

### Выводы

Разработаны методики нанесения кластеров платины на углеродные нановолокна. Показано, что катализаторы, полученные с использованием восстановителя  $NaBH_4$ , обладают очень малым ( $< 20$  нм) размером кластеров платины.

Работа выполнена при поддержке программы Фонда содействия развитию МП НТС «Участник молодежного научно-инновационного конкурса» («УМНИК»).

### Литература

1. Haile, S.M. Fuel cell materials and components / S.M. Haile // *Acta Materialia*.– 2003.– Vol. 51.– P. 5981–6000.
2. Matsumoto, T. Reduction of Pt usage in fuel cell electrocatalysts with carbon nanotube electrodes / T. Matsumoto [et al.] // *Chemical Communication*.– 2004.– P. 840–841.
3. Li, W. Carbon nanotubes as support for cathode catalyst of a direct methanol fuel cell / W. Li [et al.] // *Carbon*.– 2002.– Vol. 40.– P. 787–803.
4. Li, X. The effect of the Pt deposition method and the support on Pt dispersion on carbon nanotubes / X. Li, I.-M. Hsing // *Electrochimica Acta*.– 2006.– Vol. 51.– P. 5250–5258.

5. Sun, X. 3D carbon nanotube network based on a hierarchical structure grown on carbon paper backing / X. Sun [et al.] // *Chemical Physics Letters*.– 2004.– Vol. 394.– P. 266–270.
6. Ocampo, A.L. Characterization and evaluation of Pt-Ru catalyst supported on multi-walled carbon nanotubes by electrochemical impedance / A.L. Ocampo [et al.] // *Journal of Power Sources*.– 2006.– Vol. 160.– P. 915–924.
7. Xue, X. Simple and controllable synthesis of highly dispersed Pt–Ru/C catalysts by a two-step spray pyrolysis process / X. Xue [et al.] // *Chemical Communication*.– 2005.– P. 1601–1603.
8. Litster, S. PEM fuel cell electrodes / S. Litster, G. McLean // *Journal of Power Sources*.– 2004.– Vol. 130.– P. 61–76.
9. Володин, А.А. Синтез углеродных нановолокон каталитическим пиролизом этилена и метана на гидридах интерметаллических соединений лантана с никелем / А.А. Володин [и др.] // *Изв. АН. Сер. химическая*.– 2005.– Вып. 10.– С. 2210–2214.
10. Герасимова, Е.В. Платина-наноуглеродные электрокатализаторы для водородно-воздушных топливных элементов / Е.В. Герасимова [и др.] // *Альтернативная энергетика и экология*.– 2007.– № 7.– С. 89–93.



**ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТА  $C_{60}$ ,  
КОНДЕНСИРОВАННЫХ НА КРЕМНИЕВЫЕ  
ПОДЛОЖКИ**

**Л.А. Матвеева<sup>1</sup>, П.Л. Нелюба<sup>1</sup>, Э.М. Шпилевский<sup>2</sup>**

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

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

**Введение**

Кремний остается одним из основных материалов электронной техники. Гетеросистемы с фуллеренами на кремниевой подложке перспективны для солнечных ячеек, сенсоров физических величин и других приборов опто- и микроэлектроники [1, 2]. Внедрение фуллеренов в полимерную [3, 4] или алмазоподобную [5, 6] матрицу представляет как научный, так и практический интерес для нанотехнологии, физики наноразмерных систем и полупроводникового приборостроения. При этом немаловажную роль играет наноструктура пленки и определяемые ею физические свойства гетеросистемы в целом.

Целью настоящей работы было исследование оптических свойств пленок, полученных конденсацией в вакууме на кремниевые подложки сублимированных молекул  $C_{60}$ , в зависимости от условий осаждения.

**1. Получение пленок и методика эксперимента**

Пленки были получены методом термической сублимации порошка  $C_{60}$  (степень чистоты 99,9 %) в вакууме  $10^{-5}$  Торр на подложках Si (100) КЭФ-5 ( $\rho = 5,0$  Ом-см) толщиной 460 мкм. Для уменьшения внутренних механических напряжений подложки не подогревались. Температура испарителя изменялась в пределах 370...500 °С. Были проведены три серии

экспериментов: 1) осаждение пленок проводилось при фиксированном расстоянии испаритель – подложка, но при разной температуре сублимации; 2) пленки осаждались на подложки, расположенные на разном расстоянии от испарителя (30...100 мм), при фиксированной температуре сублимации; 3) пленки получались из оставшейся в испарителе пихты. Скорость роста пленок  $C_{60}$  изменялась от 0,08 до 1 мкм/мин.

Для диагностики пленок использовали спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), ИК- и Фурье-спектроскопию, атомно-силовую микроскопию, измерение фотолюминесценции (ФЛ). Все измерения проведены при 300 К.

## 2. Результаты эксперимента и их обсуждение

При низких скоростях роста поверхность пленки была гладкой с равномерным расположением агломератов молекул размером 50 нм. Такие поверхности характерны для фуллереновых пленок. С увеличением скорости роста пленки приобретали развитую поверхность, характерную для композитов а-С: $C_{60}$  [7].

Для пленок, полученных при низких скоростях роста в высокочастотной области спектров КРС, наблюдались характерные для фуллерена  $C_{60}$  узкие полосы при частотах 1425, 1470 и 1575  $см^{-1}$ . Наиболее интенсивная среди них полоса при 1470  $см^{-1}$  отвечает симметричному колебанию пентагонов в молекуле  $C_{60}$ . При увеличении скорости роста пленки за счет увеличения температуры испарителя либо уменьшения расстояния источник – подложка спектры приобретали более сложную структуру. Интенсивность узких фуллереновых полос уменьшалась, и появлялись широкие полосы в области 1430  $см^{-1}$  и 1600  $см^{-1}$ , характерные для аморфного углерода с графитообразным ближним порядком. Полоса  $G$  (1600  $см^{-1}$ ) соответствует упорядоченному графиту, полоса  $D$  с максимумом при 1430  $см^{-1}$  возникает обычно при его разупорядочении. Такие пленки принято называть алмазоподобными. Наличие узкой линии 1470  $см^{-1}$  на фоне  $D$  и

G полос свидетельствует о присутствии фуллеренов  $C_{60}$  в алмазоподобной матрице. Чем слабее интенсивность этой линии, тем меньше фуллеренов содержится в пленке. Для пленок, получение которых осуществлялось с расположением подложек близко к испарителю, линии, характерные для фуллерена, в спектрах КРС не наблюдались.

В инфракрасных и Фурье-спектрах пропускания пленок, полученных при низких скоростях роста, регистрировались полосы поглощения при  $527, 576, 1178$  и  $1430 \text{ см}^{-1}$ , характерные для молекул фуллеренов  $C_{60}$ . На рис. 1 приведен Фурье-спектр пропускания пленки толщиной  $2 \text{ мкм}$ , полученной при скорости осаждения  $0,1 \text{ мкм/мин}$  и расстоянии до подложки  $100 \text{ мм}$ . Характерные для  $C_{60}$  колебательные полосы поглощения проявляются на фоне интерференционных полос, что свидетельствует об однородности пленки по толщине. Интерференционная картина наблюдалась также в ИК-спектрах пропускания пленок  $C_{60}$  на кремниевой подложке при температуре сублимации  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  и толщине пленки  $4 \text{ мкм}$  [8].

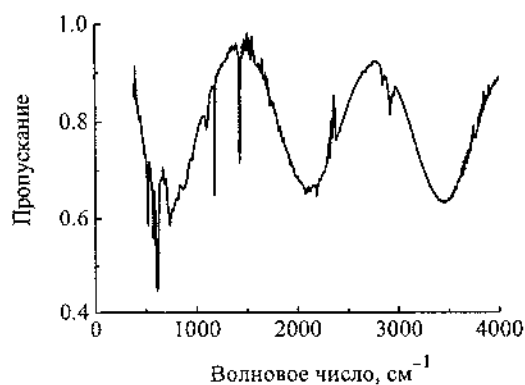


Рис. 1. Фурье-спектр ИК-пропускания пленки  $C_{60}$  на кремнии

Из условия интерференции  $4nt = m\lambda$ , где  $m$  — ее порядок,  $\lambda$  — длина волны экстремума,  $n$  — показатель преломления,  $t$  — толщина пленки, можно определить  $n$  при известной толщине  $t$ .

С учетом того, что  $\lambda$  (мкм) =  $10^4/\nu$  (см<sup>-1</sup>), по данным рис. 1 была построена зависимость частотного положения экстремумов от  $m$  (рис. 2). Из наклона прямой на рис. 2 был определен показатель преломления пленки  $n = 2$ , значение которого совпало со значениями  $n$  для пленок C<sub>60</sub> толщиной 0,1 мкм [8] и 4 мкм [9].

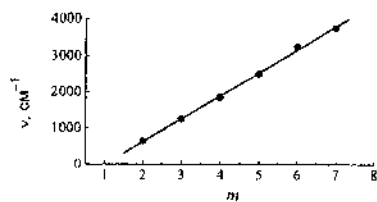


Рис. 2. Зависимость положения экстремумов от порядка интерференции в пленке C<sub>60</sub>

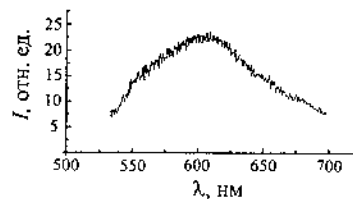


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции пленки, полученной конденсацией сублимированных паров C<sub>60</sub>

С увеличением скорости осаждения фуллеренов в ИК и Фурье-спектрах, как и в спектрах КРС, интенсивность полос, характерных для C<sub>60</sub>, уменьшалась вплоть до их исчезновения. Интерференционная картина в таких пленках не наблюдалась, что, возможно, связано с неоднородностью их состава. Фотолюминесценция в пленках C<sub>60</sub> наблюдается обычно в ближней ИК области спектра (1,2...1,8 эВ) с максимумом при 1,6 эВ [1, 8]. В нашем случае наблюдалась ФЛ в инфракрасной области только в фуллеритовых пленках. В образцах, полученных при больших скоростях роста, т. е. с малым количеством фуллеренов или вообще без них, ФЛ в данной области исчезала и появлялась в области 550...650 нм с максимумом при 600 нм (рис. 3). В [10] сообщалось о ФЛ в видимой области спектра для монослойных пленок, появление которой связано с нарушением симметрии молекул C<sub>60</sub>. Наблюдаемую ФЛ в нашем случае можно объяснить нарушением симметрии молекул фуллерена и распадом их на подложке в зависимости от энергии осаждаемых частиц. Чем больше энергия возбужденных молекул, тем вероятнее их

распад [11]. По-видимому, при распаде образуются графитоподобные нанокластеры, содержащие четное число молекул углерода со спаренными  $\pi$ -связями [6]. Этот факт снижает количество оборванных углеродных связей, которые обычно гасят ФЛ.

В [6] оставался открытым вопрос, где происходит разрушение молекул  $C_{60}$ : в испарителе при нагреве фуллеритового порошка или на подложке. Проведенные нами эксперименты по исследованию пленок, полученных последовательными порциями сублимированных паров  $C_{60}$  из общего многократно нагреваемой навески фуллерита, показали, что молекулы распадаются при взаимодействии с подложкой. Многократный прогрев фуллеритового порошка при температурах 670–730 К не приводил к появлению признаков разрушенных молекул фуллеренов.

Таким образом, показано, что оптические свойства (КРС, поглощение в ИК-области, наличие интерференции и появление ФЛ в видимой области спектра) пленок, полученных конденсацией в вакууме сублимированных потоков молекул  $C_{60}$ , определяются энергией термического возбуждения молекул  $C_{60}$  и взаимодействием с подложкой.

Работа выполнена при частичной поддержке БРФФИ (проект № T07 МН-003).

#### **Литература**

1. Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // ФТП.- 2001.- Т. 35, № 3.- С. 257–293.
2. Дмитрук, Н.Л. Фотозлектрические свойства диодных структур на основе кремния с химическими и фотополимеризованными пленками фуллерена  $C_{60}$  / Н.Л. Дмитрук [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр.- Минск, 2006.- С. 195–200.

3. Jassen, R.A.J. Polymer-fullerene-bulk heterojunction solar cells / R.A.J. Janssen, J.C. Hummelen, N.S. Sariciftci // MRS bulletin.– 2005.–Vol. 30, № 1.– P. 33–36.
4. Конакова, Р.В. Влияние микроволновой обработки на физические параметры конверсионного слоя и качество границы раздела в солнечных элементах с фуллеренами  $C_{60}$  / Р.В. Конакова [и др.] // Углеродные наночастицы в конденсированных средах: сб. науч. тр.– Минск, 2006.– С. 247–258.
5. Narayanan, K.L. Photovoltaic effect of a:C/ $C_{60}$ /Si (p-i-n) solar cells / K.L. Narayanan, M. Yamaguchi // Solar Energy Materials and Solar Cells.– 2003.– Vol. 75.– P. 345–350.
6. Васин, А.В. Фотолюминесценция аморфного углерода в пленках а-С: $C_{60}$ , полученных осаждением фуллеренов  $C_{60}$  / А.В. Васин, Л.А. Матвеева, В.А. Юхимчук // Письма в ЖТФ.– 2002.– Т. 28, вып. 14.– С. 32–37.
7. Матвеева, Л.А. Радиационная стойкость гетеросистем  $C_{60}$ /Si и  $GeO_x/C_{60}$ /Si / Л.А. Матвеева [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр.– Минск, 2005.– С. 232–244.
8. Дмитрук, Н.Л. Оптические свойства химически и фотополимеризованных пленок фуллерена  $C_{60}$  на кремнии / Н.Л. Дмитрук [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр.– Минск, 2006.– С. 188–194.
9. Klund, P.C. Optical properties of  $C_{60}$ - and  $C_{70}$ -based solid films / P.C. Klund [et al.] // Thin solid films.– 1995.– Vol. 257, № 2.– P. 211–232.
10. Yurchenko, I. The dependence of the symmetry (spin) forbidden photoluminescence of  $C_{60}$  molecules on their proximity to metal / I. Yurchenko [et al.] // Ultramicroscopy.– 1995.– Vol. 61.– P. 259–263.
11. Huck, H. Properties of carbon films obtained from  $C_{60}$  ion beams / H. Huck [et al.] // CIMTEC 2002: 3<sup>rd</sup> Forum on New Materials and 3<sup>rd</sup> Intern. Conf. “Diamond and Other Carbon Materials”, Florence, Italy, July 14–18, 2002.– P. 79–86.

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВКЛЮЧЕННЫХ  
В КЕРАМИКУ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ЕЕ  
ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**А.И. Комаров<sup>1</sup>, В.И. Комарова<sup>1</sup>, Э.М. Шпилевский<sup>2</sup>,  
С.А. Ковалева<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: komarova@inmash.bas-net.by

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН  
Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail: shpilevski@itmo.by

**Введение**

Триботехнические свойства материалов могут быть существенно улучшены путем их модифицирования наноразмерными компонентами различной природы, среди которых значительный интерес представляют фуллерены. В [1] сообщается о высоких антифрикционных свойствах пленки из фуллерена  $C_{60}$ , осажденной на кремниевую подложку. Имеющиеся данные свидетельствуют об эффективности использования таких частиц в качестве добавок в смазочные материалы [2]. Повышение износостойкости и снижение коэффициента трения было отмечено также для модифицированной фуллеренами керамики, полученной на сплавах алюминия высокоэнергетическими методами обработки [3]. Вместе с тем эффективность модифицирования материалов фуллеренами в зависимости от их концентрации до сих пор систематически не исследована. Отсутствие таких данных препятствует обоснованному выбору области применения материалов, модифицированных фуллеренами.

**Цель работы** – исследование влияния концентрации фуллеренов, введенных в оксидокерамическое покрытие, на его основные триботехнические свойства в условиях граничного трения.

### Методика исследования

В качестве объекта исследования было выбрано оксидокерамическое покрытие, полученное на образцах из сплава Д16Т микроплазменным оксидированием [3]. Модифицирование оксидокерамики осуществлялось путем ее пропитки раствором фуллеренов  $C_{60}$  в толуоле, проникающим в поры покрытия. В исследуемых образцах керамики содержание фуллеренов составляло 0,1, 0,2, 0,6, 1,2 мас. %. Триботехнические испытания проводились при возвратно-поступательном перемещении образца по контртелу на машине трения, оснащенной устройством для измерения коэффициента трения. В качестве контртела использовалась пластина закаленной стали 65 Г ( $H_V = 8700$  МПа). Испытания проводились при граничном трении в среде индустриального масла И-40А при давлении  $p = 15$  МПа на пути трения 5300–6200 м. Скорость скольжения составляла 0,1 м/с. В процессе испытаний регистрировались коэффициенты трения и износ образцов, определяемый по потере массы.

Рентгеноструктурный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-3М в монохроматизированном  $CuK_{\alpha}$ -излучении. Исследования методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) осуществлялись на сканирующем зондовом микроскопе NT-206.

### Результаты исследования и их обсуждение

В оксидокерамике, сформированной на поверхности трения исследуемых образцов, регистрируется образование двух модификаций оксида алюминия –  $\alpha-Al_2O_3$  и  $\gamma-Al_2O_3$  (рис. 1). По сравнению с другими модификациями оксидов алюминия  $\alpha-Al_2O_3$  характеризуется наиболее хорошими физико-механическими свойствами, в частности твердостью, прочностью, термической и химической стабильностью. Как следует из рентгеновской дифрактограммы, интенсивность линий от оксида  $\alpha-Al_2O_3$  превышает интенсивность отражений от  $\gamma-Al_2O_3$  (рис. 1). Последнее свидетельствует о более высоком содержании в оксидокерамическом покрытии оксида  $\alpha-Al_2O_3$ , которое согласно проведенной оценке составляет 60 об. %.



Микротвердость оксидокерамики с таким фазовым составом достаточно высока и достигает 17–18 ГПа. Толщина покрытия составляет 80–100 мкм (рис. 2).

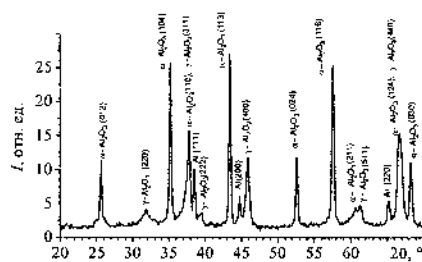


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы оксидокерамики, сформированной на сплаве Д16

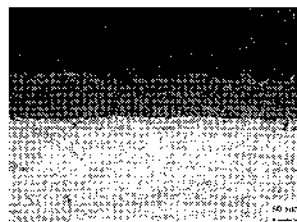


Рис. 2. Микроструктура оксидокерамики на сплаве Д16

На рис. 3, 4 представлены результаты триботехнических испытаний образцов оксидокерамики. Как следует из кривых изменения коэффициента трения, наиболее высокие его значения регистрируются для немодифицированной оксидокерамики (рис. 3 кривая 1). В этом случае на начальной стадии испытаний коэффициент трения составляет 0,09–0,10. С увеличением пути трения  $L$  значения  $f$  постепенно снижаются до 0,080–0,075 при  $L = 500–1000$  м и 0,070–0,065 при  $L = 2000–5200$  м. Включение фуллеренов в керамическую матрицу приводит к существенному снижению коэффициента трения. При этом наибольший эффект достигается при содержании фуллеренов в оксидокерамике 0,1–0,2 мас. %. При таких концентрациях  $C_{60}$  коэффициент трения находится на уровне  $f = 0,020–0,023$  (рис. 3, кривые 2, 3). По мере увеличения концентрации фуллеренов наблюдается тенденция повышения коэффициента трения. Возрастание содержания фуллеренов в керамике до 0,6 мас. % сопровождается ростом коэффициента трения до значений 0,025–0,030 (рис. 3, кривая 4). При концентрации  $C_{60}$  1,2 мас. % коэффициент трения становится равным 0,030–0,035 (рис. 3, кривая 5), что превышает значение  $f$  для более низких

концентраций фуллеренов в керамике. Вместе с тем в этом случае коэффициент трения в 2 раза ниже по сравнению с  $f$  для немодифицированного оксидокерамического покрытия. Таким образом, введение в матрицу фуллеренов с концентрацией 0,1–1,2 мас. % обеспечивает повышение ее антифрикционных свойств в режиме граничного трения.

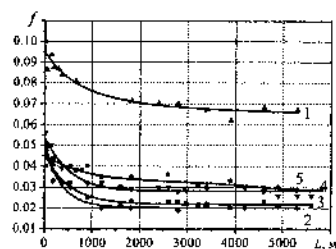


Рис. 3. Зависимость коэффициента трения оксидокерамики от концентрации в ней фуллеренов: 1 – без  $C_{60}$ ; 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,6; 5 – 1,2 мас. %

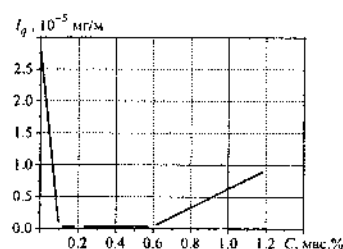


Рис. 4. Зависимость интенсивности изнашивания оксидокерамики от концентрации  $C_{60}$

При анализе данных по интенсивности изнашивания  $I_q$  оксидокерамического покрытия в условиях граничного трения (рис. 4) можно сделать вывод, что для немодифицированного состояния керамики характерна наиболее низкая износостойкость. Средняя за весь путь трения массовая интенсивность изнашивания составляет в этом случае  $2,7 \cdot 10^{-5}$  мг/м.

Модифицирование оксидокерамики фуллеренами сопровождается существенным возрастанием ее износостойкости. Наилучшими противоизносными свойствами обладает керамика, содержащая 0,1–0,6 мас. % фуллеренов. В этом случае интенсивность изнашивания оксидокерамики по сравнению с немодифицированным состоянием снижается примерно в 15 раз. Увеличение концентрации фуллеренов в керамике до 1,2 мас. % не приводит к заметному возрастанию ее износостойкости. Массовая интенсивность изнашивания модифицированной оксидокерамики в этом случае составляет  $0,8 \cdot 10^{-5}$  мг/м, что в

3 раза меньше по сравнению с немодифицированным состоянием. Таким образом, модифицирование керамики фуллеренами обеспечивает при их концентрации 0,1–0,6 мас. % заметное повышение износостойкости оксидокерамического покрытия. Снижение триботехнических свойств оксидокерамики при содержании в ней  $C_{60}$ , превышающем 0,6 мас. %, может быть связано с возможностью образования в этом случае достаточно крупных кристаллов фуллерита. Выходя из пор оксидокерамики и попадая в зону фрикционного контакта, такие частицы могут проявлять при определенных условиях свойства, присущие абразивному материалу [4], и способствовать повышению интенсивности изнашивания поверхности трибосопряжения.

Исследования поверхности трения керамики методом АСМ показали, что для поверхности трения немодифицированной керамики характерны достаточно большие размеры структурных элементов (0,75–2,0 мкм; рис. 5а). Процесс трения оксидокерамического покрытия, содержащего фуллерены, сопровождается измельчением фрагментов поверхностного слоя (рис. 5б, в). Зерна в этом случае в основном равноосные, их размер находится в диапазоне от 150 нм до 640 нм. На некоторых участках поверхности, в основном по границам зерен, наблюдаются более мелкие (40–140 нм) структурные составляющие, отличающиеся, по-видимому, по своим свойствам от основного материала. В этих же областях поверхностного слоя формируется дисперсная структура с размером зерна 110–240 нм.

При сравнении АСМ изображений поверхности покрытия (рис. 5б, в) можно отметить, что повышение концентрации введенных в керамическую матрицу фуллеренов сопровождается увеличением количества мелких включений в поверхностном слое. Характерно, что в этом случае в большей степени проявляется эффект измельчения структуры поверхности трения, протекающего в зонах расположения таких

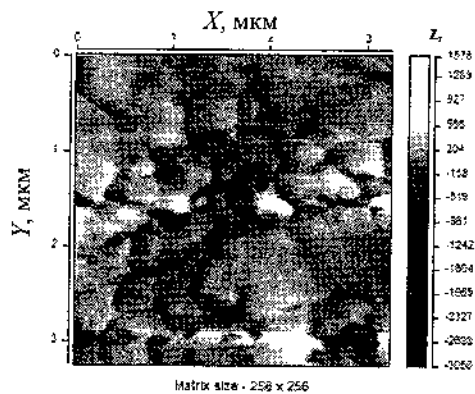
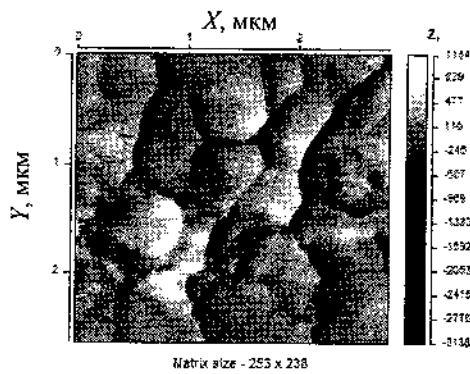
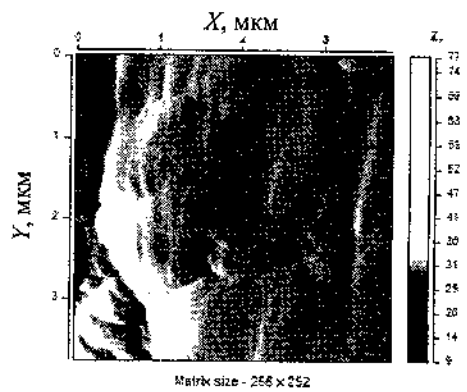


Рис. 5. АСМ-изображение поверхности трения оксидокерамики, не содержащей фуллеренов (а), с концентрацией  $C_{60}$  0,1 мас. % (б) и 0,6 мас. % (в)

частиц. Основываясь на этих данных, можно предположить, что природа указанных частиц связана с введенными в керамику фуллеренами.

Обладая большой упругостью и прочностью, такие частицы, попадая в зону фрикционного контакта, могут в процессе трения оказывать значительные локальные воздействия на поверхностный слой оксидокерамики. Последнее может явиться причиной измельчения зеренной структуры поверхностного слоя, что в свою очередь приводит к улучшению прочностных и триботехнических свойств поверхности. Следует отметить, что присутствие в зоне контакта фуллеренов приводит к выглаживанию поверхности трения, что также способствует снижению коэффициента трения и изнашивания оксидокерамики.

Показано, что максимальной износостойкостью и минимальным коэффициентом трения обладает покрытие, содержащее 0,1–0,6 мас. %  $C_{60}$ .

#### **Литература**

1. Gupta, В.К. Fullerene particles as an additive to liquid lubricants and greases for low friction and wear / В.К. Gupta, В. Bhushan // *Lubr. Engineering*.– 1994.– Vol. 50, № 7.– P. 524–528.
2. Гинзбург, Б.М. Влияние фуллерена  $C_{60}$ , фуллереновых саж и других углеродных материалов на граничное трение скольжения / Б.М. Гинзбург, М.В. Байдакова, О.Ф. Куриенко // *ЖТФ*.– 2000.– Т. 70, № 12.– С. 87–97.
3. Витязь, П.А. Структура и трибологические свойства модифицированной фуллеренами оксидокерамики / П.А. Витязь [и др.] // *Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сб. науч. ст.*– Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2005.– С. 15–21.
4. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры. Новые материалы XXI века: пер. с англ. / П. Харрис.– М.: Техносфера, 2003.

**ОПТИЧЕСКОЕ ПРОПУСКАНИЕ ПОЛИСТИРОЛА,  
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНАМИ  
И УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Э.М. Шпилевский, Е.В. Левшунова**

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: shpilevsky@itmo.by,  
e-mail: levshunova\_lena@mail.ru

**Введение**

Уникальные свойства фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) создали им превосходную рекомандацию как модификаторов материалов [1]. В полимерах фуллерены и УНТ могут вести себя по-разному: встраиваться в полимерную цепочку, выступать в качестве соединительного элемента между полимерными звеньями, присутствовать в качестве самостоятельных структурных единиц или их скоплений [2].

В настоящей работе приведены результаты исследований влияния массовой доли фуллеренов  $C_{60}$  и углеродных нанотрубок на оптическое пропускание полистирола (ПС).

**Методика эксперимента**

Исходными материалами служили: полистирол (ВПСО-Г), порошок фуллерита  $C_{60}$  (чистотой 99,9%), многостенные УНТ (диаметром 40 нм, длина 1 мкм). Образцы получались смешиванием в соответствующих пропорциях растворов полистирола в толуоле и фуллерена  $C_{60}$  в толуоле (или суспензии УНТ в толуоле). Для достижения однородности выбранных составов смеси выдерживались в ультразвуковой ванне УЗВ-2/150-ТН (рабочая частота 27 кГц, мощность генератора 50 Вт) в течение 80 мин.

Пленки ПС, содержащие углеродные наночастицы, наносили на стеклянную подложку методом полива.

Последующая сушка проводилась на воздухе при комнатной температуре в течение 48 ч. Исследовались образцы с различной (от 0,005 до 3,0 %) массовой долей фуллеренов  $C_{60}$  и УНТ в матрице полистирола.

Оптическая диагностика проводилась с помощью спектрометра CARY-500 в диапазоне 200–800 нм.

### Результаты и обсуждение

Спектры оптического пропускания пленок чистого полистирола и полистирола, модифицированного молекулами фуллерена, представлены на рис. 1.

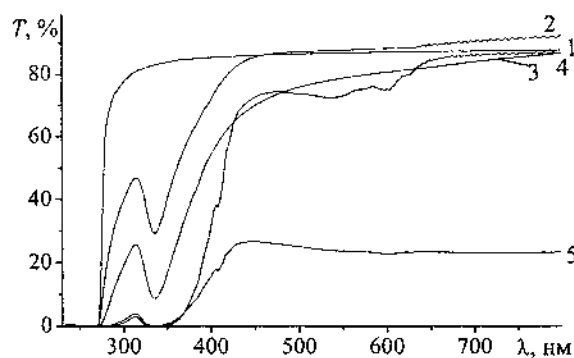


Рис. 1. Спектры оптического пропускания образцов ПС- $C_{60}$  в диапазоне 260–900 нм: 1 – 0,00 %, 2 – 0,03 %, 3 – 0,50 %, 4 – 1,50 %, 5 – 3,0 %

Чистый ПС поглощает УФ вплоть до 272 нм, в области до 285 нм пропускание возрастает до 50%, в видимом диапазоне среднее значение коэффициента пропускания составляет 87%.

В спектрах композиционных образцов ПС- $C_{60}$ , содержащих от 0,50 до 1,5%  $C_{60}$ , наблюдается сдвиг границы пропускания в длинноволновую область, однако дальнейшее увеличение массовой доли  $C_{60}$  не оказывает существенных изменений на положение границы пропускания. Сам сдвиг границы пропускания обусловлен проявлением линии

поглощения  $C_{60}$  вблизи 279 нм (4,4 эВ), которая соответствует разрешенному оптическому переходу  $h_u \rightarrow h_g$  [3].

Кроме сдвига границы пропускания в пленках ПС- $C_{60}$  наблюдается значительное поглощение в диапазоне 313-400 нм. Поскольку положение полос поглощения для молекул фуллерена в газовой фазе – 333 нм, а в твердой фазе  $C_{60}$  – 354 нм [4], наблюдаемые изменения в спектрах ПС- $C_{60}$ , по крайней мере частично, обусловлены поглощением молекулами фуллерена.

Для пленок ПС- $C_{60}$  с невысокой (0,050–0,20 %) массовой долей фуллеренов обнаружено слабое пропускание в области 230–250 нм, в которой чистый полистирол имеет 100 %-ное поглощение (рис. 2).

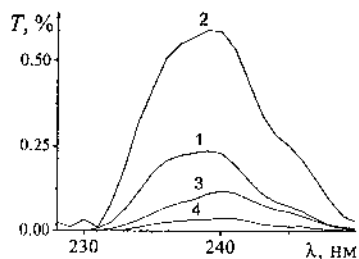


Рис. 2. Фрагменты спектров оптического пропускания образцов ПС- $C_{60}$  с низкой концентрацией  $C_{60}$ : 1 – 0,050 %, 2 – 0,10 %, 3 – 0,15 %, 4 – 0,20 %

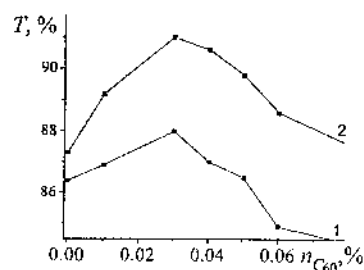


Рис. 3. Зависимость коэффициентов пропускания композиционных образцов ПС- $n\% C_{60}$  от массовой доли  $C_{60}$ : 1 – 500 нм, 2 – 700 нм

Как следует из приведенных зависимостей, упорядочивание структуры полистирола, обусловленное взаимодействием молекул фуллерена и ПС, при малых значениях массовой доли  $C_{60}$  конкурирует с разупорядочением полимерных звеньев, вызываемым конгломератами  $C_{60}$  при увеличении их массовой доли.

В видимом диапазоне (400–800 нм) при низких концентрациях молекул  $C_{60}$  (0,005–0,030 %) наблюдается



увеличение коэффициента пропускания модифицированного полистирола по сравнению с немодифицированным, что также свидетельствует об упорядочивании цепочек полистирола. Рис. 3 иллюстрирует зависимость коэффициента пропускания модифицированного фуллеренами полистирола от массовой доли  $C_{60}$  для двух значений  $\lambda$ .

Для образцов с массовой долей фуллеренов более 0,03 % коэффициент пропускания снижается. Особо сильное снижение коэффициента пропускания наблюдается для образцов, содержащих фуллерены свыше 1,5 мас. %. По-видимому, лишь определенное число молекул фуллерена (< 0,5 %) взаимодействует с полимерной матрицей (участвует в надмолекулярном структурировании матрицы), остальные сегрегируют в фуллеритовые кластеры. К аналогичному заключению пришли авторы работы [5] при исследовании спектров фотolumинесценции образцов поли(2,6-диметил)-фениленоксид- $C_{60}$ , установившие, что при концентрации 0,5 % фуллерен образует комплекс с полимером, а при концентрации 4 % – находится в виде агрегатов.

Оптические спектры пропускания пленок полистирола, модифицированного УНТ, содержат некоторые сходства со спектрами образцов ПС- $C_{60}$ , так и различия. На рис. 4 представлены спектры (и их фрагменты) оптического пропускания композиционных образцов ПС-УНТ.

Для полистирола, содержащего 1,0–2,0 % УНТ, так же как для полистирола с введенными молекулами  $C_{60}$ , наблюдается в области 220–250 нм слабое пропускание электромагнитных волн, зависящее от концентрации УНТ (см. вставку рис. 4).

Аналогичность эффектов просветления полистирола введением фуллеренов и УНТ позволяет предположить, что взаимодействие молекул  $C_{60}$  и УНТ с полистирольной матрицей осуществляется через обобществленные электроны шестиугольных углеродных «колец». Пересчет массовой доли фуллеренов и УНТ на соответствующее им количество

шестиугольных углеродных «колец» в единице объема модифицированного полистирола дал удивительный результат.

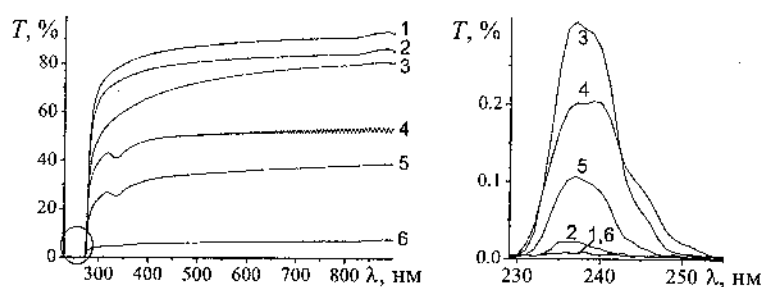


Рис. 4. Спектры оптического пропускания образцов ПС-УНТ (и их фрагменты) с разной массовой долей УНТ: 1 – 0,00 %; 2 – 1,00 %; 3 – 1,50 %; 4 – 1,75 %; 5 – 2,00 %; 6 – 3,00 %

Оказалось, что интенсивности полос просветления полистирола при введении  $C_{60}$  и УНТ коррелируют с числом шестиугольных углеродных «колец» в единице объема «вносимых» фуллеренами или УНТ (см. рис. 2 и 4 вставка). Так, при введенных 0,050 и 0,10 мас. %  $C_{60}$  в полистирол число шестиугольных углеродных «колец» в  $1 \text{ см}^3$  составляет  $5,8 \cdot 10^{18}$  и  $11,6 \cdot 10^{18}$ , а при введении УНТ такие значения ( $5,9 \cdot 10^{18}$  и  $9,7 \cdot 10^{18}$ ) достигаются при массовой доле используемых трубок в 1,0 и 1,5 мас. %. Иначе говоря, просветление полистирола наблюдается при введении как фуллеренов, так и УНТ, но для достижения того же эффекта требуется большая массовая доля УНТ, чем  $C_{60}$ .

Характерная для образцов полистирола, модифицированных  $C_{60}$ , полоса поглощения в диапазоне 313–400 нм для образцов полистирола с УНТ не наблюдается. В отличие от УНТ,  $C_{60}$  оказывает влияние на сдвиг границы пропускания полистирола. Обнаружено, что введение малых долей фуллеренов оказывает также просветляющее действие и в видимом диапазоне.

Таким образом, установлено, что фуллерены  $C_{60}$ , а также УНТ, введенные в полистирол, вызывают изменения в его

оптических спектрах: сдвиг границы пропускания, увеличение коэффициента пропускания, появление линий поглощения в диапазонах 220–400 нм. Обнаружено, что введение малых долей фуллеренов (или УНТ) в полистирол оказывает просветляющее действие, что свидетельствует о взаимодействии наночастиц с полимерной матрицей.

#### **Литература**

1. Витязь, П.А. Углеродные наночастицы как активные модификаторы материалов / П.А. Витязь, Э.М. Шпилевский // *Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин.*– Новополоцк: УО «ПГУ», 2007.– Т. 1.– С. 54–57.
2. Плескачевский, Ю.М. Актуальные проблемы материаловедения и технологии полимерных композитов в XXI веке (обзор и прогноз) / Ю.М. Плескачевский // *Проблемы современного материаловедения: тр. VI сессии Науч. совета МААН, Киев, 16 мая 2001.*– Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2002.– С. 19–38.
3. Макарова, Т.Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т.Л. Макарова // *ФТП.*– 2001.– Т. 35, вып. 3.– С. 257–293.
4. Dihor, I.T. Optical properties of fullerite C<sub>60</sub> nanostructures in water / I.T. Dihor // *Moldavian Journal of the Physical Sciences.* 2005.– Vol. 4, № 2.– P. 240–244.
5. Бирюлин, Ю.Ф. Оптические свойства фуллеренсодержащих свободных пленок полидиметилфениленоксида / Ю.Ф. Бирюлин [и др.] // *ФТП.*– 2003.– Т. 37, вып. 1.– С. 110–113.

**КОРРЕЛЯЦИЯ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПЛЕНОЧНЫХ НАНОСТРУКТУР НИТРИДА УГЛЕРОДА**

**А.М. Прудников, В.Н. Варюхин, Р.В. Шалаев, А.И. Линник,  
Л.Н. Олицкий**

Донецкий физико-технический институт НАН Украины,  
г. Донецк, Украина, e-mail: sharos@mail.ru

Алмазоподобный нитрид углерода – новый перспективный материал, активно исследуется в последние годы. Сейчас существуют несколько направлений исследований такого материала: получение кристаллического сверхтвердого соединения типа  $\beta$ - $C_3N_4$  [1], пленок аморфного нитрида углерода  $CN_x$  в качестве просветляющих покрытий инфракрасной оптики, а также наноразмерных углерод-азотных материалов с колонарной нанотрубочной структурой, обладающих уникальными свойствами и областями применения: в качестве водородных хранилищ, электродов для топливных ячеек, эмиттеров электронов, ультрафильтрационных мембран и пр. [2, 3]. Актуальной задачей является установление корреляции оптических свойств таких пленок и их структуры.

В данной работе исследовалась наноструктура и оптические свойства пленок нитрида углерода. Наноструктурные пленки  $CN_x$  выращивались безкаталитическим методом магнетронного распыления графитной мишени в атмосфере чистого азота на подложках из монокристаллических NaCl, Si и аморфного кварцевого стекла при температурах не превышающих 450 °С. Структурные исследования полученных пленок проводились при помощи рентгеноструктурного анализа (фотометод на установке УРС-55), сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (Field Emission Scanning Electron Microscope JEOL JSM-6330F).

Спектроскопические исследования пленок  $CN_x$  производились на спектрофотометре Shimadzu UV-2450 ( $\lambda = 200\text{--}900$  нм).

Полученные образцы варьируются по толщине от долей до единиц микрометра и имеют характерный коричневатый оттенок. Анализ диффузного рассеяния рентгеновских лучей указывает на аморфную структуру получаемых пленок  $CN_x$ . Для образцов, преимущественно выращенных на кварцевых подложках, сканирующая электронная микроскопия показывает ярко выраженную колонарную структуру материала, состоящую из плотноупакованных нановолокон со средним диаметром  $\sim 60\text{--}80$  нм (рис. 1). Длина волокон соответствует толщине пленки, рост нановолокон происходит перпендикулярно подложке или под некоторым небольшим углом. Между собою волокна объединяются в блоки по несколько десятков штук.

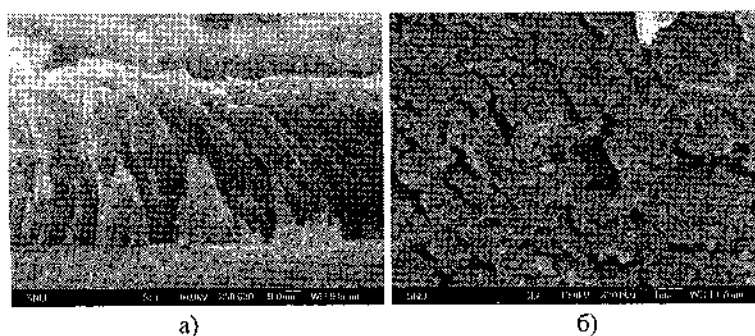


Рис. 1. Поперечное (а) и фронтальное (б) SEM-изображение поверхности пленки  $CN_x$

Данные структуры были получены без какой-либо специальной подготовки подложек («засеивания» их каталитическими металлическими частицами). По нашему предположению, ключевое значение здесь играет использование магнетронного распыления графита и покрытие поверхности подложки в начальный момент напыления графитовыми частицами, становящимися центрами роста.

Для пленок, выращенных на подложках из монокристаллического Si и NaCl, характерно срастание отдельных нановолокон в сплошную структуру, заполнение межволоконного пространства. Это свидетельствует о преимущественном влиянии типа подложки на рост наноструктурных пленок.

Просвечивающая электронная микроскопия также демонстрирует характерную волокнистую структуру материала. При больших увеличениях видна кластерная межволоконная структура пленок с размерами кластеров в единицы и десятки нанометров. Такая структура хорошо соответствует кластерной модели аморфного углерода, предложенной Робертсоном [4]. Согласно этой модели пленки аморфного углерода состоят из графитоподобных наноразмерных  $sp^2$ -кластеров, встроенных в объемную  $sp^3$ -матрицу.

Спектры поглощения пленок нитрида углерода в видимом диапазоне также характерны для спектров обычных алмазоподобных аморфных углеродных пленок. Наблюдается постепенный плавный рост коэффициента поглощения с ростом энергии фотонов (рис. 2).

Были проведены исследования спектров поглощения пленок, выращенных при различных температурах подложки и концентрациях азота в ростовой атмосфере. Показано, что коэффициент поглощения пленок уменьшается с понижением температуры подложки (см. рис. 2), а также с уменьшением концентрации азота в ростовой атмосфере. Пленки становятся оптически прозрачнее во всем диапазоне

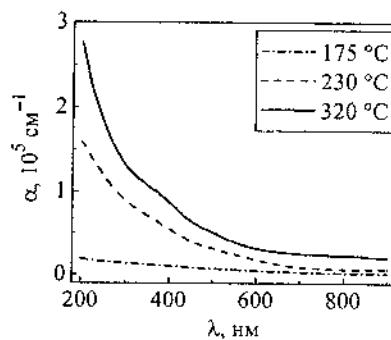


Рис. 2. Спектры поглощения пленок, выращенных при различных температурах подложки

спектра. Подобное смещение края поглощения наблюдается в спектрах пленок, выращенных при различной концентрации травящего компонента в ростовой атмосфере (добавлялись небольшие концентрации кислорода). С ростом концентрации травящего компонента в газовой фазе усиливается интенсивность травливания с поверхности растущей пленки неалмазных модификаций углерода и просветление образцов.

Край поглощения исследуемых пленок  $CN_x$ , подобно другим аморфным полупроводникам, удовлетворительно описывается уравнением Тауца [5]. Потому ширина оптической щели  $E_g$  определялась экстраполяцией зависимости  $(\alpha E)^{1/2}$  от энергии  $E$  до пересечения с осью абсцисс. Полученные пленки нитрида углерода характеризуются величинами оптической щели  $\sim 1-1,2$  эВ, обычной для алмазоподобных пленок. Такие величины щели соответствуют  $\sim 30-40\%$  доли  $sp^3$ -фазы в структуре материала [4]. Показано, что при более низких температурах подложки растут пленки с большей шириной оптической щели, и соответственно в них уменьшаются размеры графитоподобных кластеров и увеличивается доля  $sp^3$ -фазы.

Следует отметить, что видимые спектры образцов, выращенных на монокристаллических подложках (а именно

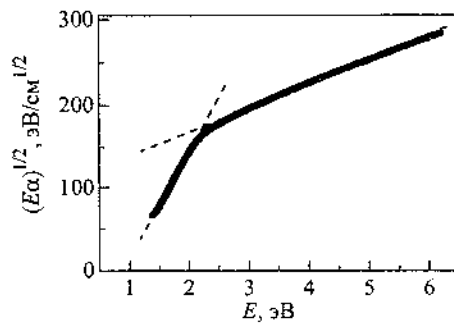


Рис. 3. Спектральная зависимость в координатах Тауца пленки, выращенной на подложке NaCl

NaCl), заметно отличаются от рассмотренных выше. Для этих пленок характерно наличие «ступенчатого» роста поглощения и «плато» в УФ-диапазоне спектра. Поэтому зависимости Тауца демонстрируют заметные отклонения от линейности (см. рис. 3), что свидетельствует о перехо-

де от преимущественно аморфного материала к многофазному.

Была изучена температурная устойчивость нитрид-углеродных пленок методом термогравиметрического анализа (ТГА). В эксперименте выполнялась непрерывная запись изменений массы образца  $m$  при его нагреве со скоростью  $\sim 10$  К/мин. Типичные кривые  $m = f(T)$  приведены на рис. 4. Как видно из этих зависимостей, в некоторых случаях потеря массы начинается сразу же от комнатной температуры (кривая 1) либо от температуры порядка 350 К ( $T_1$ ). Затем в некотором диапазоне температур масса образца практически не изменялась, а при более высоких температурах (точка  $T_2$ ) начиналось интенсивное окисление и потеря массы вплоть до полного «испарения» пленки.

Большинство образцов испытывали «испарение». Однако значения характерных температур  $T_1$  и  $T_2$  заметно разнятся. Наблюдалась несомненная тенденция: с повышением температуры подложки  $T_s$  растет также и  $T_2$ . В то же время нельзя не отметить факт, что если провести повторный нагрев пленки после «испарения» этой «легкой» фракции углерода, то точка  $T_1$  смещается в сторону высоких температур и практически сравнивается с точкой  $T_2$ . Таким образом, точка  $T_2$  (и кривая 2) характеризует фазу, в которой углерод имеет более сильные связи (т. е. большее число связей атомов углерода замкнуто). Графитоподобные пленки проявили предельную термостойкость (вплоть до температуры 800 К). Такую же термостойкость проявил и чистый объемный графит. Это говорит о том, что данные пленки имеют структуру, сходную со

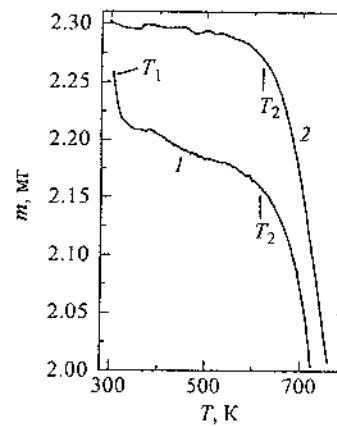


Рис. 4. Термогравиметрические кривые углеродных пленок



структурой графита с полностью замкнутыми связями атомов углерода.

Таким образом, в работе анонсировано получение плотноупакованных колонарных пленочных наноструктур нитрида углерода безкаталитическим методом магнетронного распыления графита при достаточно низких температурах подложки. Показано изменение оптических свойств пленок при вариации температуры подложки и состава газовой смеси. Наблюдается отличие в структуре и оптических свойствах пленок, выращенных на различных типах подложек, что свидетельствует о заметном влиянии подложки на получение углеродных наноструктур.

#### **Литература**

1. Liu, A. Prediction of new compressibility solids / A. Liu, M. Cohen // *Science*.– 1989.– Vol. 245.– P. 841–842.

2. Bai, X.D. Hydrogen storage in carbon nitride nanobells / X.D. Bai [et al.] // *Appl. Phys. Lett.*– 2001.– Vol. 79, № 10.– P. 1552–1554.

3. Melechko, A.V. Vertically aligned carbon nanofibers and related structures: Controlled synthesis and directed assembly / A.V. Melechko [et al.] // *J. Appl. Phys.*– 2005.– Vol. 97.– P. 041301.

4. Robertson, J. Electronic structure of diamond-like carbon / J. Robertson // *Diamond and Related Materials*.– 1997.– Vol. 6.– P. 212–218.

5. Tauc, J. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium / J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu // *Phys. St. Sol.*– 1966.– Vol. 15.– P. 627–637.

**ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ  
ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ СТРУКТУР**

С.Д. Куш

Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка  
Московской обл., Россия, e-mail: ksd@icp.ac.ru

На основании литературных и собственных данных рассмотрены реакции фуллеренов и фуллереновой черни, связанные с наличием несопряженных двойных связей: хемосорбция кислорода, взаимодействие с 1,2-аминоспиртами, с водородом и алканами, и показана их обратимость. Показаны коренные различия между фуллеренами, фуллереноподобными структурами и углеродными нанотрубками или нановолокнами.

Замкнутая система несопряженных двойных связей фуллеренов, рассматриваемых как супералкены, характеризуется наличием шести- и пятиугольников. Шестиугольники, хотя и представляются как ароматические, таковыми не являются, так как имеют, в отличие от бензольных, различные длины связей при полной идентичности всех углеродных атомов. Подобное, но не совсем идентичное строение имеет фуллереновая чернь (ФЧ) – нерастворимый остаток после экстракции растворимых фуллеренов из продукта электродугового (или лазерного) испарения углерода – фуллеренсодержащей сажи. Сходство между фуллеренами и ФЧ подтверждается близкими значениями энергии связи  $C_{1s}$ . Различия между ФЧ и фуллеренами, кроме отсутствия молекулярного строения, связаны с незамкнутой системой, различной концентрацией двойных связей, возможным наличием графитоподобных частиц, нерастворимостью в органических растворителях и различной доступностью двойных связей в твердом теле. Отсутствие системы

сопряжения определяет низкую проводимость ФЧ (около  $0,03 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  для таблетки четырехконтактным методом).

ФЧ является основным продуктом испарения углерода, она аморфна (гало, возможно с рефlekсами графита в рентгеновской дифракции) и представляет собой порошок с размером частиц 40–50 нм, насыпной плотностью  $0,03\text{--}0,05 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  и удельной поверхностью до  $290 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  (метод БЭТ по  $\text{N}_2$ ).

Углеродные нанотрубки и нановолокна, подобно ФЧ, не являются упорядоченными молекулярными образованиями. Их строение характеризуется свернутыми или планарными графеновыми плоскостями с ароматической системой сопряжения. Наличие такой системы сопряжения приводит к проводимости  $3\text{--}5 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (таблетка, четырехконтактный метод).

Как фуллерены, так и ФЧ селективно сорбируют кислород. В случае фуллеренов это объясняется получением оксида фуллерена с промежуточным образованием анион-радикала при комплексообразовании супералкена с неподеленной парой электронов кислорода [1]. ФЧ также сорбирует кислород (по данным РФЭС, до 9 мас. %), синглетный сигнал ЭПР черни при этом уширяется. Фуллерен и ФЧ термодесорбируют кислород, оксиды углерода и воду [2], при десорбции в вакууме адсорбция кислорода обратима [3]. Наличие несопряженных двойных связей и связанная с этим адсорбция кислорода приводят к низкой температуре окисления ФЧ на воздухе (280–320 °С). Окисление (гидроксилирование) ФЧ нейтральным раствором  $\text{KMnO}_4$  (реакция Вагнера) [4], характерное для алкенов, также определяется этими же факторами. По этой реакции ФЧ содержит одну двойную связь на 3–5 атомов углерода. Этен необратимо окисляется кислородом до оксида при 250 °С в присутствии серебра на носителе [5]. Углеродные нанотрубки и нановолокна не адсорбируют кислород и окисляются воздухом при более высоких температурах ( $\geq 550 \text{ °С}$ ).

Фуллерены и ФЧ также бромруются  $\text{Br}_2$ , причем бромпроизводное ФЧ является бромлирующим агентом [4]. Последующий щелочной гидролиз бромпроизводного приводит к гидроксипроизводному ФЧ состава  $\text{C}_{6,89}\text{OH}$ . Углеродные нанотрубки и нановолокна, подобно графиту, образуют с бромом соединения включения, расстояния между графеновыми плоскостями при этом увеличиваются.

Фуллерены образуют с аминами комплексы с переносом заряда, подобное наблюдалось для ФЧ и углеродных нанотрубок. Фуллерены взаимодействуют с соединениями амидиновой структуры, эта реакция применяется для отделения  $\text{C}_{60}$  от  $\text{C}_{70}$  и высших фуллеренов [6, 7]. При взаимодействии фуллеренов с 1,2-диаминами или 1,2-аминоалкинолами образуются шестичленные гетероциклические аддукты. Мы обнаружили, что при межфазном взаимодействии экстракта фуллеренов с этаноламином или 1,2-аминопропанолом (но не 1,3-аминопропанолом) наблюдается обогащение экстракта  $\text{C}_{60}$ . Реакция характеризуется псевдонулевым порядком по 1,2-аминоалкинолу, что, вероятно, связано с его ограниченной растворимостью в ароматическом растворителе. Порядок реакции по  $\text{C}_{70}$  первый, в то время как по  $\text{C}_{60}$  до концентрации 0,8 г/л – псевдонулевой. Выше 100 °С аддукт с 1,2-аминоалкинолом разлагается с образованием фуллера и аминоалкинола.

Фуллерены гидрируются в присутствии катализатора, но при термодесорбции наряду с водородом выделяются углеводороды [8]. Гидриды фуллеренов образуются и без катализатора [9]. ФЧ, как мы отмечали [4], адсорбирует водород, десорбция наблюдается при 550 °С, при температурах  $\geq 700$  °С ФЧ подвергается гидрогенолизу с образованием метана, этана и этена (~100/10/1 мол.). Нанотрубки и нановолокна не взаимодействуют с водородом в отсутствие катализаторов.

Фуллерены катализируют реакции переноса водорода и димеризации [10]. Ранее мы показали, что ФЧ катализирует дегидрирование и дегидроциклизацию алканов [4]. В частности,

при 550 °С ФЧ катализирует превращение n-алканов C<sub>6+</sub> в арены с количественными выходами при объемных скоростях по жидкому сырью ~1 ч<sup>-1</sup>. Добавки к ФЧ оксида алюминия переводят монофункциональный механизм дегидроциклизации в бифункциональный и повышают выход аренов. Процесс не сопровождается закоксованием катализатора, хотя разбавление сырья водородом не применяется. Можно заметить отдаленное сходство этой реакции с описанным ранее [11] «необратимым катализом» (диспропорционированием циклоалкенов), особенно в части перекрестного диспропорционирования.

Из-за высокой реакционной способности искривленной поверхности с несопряженными двойными связями ФЧ может быть использована как сорбент [4], триботехническая добавка [12] или носитель для катализаторов гидрирования.

Высокая концентрация несопряженных двойных связей в ФЧ определяется условиями испарения углерода [13].

Таким образом, фуллерены и ФЧ, в отличие от углеродных нанотрубок и нановолокон, характеризуются высокой реакционной способностью, связанной с наличием несопряженных двойных связей. Большинство реакций фуллеренов и ФЧ обратимы. Лабильность продуктов присоединения по двойной связи, не характерная для обычных алкенов, присуща только фуллеренам и фуллереновой черни.

#### Литература

1. Юровская, М.А. Методы получения производных фуллерена C<sub>60</sub> / М.А. Юровская // Соросовский образоват. журн.– 2000.– Т. 6, № 5.– С. 26–30.
2. Куш, С.Д. Селективная адсорбция кислорода фуллереновой чернью / С.Д. Куш // Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: тр. X Междунар. конф., Судак – Крым – Украина, 22–28 сент. 2007 г. / под ред. Д.В. Щур [и др.].– [Б. м.], 2007.– С. 902–903.
3. Kulikov, A.V. ESR Study of fullerene black / A.V. Kulikov [et al.] // Appl. Magnetic. Res.– 2002.– Vol. 22.– P. 539–550.

4. Kushch, S.D. Fullerene black: Relationship between catalytic activity in n-alkanes dehydrocyclization and reactivity in oxidation, bromination and hydrogenolysis / S.D. Kushch [et al.] // Eurasian Chemico-Technol. Journal.– 2001.– Vol. 3, № 2.– P. 131–139.
5. Моррисон, Р. Органическая химия / Р. Моррисон, Р. Бойд.– М.: Мир, 1974.– С. 841–843.
6. Method of fullerene separation and complex containing fullerene: Patent EP1683760 / N. Koichi; publ. 26.07.06.
7. Koichi, N. Kilogram-scale [60] fullerene separation from a fullerene mixture: Selective complexation of fullerenes with 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene (DBU) / N. Koichi [et al.] // Chemistry Letters.– 2005.– Vol. 34, № 2.– P. 178–179.
8. Shul'ga, Yu.M. On the thermal decomposition of the  $C_{60}D_{10}$  deuterium fullerite / Yu.M. Shul'ga [et al.] // Physics of Solid State.– 2002.– Vol. 44, № 3.– P. 545–547.
9. Hydrocarbon processing using fullerene catalysts: Patent US5420371 / R. Malhotra, D.S. Tse, D.F. McMillen; publ. 30.05.95.
10. Malhotra, R. Hydrogen-transfer reactions catalyzed by fullerenes / R. Malhotra [et al.] // Energy & Fuels.– 1993.– Vol. 7.– P. 685–686.
11. Зелинский, Н.Д. Необратимый катализ циклогексена на активированном угле высокой степени чистоты / Н.Д. Зелинский, Г.И. Леви // Изв. АН СССР, ОХН.– 1951.– С. 819–820.
12. Куц, С.Д. Фуллереновая чернь как эффективная добавка в смазочные материалы / С.Д. Куц, В.И. Комарова, А.И. Комаров // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова.– Минск, 2006.– С. 277–284.
13. Kushch, S.D. Influence of preparation conditions of fullerene black on its catalytic activity and reactivity / S.D. Kushch [et al.] // Abstracts of Invited Lectures and Contributed Papers of the 5-th Biennial International Workshop in Russia "Fullerenes and Atomic Clusters", St. Petersburg, Russia, July 2–6, 2001.– [S. l.], 2001.– P.292.

**ПРИЧИНЫ НЕСТАБИЛЬНОСТИ ИЗОМЕРА 4 ( $D_{3h}$ )  
ФУЛЛЕРЕНА  $C_{78}$**

**А.Р. Хаматгалимов<sup>1</sup>, С.С. Королев<sup>2</sup>, В.И. Коваленко<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, г. Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский государственный технологический университет,  
г. Казань, Россия

Фуллерен  $C_{78}$  является первым представителем в ряду высших фуллеренов начиная с  $C_{60}$ , у которого было выделено более одного изомера. Всего для фуллерена  $C_{78}$  известно 24 109 возможных изомеров, однако лишь пять из них удовлетворяют правилу изолированных пентагонов: два изомера симметрии  $C_{2v}$ , два – симметрии  $D_{3h}$  и один – с симметрией  $D_3$  [1]. Из них в виде пустых молекул были выделены изомеры 3 ( $C_{2v}$ ), 2 ( $C_{2v}$ ), 1 ( $D_3$ ) [2 и ссылки в ней] и 5 ( $D_{3h}$ ) [3]. Изомер 5 ( $D_{3h}$ ) был также выделен в виде эндоздральных металлофуллеренов  $Sc_3N@C_{78}$ ,  $La_2@C_{78}$  и  $Ti_2C_2@C_{78}$  [4–6]. Для выяснения причины нестабильности изомера 4 ( $D_{3h}$ ) нами был проведен анализ распределения  $\pi$ -связей во всех пяти изомерах фуллерена  $C_{78}$  в соответствии с разработанным ранее подходом [7, 8], результаты которого представлены в виде диаграмм Шлегеля.

При анализе диаграмм Шлегеля (рис. 1) в изомере 1 основное внимание привлекают три индаценовые субструктуры (рис. 2а), подобные пяти ароматическим циклам на экваториальном поясе фуллерена  $C_{70}$ ; в изомере 2 также присутствуют четыре индаценовые субструктуры и одна короненовая субструктура (рис. 2б); в изомере 3 имеются четыре индаценовые субструктуры и одна периленовая субструктура (рис. 2в); в изомере 4 появляются уже три короненовые субструктуры, а в изомере 5 – три периленовые субструктуры.

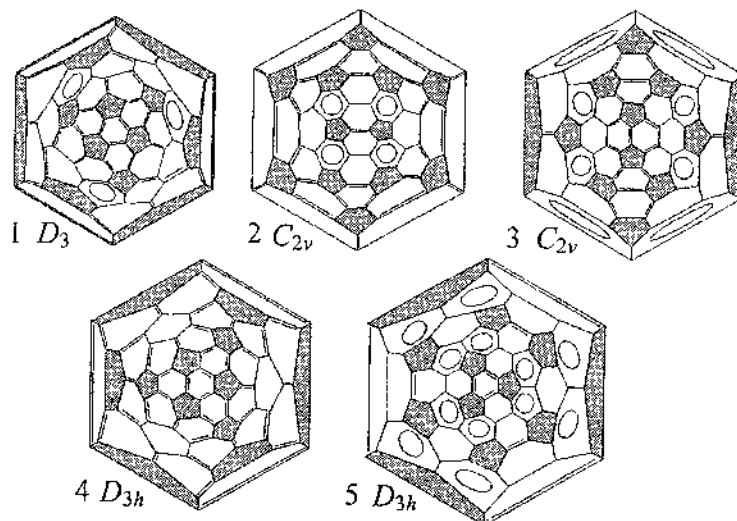


Рис. 1. Диаграммы Шлегеля пяти изомеров фуллерена  $C_{78}$

Как мы видим, основное отличие неполученного экспериментально изомера 4 заключается в наличии трех короненных субструктур, вносящих, по-видимому, значительные стерические напряжения, как и в случае с фуллереном  $C_{72}$  [9].

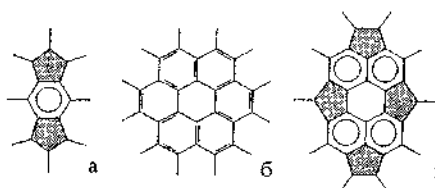


Рис. 2. Характерные субструктуры в изомерах фуллерена  $C_{78}$ : индаценовая (а), короненовая (б) и периленовая (в)

Напротив, присутствие всего одной такой субструктуры в изомере 2 не влияет на возможность его получения, т. е. с увеличением размера фуллерена присутствие короненовой субструктуры становится менее критичным и фуллерен может быть стабильным. Так, в изомере 24 ( $D_{6h}$ ) фуллерена  $C_{84}$  уже две короненовые субструктуры не влияют на стабильность молекулы.



Чтобы проверить наши предварительные суждения, мы провели квантово-химические расчеты энергетических и геометрических параметров пяти изомеров фуллерена  $C_{78}$ . Оптимизация геометрии исследуемых молекулярных структур проводилась с использованием DFT метода B3LYP в базисах 6-31G и 6-31G\*. Все расчеты выполнялись в программе Gaussian 03 [10].

В табл. 1 представлены данные относительной стабильности изомеров, которые согласуются с результатами предыдущих расчетов [11–14].

Таблица 1

Относительные энергии  $E$  и энергетическая щель ВЗМО-НВМО в пяти изомерах фуллерена  $C_{78}$

	$E$ , ккал/моль		ВЗМО-НВМО, эВ	
	6-31G	6-31G*	6-31G	6-31G*
3( $C_{2v}$ )	0,00	0,00	1,64	1,65
2( $C_{2v}$ )	6,35	6,59	2,05	2,02
5 ( $D_{3h}$ )	4,82	4,51	1,51	1,54
1 ( $D_3$ )	9,37	9,93	1,66	1,62
4 ( $D_{3h}$ )	24,22	24,53	2,55	2,47

Как видно, изомер 4 ( $D_{3h}$ ) термодинамически самый нестабильный изомер, но в то же время он имеет наибольшую щель ВЗМО-НВМО [14], поэтому, можно сказать, является самым стабильным кинетически. Тем не менее он не был экспериментально получен, что, скорее всего, обуславливается именно наличием в его структуре трех короненовых субструктур и, как следствие, больших стерических напряжений. Электронная плотность изомера 4 ( $D_{3h}$ ) распределена неравномерно: она концентрируется по периметру короненовых субструктур.

Как показал анализ геометрических параметров (длин связей, валентных углов, двугранных углов между пентагонами и гексагонами), существенных различий между полученными экспериментально изомерами и изомером 4 ( $D_{3h}$ ) не

наблюдается. Но наибольшее внимание привлекают значения двугранных углов в циклах (см. табл. 2). Именно этот параметр, по-видимому, отражает степень напряженности молекул изомеров и прямо связан с термодинамической нестабильностью фуллеренов с закрытой оболочкой.

Таблица 2

**Максимальные значения двугранных углов в циклах, град**

Фуллерен	Гексагон		Пентагон
	с альтернированием простых и двойных связей	с делокализованной $\pi$ -связью	
$C_{60}$	0,0 (20)	– (0)	0,0 (12)
$C_{70}$	4,4 (10)	12,6 (5)	1,0 (10)
$C_{78}, 1 (D_3)$	14,7 (6)	18,6 (3)	8,4 (6)
$C_{78}, 2 (C_{2v})$	13,9 (2)	12,5 (4)	13,4 (4)
$C_{78}, 3 (C_{2v})$	11,3 (2)	12,6 (4)	11,2 (2)
$C_{78}, 5 (D_{3h})$	2,1 (3)	10,8 (12)	3,3 (6)
$C_{78}, 4 (D_{3h})$	15,2 (6)	– (0)	14,4 (6)

В скобках – число циклов с соответствующими максимальными значениями двугранных углов.

Как мы видим, в отличие от фуллерена  $C_{60}$ , в котором все гексагоны и пентагоны являются плоскими, уже в фуллерене  $C_{70}$  наблюдается искажение циклов, причем максимальные значения двугранных углов или наиболее сильные деформации наблюдаются в гексагонах с делокализованной  $\pi$ -связью. Факт примечателен тем, что делокализация характерна для плоских ароматических молекул (бензол, нафталин), однако фуллерены имеют кривизну. Наиболее вероятным объяснением является то, что искажение цикла является компенсирующим эффектом для сохранения  $\pi$ -делокализации в таком гексагоне.

В полученных экспериментально изомерах фуллерена  $C_{78}$  наблюдается аналогичная ситуация: максимальные значения двугранных углов наблюдаются именно в гексагонах с делокализованной  $\pi$ -связью. Значения двугранных углов в наиболее деформированных гексагонах изомера 4 (рис. 3,

выделено черным) отличаются незначительно от таковых в других изомерах, но так как изомер 4 экспериментально не получен, мы можем предполагать, что именно эти гексагоны оказывают дестабилизирующее влияние.

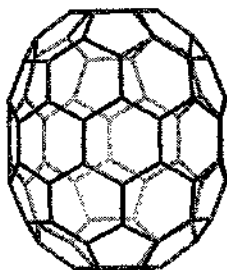


Рис. 3. Искривление гексагонов в изомере 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерепа  $C_{78}$

Анализ расположения наиболее деформированных циклов (с максимальными двугранными углами в цикле) в изомере 4 показывает, что ими являются гексагоны, связывающие короненные субструктуры, и между которыми находится наиболее короткая двойная связь. Это наблюдение также может являться фактором, подтверждающим наличие существенных стерических напряжений.

Таким образом, проведенный анализ распределения  $\pi$ -связей и квантово-химические расчеты показывают, что причиной нестабильности изомера 4 ( $D_{3h}$ ) являются стерические напряжения, вызванные присутствием трех короненных субструктур, проявляющиеся в искажениях циклов.

Расчеты проведены в Суперкомпьютерном центре коллективного пользования Казанского научного центра РАН (СЦКП КазНЦ РАН).

#### Литература

1. Fowler, P.W. Atlas of fullerenes / P.W. Fowler, D.E. Manolopoulos.– Clarendon Press: Oxford, 1995.– 256 p.
2. Коваленко, В.И. Закономерности молекулярного строения стабильных фуллеренов / В.И. Коваленко, А.Р. Хаматгалимов // Успехи химии.– 2006.– Т. 75.– С. 1094–1102.
3. Yamamoto, K. Isolation and characterization of a fourth fullerene  $C_{78}$  isomer / K. Yamamoto // Proc. 200<sup>th</sup> ECS Meeting, San Francisco, 2001.– [S. 1.], 2001.– P. 1489.
4. Campanera, J. Bonding within the endohedral fullerenes  $Sc_3N@C_{78}$  and  $Sc_3N@C_{80}$  as determined by density functional

- calculations and reexamination of the crystal structure of  $\text{Sc}_3\text{N}@C_{78}\cdot\text{Co}(\text{OEP})\cdot 1.5(\text{C}_6\text{H}_6)\cdot 0.3(\text{CHCl}_3)$  / J. Campanera [et al.] // *J. Phys. Chem. A.*– 2002.– Vol. 106.– P. 12356–12364.
5. Cao, B. Isolation, Characterization, and theoretical study of  $\text{La}_2@C_{78}$  / B. Cao [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.*– 2004.– Vol. 126.– P. 9164–9165.
6. Sato, Y. Direct imaging of intracage structure in titanium-carbide endohedral metallofullerene / Y. Sato [et al.] // *Phys. Rev. B.*– 2006.– Vol. 73.– P. 193401.
7. Kovalenko, V.I.  $\pi$ -Bond distributions of  $C_{60}$  and  $C_{70}$  and some higher fullerenes / V.I. Kovalenko, V.V. Semyashova // *Proc. 4<sup>th</sup> Workshop IWFA'99, St. Petersburg, 1999.*– [S. I.], 1999.– P. 234.
8. Коваленко, В.И. Распределение  $\pi$ -связей в некоторых высших фуллеренах / В.И. Коваленко // *Структура и динамика молекулярных систем.*– Казань, 1999.– С. 111.
9. Raghavachari, K. Electronic and geometric structure of  $C_{72}$  / K. Raghavachari // *Z. Phys. D.*– 1993.– Vol. 26.– P. 261–263.
10. Gaussian 03, revision A.1 / Frisch M.J. [et al.]; Gaussian, Inc.– Pittsburgh PA, 2003.
11. Uhlik, F.  $C_{78}$  IPR fullerenes: Computed B3LYP/6-31G\*\*/HF/3-21G temperature-dependent relative concentrations / F. Uhlik, Z. Slanina, E. Osawa // *Eur. Phys. J. D.*– 2001.– Vol. 16.– P. 349–352.
12. Bendale, R.D. Electronic structure and spectroscopy of the five most stable isomers of  $C_{78}$  fullerene / R.D. Bendale, M.C. Zemer // *J. Phys. Chem.*– 1995.– Vol. 99.– P. 13830–13833.
13. Sun, G. Theoretical  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of IPR isomers of fullerenes  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ ,  $C_{72}$ ,  $C_{74}$ ,  $C_{76}$ , and  $C_{78}$  studied by density functional theory / G. Sun, M. Kertesz // *J. Phys. Chem. A.*– 2000.– Vol. 104.– P. 7398–7403.
14. Aihara, J. Kinetic stability of  $C_{78}$  fullerene isomers as revealed by the bond resonance energy method / J. Aihara, A. Sakurai // *Int. J. Quant. Chem.*– 1999.– Vol. 74.– P. 753–760.

**А.Ф. Белянин, М.И. Самойлович, А.Л. Талис**  
Центральный научно-исследовательский технологический  
институт «Техномаш», г. Москва, Россия,  
e-mail: samoylovich@technomash.ru

### **Введение**

Формирование пленок алмазоподобных материалов, получаемых плазменными методами, происходит в условиях потери морфологической устойчивости гранных форм роста. Нарушение когерентности для таких твердотельных систем может осуществляться различными релаксационными механизмами, что обусловлено возможностью снижать суммарную энергию за счет выбора внутренней подструктуры, взаимного расположения когерентных фаз и оптимизации их морфологических форм.

Целью настоящей работы являлось изучение особенностей строения углеродных пленок (углеродная пленка – поликластерная система на основе углерода, представленная различными кластерами на основе  $sp^3$  и  $sp^2$ -гибридизации), полученных в условиях ионно-плазменных методов.

### **Строение пленок**

Пленку, в определенном смысле, можно рассматривать как композит, армированный тонкими волокнами или пластинами, промежутки между которыми полностью заполнены рентгеноаморфной фазой. Можно предполагать, что рентгеноаморфная фаза представляет собой максимально детерминированную некристаллическую алмазоподобную структуру (МДНАС).

Алмазные (поликластерные) и алмазоподобные углеродные пленки формировали плазменными методами, включающими дуговой и тлеющий разряды, распыление

графитовой мишени ионным пучком, ВЧ и на постоянном токе магнетронное и диодное распыление, а также плазменными ВЧ и СВЧ-разрядами, близкими к электронно-циклотронному резонансу (ЭЦР) [1, 2]. Кроме того, для синтеза пленок поликластерного алмаза использовался метод нагретой нити.

Варьируя метод и параметры процесса осаждения, можно менять концентрацию поликристаллической алмазной фазы в пленках от 0 до >99 об. % (рис. 1а, б). Возможность изменения концентрации фаз, составляющих углеродную пленку, связана с тем, что при формировании пленок плазменными методами имеет место покластерное их формирование (в отличие от поатомарного или помолекулярного роста кристаллов).

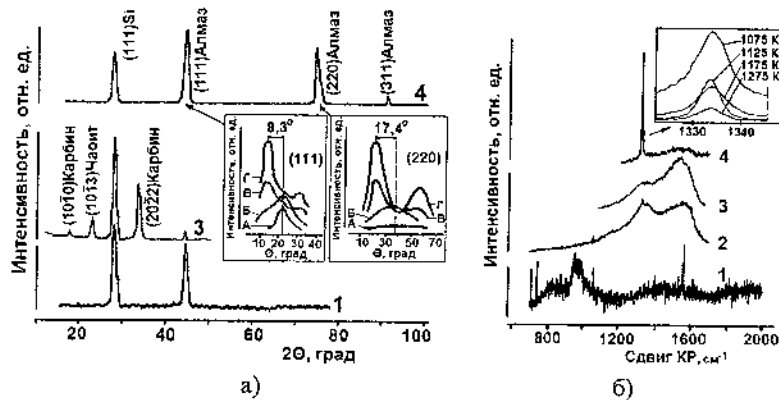


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы ( $\text{Cu } K\alpha$ -излучение) (а) и спектры комбинационного рассеяния света углеродных пленок (б), сформированных на подложках из Si (на вставке спектров КР представлена форма алмазных пиков от пленок, полученных при различных температурах, высокое разрешение). Методы осаждения соответствуют номерам кривых: 1, 2 – распыление графитовой мишени ионным пучком; 3 – ВЧ-разряд, близкий к ЭЦР; 4 – дуговой разряд и метод нагретой нити

Установлена последовательность стадий образования слоев поликластерного алмаза (рис. 2): I – глобулярная; II – образования псевдограней  $\{100\}$  на глобулах; III –

геометрического отбора, первичной аксиальной текстуры  $\langle 100 \rangle$ ; IV – вторичных конических текстур  $\langle 110 \rangle$  (угол полураствора конуса  $17,4^\circ$ ) и  $\langle 111 \rangle$  ( $8,3^\circ$ ) (на вставках рис. 1а представлены дифрактограммы качания отражений (220) и (111); кривые А, Б, В, Г соответствуют толщинам пленок 9, 42, 82 и 198 мкм). Последовательность стадий одинакова для разных температур и методов активации газовой фазы, но, в зависимости от температуры формирования, стадии получают неодинаковое развитие.

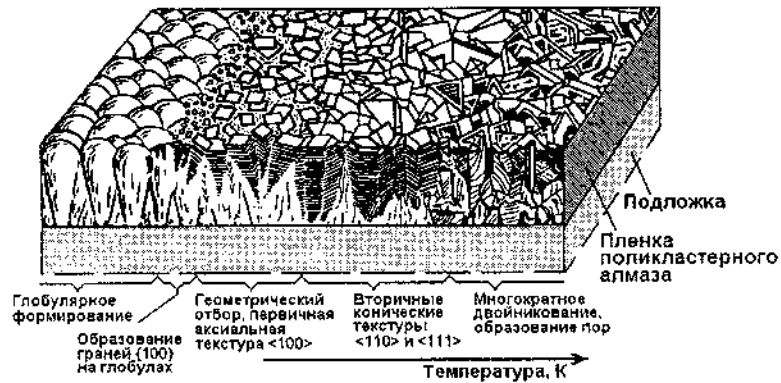


Рис. 2. Температурная зависимость морфологии поверхности и скола пленки поликластерного алмаза

Полученные рентгеноаморфные пленки представляют смесь алмазоподобного углерода и поликристаллической фазы алмаза с размером кристаллитов или областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР)  $< 1$  нм. (Поликристаллическая алмазная пленка – поликристаллическая система, представленная кристаллитами алмаза. Алмазоподобная углеродная пленка – система на основе углерода, представленная алмазоподобными кластерами в отсутствие дальнего порядка.)

Согласно данным электронного парамагнитного резонанса, сформированные пленки имеют разорванные С-С-связи, концентрация ( $C_{oc}$ ) которых зависит от метода получения. По

границам аксиально разориентированных ОКР разорванных С-С-связей нет, так же как их нет на поверхности зерен кристаллической фазы, контактирующих с алмазоподобным углеродом, заполняющим межзеренное пространство. Очевидно, изменение  $S_{00c}$  связано с вариациями в пленках поликластерного алмаза концентрации и строения фазы алмазоподобного углерода.

Для адекватного отображения симметрии нанокластеров, являющихся конечными подмножествами, как правило, невозможно использовать стандартные кристаллографические группы с их бесконечной решеткой и жестким требованием трансляционной инвариантности, поэтому необходимо применять аппарат алгебраической геометрии (топологии). При таком подходе для построения систем из нанокластеров возможно использование хорошо разработанного в математике аппарата расслоенных пространств. Особенности локальной «сборки» таких наноструктур приводят к рассмотрению групп гомологий (когомологий) и к переносу таких требований, как компактность, односвязность и других, на локальный уровень.

Порождающими кластерами (ПК) [1, 3, 4] может быть заполнен весь объем МДНАС. Для иллюстрации была построена компьютерная модель МДНАС (рис. 3), реализующаяся как стержневая структура, собранная из линейных подструктур (каналов), генерируемых  $ПК_A$  и  $ПК_{30/11}$  (рис. 3а). Расчеты показывают, что такого рода алмазоподобные материалы будут лишены присущих современным поликристаллическим алмазоподобным пленкам недостатков.



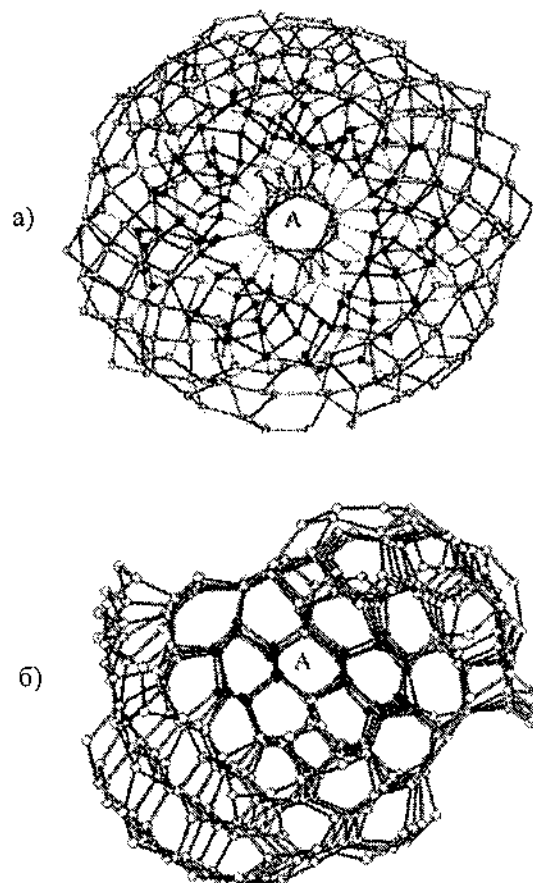


Рис. 3. Компьютерные модели максимально детерминированной некристаллической алмазоподобной структуры, содержащей: а) пента-, гекса- и гептациклы; б) только гексациклы. Модель показана вдоль «скрученного» алмазного канала А (перпендикулярного плоскости рисунка), окруженного каналами 30/11, которые выделены черным цветом

### **Заключение**

Нарушение когерентности для твердотельных структур может осуществляться различными релаксационными механизмами, что обусловлено возможностью для таких систем изменять интегральную энергию за счет «выбора» внутренней подструктуры. При этом процессы наноструктурирования проявляются для тонких пленок как в морфологически особых формах, в частности в виде их волокнистого (пластинчатого) строения (при сохранении или потере когерентности для различных участков пленок), так и в определенных способах оптимизации интегральной энергии таких систем.

### **Литература**

1. Наноматериалы. I. Основы теории симметрии наноструктурных состояний. II. Тонкие пленки алмазоподобных материалов как наноструктурированные системы: коллективная монография / под ред. А.Ф. Белянина, М.И. Самойловича.– М.: ЦНИТИ «Техномаш».– 2006.– 400 с.
2. Самойлович, М.И. Формирование наноструктурированных пленок алмазоподобных материалов: в 2 ч. / М.И. Самойлович, А.Ф. Белянин // Нано- и микросистемная техника.– 2006.– № 7.– С. 21–34; № 8.– С. 14–25.
3. Nanostructures and photon crystals: Collective monograph / Ed. A.F. Belyanin, M.I. Samoilovich.– М.: Technomash, 2004.– 323 p.
4. Samoylovich, M. A foundation for the theory of symmetry of ordered nanostructures / M. Samoylovich, A. Talis.– Moscow, 2007.– 197 p.

**ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ  
ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК С НАНОРАЗМЕРНЫМИ  
УГЛЕРОДНЫМИ ДОБАВКАМИ В ПРОЦЕССЕ  
ТРИБОВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

**В.И. Жорник, А.В. Ивахник**

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: zhornik@inmash.bas-net.by

Пластичные смазки представляют собой структурированные коллоидные системы. В значительной степени их свойства определяются особенностями трехмерного структурного каркаса, образующегося из дисперсной фазы и удерживающего в своих ячейках большое количество (80–90 %) дисперсионной среды. Устойчивость структурированной системы зависит от прочности структурного каркаса, сил взаимодействия между его отдельными частицами, между элементами структурного каркаса и дисперсионной средой на границе раздела фаз, критической концентрации различных мыл и других коллоидно-химических факторов. Структура дисперсной фазы пластичной смазки может являться критерием оценки ее работоспособности.

Объектом исследования являлась дисперсная фаза пластичных смазок Литол-24 и ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом присадок в исходном состоянии и на различных стадиях триботехнических испытаний, проводимых при удельной нагрузке 50 МПа. Изучение структурного каркаса смазок осуществлялось на сканирующем электронном микроскопе CamScan фирмы «Oxford» (Великобритания) и сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения Miра фирмы «Tescan» (Чехия), отмывка дисперсной фазы смазок проводилась по методике [1]. Смазка Литол-24 – простая литиевая смазка, в которой дисперсная фаза

образована литиевой солью 12-гидро-оксистеариновой кислоты, а дисперсионной средой является индустриальное масло И-40. Смазка ИТМОЛ-150Н – комплексная литиевая смазка, в которой дисперсная фаза образована комплексной литиевой солью 12-гидрооксистеариновой и борной кислот, а дисперсионной средой является индустриальное масло И-40. В качестве наноразмерной твердой добавки использована алмазографитовая шихта УДАГ.

Дисперсная фаза смазки Литол-24 в исходном состоянии (рис. 1а) имеет ярко выраженную волокнистую структуру. Волокна толщиной до 0,05 мкм сплетены в жгуты диаметром 0,1–0,5 мкм и длиной свыше 10 мкм.

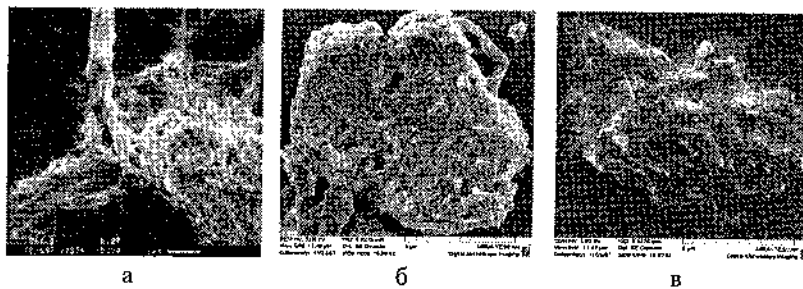


Рис. 1. Микроструктура дисперсной фазы смазки Литол-24 в исходном состоянии (а) и после 10 км (б) и 15 км (в) пути трения

Исследование структуры дисперсной фазы смазки Литол-24 после пути трения 10 км показало, что в процессе трибоконтакта структура дисперсной фазы претерпевает изменения. При этом под деформационно-термическим воздействием происходит дробление ее волокон и их компактирование. Тонковолокнистая структура, характерная для исходной смазки Литол-24, в данном случае встречается только в отдельных местах, при этом волокна выпрямились и увеличились по толщине в 3–5 раз, кроме того, значительно укоротилась их длина. Образовавшиеся при трении конгломераты имеют уплотненную структуру с остатками волокнистого строения (рис. 1б). После прохождения 15 км пути

трения структура дисперсной фазы смазки Литол-24 выглядит еще более деградированной (рис. 1в). В этом случае дисперсная фаза представляет собой обособленные конгломерированные частицы размером 5–10 мкм (рис. 1в), лишь на отдельных участках которых еще сохранилась грубая волокнистая структура с толщиной волокон не менее 0,5 мкм. Таким образом, в процессе работы пары трения дисперсная фаза пластичного смазочного материала испытывает в зоне трения интенсивное деструктурирующее воздействие, в результате которого происходит быстрое разрушение длинноволокнистой структуры дисперсной фазы простых литиевых смазок.

Структура дисперсной фазы смазки ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом присадок в исходном состоянии представлена сложным комплексом прямых ровных волокон и включений добавок, оплетенных более мелкими волокнами. Прямые волокна длиной 1–8 мкм и толщиной 0,1–0,5 мкм образованы комплексной литиевой солью 12-оксистеариновой и борной кислот, включения образованы введенными в смазку твердыми добавками алмазосодержащей шихты, дисульфида молибдена, диатомита, перлита (рис. 2а), при этом твердые добавки оплетены волокнами комплексной соли.

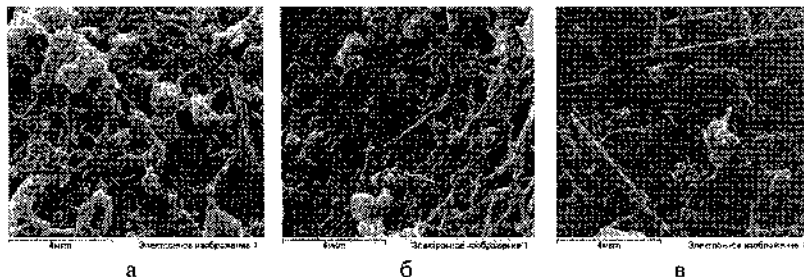


Рис. 2. Микроструктура дисперсной фазы смазки ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом присадок в исходном состоянии (а), после 10 км (б) и 15 км (в) пути трения

Данный эффект объясняется технологией введения добавок в смазку, позволяющей сформировать на поверхности

твердых частиц оболочку из структурированных комплексных солей, и дальнейший рост волокон дисперсной фазы идет от поверхности частиц. Таким образом, частицы антифрикционных добавок содержатся в загустителе смазочного материала, образуя при этом бинарную дисперсную фазу (твердые частицы ультрадисперсного алмаза, дисульфида молибдена, диатомита и перлита связаны физическими и адсорбционными силами с комплексной литиевой солью), отличную от простых мыльных загустителей типа оксистеарата лития. При этом образуется разветвленный коротковолокнистый каркас дисперсной фазы со стабилизированными в нем и равномерно распределенными по всему объему смазочного материала твердыми частицами.

Исследование структуры дисперсной фазы смазки ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом после испытания на трение после 10 км практически не выявило изменений в структуре ее дисперсной фазы (рис. 2б), а после испытаний на пути трения 15 км появились отдельные признаки изменения структурного каркаса смазки ИТМОЛ-150Н, однако деградация структуры дисперсной фазы прошла не так глубоко, как в случае тонковолокнистой структуры простой литиевой смазки. Упаковка коротких прямых волокон стала менее плотной, длина волокон несколько уменьшилась, наблюдаются элементы разрушенных волокон длиной 1–2 мкм и сросшиеся волокна толщиной около 0,5 мкм (рис. 2в). Повышенная устойчивость структуры дисперсной фазы комплексной литиевой смазки, модифицированной твердыми наноразмерными частицами, во-первых, обеспечивается большей маслоудерживающей способностью и, следовательно, большей нагрузочной способностью смазочного материала за счет разветвленности структуры дисперсной фазы. Во-вторых, при разрушении элементов структурного каркаса твердые частицы, входящие в состав волокон дисперсной фазы, высвобождаются и попадают в зону трения в активном состоянии, сохранив свои малые размеры и выполняя функции противозадирной добавки.

Реализовать подобный механизм функционирования противозадирных добавок возможно только в пластичном смазочном материале, загущенном относительно крупными волокнами дисперсной фазы. Наиболее приемлемым в данном случае загустителем является комплексная литиевая соль, так как ее дисперсная фаза имеет крупноволокнистую структуру, позволяющую внедрение в нее твердых частиц. В процессе приготовления комплексной литиевой смазки используются агрессивные компоненты (гидроокись лития, ортоборная и терефталевая кислоты), которые способствуют диспергированию частиц и активации их поверхности. Является важным и тот факт, что при производстве комплексной литиевой смазки реакционная масса подвергается воздействию высоких температур, что способствует активизации поверхности частиц и их внедрению в структурный каркас дисперсной фазы. Разрушение структурного трехмерного каркаса смазки ИТМОЛ-150Н наступает после 25 км пути трения. Коротковолокнистая структура дисперсной фазы, характерная для исходной смазки ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом, встречается только в отдельных местах (рис. 3а). В основном волокна полностью разрушились и не образуют какой-либо упорядоченной структуры.

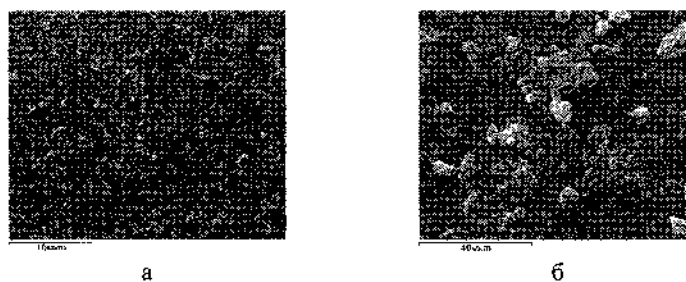


Рис. 3. Микроструктура дисперсной фазы смазки ИТМОЛ-150Н с алмазосодержащим пакетом присадок после 25 км пути трения

Однако на этом фоне хорошо видны твердые добавки (рис. 3б), которые практически не разрушились и остались в

дисперсной фазе даже при высоких контактных нагрузках, что говорит о высокой способности комплексной литиевой смазки удерживать частицы добавок в зоне трения, не позволяя им агломерировать и выдавливаться из зоны трибоконтакта.

По результатам исследования дисперсной фазы смазок Литол-24 и ИТМОЛ-150Н с пакетом присадок можно сделать заключение, что в общем случае деструкция структурного каркаса дисперсной фазы идет по механизму, включающему разрыв связей между волокнами и нарушение трехмерности каркаса, разрушение волокон и хаотичное образование из них более крупных и плотных структур, дробление дисперсной фазы до состояния не связанных друг с другом элементов, полную деструкцию структуры дисперсной фазы до молекулярного раствора солей в дисперсионной среде. В то же время структурный каркас дисперсной фазы комплексной литиевой смазки с наноразмерными твердыми добавками более устойчив по сравнению с простой литиевой смазкой. При этом даже после разрушения трехмерной структуры дисперсной фазы модифицированный смазочный материал обеспечивает функционирование трибосопряжения благодаря сохранившейся высокой дисперсности и работоспособности твердых антифрикционных добавок.

Исследование структуры дисперсной фазы взятой пробы смазочного материала на любом этапе триботехнических испытаний или эксплуатации узла трения позволяет судить о работоспособности пластичной смазки и сделать оценку ее остаточного ресурса.

#### **Литература**

1. Чекан, В.А. Препарирование пластичных смазок для исследования их структурного каркаса методом сканирующей электронной микроскопии / В.А. Чекан [и др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов.– 2005.– № 8.– С. 36–38.



**ЗАВИСИМОСТЬ ОСОБЕННОСТЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ  
СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ОТ  
ДИАМЕТРА И НАЛИЧИЯ ДЕФЕКТОВ**

**Я.В. Зауличный, Ю.М. Солонин, Э.В. Прилуцкий,  
С.С. Звезда**

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина, e-mail: zvezda@ipms.kiev.ua

Новые структурные модификации углерода, такие как нанотрубки, являются объектом постоянного изучения их структурных характеристик, свойств и особенностей электронной структуры, которые обуславливают эти свойства. Однако если структурные характеристики данных объектов довольно широко исследованы, то изучению электронной структуры этих углеродных наноразмерных материалов уделялось значительно меньшее внимание.

Вместе с тем в ряду кристаллических материалов [1–5] было выявлено сужение и изменение формы рентгеновских эмиссионных полос при переходе от крупных до нанобъектов, что связывалось с энергетической локализацией и перераспределением электронных состояний, принадлежащих разорванным связям. Кроме того, обнаружено проявление наноразмерного эффекта в некоторых углеродных наноматериалах [6], особенностью которых является то, что почти все  $\sigma$ -связи и большинство  $\pi$ -связей в данных объектах замкнуты. Энергетическое перераспределение, в основном  $\pi$ -состояний, было обусловлено отличиями в величине их  $\pi$ -перекрытия в наноматериалах с разными размерами.

Поэтому важно выяснить влияние размеров и наличия дефектов в нанотрубках на энергетическое распределение  $\sigma$ -валентных электронов.

Методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии проведено исследование особенностей электронной структуры углеродных многостенных нанотрубок (МНТ), полученных в дуговом разряде и в процессе низкотемпературной конверсии углерода в присутствии металлов-катализаторов. Каталитические нанотрубки содержали значительное количество дефектов, в то время как нанотрубки, синтезированные в дуговом разряде, были низкодефектными.

$SK_a$ -эмиссионные полосы, которые исследовались в данной работе, были получены с помощью спектрометра РСМ-500 с аппаратным искажением порядка 0,2 эВ при безмасляной откачке магниторазрядными насосами НОРД-250 до  $10^{-4}$  Па. Дополнительного подклавывания  $SK_a$ -полос от паров углеводородов удалось избежать путем применения ловушки для вымораживания этих паров около анода.

Сравнение спектров неотмытых от металлов каталитических нанотрубок с разными диаметрами показало, что при уменьшении диаметра их  $SK_a$ -эмиссионные полосы сужаются в области высоких энергий, соответствующих чистым  $\pi$ -состояниям. Такое изменение ширины  $SK_a$ -полос МНТ обусловлено снижением степени  $\pi$ -перекрывания  $Sp_z$ -орбиталей в радиальном направлении над поверхностью нанотрубок при уменьшении их диаметра и, соответственно, увеличении кривизны поверхности.

При сопоставлении спектров каталитических нанотрубок, очищенных от металлов, также было выявлено сужение полос эмиссии при уменьшении диаметра свернутых графеновых слоев. Однако ширины  $SK_a$  при переходе к МНТ с меньшим диаметром в данном случае уменьшаются не только вследствие изменения степени  $\pi$ -перекрывания, но и за счет большого количества разорванных связей, образовавшихся при удалении катализаторов.

Чтобы избежать влияния на ширину спектров взаимодействия атомов углерода с атомами металлов-

катализаторов, были исследованы  $SK_{\alpha}$ -эмиссионные полосы нанотрубок, синтезированных в дуговом разряде без участия катализаторов.

Сравнение спектров некаталитических нанотрубок с разными диаметрами показало, что при переходе к образцам с меньшим диаметром эмиссионные полосы сужаются, но в области вершины  $SK_{\alpha}$ . Это является следствием того, что в нанотрубках с большим диаметром вклад от перекрытия  $rr\pi+rr\sigma$ -состояний увеличивается, поскольку они сформированы большим количеством графеновых слоев.

Сопоставление  $SK_{\alpha}$ -эмиссионных полос некаталитических нанотрубок диаметром 140 нм и МНТ диаметрами  $d \approx 20$  нм и  $d \approx 70$  нм, полученных в присутствии катализаторов (рис. 1), показало значительное расширение спектров при переходе от самой тонкой нанотрубки с  $d \approx 20$  нм к МНТ с  $d \approx 70$  нм.

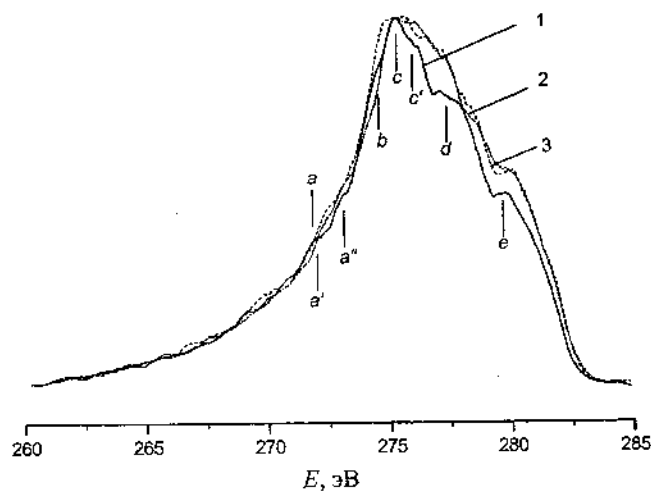


Рис. 1.  $SK_{\alpha}$ -полосы эмиссии углеродных нанотрубок с диаметрами: 20 нм (1), 70 нм (2), 140 нм (3)

Однако при увеличении диаметра нанотрубок до 140 нм изменений в ширине спектров не наблюдается. Это

свидетельствует о том, что при диаметрах нанотрубок, превышающих 70 нм, кривизна поверхности уменьшается до такой степени, что  $\pi$ -перекрывание  $Sp_2$ -орбиталей будет неизменным при последующем увеличении диаметра МНТ (рис. 2).

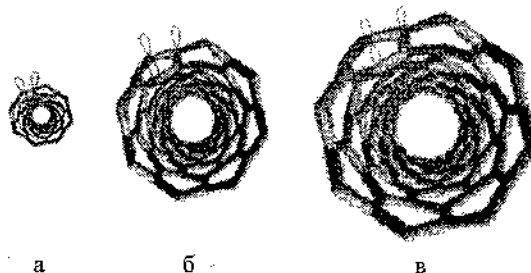


Рис. 2. Схема перекрывания  $Sp_2$ -орбиталей в нанотрубках разных диаметров: 20 нм (а), 70 нм (б), 140 нм (в)

Таким образом, выявлено, что сужение  $SK_n$ -полос эмиссии многостенных углеродных нанотрубок, связанное со снижением степени  $\pi$ -перекрывания  $Sp_2$ -орбиталей над поверхностью нанотрубок при уменьшении их диаметра, намного меньше, чем сужение эмиссионных полос за счет большого количества разорванных связей, возникающих после удаления катализаторов из нанотрубок. Установлено, что перекрывание  $pr_2$ -орбиталей становится неизменным при диаметрах нанотрубок, превышающих 70 нм.

#### Литература

1. Жураковский, Е.А. Особенности электронного строения ультрадисперсных порошков кубического нитрида бора / Е.А. Жураковский, Я.В. Зауличный, В.С. Нешпор // Порошковая металлургия. – 1991. – № 1. – С. 72–76.
2. Зауличный, Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических

материалах. I. Нитрид титана / Я.В. Зауличный // Порошковая металлургия.– 1999.– № 7/8.– С. 75–85.

3. Зауличный, Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана / Я.В. Зауличный // Порошковая металлургия.– 1999.– № 9/10.– С. 75–84.

4. Зауличный, Я.В. Рентгеноэлектронне та рентгеноспектральне дослідження зміни електронної структури при диспергуванні порошку  $\text{BaTiO}_3$  / Я.В. Зауличний // Фізика і хімія твердого тіла.– 2002.– № 3.– С. 623–628.

5. Зауличний Я.В. Особливості електронної структури метастабільних ультрадисперсних систем та одержаних з них матеріалів // Фізика і хімія твердого тіла.– 2002.– № 3.– С. 312–314.

6. Зауличний, Я.В. Особливості електронної структури та їх залежність від розмірів у вуглецевих наноматеріалах в різних атомно-структурних станах / Я.В. Зауличний [та інш.] // Наноструктурне матеріалознавство (в печаті).

**CALCULATION OF THE INTERSHELL TUNNELING  
CURRENT IN DOUBLE-WALL CARBON NANOTUBES  
USING THE BARDEEN METHOD**

N.A. Poklonski, Nguyen Ngoc Hieu, E.F. Kislyakov, A.I. Siahlo  
Physics Department, Belarusian State University, Minsk, Belarus,  
e-mail: poklonski@bsu.by

Theoretical analysis of tunneling conductance between walls of double-wall carbon nanotubes is fulfilled using the Bardeen method. The intershell tunneling current for (5,5)@(10,10) are calculated in small voltage and zero-temperature limit.

### 1. Introduction

The unusual electronic properties of carbon nanotubes (CNTs) show great promise in their potential for use in molecular electronic devices [1]. The calculated tunneling conductance of a junction connecting two CNTs shows that these junctions operate as the smallest semiconductor devices [2].

In the present study, we develop our previous work [3] to calculate the intershell tunneling current for double-wall carbon nanotubes (DWCNTs) using the Bardeen formalism. As a concrete example, we consider the (5,5)@(10,10) DWCNT.

### 2. Intershell tunneling in DWCNTs

In the tight-binding approximation, the wave function of graphene can be expressed in the following form [4]:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{n=1}^N e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_n} \frac{1}{\sqrt{2}} \left( \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n) \pm \frac{\omega(\mathbf{k})}{|\omega(\mathbf{k})|} \chi(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n - \mathbf{d}) \right),$$

where  $\mathbf{k}$  is a two-dimensional vector in reciprocal space of graphene lattice with lattice constant  $a = \sqrt{3} a_{C-C}$  ( $a_{C-C}$  is the C-C bond length),  $\mathbf{d} = (\mathbf{a}_1 + \mathbf{a}_2)/3$  is the vector between two atoms in the unit cell,  $\omega(\mathbf{k}) = 1 + \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_1) + \exp(-i\mathbf{k}\mathbf{a}_2)$ ,  $\mathbf{R}_n = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2$ , here  $\mathbf{a}_1$

and  $\mathbf{a}_2$  are the lattice vectors of graphene, and  $N$  is the number of the graphene unit cells. The function  $\chi(\mathbf{r})$  is the Slater  $2p_z$  orbital [5]. The signs  $\pm$  correspond to the conduction and valence bands.

We consider the DWCNTs consisting of two armchair tubes. In Fig. 1 we show unit cell for the DWCNT consisting of (5,5) and (10,10) CNTs. In this case, the intershell distance 0.34 nm is equal to the distance between graphene sheets in the graphite and translational and rotational periods of the inner and the outer tubes are commensurate.

When a voltage  $U$  is applied between the inner and the outer tubes, the tunneling current can be written as [6]:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_i \sum_f [f(E_i) - f(E_f + eU)] |M_{if}|^2 \delta(E_i - E_f), \quad (1)$$

where  $M_{if}$  is the tunneling matrix element,  $f(E_i)$  and  $f(E_f)$  are the Fermi-Dirac functions,  $e$  is the electron charge module, and  $\hbar$  is the Planck's constant. The delta function ensures energy conservation for the tunneling between nanotubes.

In the Bardeen formalism, the tunneling matrix element between states  $\Psi_i$  and  $\Psi_f$  is [7]:

$$M_{if} = \frac{\hbar^2}{2m_0} \int_S (\Psi_i^* \nabla \Psi_f - \Psi_f \nabla \Psi_i^*) \cdot d\mathbf{S},$$

where  $S$  is an arbitrary surface between the inner and outer nanotubes and  $m_0$  is a mass of the electron in vacuum.

The energy dispersion relations  $E(k, m)$  for the armchair  $(n, n)$  CNTs are written as [1]:

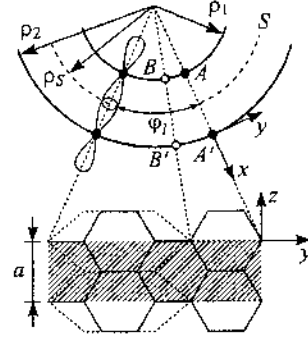


Fig. 1. Geometry of the (5,5)@(10,10) DWCNT. Unit cell (shaded area) is represented in the lower part in which the dashed line correspond to the inner tube projection on the outer one (solid line)

$$E(k, m) = \pm \gamma \sqrt{1 \pm 4 \cos\left(\frac{m\pi}{n}\right) \cos\left(\frac{ka}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{ka}{2}\right)},$$

where  $\gamma = 2.6$  eV is resonance integral [8],  $k$  is an one-dimensional wave vector of electron, and  $m = 0, 1, \dots, n-1$  is subband number.

An 1D Bloch function of  $(n, n)$  CNT in state  $m$  for a  $2p_z$  orbital,  $\chi_{A,B}$  ( $A$  and  $B$  in Fig. 1 correspond to the two different atoms in graphene unit cell) in cylindrical coordinates  $(z, \varphi, \rho)$  is (cf. [9]):

$$\Psi_{A,B}^m(k, z, \varphi, \rho) = \frac{1}{\sqrt{nN}} \sum_{j=1}^N e^{ikz_j} \sum_{l=1}^{N_y} e^{im\varphi_l} \chi_{A,B}(\varphi - \varphi_l, z - Z_j, \rho - \rho_0),$$

where  $Z_j, \varphi_l = 2\pi l/N_y$  are coordinates of carbon atoms,  $\rho_0$  is the radius of nanotube,  $N$  is the number of nanotube unit cells, and  $N_y$  is the number denoting the periodicity in the circumferential direction.

The matrix element of the probability density current operator  $\mathbf{J}$  between states  $\Psi_i$  and  $\Psi_f$  of inner and outer tubes for  $\chi_i$  and  $\chi_f$  orbitals is:

$$\langle \Psi_f^m(k') | \mathbf{J} | \Psi_i^m(k) \rangle = \frac{1}{N\sqrt{n_f n_i}} \sum_{Z, Z'} e^{i(k'Z' - kZ)} \sum_{l'=1}^{N_f} \sum_{l=1}^{N_i} e^{i(-m_f \varphi_{l'} + m_i \varphi_l)} \times$$

$$\times \langle \chi_f(\varphi - \varphi_{l'}, z - Z', \rho - \rho_2) | \mathbf{J} | \chi_i(\varphi - \varphi_l, z - Z, \rho - \rho_1) \rangle = M_{if},$$

where  $\rho_1$  and  $\rho_2$  (see Fig.1) are the radii of the inner and the outer tubes, respectively,  $Z$  coordinate indexes are omitted.

We consider only orbitals  $i$  and  $f$  in the case of  $\varphi_{l'} = \varphi_l$  and  $Z' = Z$ . Therefore, the matrix element can be rewritten as:

$$\begin{aligned} M_{if} &= \frac{1}{n_i N} \sum_{j=1}^N e^{i(k' - k)Z_j} \sum_{l=1}^{N_i} e^{i(-m_f + m_i)\varphi_l} \times \\ &\times \langle \chi_f(\varphi - \varphi_l, z - Z_j, \rho - \rho_2) | \mathbf{J} | \chi_i(\varphi - \varphi_l, z - Z_j, \rho - \rho_1) \rangle = \\ &= \delta_{k, k'} \delta_{m_f, m_i} \frac{\hbar^2}{2m_0} \int_S \left( \chi_i \frac{d}{d\rho} \chi_f - \chi_f \frac{d}{d\rho} \chi_i \right) dS, \end{aligned}$$

where  $\delta_{k, k'}$  and  $\delta_{m_f, m_i}$  are Kronecker symbols, ensuring impulse and orbital momentum conservations in the electron tunneling process, respectively.



Since,  $d\chi_f/d\rho|_{\rho=\rho_S} = -d\chi_i/d\rho|_{\rho=\rho_S}$ , the matrix element is:

$$M_{if} = \delta_{k,k'} \delta_{m_f,m_i} \frac{\hbar^2}{2m_0} \int_S \chi_i^* \frac{d}{d\rho} \chi_f dS. \quad (2)$$

For the small voltage  $U$  and temperature  $T \rightarrow 0$ , the eq. (1) for intershell tunneling current of DWCNT with length  $L$  takes a form (cf. [6]):

$$I = \frac{2\pi e^2 U}{\hbar} |M_{if}|^2 D_i(E_F) D_f(E_F) L^2,$$

where  $D_i(E_F)$  and  $D_f(E_F)$  are densities of states per unit length along the nanotube axis at the Fermi level  $E_F$  for the inner and the outer tubes. For armchair CNTs they are  $D(E_F) = 8/(\sqrt{3}\pi a \gamma)$ , i. e., the intershell tunneling conductance of (5,5)@(10,10) unit cell ( $L = a$ ) is:

$$G = \frac{I}{U} = \frac{128}{3\gamma^2} \frac{e^2}{\hbar\pi} |M_{if}|^2. \quad (3)$$

### 3. Numerical results and discussion

In the following we shall show results for DWCNT consisting of an inner (5,5) and an outer (10,10) tubes. Their band structure is illustrated in Fig. 2. In this case,  $eU_0 \approx 1$  eV and for bias  $|U| < 0.5$  V the tunneling occurs only between states with  $m_f = m_i = 0$ .

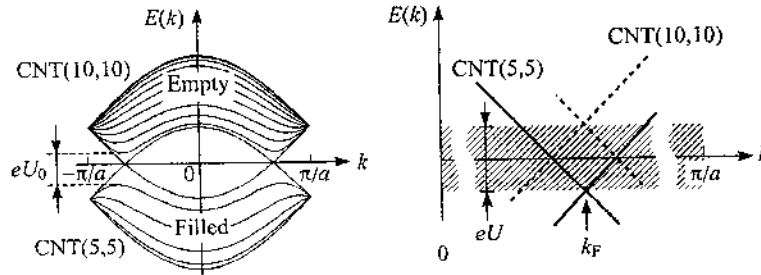


Fig. 2. Schematic band structure of the (5,5)@(10,10) DWCNT in equilibrium (left) and under bias  $|U| < U_0/2$  (enlarged)

Assuming that the relative shift  $\Delta z$  ( $\Delta z < |a/2|$ ) and angle  $\Delta\phi$  between primitive cells of tubes are equal to zero (see Fig. 1), we numerically calculate the transfer matrix element  $M_{if}$  per one pair of

$p_z$  orbitals using formula (2) with Slater exponent  $\xi = 1.5679/a_B$  from [5];  $a_B$  is a Bohr radius. The calculations give  $|M_{ij}| = 0.325$  eV which is approximately equal to the value from [9].

We have also calculated the dependence of tunneling current on relative shift  $\Delta z$  of the primitive cells of an inner and an outer CNTs. The calculated results of tunneling matrix element are presented in Fig. 3. The tunneling current deviations from mean value when nanotubes slide relatively to each other along their common axis are approximately 10%.

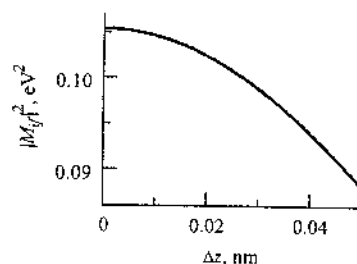


Fig. 3. Dependence of square of the tunneling matrix element on the relative shift  $\Delta z$  of nanotubes

#### 4. Conclusion

We have used the Bardeen method to study the intershell tunneling current in the DWCNT. Numerical calculations show that in the (5,5)@(10,10) DWCNT relative sliding of nanotubes along their common axis leads to 10% variation of the intershell tunneling current.

#### Acknowledgments

This work is supported by the BFBR (grant No. F08R-061).

#### References

1. Carbon nanotubes. Synthesis, structure, properties, and applications / Ed. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris.– Berlin: Springer, 2001.– 447 p.
2. Saito, R. Tunneling conductance of connected carbon nanotubes / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // Phys. Rev. B.– 1996.– Vol. 53, № 4.– P. 2044–2050.
3. Поденок, С.Л. Туннельный ток между двумя соосными одностенными углеродными нанотрубками / С.Л. Поденок, Н.А. Поклонский // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр.– Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2006.– С. 253–259.

4. Barnett, R. Electron-phonon interaction in ultrasmall-radius carbon nanotubes / R. Barnett, E. Demler, E. Kaxiras // *Phys. Rev. B.*– 2005.– Vol. 71, № 3.– P. 035429(22).
5. Clementi, E. Atomic screening constants from SCF functions / E. Clementi, D.L. Raimondi // *J. Chem. Phys.*– 1963.– Vol. 38, № 11.– P. 2686–2689.
6. Tersoff, J. Theory of the scanning tunneling microscopy / J. Tersoff, D.R. Hamann // *Phys. Rev. B.*– 1984.– Vol. 31, № 2.– P. 805–813.
7. Bardeen, J. Tunneling from a many-particle point of view / J. Bardeen // *Phys. Rev. Lett.*– 1961.– Vol. 6, № 2.– P. 57–59.
8. Odom, T.W. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes / T.W. Odom [et al.] // *Nature.*– 1998.– Vol. 391, № 6662.– P. 62–64.
9. Saito, R. Electronic structure of double-layer graphene tubules / R. Saito, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus // *J. Appl. Phys.*– 1993.– Vol. 73, № 2.– P. 494–500.

**THREE COLOR WHITE ORGANIC LIGHT-EMITTING  
DIODE BASED ON SINGLE HOLE BLOCKING LAYER**

**R. Galbadrakh<sup>1</sup>, G. Shilagardi<sup>1</sup>, L. Enkhtor<sup>1</sup>, Kh. Tsookhuu<sup>1</sup>,  
E.M. Shpilevsky<sup>2</sup>, S. Munkhtsetseg<sup>1</sup>, G. Erdene-Ochir<sup>1</sup>,  
Ch. Ganzorig<sup>1</sup>, Heume-il Baek<sup>3</sup>, Changhee Lee<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia,  
e-mail: rgalaa@yahoo.com

<sup>2</sup>A.V. Lykov Heat and Mass Transfer Institute, NAS of Belarus,  
e-mail: shpilevsky@itmo.by

<sup>3</sup>Seoul National University, Seoul, Korea, e-mail: chlee7@snu.ac.kr

**Introduction**

Over the last decade, white organic light-emitting diodes (WOLEDs) are of keen interest for general purpose lighting and flat panel display application. Emitting efficiency characteristics of WOLEDs already surpass that of incandescent bulbs [1] and an intense examination for more efficiency, low fabrication cost, and for better color characteristics are continued.

In all-phosphor-doped WOLED devices, even though their potential for 100 per cent internal quantum efficiency, parasitic energy losses are hard to avoid. For example, phosphorescent dopant excited via the conductive host introduces exchange energy losses resulted from the singlet-to-triplet intersystem crossing. The WOLED device concept, introduced recently in [2], in which a blue fluorescent dopant exploits in combination with green and red phosphor dopants demonstrates most efficient to date white device with the peak external quantum efficiency (EQE) of 18,7%. In that device architecture a fluorescent emitting dopant is used to harness all electrically generated singlet excitons for blue emission, and phosphorescent dopants to harvest the rest of triplet excitons for green and red emission. The use of blue fluorophore instead of blue

phosphor eliminates the exchange energy loss and, additionally, a longer operational lifetime of blue fluorophores compared with their phosphorescent counterparts allows achieve color stability better than that of all-phosphor-doped WOLEDs.

In this work we propose fluorescent-phosphorescent three spectra WOLED simple device structure, in which two different ways of energy transfer serve to deliver all electrically generated singlet excitons for green guest and blue host fluorescent emitters while nearly all of the triplets diffuse from the exciton formation zone to the red phosphor doped layer.

### 1. Experimental details

The organic light emitting diode (OLED) pixels with active emissive area of  $1,4 \times 1,4 \text{ mm}^2$  were fabricated on a glass substrate with pre-patterned indium tin oxide (ITO) anode by sequential and co-deposition of organic materials and LiF/Al cathode in high vacuum of  $\sim 4 \times 10^{-6}$  Torr without breaking the vacuum. Common materials such as 4,4'-bis[N-1-naphthyl-N-phenyl-amino] biphenyl ( $\alpha$ -NPD) and tris-(8-hydroxyquinoline) aluminum ( $\text{Alq}_3$ ) were used as hole- and electron-transport layers (HTL and ETL), respectively, and 1...5-nm-thick layer of 2,9-dimethyl, 4,7-diphenyl, 1,10-phenanthroline (BCP) was inserted between the HTL and ETL as a hole and exciton blocking layer. The deposition rate for the  $\alpha$ -NPD, BCP,  $\text{Alq}_3$  was 1 Å/s. The 0.5 nm thick LiF electron injection layer has been deposited at rates 0.08-0.1 Å/s. The red phosphor bis [2-(2'-benzothienyl) pyridinato-N, C3'] (acetylacetonato) iridium(III) ( $\text{Btp2Ir}(\text{acac})$ ) was doped in the HTL with the optimal doping concentration of 8 wt. %, at the rates of 0.08 or 0.16 Å/s. The green fluorescent dye 10-(2-benzothiazolyl)-2,3,6,7-tetramethyl-5H,11H-(1)-benzopyrroprano (6,7-8-i,j) quinolizin-11-one (C545T) was doped in the HTL (devices A,B,C), or in the ETL (devices D,E,F,G), with the rate of 0,01 Å/s. In this case, in order to achieve optimal doping concentration of 0,5 wt. %, a co-evaporation rate for ETL or HTL host was increased to 2 Å/s. And for the 100 nm thick metal aluminum cathode, the rate was 3...5 Å/s. The

evaporating rate and thickness of the growing layers were monitored by quartz oscillator thickness monitor SQM-160.

Before loading into a deposition chamber, the ITO coated glass substrates were cleaned by five step ultrasonication with isopropyl alcohol (10 min), de-ionized water (5 min), acetone (10 min), de-ionized water (5 min), and methanol (10 min). After the ultrasonication, the substrates were purged with pure nitrogen gas and stored in an oven for more than 1 hour of drying at 120 °C. Immediately before loading into the deposition chamber the substrates were finally UV-ozone treated for 5 min. The current-voltage-luminance (IVL) characteristics of the fabricated devices were measured with a Keithley 236 source/measure unit and Keithley 2000 multimeter. Electroluminescence (EL) intensity was detected through the calibrated silicon photodiode Hamamatsu. The electroluminescent emission spectra were measured with an ARC SpectraPro-275 monochromator equipped with the photomultiplier tube. IVL characteristic measurements were carried out under ambient atmosphere, but air exposure time before measuring was kept short as possible, and had not been exceeded 10 minutes for each device. EL spectrums at current densities higher than 5 mA/cm<sup>2</sup> were obtained with device under vacuum state.

## 2. Results and discussion

An emitting spectra of the simple OLED device structure of ITO/ $\alpha$ -NPD (60 nm)/BCP (0...5nm)/Alq3 (60 nm)/LiF (0,5nm)/Al (100 nm) changes from green (Alq3) to blue ( $\alpha$ -NPD) if the thickness of the BCP hole blocking layer (HBL) inserted between the HTL ( $\alpha$ -NPD) and ETL (Alq3) increases from 0-to-6 nm due to decrease of the Förster energy transfer [3] from  $\alpha$ -NPD molecules to that ones of Alq3, across the HBL ( ISET mechanism, [4]). This simple structure allows obtaining of red, green and blue (RGB) three primary color white emission by adding a red guest emission to the balanced green-blue host emission of the structure. But both  $\alpha$ -NPD and Alq3 hosts are known as low efficient emitters [5], and in order to obtain high efficient RGB white emission from this structure we use the red

phosphor Btp2Ir(acac) doped into HTL and the green fluorescent dye C545T with photo luminescence quantum yield of 0.95 [6] doped into ETL. Even though the Alq3 ETL doped with C545T is known as a high efficient green emitting host-guest system, we firstly checked out other possible reasonable guest-host combinations for electroluminescence efficiency and white light spectra. For the checking, the set of test devices A, B, and C with the structure of:

**Device A:** ITO/ $\alpha$ -NPD (50nm)/  $\alpha$ -NPD:Btp2Ir 8 wt. %:C545T 0,5 wt. % (5nm)/  $\alpha$ -NPD (4 nm) /BCP (5nm)/Alq3 (50nm)/LiF (0,5nm)/Al (100 nm);

**Device B:** ITO/ $\alpha$ -NPD (50nm)/  $\alpha$ -NPD:Btp2Ir 8 wt. % (5 nm)/  $\alpha$ -NPD:C545T 0,5 wt. % (5nm) /  $\alpha$ -NPD (4 nm) /BCP (5nm)/Alq3 (50nm)/LiF (0,5nm)/Al (100 nm);

**Device C:** ITO/ $\alpha$ -NPD (50nm)/  $\alpha$ -NPD:C545T 0,5 wt. % (5nm) /  $\alpha$ -NPD:Btp2Ir 8 wt. % (5 nm)/  $\alpha$ -NPD (4 nm) /BCP (5nm)/Alq3 (50nm)/LiF (0,5nm)/Al (100 nm)

was fabricated. In these devices the red guest Btp2Ir(acac) was codoped (device A) or sequential doped (devices B and C) with the green guest C545T into the HTL host. The 4 nm thick non-doped spacer layer of  $\alpha$ -NPD between the HBL and doped part of the HTL serves as an exciton formation and blue emitting layer.

Devices in this set containing equal number of emitting guest were fabricated. In these devices the red guest Btp2Ir(acac) was codoped (device A) or sequential doped (devices B and C) with the green guest C545T into the HTL host. The 4 nm thick non-doped spacer layer of  $\alpha$ -NPD between the HBL and doped part of the HTL serves as an exciton formation and blue emitting layer. Devices in this set contain equal number of emitting guest molecules for green and red colors, but an intensity of guest emission components in the EL spectra of the devices differ from each other markedly (Fig. 1). The EL spectra of the three devices presented on the Fig. 1 and their CIE xy color coordinates, which are far away from the white point of (0.33; 0.33), shows none of these devices can be named as white

emitting. Devices A and C own low intensity green emission, while in the spectra of the device B the green is prevailing.

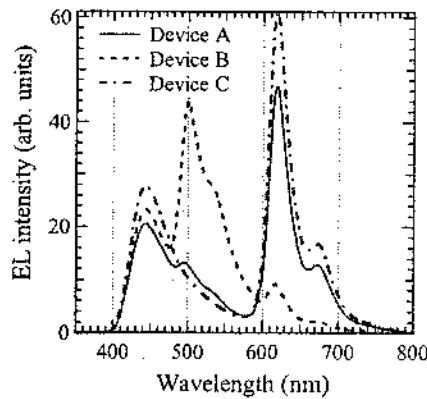


Fig. 1. The EL spectra of devices A, B, and C at the same current density of  $50 \text{ mA/cm}^2$ . The Commission Internationale d'Eclairage 1931 chromaticity coordinates (CIE xy) were calculated as (0.377; 0.248), (0.226; 0.359), and (0.385; 0.219) respectively for the devices A, B, and C

The low green and strong red emissions from the codoped device A can be attributed to an efficient cascade energy transfer [7] from the blue host ( $\alpha$ -NPD)-to-the green guest (C545T)-to-the red guest (Btp2Ir(acac)). In the sequential doped device C, the red phosphor doped layer, as located nearest to the spacer layer, consumes nearly all of singlet and triplet excitons generated in the spacer layer, and as a result, the green fluorophor doped layer suffers from shortage of excitation energy and couldn't emit. In the device B, the phosphor doped layer is located 9 nm away from HTL/HBL interface, where from most of excitons originated. This distance is too long for both singlet and triplet excitons are been transferred efficiently from the interface to the phosphor doped layer using both Förster energy transfer and exciton diffusion mechanisms, resulting in the observed low red and strong green emissions of the device B. In addition, the fluorophor doped layer existing between the interface and the phosphor doped layer filters out most of singlet excitons for



the green emission, which makes an intersystem crossing mechanism [8] unemployed for a triplet emission in the next, phosphor doped layer.

In the device C, triplet and singlet excitons reached to the nearest doped layer are been both used for the phosphor emission

In this case an energy transfer from host-to-guest is an efficient one step, two channel process. In the codoped device A, a part of excitons utilizes at the fluorescent guest molecules, which are less efficient as their phosphorescent counterparts. As a consequence, an emitting efficiency of the device C is little bit higher than that of the device A, as depicted on the Fig. 2.

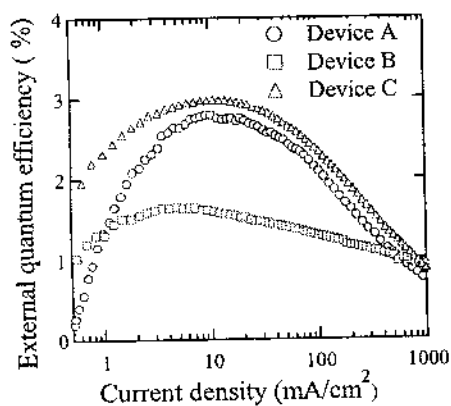


Fig. 2. External quantum efficiencies of the devices A, B, and C depending on current density flowing through the devices

EQE of the device B, in which a majority of triplet excitons nonradiatively decay before reaching the remote phosphor doped layer, is lowest in the set. Figure 2 shows also less roll of EQE of the device B at high current densities, which is typical for fluorescent OLED devices [9].

As above results show, effective guest emission from both C545T and Btp2Ir(acac) is difficult to achieve simultaneously, if the lumophores hosted in a single  $\alpha$ -NPD layer. However, around 3%

maximal EQE of the devices A and C indicates that the  $\alpha$ -NPD might be effective host for the red phosphor Btp2Ir(acac).

In this device structure, a balanced white emission without loss of efficiency on the observed cross-quenching of guests may be achieved if the guests are been doped into separated hosts, for example, Btp2Ir(acac) into HTL and C545T into ETL. In this case excitation channels for both guests will be separated spatially and doping concentrations might be adjusted independently to their optimal levels. To verify these suggestions we fabricate another set of devices, in which red phosphor Btp2Ir(acac) was doped 8 wt. % into HTL and green fluorophor C545T was doped 0.5 wt. % into ETL. Thicknesses of the doped layers were 6 nm for the HTL and 10 nm for the ETL, and thickness of the spacer layer was 5 nm in this case. Efficient, well balanced white emission was achieved by selecting thickness of the BCP hole blocking layer around 3–4 nm.

Figure 3a shows structure and energy diagram of devices D, E, F, G, respectively with 1, 2, 3, 4 nm thick hole blocking BCP layer. Figure 3b shows their EL spectra.

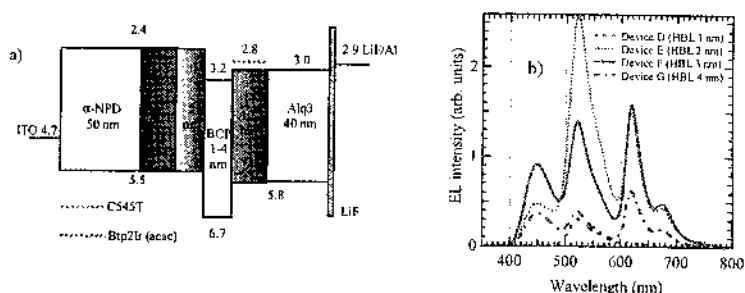


Fig. 3. Proposed HOMO and LUMO energy level diagram of the devices D, E, F, G (a), and their EL spectra at a current density of 100 mA/cm<sup>2</sup> (b). Energies are given in eV. CIE xy color coordinates were calculated as (0.303; 0.619), (0.334; 0.489), (0.329; 0.353), and (0.334; 0.310) respectively for devices D, E, F, and G

Figures 4a and 4b reveals and CIE xy color coordinates (Fig. 4a) of a device changes from green to RGB white, while the HBL thickness increases from 1 to 4 nm. Thicker than 4 nm HBL

decline the RGB white balance to purple color, due to reduced number of excitons that might be transferred from HTL to ETL, across the HBL. For example, when thickness of HBL was increased to 6 nm, the test device's EL spectra (not shown here) contain only weak trace of C545T green peak, and had been deep purple mix of blue ( $\alpha$ -NPD) with red (Btp2Ir(acac)) colors with CIE xy coordinates of (0.337; 0.221) at the current density of 100 mA/cm<sup>2</sup>. This result consistent with that the ISET mechanism is effective if the energy transfer distance is no longer than the Förster energy transfer radius [4], which was calculated earlier as 3.47 nm for the  $\alpha$ -NPD donor to C545T acceptor molecules case [10]. Alq<sub>3</sub>:C545T 0.5 wt. %(10nm)-Alq<sub>3</sub>(40nm)-LiF(0.5nm)-Al(100nm). In this device structure most of excitons are generated in the  $\alpha$ -NPD spacer layer, near the  $\alpha$ -NPD/BCP interface. As shown on the Fig. 4a, another well manifested phenomenon observed in this structure is the blue shift of emission color with an increase of current density (or luminance).

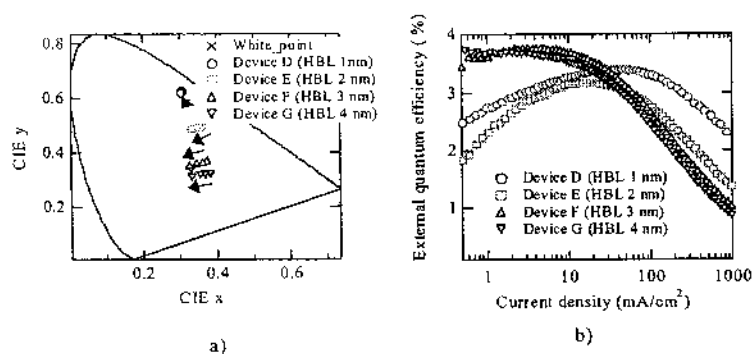


Fig. 4. The CIE xy chromaticity coordinates (a) and EQE (b) of the devices D, E, F, G at different current densities. The arrows show direction of color shift with current density raise from 5 to 100 mA/cm<sup>2</sup>

The CIE xy coordinates of the most white device F shifts from (0.377, 0.371) to (0.329, 0.353) when the current density (luminance) rises from 5 (310) to 100 (4800) mA/cm<sup>2</sup> (cd/m<sup>2</sup>). We attribute this behavior to the narrowing of recombination zone width with the current density raise [11]. As the current density rises, the width of

electron and hole recombination zone becomes narrow and moves towards the  $\alpha$ -NPD/BCP interface so that the exciton energy transfer probability from  $\alpha$ -NPD-to-red guest decreases. The observed blue shift is practically unnoticeable by naked eye, since it occurs nearly along the Planckian locus [1], from warmer to colder white. The last Fig. 4b shows that the EQE of white device F reaches 3.8% at current density (luminance) of 4.6 mA/cm<sup>2</sup> (310 cd/m<sup>2</sup>). Maximal luminance of the device F reaches 19000 cd/m<sup>2</sup> at 11.5 Volts. These performance characteristics can be attributed as good ones, if we consider simplicity of the structure.

#### 4. Conclusion

In this work, we have demonstrated that well balanced efficient white emission with three primary colors can be achieved with a simple WOLED structure. From the formation zone triplet excitons diffuse to the red phosphor Btp2Ir(acac) doped part of the hole transporting layer, and part of singlet excitons uses for  $\alpha$ -NPD blue host emission immediately in the spacer layer, while part of them jumps across BCP hole blocking layer to the Alq<sub>3</sub> electron transport layer, which is doped with green fluorophor C545T. External quantum efficiency of the device reaches 3.8% at current density (luminance) of 4.6 mA/cm<sup>2</sup> (310 cd/m<sup>2</sup>) and maximal luminance of the device reaches 19000 cd/m<sup>2</sup> at 11.5 V. The insignificant blue shift of emitting color with raise of luminance we attribute to narrowing of the exciton formation zone width.

One of the authors (R.G.) is grateful to the Korean Foundation for Advanced Studies (KFAS) for financial support.

#### References

1. D'Andrade B.W., Forrest S.R. // *Adv. Mater.*– 2004.– Vol. 16.– P. 1585.
2. Sun Y., Giebink N.C., Kanno H., Ma B., Thompson M.E., Forrest S.R. // *Nature.*– 2006.– Vol. 440.– P. 908.

3. Pope M., Swenberg C.E. // *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*, 2<sup>nd</sup> ed.– New York: Oxford University Press, 1999.– Vol. 1.– P. 96.
4. Deshpande R.S., Bulovic V., Forrest S.R. // *Appl. Phys. Lett.*– 1999.– Vol. 75.– P. 888.
5. Kawamura Y., Sasabe H., Adachi C. // *Jap. Journ. Appl. Phys.*– 2004.– Vol. 43, № 11A.– P. 7729.
6. Okumoto K., Kanno H., Hamaa Y., Takahashi H., Shibata K. // *Appl. Phys. Lett.*– 2006.– Vol. 89.– P. 063504.
7. Berggren M., Dodabalapur A., Slusher R.E., Bao Z. // *Nature (London)*.– 1997.– Vol. 389.– P. 466.
8. Baldo M., Forrest S.R. // *Phys. Rev. B.*– 2000.– Vol. 62, № 16.– P. 10958–10966.
9. Baldo M., Adachi C., Forrest S.R. // *Phys. Rev. B.*– 2000.– Vol. 62, № 16.– P. 10967–10977.
10. Galbadrakh R., Bang H.S., Baek H.I., Lee C.H. // *Digest of Technical Papers of the 7<sup>th</sup> International Meeting on Information Display.*– [S. l.], 2007.– Vol. 7, b. 2.– P. 1407–1410.
11. Kalinowski J., Palilis L.C., Kim W.H., Kafafi Z.H. // *J. Appl. Phys.*– 2003.– Vol. 94.– P. 7764.

**SURFACE MODIFICATION OF POLYMER NANOFIBERS  
BY CARBON COATINGS**

**R. Zbigniew<sup>1</sup>, S. Mitura<sup>2</sup>, W. Kaczorowski<sup>2</sup>, D. Lukáš<sup>3</sup>,  
P. Louda<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Institute of Materials Science and Engineering, Technical  
University of Liberec, Czech Republic,  
e-mail: zbynekrozek@seznam.cz, e-mail: pctr.louda@tul.cz

<sup>2</sup> Institute of Materials Science and Engineering, Technical  
University of Lodz, Poland, e-mail: mitura@p.lodz.pl,  
e-mail: witek@p.lodz.pl

<sup>3</sup> Faculty of textile engineering, Department of Nonwovens,  
Technical University of Liberec, Czech Republic,  
e-mail: david.lukas@tul.cz

Carbon coatings have been plotted on the polymer substrate [poly (vinylalcohol) (PVA), polyurethane (PUR)], by Microwave Radio Frequency Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition (MW/RF PA CVD) method. Plasma has been aroused in a pure methane atmosphere. Nanofiber textile has been used as the substrate produced by modern Nanospider method. The Nanospider is the modification of the electrospinning. Nanocomposite obtained in this way was characterized by the contact angle studies. The nanocomposite structure was analyzed by scanning electron microscope (SEM).

**Introduction**

Carbon coatings deposited by MW/RF PACVD method have been used in various areas for many years. This material is characterized by high hardness, low coefficient of friction, chemical inertness. All these properties, together with biocompatibility, match well with the criteria of a good biomaterial for applications in orthopedic and dentistry [1] or cardiovascular [2]. It has been proved

that including diamond phase in carbon coatings guarantees high wear [3] and corrosion [4] resistance of covered implant.

MW/RF PACVD is a suitable method for carbon film deposition on polymers owing to its processing performed at low temperature, avoiding any degradation of polymer substrates. Polymeric materials covered by carbon coatings are also widely used in biomedical fields [5,6]. High biological activity of carbon has been established [7]; this fact has persuaded the authors of this paper to utilize deposition of carbon coatings on nanofiber textile. The results of our first investigations are very promising. Moreover, it has to be underlined that it is our belief that we are first to have deposited carbon coatings on nanofiber textile.

#### MW/RF PACVD method

Carbon coatings have been produced at the Institute of Materials Science and Engineering, Technical University of Lodź (Poland), by MW/RF PA CVD method [8]. The apparatus for carbon film synthesis by this method is presented in Fig. 1. In this system plasma is initiated by two source of energy working at microwave frequency and radio frequency. In this method it is possible to apply one or both frequencies simultaneously, or to excite of plasma by use MW or RF separately. For the synthesis of carbon films pure methane has been used.

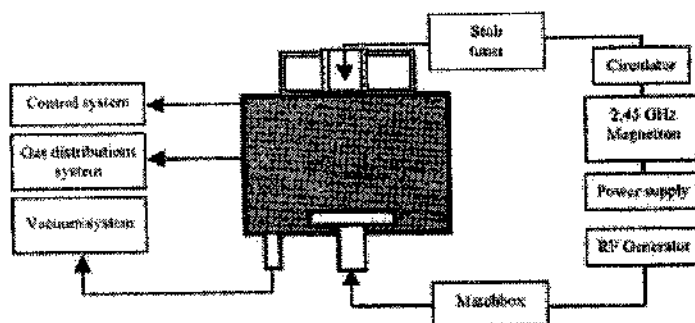


Fig. 1. The apparatus for carbon film synthesis by MW/RF PACVD method

### **Parameters of synthesis of carbon coatings**

During the film deposition flow rate of gas and RF power remained at 30 cm<sup>3</sup>/min and 300 W, respectively. The substrates were placed on the substrate holder inside the deposition chamber by pumping down to several Pa. The MW power used in the studies comprises a 100–1000 W range, the negative self-bias voltage was approximately –100 V. Depositions were carried out for various lengths of time: 10 and 30 min. Carbon coatings have been plotted on the nanofiber textile produced from the PVA and PUR, formed onto warp – polypropylene (PP).

### **The Nanospider technology**

Nanofiber textile has been used as the substrate produced by the modern Nanospider method. This technology was elaborated at The Technical University of Liberec (Czech Republic), within The Department of Nonwovens. This commercial methods for production of polymeric nanofibres were documented by Jirsak [9]

Nanospider is a modified electrospinning method. In a typical process, high voltage is used between a grounded collector and a capillary tube. A droplet of a liquid polymer is brought to the tip of a capillary and upon voltage application the droplet forms a Taylor-cone. When the applied electric field overcomes the surface tension of the droplet, a charged jet of liquid is ejected from the tip of cone. During the jet's travel, the solvent gradually evaporates, and a charged polymer fiber is left to accumulate on the grounded target.

The innovatory idea of the Nanospider is based on the possibility of producing nanofibers from a thin layer of liquid polymer. In this case Taylor cones (the source of nanofibers) are created on the surface of a rotating roller, immersed in a polymer solution. Because the Taylor streams are formed next to each other, throughout the entire length of the roller, this revolutionary idea produced many advantages, such how high productive ability. Nanospider has the ability to process a wide range of polymers in diameters of 50–300 nm into nonwoven webs of 0.1–5 gsm.



### The contact angle studies

The measurements of the contact angle of carbon films were carried out in atmospheric conditions at room temperature. A droplet of distilled water with the volume of 3  $\mu\text{l}$  was released onto the sample surface. For each sample, at least three drops were released.

Results of contact angle investigation indicated the radical improvement of hydrophobic properties for nanofiber textiles covered by carbon coatings. Only the carbon coating/PVC (samples devoid of warps) system has a hydrophilic property, with water droplets spread out across the surface of the polymer samples uncovered by a carbon layer; results are showed at Table 1.

Table 1

Results of contact angle investigation

kind of substrate	PUR with warp	PUR without warp	PVA with warp	PVA without warp
character of surface	hydrophobic	hydrophobic	hydrophobic	hydrophilic

### Structure of the nanocomposite

The nanocomposite structure was analyzed by scanning electron microscope (SEM). The most essential result of this investigation is the fact that after carbon layer deposition the structure of material has not changed. The spaces between the nanofibers in the textile have not been closed by the material of the film. So, the functional properties of the nanofiber textile, mentioned below, remain unchanged. A SEM microscopic image of carbon film deposited onto a nanofiber textile is presented in Fig. 2.

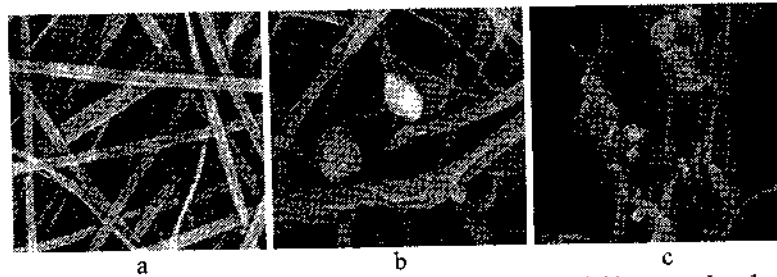


Fig. 2. SEM image of nanofiber textile a) uncovered, b) covered and c) cross section of nanofibers covered by carbon coatings

### **Application of nanofibers**

Nanofibers can be used as basic material in new products with a cleaning or healing effect such as napkins, wipes or linen. The structure of this material is perfect to allow the placing between the nanofibers of solid or liquid particles. It is predicted that these nanocomposites will be more biocompatible with the human body, particularly in contact with sensitive areas like the nose and the eyes.

Nanofiber textiles are predicted for use as material for wound dressing. Their use makes possible the transport of oxygen and exudates, and at the same time protects from bacteria. Moreover, Nanofiber textiles can be used as carrier for some antimicrobial, haemostatic or healing enhancement pharmaceuticals. There is great hope that in the future medicine will be able to use Nanofibers in the reconstruction of skin, bones, muscles, veins and nerves. Because the distance between fibers is smaller than the dimensions of bacteria, the virus of influenza, and Human Immunodeficiency Virus (HIV) for example, use of this material as separation membranes with defined properties, intelligent filters with antibacterial effects or antidotes is considered possible.

### **Conclusions**

In summary, we have shown that the carbon coatings can be deposited on the nanofiber textile produce by the Nanospider method at room temperature using the MW/RF PACVD technique.

The hydrophobic character of the covered surfaces has been proved. This fact confirms content of diamond phase in produced carbon coatings. This modification of nanofiber textile has not influenced the characteristic properties of substrate, the spaces between the nanofibers have not been closed by material of the film. Distance between fibers is very small, smaller than the dimensions of bacteria, the virus of influenza, or Human Immunodeficiency Virus (HIV) for example. Therefore this material is used as a filter in many cases, especially in medical applications.

Moreover, it has to be underlined that before synthesis of carbon coatings, nanofiber textile was working as mechanical filter.

Deposition of carbon coatings makes possible the activation of nanofiber textile, in this way we produced active filter.

More investigation is needed to check the influence of carbon coatings on the properties of nanofiber textile produced by the Nanospider method, especially from point of view of medicine.

#### **Acknowledgements**

This work was supported by Grant No MSM4674788501.

#### **References**

1. Rodil S.E., Olivares R., Arzate H., Muhl S. // *Diamond and Related Mat.*– 2003.– Vol. 12.– P. 931–937.
2. Okrój W., Kamińska M., Klimek L., Szymański W., Walkowiak B. // *Diamond and Related Mat.*– 2006.– Vol. 15.– P. 1535–1539.
3. Dorner-Reisel A., Schürer Ch., Müller E. // *Diamond and Related Mat.*– 2004.– Vol. 13.– P. 823–827.
4. Mitura S., Niedzielski P., Jachowicz D., Langer M., Marciniak J., Stanishevsky A., Tochitsky E., Louda P., Couvrat P., Denis M., Lourdin P. // *Diamond and Related Mat.*– 1996.– Vol. 5.– P. 1185–1188.
5. Yasuharu O., Hirakuri K., Tsuchimoto K., Friedbacher G., Miyashita O. // *Surf. and Coatings Tech.*– 2004.– Vol. 184.– P. 263–269.
6. Elinson V.M., Sleptsov V.V., Laymin A.N., Potraysay A.N., Kostuychenko L.N., Moussina A.D. // *Diamond and Related Mat.*– 1999.– Vol. 8.– P. 2103–2109.
7. Bakowicz-Mitura K., Bartosz G., Mitura S. // *Surf. and Coatings Tech.*– 2007.– Vol. 201.– P. 6131–6135.
8. Kaczorowski W. Synthesis of ultrananocrystalline diamond by use dual frequency plasma // *NANODIAM: New technology for medical applications: Studying and production of carbon surfaces allowing for controllable bioactivity* / Ed. S. Mitura [et al.]– Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2006.– P. 41–45.
9. Jirsak O., Sanetrnik F., Lukas D., Kotek V., Martinova L., Chaloupek J., WO2005-024101 (2005), Czech. Pat.

**СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
БУМАГИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК****Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, В.Б. Карпович<sup>2</sup>, О.В. Мильчанин<sup>1</sup>**<sup>1</sup> Лаборатория элионики НИИ ПФП им. А.Н. Свеченко БГУ,  
г. Минск, Беларусь<sup>2</sup> Кафедра физической электроники БГУ, г. Минск, Беларусь

Одним из возможных путей внедрения углеродных нанотрубок (УНТ) в производство является получение на их основе новых материалов, обладающих ценными качествами: механической прочностью, высокой электропроводностью, химической стойкостью и т. д. [1, 2], в частности, полимеров, содержащих УНТ. Одним из таких материалов, интересных с практической точки зрения, является бумага из углеродных нанотрубок.

Для получения бумаги из массива нанотрубок использовались очищенные одностеночные УНТ (ОУНТ) с диаметром около 1 нм, выращенные методом газофазного каталитического роста (HiPCO) и лазерной абляцией графитовых стержней. Данные ОУНТ диспергировались в водном растворе поверхностно-активного вещества Triton X-100 с помощью ультразвуковой обработки и затем фильтровались с использованием процедуры вакуумной фильтрации [3, 4]. Под действием вакуума дисперсия УНТ пропусклась через политетрафторэтиленовый мембранный фильтр (Millipore LS, диаметр пор 5 мкм). Получившиеся после высыхания листы бумаги снимались с фильтра и тщательно промывались в больших количествах воды и метанола для удаления поверхностно-активных веществ и затем высушивались.

Полученные листы бумаги, состоящие из нанотрубок, затем отжигались при температуре до 1000 °С в течение 9 ч в

потоке Ag для удаления остатков растворителей и поверхностно-активных веществ.

Для исследований структуры бумаги, изготовленной из УНТ, применялся метод растровой электронной микроскопии на микроскопе Hitachi H-8010 (Япония).

На рис. 1 и 2 представлены снимки двух поверхностей бумаги из УНТ, полученных методом газовой-фазного каталитического роста. Отличия двух противоположных поверхностей бумаги обусловлены особенностями метода ее изготовления. В процессе осаждения материала УНТ на фильтры нижняя сторона бумаги имела более гладкую однородную поверхность (рис. 2). Толщины и длины УНТ в бумаге, полученные методом РЭМ, сопоставимы с данными ПЭМ исследований (1–10 нм) [5].

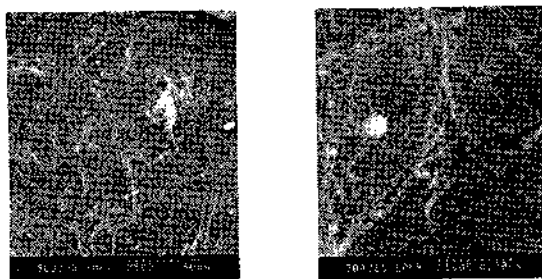


Рис. 1. РЭМ-изображения верхней стороны бумаги из углеродных нанотрубок, полученные при различном увеличении

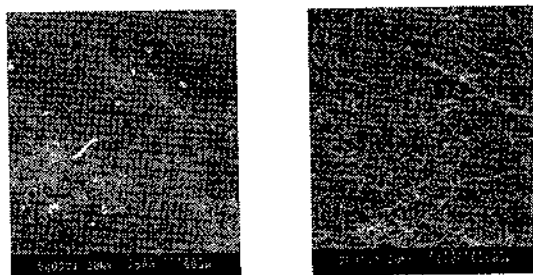


Рис. 2. РЭМ-изображения нижней стороны образцов бумаги из углеродных нанотрубок, полученные при различном увеличении

Снятие вольтамперной характеристики (ВАХ) проводилось при помощи ячейки, созданной на пластинке из фольгированного текстолита. Контакты были изготовлены на основе посеребренных элементов контактных групп стандартных реле и медных дорожек, вытравленных на текстолитовой пластинке. Ток задавался источником постоянного тока Б5-50 и был измерен при помощи цифрового мультиметра ЩА-300. Измерение величины напряжения на ячейке производилось при помощи вольтметра универсального цифрового В7-23. Результаты измерения ВАХ и удельного сопротивления лабораторных образцов бумаги на основе УНТ, выращенных разными методами, приведены на рис. 3 и 4 соответственно. По результатам этих измерений можно отметить следующее:

1) представленные зависимости говорят о том, что перенос электронов в бумаге определяется только металлическими УНТ.

2) между некоторыми металлическими УНТ присутствует неомический контакт, обусловленный, по-видимому, различными загрязнениями (в частности, наблюдаемыми методом ПЭМ [5] углеродными нанокластерами), что создаст между некоторыми УНТ потенциальный барьер и приводит к нелинейной зависимости на ВАХ. Причем при отжиге данные загрязнения возгоняются и практически между всеми нанотрубками устанавливается омический контакт.

Измерения эффекта Холла в комбинации с измерениями слосового сопротивления позволяют получать информацию о концентрации носителей заряда и их подвижности. Если эти величины измерены не только интегрально, а в зависимости от глубины, то получают, например, профиль электрически активной доли имплантированной в кремний примеси [6]. Для проведения этих исследований создана ячейка на пластинке из фольгированного текстолита. Контакты были изготовлены на основе посеребренных элементов контактных групп стандартных

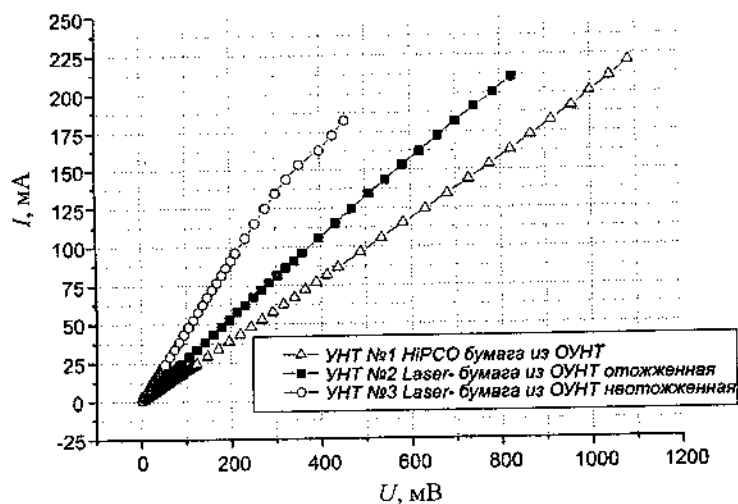


Рис. 3. Результаты измерения ВАХ бумаги на основе углеродных нанотрубок, выращенных разными методами

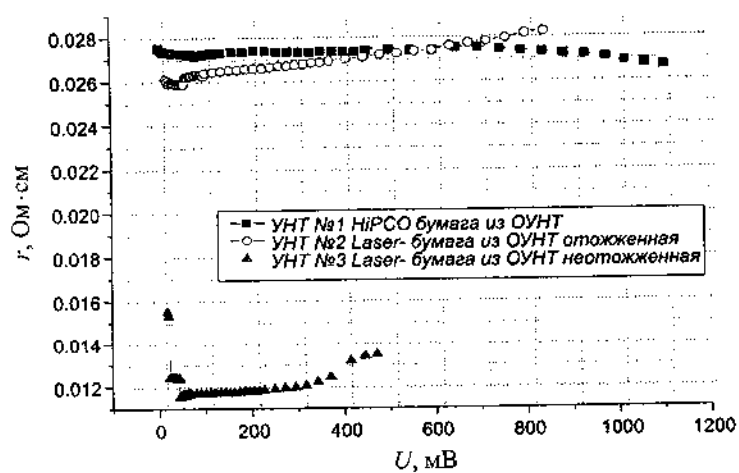


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления бумаги на основе углеродных нанотрубок, выращенных разными методами, от поданного напряжения

реле. Существует несколько методов измерения эффекта Холла, но наиболее подходящим оказался метод, рекомендованный Ван дер Пау. В соответствии с этим методом по краю образца произвольной формы необходимо расположить четыре контакта. На практике, чтобы снизить погрешность измерений, обычно используют симметричные образцы. Магнитное поле направляется перпендикулярно образцу. Согласно теории Ван дер Пау, контакты должны быть бесконечно малыми.

Результаты холловских измерений приведены в табл. 1. Однако построить более-менее строгую теорию для описания на микроуровне электронного транспорта в таком сложном объекте, как бумага, на основе УНТ не представляется возможным. Тем не менее с помощью разработанных моделей можно сделать ряд оценок для электрических макропараметров бумаги на основе УНТ, а также объяснить измеряемые характеристики. В частности, можно, например, перейти от характеристических для УНТ микропараметров на характеристические для бумаги макропараметры, учитывая то, что бумага, вообще говоря, не гомогенный материал. Так, если пересчитать эффективную подвижность электронов в УНТ к подвижности этих частиц в бумаге на основе УНТ, то можно получить оценку, что отношение этих подвижностей приближенно равно отношению

$$\frac{\mu_{\text{бумаги}}}{\mu_0} \approx \eta \frac{a}{2\pi \langle D \rangle}, \quad \eta = \frac{2}{3}. \quad (5)$$

$\mu_0$  рассчитывается, и согласно данным таких расчетов оно равно для металлических УНТ  $445 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$  при комнатной температуре;  $\langle D \rangle$  определяется из эксперимента и, как показали результаты по измерению комбинационного рассеяния света,  $\langle D \rangle = 1,2 \text{ нм}$  [5];  $\eta$  получается из предположения, что бумага состоит только из нанотрубок типа «zigzag» и «armchair» в пропорции 1:1. Причем для «zigzag» УНТ одна треть – металлические нанотрубки, а две трети – полупроводниковые. Согласно теоретическим оценкам  $\mu_{\text{бумаги}} \approx 9,7 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ , что хорошо согласуется с экспериментальными данными.



Аналогичным образом можно рассчитать и эффективную концентрацию электронов в бумаге на основе УНТ.

Таблица 1

**Результаты измерений электрофизических параметров бумаги из углеродных нанотрубок, проведенных четырехзондовым методом**

Образец бумаги	Слоевое сопротивление $R_s$ , Ом/□	Слоевая концентрация носителей $N_s$ , см <sup>-2</sup>	Холловская подвижность $\mu_s$ , см <sup>2</sup> /(В·с)
лазерные ОУНТ, (неотожженные)	2,42	$2...5 \times 10^{17}$	5,2...13,1

**Литература**

1. Fraysse, J. Carbon nanotubes acting like actuators / J. Fraysse [et al.] // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 1735–1739.
2. Snow, E.S. Random network of carbon nanotubes as an electronic material 2003 / E.S. Snow [et al.] // Appl. Phys. Lett. – Vol. 82, № 13. – P. 2145–2147.
3. Berhan, L. Mechanical properties of nanotube sheets: Alterations in joint morphology and achievable moduli in manufacturable materials / L. Berhan [et al.] // J. Appl. Phys. – 2004. – Vol. 95. – P. 4335–4345.
4. Rinzler, A.G. Large-scale purification of single-wall carbon nanotubes: process, product, and characterization / A.G. Rinzler [et al.] // Appl. Phys. A. – 1998. – Vol. 67. – P. 29–37.
5. Комаров, Ф.Ф. Структурные и оптические свойства углеродных нанотрубок, выращенных методом декомпозиции оксида углерода / Ф.Ф. Комаров [и др.] // Вестн. БГУ. Сер. 1. – 2005. – № 3. – С. 18–22.
6. Комаров, Ф.Ф. Ионная и фотонная обработка материалов / Ф.Ф. Комаров // Минск: ВУЗ-ЮНИТИ БГПА, 1998. – 209 с.

**ФРАКТАЛЬНОЕ ОПИСАНИЕ ГРАНИЦЫ ФАЗОВЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЙ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА  
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**П.А. Витязь<sup>1</sup>, М.Л. Хейфел<sup>2</sup>, В.Т. Сенюць<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

<sup>2</sup>Полоцкий государственный университет, г. Новополоцк,  
Беларусь, e-mail: mlk-z@mail.ru

**Введение**

Совершенствование технологических процессов синтеза изделий из углеродных материалов требует детального изучения поверхностных явлений на границе фазовых переходов.

Образование поверхностей со сложным микро-, мезо- и макрорельефом, разделяющих структуры и фазы материала изделия происходит, поэтапно при различных масштабах и на разных структурных уровнях. Поэтому для описания процессов формирования поверхностей целесообразно использовать их фрактальную параметризацию [1, 2].

**Фрактальная параметризация и перколяция**

Фрактальные структуры весьма разнообразны. Предложено множество способов моделирования неоднородностей поверхности методами фрактальной геометрии [3]. Среди них наиболее просты, и вследствие этого используются, способы построения неоднородных поверхностей, основанные на моделях регулярных фракталов – кривой Коха и фрактала Минковского [4].

Кривая Коха состоит из частей, каждая из которых имеет бесконечную длину. Построение кривой начинается с отрезка-основы: сначала удаляется его средняя третья часть и заменяется сторонами равностороннего треугольника. Вариацией кривой Коха является фрактал Минковского.

Четырехэлементная основа и восьмиэлементный фрагмент-меандр позволяют после нескольких шагов построить фрактал.

Фракталы используются для генерации объектов квазипериодического характера, а их применение позволяет моделировать процессы, носящие нерегулярный во времени и пространстве или хаотический характер [2, 3]. Теория фракталов хорошо отражает специфику структуры кластеров и перспективна для описания строения и свойств сильно неоднородных материалов [5]. По своей исходной постановке ей подобна теория перколяции, предназначенная для описания поведения систем вблизи топологических фазовых переходов. По физической природе эти переходы могут быть совершенно разнообразными.

Обычно перколяционную модель рассматривают для решеточной системы, в которой выделяют с вероятностью  $x$  узлы или связи. При малой  $x$  выделенные узлы в основном изолированы, но с ростом их концентрации появляются кластеры – группы связанных выделенных частиц. При дальнейшем росте  $x$  агрегация принимает лавинообразный характер и будет происходить одновременно по нескольким схемам: частица – частица, частица – кластер и кластер – кластер [6].

Важнейшая характеристика перколяционной системы – порог перколяции  $x_c$ , при прохождении через который количество переходит в качество. В системе выделенных узлов связность, вызванная появлением перколяционного гиперкластера, простирающегося через всю систему, становится глобальной [6].

Многомасштабность агрегации подразумевает, что различные иерархические уровни процесса взаимосвязаны. Поэтому в системе, используя радиус корреляции  $r$  при агрегации, вводят характерный пространственный масштаб, а плотность фрактального кластера  $\rho$  описывают степенным законом [3, 5]:

$$\rho(r) = \rho_0 (r/r_0)^{D-d},$$

где  $\rho_0$  – плотность материала частиц кластера;  $r_0$  – средний радиус частиц;  $D$  – фрактальная размерность;  $d$  – евклидова размерность пространства.

В результате критические показатели теории перколяции позволяют определить фрактальную размерность перколяционных кластеров: для двумерного пространства  $D(2) = 1,90$  и для трехмерного пространства  $D(3) = 2,54$  [5].

#### **Трансформация фракталов на поверхностях раздела**

Анализ фрактальных размерностей при изменении основы и увеличении сложности ее меандра (табл. 1) позволил предложить основные механизмы трансформации фракталов, их перколяции и вырождения при формировании поверхностей раздела структур, фаз и слоев в процессах синтеза материала изделия.

В результате анализа установлено, что рост числа элементов основы происходит проще, чем увеличение сложности меандра. При 6- или 10-элементных меандрах, с трех- и четырехэлементной основой процесс начинает развиваться по перколяционному сценарию. При 8- или 14-элементных меандрах, с трех- или четырехэлементной основой фрактал приближается к вырождению.

Таким образом, с позиций минимизации возрастания поверхностной энергии целесообразной представляется следующая последовательность этапов развития поверхностей раздела структур и фаз: рост фрактальных структур поверхности; увеличение числа элементов основы фрактала; усложнение фрактальных меандров; перколяция слоев на поверхности раздела; вырождение фракталов.

В результате по мере роста фрактальных структур, вследствие появления дефектов, при сбое механизма роста, увеличивается число элементов основы. С накоплением дефектов происходит изменение механизма трансформации поверхностей раздела путем усложнения фрактальных меандров. Когда резервы такого усложнения исчерпываются, происходит

Таблица 1

**Анализ фрактальных размерностей при изменении основы  
и увеличении сложности меандра**

n-номер меандра		1	2	3	4	5	6
Фрактальные фрагменты	(3 + n)-элементов: 3-элементная основа						
	(4 + 2n)-элементов: 4-элементная основа						
Размерности	$D_3^n = \frac{\lg(3+n)}{\lg 3}$	1,262	1,465	1,631	1,772	1,893	2,000
	$D_4^n = \frac{\lg(4+2n)}{\lg 4}$	1,293 (1,404)*	1,500	1,661	1,793	1,904	2,000
Изменение размерности	$\Delta^n = D_4^n - D_3^n$	0,031 (0,142)*	0,035	0,030	0,021	0,011	0,000
	$\Delta_3 = D_3^n - D_3^{n-1}$	-	0,203	0,166	0,141	0,121	0,107
	$\Delta_4 = D_4^n - D_4^{n-1}$	-	0,207 (0,111)*	0,161 (0,096)*	0,132	0,111	0,096

трансформация поверхностей по перколяционному сценарию, сопровождающемуся срастанием структур, формированием новых фаз и взаимопроникновением слоев. В конечном итоге трансформация приводит к вырождению фракталов, образованию новых структур и фаз при смешении слоев.

При этом смена механизмов трансформации поверхностей раздела в материале с ростом поверхностной энергии происходит от усложнения фракталов через их перколяцию к вырождению и вследствие многомасштабной агрегации сопровождается на всех этапах как ростом фракталов и увеличением числа элементов основы, так и возможным изменением фрактальных меандров.

### **Заключение**

В процессах синтеза углеродных материалов границу фазовых превращений целесообразно описывать фрактальными структурами. Так при всестороннем сжатии графита в процессе синтеза алмаза максимальные напряжения на границе контакта приводят к перколяции слоев. По мере снижения напряжений в материале по глубине упрощаются фрактальные меандры и уменьшается число элементов их основы. При этом процесс сопровождается ростом фракталов и упорядочением формирования кристаллических структур.

Работа выполнена при поддержке БРФФИ (грант №Т07К-014).

### **Литература**

1. Иванова, В.С. Синергетика и фракталы в материаловедении / В.С. Иванова [и др.]. – М.: Наука, 1994.
2. Прикладная синергетика, фракталы и компьютерное моделирование структур / под ред. А.А. Оксогова. – Томск: ТГТУ, 2002.
3. Шредер, М. Фракталы, хаос, степенные законы / М. Шредер. – Ижевск: РиХД, 2001.
4. Морозов, А.Д. Введение в теорию фракталов / А.Д. Морозов. – Н. Новгород: ННГУ, 1999.
5. Кулак, М.И. Фрактальная механика материалов / М.И. Кулак. – Минск: Бел. наука, 2002.
6. Челидзе, Т.Л. Методы протекания в механике геоматериалов / Т.Л. Челидзе. – М.: Наука, 1987.

**МЕТОД ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ МОБИЛЬНОСТИ  
КОНТРОЛЯ РАЗМЕРОВ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**А.В. Егоров, С.А. Филатов, Г.С. Кучинский, Е.А. Быкова**  
Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: hgvs@yandex.ru

Дополнением к зондовым методам анализа, спектроскопии комбинационного рассеивания и электронной растровой и просвечивающей микроскопии являются оптожидкостная микроскопия, лазерные анализаторы, системы визуализации нанообъектов на основе суперлинз и системы оценки размеров наночастиц на базе анализаторов дифференциальной подвижности.

Оптожидкостная микроскопия, быстро развивающаяся в последние пять лет, позволяет создавать относительно дешевые автоматизированные устройства с предельным разрешением порядка 100 нм [1]. В оптожидкостном микроскопе исследуемый образец медленно (2...6 мкм/с) продвигается в узком канале (около 6 мкм) в потоке жидкости. С одной стороны от измерительной ячейки расположен набор светодиодов, а с другой стороны, вдоль прямой, расположенной под малым углом к направлению течения жидкости, располагается ряд отверстий (диаметром 400...600 нм и периодом 3...5 мкм (рис. 1). CCD-камера регистрирует изменение потока света через каждое отверстие и на основе полученной информации формируется изображение [2]. Данный метод позволяет исследовать минимальное количество реагента, обладает высокой пропускной способностью, но требует использования одноразовых кювет-каналов и малоприменим для анализа распределения углеродных наноструктур по размерам вследствие их агломерации в растворах в протяженные структуры.

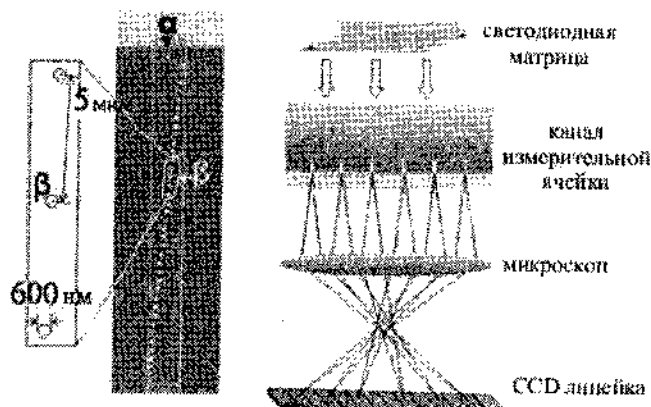


Рис. 1. Схема измерительной ячейки оптожидкостного микроскопа

Лазерные анализаторы размеров частиц используют для изучения наноразмерных объектов в суспензиях, эмульсиях и аэрозолях. Для интерпретации полученных результатов используются теория дифракции Фраунгофера (только для частиц с диаметром, многократно превосходящим длину световой волны, т. е. для малых углов рассеяния) или теория рассеяния Ми. Такая методика обладает рядом важных преимуществ, таких как краткое время анализа, хорошая воспроизводимость и точность, простая калибровка, большой диапазон измерений и высокая универсальность, однако регистрация образцов с размерами меньше 50 нм и с формой, значительно отличающейся от сферической, вызывает трудности при анализе данных [3].

Для преодоления ограничений, связанных с дифракционным пределом при формировании оптических изображений нанообъектов, перспективно использовать линзы на основе материалов с отрицательной диэлектрической проницаемостью (суперлинзы), в которых изображение формируется с помощью эванесцентных (исчезающих) волн [4]. В ходе экспериментов рядом авторов [5] были получены изображения пары параллельных нанопроводников, толщиной 35 нм каждый, разделенных расстоянием 150 нм. Основным



недостатком использования данного метода является необходимость размещения объекта непосредственно на самой суперлинзе, что требует создания технологии массового производства суперлинз (традиционно формируемых по технологии многослойных диэлектрических покрытий).

Наиболее перспективной системой анализа размеров наночастиц, близкой к коммерческой реализации, является модификация анализатора дифференциальной подвижности (DMA – Differential Mobility Analyzer), представляющего собой спектрометр ионной подвижности, ранее разработанный для сортировки субмикронных частиц в газе.

Упрощенная схема устройства, работающего по данному принципу, изображена на рис. 2. Исследуемый образец в таком устройстве переводится в газообразное состояние (испарением раствора или возгонкой и т.п.) и попадает в газовую транспортную систему, в которой с постоянной скоростью движется азот. Попадая в ионизатор, нанообъекты заряжаются, что препятствует их слипанию. Далее поток нанообъектов попадает в DMA. Сигнал с зарядового усилителя, детектирующего отношение заряд–масса, поступает на компьютер, который производит их обработку и интерпретацию.

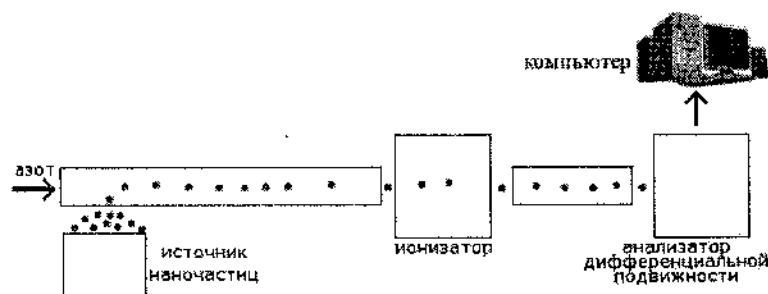


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения распределения наночастиц по размерам на основе анализатора дифференциальной подвижности

Предварительный анализ эффективности применения описанных выше систем для определения размеров фракций углеродных наноматериалов позволяет говорить о перспективности развития методов оценки дифференциальной мобильности для определения характерных размеров углеродных nanoобразований.

#### **Литература**

1. Wang, M.M. Microfluidic sorting of mammalian cells by optical force switching / M.M. Wang, E. Tu, D.E. Raymond // *Nature Biotechnology*.– 2005.– Vol. 23, № 1.– P. 83–87.
2. Thorsen, T. Microfluidic large-scale integration / T. Thorsen, S.J. Maerkl, S.R. Quake // *Science*.– 2002.– Vol. 298.– P. 580–584.
3. Wolfgang, D. Laser spectroscopy. Basic concepts and instrumentation / D. Wolfgang // New York: Springer, 2003.– 987 p.
4. Pendry, J.B. Negative refraction makes a perfect lens / J.B. Pendry // *Physical Review Letters*.– 2000.– Vol. 85, № 18.– P. 3966–3969.
5. Hyesog Lee. Realization of optical superlens imaging below the diffraction limit / Hyesog Lee [et al.] // *New Journal of Physics*.– 2005.– Vol. 7.– P. 255.

**СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ МАССИВОВ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ВЫРАЩЕННЫХ CVD-  
МЕТОДОМ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ**

**В.Б. Карпович<sup>1</sup>, Ф.Ф. Комаров<sup>1</sup>, Л.А. Власукова<sup>1</sup>, Э. Муноз<sup>2</sup>,  
Н.И. Мухуров<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Белорусский государственный университет, г. Минск,  
Беларусь, e-mail: KomarovF@bsu.by

<sup>2</sup> Институт химии углеродных материалов, г. Сарагоса, Испания

<sup>3</sup> Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

В большинстве практических применений необходимо формирование упорядоченных массивов углеродных нанотрубок (УНТ). Управлять в процессе синтеза их формой, плотностью, длиной и диаметром – комплексная и объемная задача. В работе представлены результаты исследования структуры массивов УНТ, выращенных CVD-методом на шаблонах из пористого оксида алюминия – материала с наноразмерными сквозными каналами – и на поверхности плавленого кварца. Выращивание УНТ на кварцевых подложках проводилось с использованием железа в качестве катализатора. Катализатор на поверхность кремния (оксид железа) осаждался из водного раствора хлорного железа и аммиака.

Подложки из нанопористого  $Al_2O_3$  были получены электрохимическим окислением алюминия марки А99 в гальваностатическом режиме с плотностью тока  $300 \text{ A}\cdot\text{m}^2$  в 4%-м растворе щавелевой кислоты. Температура раствора составляла  $10 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ . Оставшийся после окисления алюминий стравливался в растворе соляной кислоты с добавкой хлорной меди. Подложки представляют собой структуру из гексагональных ячеек толщиной 75 мкм, пронизанных порами одинакового диаметра. Периодичность пор составляет около 110 нм, неровность поверхности – около 10 нм. Средний

диаметр пор составляет 35 нм и практически не меняется по всей глубине слоя  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1).

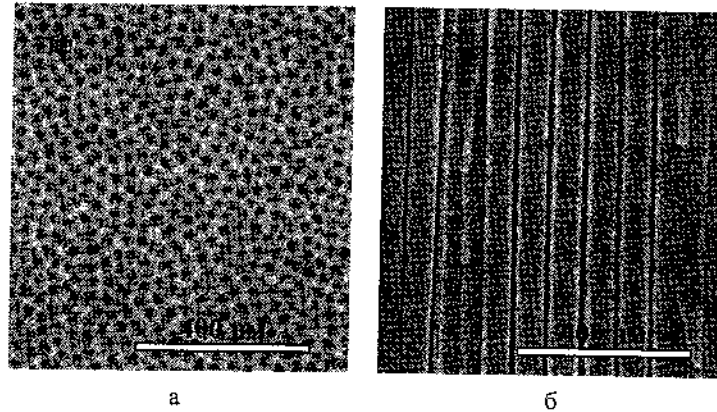


Рис. 1. СЭМ-изображения пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : а – вид поверхности сверху, б – скол подложки

Электрохимическое осаждение Ni в поры анодного оксида алюминия осуществлялось с использованием источника реверсивного тока. Величина выходного стабилизированного тока данного источника может изменяться в пределах от 0,05 до 2,0 А. Генератор прямоугольных импульсов допускает независимую регулировку длительности импульсов в пределах от 1 до 99 с. В процессе осаждения через короткие промежутки времени на электродах в ванне автоматически менялась полярность, причем время прохождения обратного тока составляло 10–20% от времени прохождения тока в прямом направлении. Периодическое воздействие анодного тока на осаждаемые кристаллиты металла позволяет удалить в растущих слоях остатки электролита, предотвратить образование окислов, а также практически исключить образование в межкристаллитных пространствах пустот. Выбран оптимальный технологический режим, позволяющий получать качественные однородные слои никеля, полностью заполняющего нанопоры АОА.

Синтез углеродных нанотрубок осуществлялся CVD-методом в атмосфере газовой смеси аргон/ацетилен. Для выращивания УНТ на поверхности оксида алюминия образцы помещались в керамический тигель, нагреваемый до температуры 800 °С в атмосфере аргона. После достижения необходимой температуры через тигель продувался сначала аммиак, а затем ацетилен. Синтез проводился при давлении газа 1 атм, после окончания процесса образцы медленно охлаждались в атмосфере аргона. Температура синтеза, скорость потока газа и время указаны в табл. 1.

Таблица 1

**Параметры синтеза УНТ на подложках из пористого алюминия**

Температура синтеза (°С)	NH <sub>3</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
	Скорость потока (см <sup>3</sup> /с)	Время (мин)	Скорость потока (см <sup>3</sup> /с)	Время (мин)
800	100	5	15	15

УНТ на поверхности кварца были выращены при температуре 700 °С при расходе аргона 3000 см<sup>3</sup>/мин и ацетилена 50 см<sup>3</sup>/мин, время синтеза составило 10 мин.

Исследование образцов осуществлялось методом сканирующей электронной микроскопии (Hitachi S806), полученные изображения представлены на рис. 2. Как видно, по всей поверхности образцов выросли беспорядочно ориентированные, скрученные и изогнутые нанотрубки длиной от десятых долей микрона до десятков микрон. Диаметр трубок находится в диапазоне (40...120 нм). Рис. 2 представляет морфологию массива трубок, выращенных внутри каналов образцов АОА. Нанотрубки сколоты под небольшим (~ 8...10°) углом к поверхности. Как видно из рисунка, они характеризуются следующими важными особенностями: 1) все нанотрубки параллельны друг другу и образуют периодическую

плотнупакованную гексагональную структуру; 2) каждая пора заполнена одной нанотрубкой, диаметр которой определяется диаметром поры (около 100 нм). Разброс диаметров трубок в массиве очень мал (90...110 нм), плотность их составляет  $4 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ .

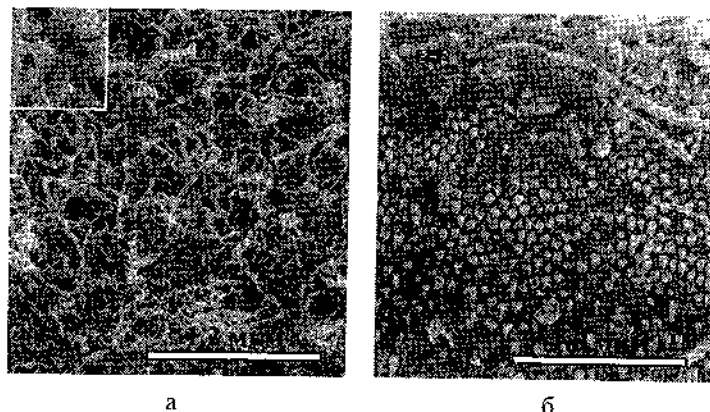


Рис. 2. а – Морфология поверхности образца пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с нанотрубками, вид сверху, б – вид оксида алюминия с нанотрубками, срезанными под небольшим углом к поверхности ( $\sim 8 \dots 10^\circ$ )

Следует отметить, что в приведенном выше режиме выращивания УНТ на поверхности кварца с использованием пленки оксида железа, осажденной из водного раствора хлорного железа и аммиака, значительную часть объема поверхностных образцов составляют углеродные кластеры различного размера. По-видимому, это связано с неоптимальностью режима роста УНТ, а именно слишком высокой скоростью подачи углеродсодержащего газа при относительно невысокой температуре в рабочей зоне.

**ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРЕНОВ ( $C_{60}$ ,  $C_{70}$ )  
В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

**И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, В.И. Ткаченко, А.В. Москвитин,  
Ю.Г. Казаринов, Г.В. Писарев, С.Ф. Скоромная**  
ІННЦ ХФТИ НАН України, г. Харьков, Украина

**Введение**

Органические растворители являются хорошими средами для растворения фуллереновой сажи и исследования спектрофотометрических свойств наноструктур. Ароматические растворители как растворители фуллереновой сажи, фуллеренов подробно описаны в обзорах [1–3].

Растворимость фуллеренов в органических растворителях дает возможность разработки сравнительно простых и дешевых способов их очистки и обогащения. Наряду с известными и хорошо разработанными способами выделения фуллеренов из исходного материала поиски новых и надежных способов выделения фуллеренов остается по-прежнему актуальной задачей в технологии производства фуллеренов.

Интерес к поиску новых методов разделения, обогащения и очистки фуллеренов и нанотрубок диктуется рыночной стоимостью, соизмеримой со стоимостью стабильных изотопов металлов. Нелинейные оптические свойства, сольватохромизм и прочие свойства позволяют спектрофотометрическими методами исследовать растворы фуллеренов при различных физических воздействиях и вести поиск новых методов их разделения, обогащения и очистки.

Вопросы спектрофотометрических свойств растворов фуллереновой сажи, фуллеренов, фуллерен-полимерных систем и нанотрубок являются недостаточно полно исследованными и требуют дальнейшего изучения. Наиболее полно исследован

ИК-спектр в диапазоне от 1000 нм и более [3], где, в частности, развита теоретическая модель взаимодействия фуллеренов и нанотрубок с излучением ИК-спектра. Изучение спектров в диапазоне длин волн от 190 нм до 1100 нм для растворов фуллеренов в органических растворителях представляет интерес как для технических реализаций разделения и очистки фуллеренов, так и для построения уточненной модели взаимодействия фуллеренов и нанотрубок с излучением этого диапазона длин волн. Однако повторяемость результатов спектрофотометрических измерений не всегда достижима из-за, например, немонотонной температурной зависимости растворимости [3] или плотности растворов [4] фуллеренов. Поэтому основная проблема в исследовании оптических свойств фуллеренов состоит в пробоподготовке: обосновании дополнительных требований и условий для более полного изучения оптических свойств растворов фуллеренов и нанотрубок.

#### **Методика спектрофотометрических измерений**

Для исследования спектрофотометрических свойств растворов фуллеренов и фуллереновой сажи был использован серийный спектрофотометр СФ-2000 со спектральным диапазоном измерений 190–1100 нм [5].

Фуллерены получали из сажи, синтезированной на вакуумно-дуговой установке в среде гелия. Параметры давления 200 Торр и тока дуги 60 А определялись по оптимальному выходу фуллеренов. Извлечение фуллеренов из сажи осуществлялось с использованием лабораторной установки, стандартного аппарата Сокслета и ротационного испарителя модифицированных вакуумной откачкой, что позволяло значительно понизить температуру кипения растворителя. Разделение смеси фуллеренов на фракции проводилось методом жидкотвердофазной адсорбционной хроматографии на хроматографической колонке, заполненной графитом либо  $Al_2O_3$ . Колонка была снабжена вентилем, регулирующим скорость потока элюента. В качестве элюента использовали толуол либо толуол в смеси с гексаном.



### Результаты спектрофотометрических измерений

Для изготовления тестовых растворов фуллеренов были использованы растворители: толуол ЧДА; бензол ЧДА; гексан для хроматографии.

При обработке численных данных измерений спектров использовалось усреднение результатов – 5 циклов усреднения (аппаратно), 4 измерения спектров.

Для определения стабильности предварительно были проведены измерения зависимости поглощения растворов от времени, так как кюветы, закрытые верхней крышкой, не являлись герметическими, и наблюдалось испарение растворителя (изменение концентрации растворов). Было установлено, что скорость испарения растворителя, измеренная по высоте уровня в кювете, выше, чем в тестируемом растворе фуллеренов [6].

Спектрофотометрическими исследованиями указанных выше тестовых растворов фуллеренов было установлено, что ультрафиолетовая 50% граница пропускания (пропускание равно поглощению) для толуола составляет 301,2 нм, для бензола – 282,9 нм и для гексана – 213,5 нм.

Измерения зависимости спектров растворов фуллереновой сажи в толуоле при различных показателях разбавления приведены на рис. 1.

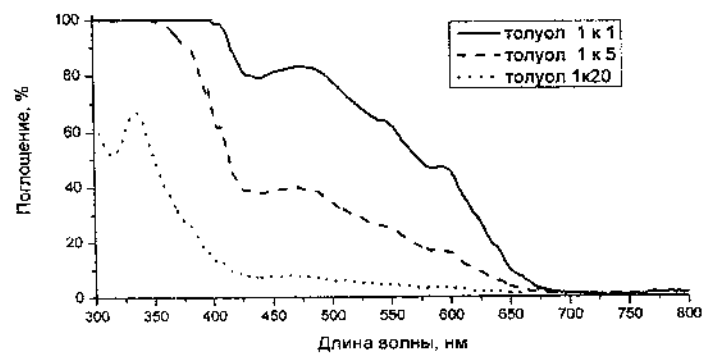


Рис. 1

На рис. 2 приведены спектры поглощения для сильно разбавленных растворов фуллереновой сажи (1 часть раствора фуллереновой сажи на 20 частей растворителя) в различных растворителях (гексан, бензол, толуол).

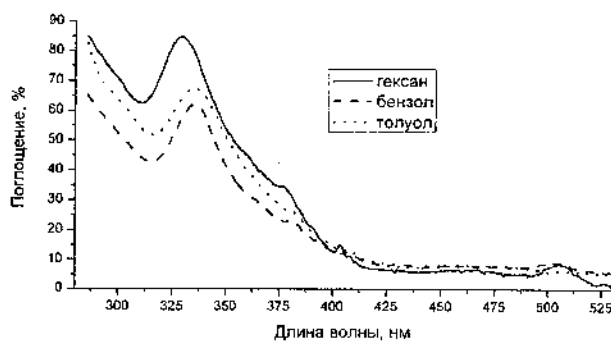


Рис. 2

Из рисунка следует, что: длины волн минимума и максимума поглощения различны для каждого растворителя; максимальное поглощение наблюдается в растворе гексана, а минимальное — в бензоле.

В работе были также проведены исследования влияния постоянного внешнего магнитного поля на оптические свойства раствора фуллеренов в толуоле.

В отличие от кристаллического состояния фуллерита намагниченность можно увеличить, растворив кристалл в толуоле. При этом вымывается непрореагировавшая часть фуллеренов, а значение намагниченности нерастворимого остатка значительно увеличивается.

Влияние постоянного магнитного поля на ИК-спектры растворов фуллеренов достаточно полно изучено многими авторами и описано в [7, 8]. Однако для выяснения динамических характеристик влияния магнитного поля на растворы фуллеренов были проведены сравнительные измерения их спектров поглощения в зависимости от времени воздействия магнитного поля, а также времени релаксации раствора после удаления постоянных магнитов.

В нашем случае были взяты два образца исходного раствора фуллереновой сажи в толуоле, один из которых подвергался воздействию постоянного магнитного поля. В качестве эталона была взята кювета с чистым толуолом.

Магнитное поле создавалось двумя согласованно закрепленными на кювете самарий-иттриевыми магнитами размером  $6 \times 6 \times 1,8$  мм и было направлено перпендикулярно лучу света спектрофотометра. Напряженность магнитного поля в пустой кювете (по центру), измеренная датчиком Холла, равнялась 0,08 Тл. Напряженность магнитного поля контрольного образца была соизмерима с магнитным полем Земли, так как расстояние между образцами выбиралось более 30 мм.

Для исследования влияния магнитного поля на оптические свойства фуллеренов была выбрана методика контрольного образца: контрольный образец не подвергался воздействию магнитного поля, а исследуемый образец помещался в постоянное магнитное поле.

Спектр поглощения через 1200 мин после наложения магнитного поля на исследуемый образец приведен на рис. 3. На этом рисунке отчетливо видно изменение спектра поглощения исследуемого образца.

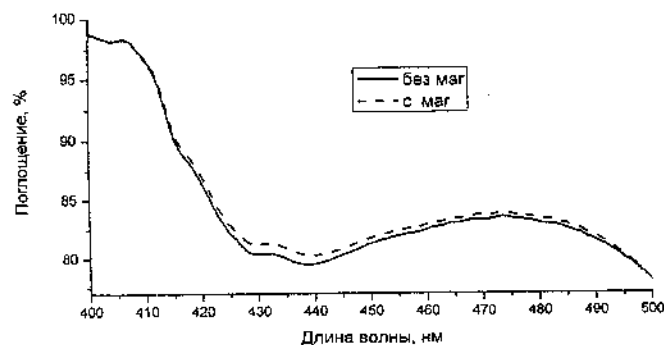


Рис. 3

На рис. 4. приведены спектры поглощения двух растворов фуллереновой сажи после удаления магнитов.

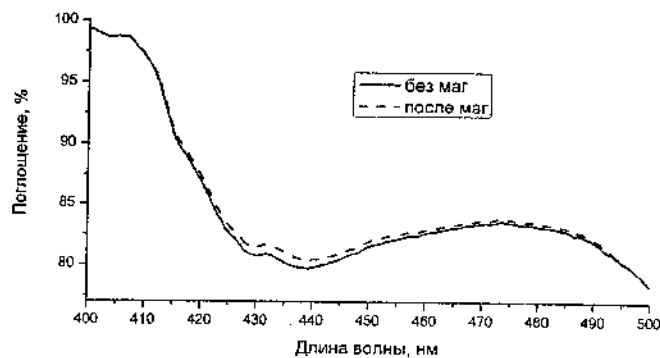


Рис. 4

Из приведенных спектров поглощения видно, что даже малое (соизмеримое с полями физической лаборатории) магнитное воздействие на растворы фуллереновой сажи приводит к необратимым изменениям оптических свойств этих растворов.

#### Литература

1. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук.– 1991.– Т. 161, № 7.– С. 173–192.
2. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. // Успехи физ. наук.– 1993.– Т. 163, № 2.– С. 33–60.
3. Безмельницын В.Н., Елецкий А.В., Окунь М.В. // Успехи физ. наук.– 1998.– Т. 168, № 11.– С. 1195–1220.
4. Гинзбург Б.М., Туйчиев Ш., Табаров С.Х. // Письма в ЖТФ.– 2007.– Т. 33, № 15.– С. 22–25.
5. <http://www.okb-spectr.ru/index.php?page=sf2000>
6. Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Гинзбург Б.М., Поздняков А.О. // Письма в ЖТФ.– 1998.– Т. 23, № 23.– С. 23–27.
7. Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры.– М.: Техносфера, 2003.– 336 с.
8. Агринская Н.В. Молекулярная электроника.– СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2004.– 110 с.

**А.И. Веремейчик, М.И. Сазонов**Брестский государственный технический университет, г. Брест,  
Беларусь, e-mail: vai\_mrtm@bstu.by

Электрическая дуга является безынерционным эффективным высококонцентрированным источником нагрева и широко используется в различных технологических процессах [1]. Для изучения особенностей горения дуги в потоке газа и использования ее для получения различных модификаций углерода проведены исследования энергетических характеристик дуги.

Проблема повышения напряженности электрического поля дуги и снижение больших энергетических потерь, определяемых главным образом конвективным теплообменом между газом и стенкой электроразрядной камеры, успешно решается с использованием интенсивного вдува газа в одно из сечений электроразрядной камеры.

Следует отметить, что в электроразрядной камере плазмотрона напряженность электрического поля вдоль дуги постоянна на начальном участке канала, на переходном участке она монотонно возрастает, а на участке развитого турбулентного течения величина ее в несколько раз выше, чем на первом. Для двух последних участков следует говорить о «технической» напряженности или напряженности вдоль канала, поскольку на этих участках дуга сильно деформирована в пространстве и нестабильна. Напряжение дуги определяется соотношением названных участков. Поэтому при создании генераторов низкотемпературной плазмы большой интерес представляет выяснение факторов, влияющих на сокращение длины начального участка. Поскольку в секционированном канале можно в любом сечении вводить рабочий газ в электродуговую камеру плазмотрона, рассмотрим его влияние на протяженность начального участка.

Эксперименты проводились на плазмотроне с межэлектродной вставкой (МЭВ). Характерное распределение напряженности электрического поля дуги приведено на рис. 1.

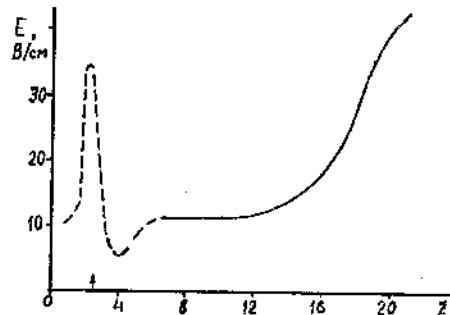


Рис. 1. Распределение напряженности электрического поля дуги вдоль оси канала при спутном вдуве.  $d = 2$  см,  $\bar{a} = 21,5$ ,  $I = 100$  А,  $G = 30$  г/с,  $g_i = 0,5$  г/с,  $G_0 + g_T = 15$  г/с,  $\bar{z}_T = 3,2$ ,  $m_T = 1,2$

Установлено, что при отсутствии интенсивного вдува напряженность электрического поля  $E$  до сечения  $\bar{z} = 11-12$  практически постоянна вдоль дуги и равна  $E_H = 11,5$  Вт/см. Далее начинается нелинейный рост напряженности. Поскольку полная длина межэлектродной вставки в проведенных экспериментах относительно невелика ( $\bar{a} = 21,5$ ), то участок с развитым турбулентным течением газа, где  $E_T = 41...42$  Вт/см, еще не достигается; лишь в конце канала наблюдается тенденция к выходу кривой напряженности на уровень, характерный для дуги в развитом турбулентном потоке газа. В зоне интенсивного спутного вдува имеет место всплеск напряженности, величина которого, как установлено, растет с увеличением параметра вдува  $m_T$ . За подъемом следует спад напряженности до величин  $5...6$  Вт/см, лежащих ниже уровня  $E$  на начальном участке. Далее по потоку наблюдается постепенное возрастание напряженности электрического поля на уровень, характерный для начального участка дуги.

Влияние интенсивного спутного вдува, организованного в других сечениях начального участка канала ( $\bar{z}_T = 10,6$  и  $12,6$ ), на

напряженность электрического поля иллюстрируют кривые, приведенные на рис. 2. Для удобства рассмотрения кривые 2 и 3 на этом рисунке смещены по ординате на 10 и 30 В/см соответственно. Проведенные эксперименты показывают, что интенсивный вдув, организованный в любом сечении на начальном участке дуги, оказывает такое же воздействие на напряженность электрического поля, как и вдув вблизи от входа в канал (кривая 3 на рис. 2). Интенсивный вдув в конце начального (кривая 2 на рис. 2) или на переходном участке практически не влияет на напряженность электрического поля дуги.

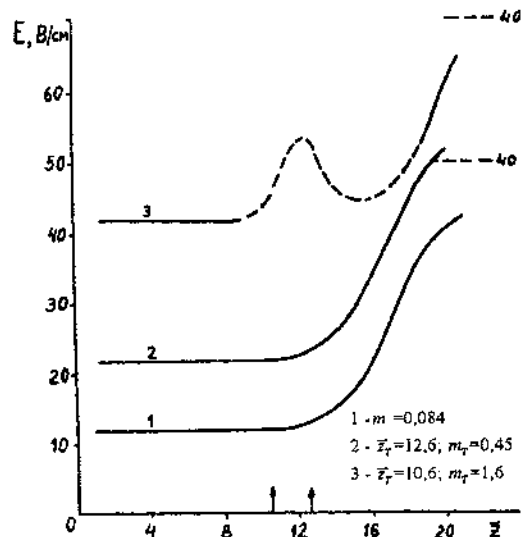


Рис. 2. Распределение напряженности электрического поля вдоль дуги при интенсивном спутном вдуве в различных сечениях канала.

$$d = 2 \text{ см}, \bar{a} = 21,5, I = 120 \text{ А}, G = 30 \text{ г/с}, g_i = 0,5 \text{ г/с}, G_0 + g_T = 15 \text{ г/с}$$

Полученные результаты показали, что интенсивный спутный вдув оказывает лишь локальное воздействие на напряженность электрического поля дуги. Связано это, вероятно, со слабым смещением основного и вдуваемого потоков. Если же вводить газ в зазоры между секциями МЭВ [2] под углом  $30^\circ$  к оси плазмотрона, то при подаче газа с

сопутствующей закруткой возможно существенное увеличение длины начального участка по сравнению со случаем, когда закрутка не используется.

Для эффективной интенсификации массообмена двух потоков необходимо осуществлять интенсивный вдув с тангенциальной закруткой, противоположной по отношению к основному закрученному потоку. В случае интенсивного встречного вдува газа в любом сечении на начальном участке дуги наблюдается значительное увеличение напряжения на дуге. Наибольший прирост напряжения дуги и соответственно мощности, вкладываемой в дугу, вызывает встречный вдув с  $m_T = 1$  вблизи от входа в канал ( $\bar{z}_T = 2,5$ ).

Рассмотрим влияние встречного вдува на распределение напряженности электрического поля дуги (рис. 3). Для  $m_T = m_i$  длина начального участка составляет  $\approx 12$  калибров ( $E_H = 12,5$  Вт/см). С ростом  $m_T$  величина  $\bar{z}_H$  сокращается и стремится к величине  $\bar{z}_T$  (кривые 2 и 3). Протяженность переходного участка остается примерно постоянной в диапазоне изменения  $m_T$  от 0 до 1 и составляет около 8 калибров. За ним следует участок развитого турбулентного сечения с постоянной величиной  $E_T = 41-42$  Вт/см; длина этого участка возрастает с увеличением  $m_T$  до 1. Поскольку напряженность на последнем участке канала характерна для дуги, горящей в развитом турбулентном потоке, можно заключить, что встречный вдув с  $m_T \leq 1$ , организованный на начальном участке дуги, приводит к отрыву потока от стенки, более раннему его смыканию на оси канала и интенсивной турбулизации потока. При  $m_T > 1$  в сечении вдува появляется всплеск напряженности. За всплеском следует спад напряженности; далее она монотонно возрастает и лишь в конце канала приближается к величине  $E_T$ . Полное напряжение дуги при  $m_T > 1$  также снижается.

Проведенные исследования показали, что напряженность электрического поля дуги для различных газов определяется не только силой тока, родом, расходом и давлением газа, но и



рядом других факторов, характеризующих взаимодействие дуги с внешней средой с дополнительной подачей газа. Одним из таких факторов является характер течения газа и его взаимодействие с вдуваемым газом.

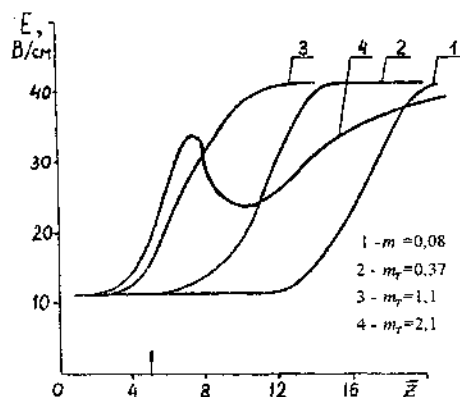


Рис. 3. Распределение напряженности электрического поля вдоль дуги при встречном вдуве.  $d = 2$  см,  $\bar{a} = 21,5$ ,  $I = 120$  А,  $\bar{z}_T = 5$ ,  $G = 30$  г/с,  $g_i = 0,5$  г/с,  $G_0 + g_T = 15$  г/с

Таким образом, путем введения реагентов с вдуваемым газом в различных сечениях потока газа, в котором горит дуга, и дополнительной подачи газа со слупной или встречной закруткой можно реализовать заданное время и интенсивность взаимодействия реагентов и соответствующим последующим резким охлаждением потока газа оптимизировать процессы получения углеродных модификаций.

#### Литература

1. Жуков, М.Ф. Прикладная динамика термической плазмы / М.Ф. Жуков, А.С. Коротеев, Б.А. Урюков.— Новосибирск: Наука СО АН СССР, 1975.— 298 с.
2. Лукашов, В.П. Некоторые особенности характеристик плазматрона с распределенным вдувом / В.П. Лукашов, Б.А. Поздняков // Некоторые задачи гидродинамики и теплообмена.— Новосибирск, 1976.— С. 231–237.

**СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ НАНОСТЕРЖНЕЙ  
В МИКРОВОЛНОВОЙ ПЛАЗМЕ**

**В.Г. Ральченко<sup>1</sup>, И.И. Власов<sup>1</sup>, О.И. Лебедев<sup>2</sup>, А.В. Савельев<sup>1</sup>,  
Э. Говарец<sup>2</sup>, В.И. Конов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия;

e-mail: galchenko@nsc.gpi.ru

<sup>2</sup>Университет Антверпена, г. Антверпен, Бельгия

Большой интерес к углеродным нанотрубкам УНТ – одномерным структурам с  $sp^2$  гибридизацией связей – в значительной мере вызван возможностью их использования в качестве строительных блоков при создании наноприборов, композитов, электронных эмиттеров и пр. В то время как УНТ могут быть синтезированы различными путями, получение их квазиодномерного аналога с  $sp^3$  гибридизацией – алмазных наностержней (АНС) до последнего времени оставалось проблемой. Численное моделирование предсказывает [1] термодинамическую стабильность АНС в области диаметров 2,7–9 нм. Такие объекты должны обладать, в частности, сопротивлением хрупкому разрушению выше, чем у УНТ [2], и шириной запрещенной зоны меньшей, чем у алмаза [3]. Недавно плазмохимическим синтезом удалось вырастить АНС в виде пленок ультрананокристаллического алмаза (УНКА) [4, 5]. В данной работе мы приводим сведения о росте АНС в СВЧ плазме и их структуре.

УНКА-пленки осаждали на подложки Si и полированного поликристаллического алмаза в СВЧ плазме (2,45 ГГц) в реакторе УПСА-100 в газовых смесях  $CH_4$ -Ar- $H_2$ - $N_2$  [5, 6] при следующих условиях: давление 90 Торр, СВЧ мощность 2,3 кВт, температура подложки около 800 °С, время осаждения 2 часа. Концентрации  $CH_4$  (2%) и  $H_2$  (5%) сохраняли постоянными, а

содержание  $N_2$  в смеси варьировали от нуля до 30 %, частично заменяя  $Ar$  с тем, чтобы полный расход газа поддерживать фиксированным (0,5 л/мин). В качестве центров зародышеобразования на подложки  $Si$  предварительно наносили частицы детонационного наноалмаза (номинальный размер 4–6 нм), на полиалмазе рост УНКА стартовал эпитаксиально. Скорость осаждения пленки лежит в пределах 0,4...1,8 мкм/ч, возрастая по мере обогащения газа азотом.

Структура УНКА испытывает глубокие изменения в случае добавки азота («легирования») в плазму в значительных (> 20 %) количествах, как демонстрирует (рис. 1) сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Для «нелегированной» пленки характерна гранулярная структура с размером зерна порядка 10 нм, в то время как в образце 25%  $N_2$  на поверхности видны хаотически ориентированные наностержни.

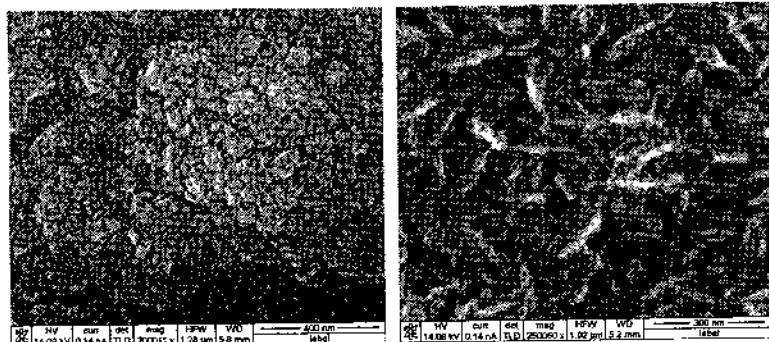


Рис. 1. СЭМ изображение поверхности УНКА-пленок, выращенных в отсутствие  $N_2$  (слева) и при добавке 25%  $N_2$  в плазму (справа)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) выявляет гибридную структуру стержней более детально (рис. 2). Имеется алмазная сердцевина толщиной 5–6 нм, где видны плоскости (111) алмаза с характерным межплоскостным расстоянием  $d_{111} = 0,206$  нм, и графитовая оболочка ( $d_{111} = 0,34$  нм). Толщина графитовой оболочки, *всегда* окружающей наностержни, может меняться от нескольких

атомных слоев до более чем 5 нм. Оболочки стержней содержат графит, а-С и транс-полиэтилен [6], обеспечивая высокую электропроводность УНКА-пленок [4], что может найти применение в электронике [7] и электрохимии [8].

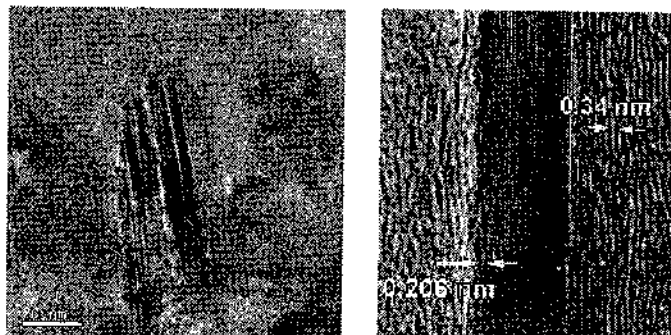


Рис. 2. Пучок алмазных наностержней в УНКА- пленке 25% N<sub>2</sub> (слева) и структура отдельного алмазного наностержня в графитовой оболочке (справа). Стрелками указаны межплоскостные расстояния в алмазе и графите

Интересна структура окончаний АНС (рис. 3). В соответствии с данными электронной дифракции цилиндрическая сердцевина АНС диаметром 5–6 нм растет в направлении [110], с плоскостями (111), параллельными направлению роста, причем выполняется эпитаксиальное соотношение:  $(111) C_{\text{diam}} // (0001) C_{\text{graph}}$ . Торец АНС заканчивается фуллереноподобной «шапочкой» из графитовых слоев, что находится в согласии с качественной картиной АНС, «запечатанного» в многостенную нанотрубку.

Рамановские спектры (рис. 4), снятые при возбуждении рассеяния света в УФ-области (244 нм), подтверждают присутствие алмазной фазы (линия на  $1332 \text{ см}^{-1}$  в спектре) во всех типах УНКА-пленок, как легированных, так и содержащих наностержни. Однако относительная доля  $sp^2$ -координированной фазы (линия на  $1590 \text{ см}^{-1}$ ) растет с добавлением N<sub>2</sub>, при этом происходит упорядочение неалмазной компоненты от

аморфного состояния до более кристаллизованной, графитоподобной структуры [9].

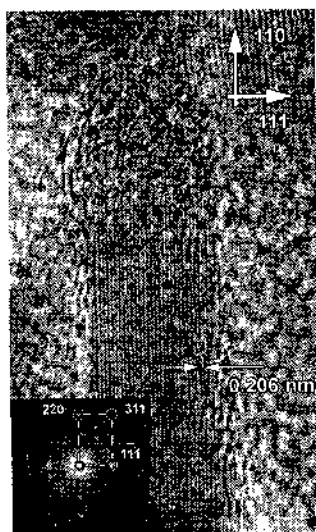


Рис. 3. Окончание АНС с фуллереноподобным торцом. Ориентация наностержня [110]. ПЭМ высокого разрешения

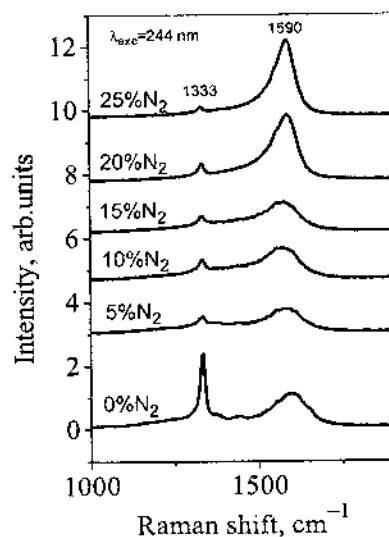


Рис. 4. Рамановские спектры УНКА-пленок, выращенных при различном содержании  $N_2$  в газе

Роль азота в процессе синтеза АНС не до конца ясна. Во всяком случае, пока нет убедительных свидетельств вхождения азота в алмаз. Анализ пучков АНС (вместе с оболочкой) по спектрам потерь энергии электронов (EELS) показал [5], что концентрация в них азота, если и есть, то менее 1% ат. Рост УНКА в безазотных смесях  $CH_4-Ar-H_2$ , следуя Грюэну [9], включает активную роль радикала  $C_2$  как строительного кирпичика алмазного кристаллита. Скорость вторичной нуклеации (зарождения следующего кристаллита на границе предыдущего) столь велика, что зерна алмаза не успевают разрастаться, их типичные размеры ограничены величинами 2...10 нм. Атомы (радикалы) азота меняют химические процессы, как в плазме, так и на поверхности, таким образом,

что скорость нуклеации алмаза именно в направлении [110] резко снижается, что дает возможность АНС удлиняться до размеров 150...200 нм (при аспектном отношении 30–40).

#### Литература

1. Barnard, A.S. Ab initio modelling of diamond nanowire structures / A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook // *Nano Lett.*– 2003.– Vol. 3.– P. 1323.
2. Shenderova, O. Would diamond nanorods be stronger than fullerene nanotubes? / O. Shenderova, D. Brenner, R.S. Ruoff // *Nano Lett.*– 2003.– Vol. 3.– P. 805.
3. Barnard, A.S. Electronic band gaps of diamond nanowires / / A.S. Barnard, S.P. Russo, I.K. Snook // *Phys. Rev. B.*– 2003.– Vol. 68.– P. 235407.
4. Arenal, R. Diamond nanowires and the insulator-metal transition in ultrananocrystalline diamond films / R. Arenal [et al.] // *Phys. Rev. B.*– 2007.– Vol. 75.– P. 195431.
5. Vlasov, I.I. Hybrid diamond-graphite nanowires produced by microwave plasma chemical vapor deposition / I.I. Vlasov [et al.] // *Adv. Mater.*– 2007.– Vol. 19.– P. 4058.
6. Ralchenko, V. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties / V. Ralchenko [et al.] // *Diamond Relat. Mater.*– 2007.– Vol. 16.– P. 2067.
7. Williams, O.A. Ultrananocrystalline diamond for electronic applications / O.A. Williams // *Semicond. Sci. Technol.*– 2006.– Vol. 21.– P. R49.
8. Плесков, Ю.В. Электро-химическое поведение азотированных нанокристаллических алмазных электродов / Ю.В. Плесков [и др.] // *Электрохимия.*– 2007.– Т. 43.– С. 868.
9. Vlasov, I.I. Vibrational properties of nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films grown by microwave plasma CVD / I.I. Vlasov [et al.] // *Diamond Relat. Mater.*– 2007.– Vol. 16.– P. 2074.
10. Gruen, D.M. Nanocrystalline diamond films / D.M. Gruen // *Annu. Rev. Mater. Sci.*– 1999.– Vol. 29.– P. 211.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ  
С БЕЛКОВЫМИ МОЛЕКУЛАМИ ПО ДАННЫМ ДСК**

**С.П. Рожков<sup>1</sup>, Н.Н. Рожкова<sup>2</sup>, Г.А. Суханова<sup>1</sup>, А.Г. Борисова<sup>1</sup>,  
А.С. Горюнов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт биологии Карельского НЦ РАН, г. Петрозаводск,  
Россия, e-mail: goryunov@krc.karelia.ru

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

Резкое увеличение подверженности организма человека воздействию углеродных наноматериалов в связи с бурным ростом их промышленного производства и отсутствие однозначности в отношении условий проявления ими токсических свойств требует исследования механизмов такого влияния на молекулярном уровне. Цель настоящей работы – выяснение характера воздействия углеродных наночастиц на термодинамические свойства и структуру белковых макромолекул.

**Материалы и методы**

Исследовались макромолекулы сывороточного альбумина (СА) человека (молекулярная масса 65 кД, размер ~6 нм) в водном растворе; углеродные наночастицы (НЧ) алмаза (НЧА) (размер 6...8 нм), шунгитового углерода (ШУ) (размер 10...100 нм), фуллерена C<sub>60</sub> (C<sub>60</sub>FWS) (размер ~35 нм, минимальный элемент 0,5 нм) в форме водных дисперсий.

Измерения проводились методом дифференциальной сканирующей микрокалориметрии на микрокалориметре ДАСМ 4М с последующим анализом данных на основе деконволюции термограмм термоиндуцированных переходов макромолекулы сывороточного альбумина на гауссовы составляющие.

## Результаты

Эффект, общий для углеродных наночастиц, состоит в том, что введение в белковый раствор наночастиц (НЧ) уже в начальных концентрациях (0,1 г/л) приводит к снижению кооперативности процесса плавления глобулы сывороточного альбумина (рис. 1): увеличивается разрешенность двух максимумов, которая довольно заметна и в отсутствие НЧ. Наибольший эффект производят НЧ шунгитового углерода.

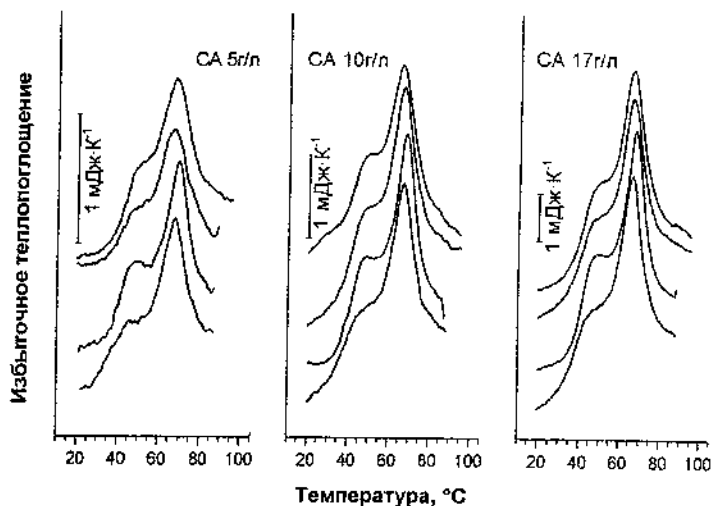


Рис. 1. Микрокалориметрические термограммы плавления макромолекул сывороточного альбумина (СА) в водных растворах (рН 5,5) в присутствии шунгитовых углеродных (ШУ) наночастиц (НЧ): кривые снизу вверх – 0, 0,1, 0,2, 0,3 г/л ШУНЧ. Аналогичные кривые получены для наночастиц алмаза и фуллерена  $C_{60}$  (не показаны)

Наиболее сильной первоначальной выраженностью отличается 1-й переход, отвечающий 1-му структурному домену сывороточного альбумина (СА). При этом дополнительное введение в белковый раствор наночастиц (НЧ) не приводит к увеличению разрешенности максимумов.



Снижение кооперативности плавления глобулы сывороточного альбумина (СА) при увеличении содержания НЧ до 0,1 г/л сопровождается резким увеличением температуры  $T_d$  как главного максимума, так и выявленных путем деконволюции термограмм 1-го и 3-го термопереходов, отвечающих плавлению отдельных термодинамических доменов СА. Это указывает на стабилизацию структуры отдельных термодинамических доменов макромолекулы СА (рис. 2, 3).

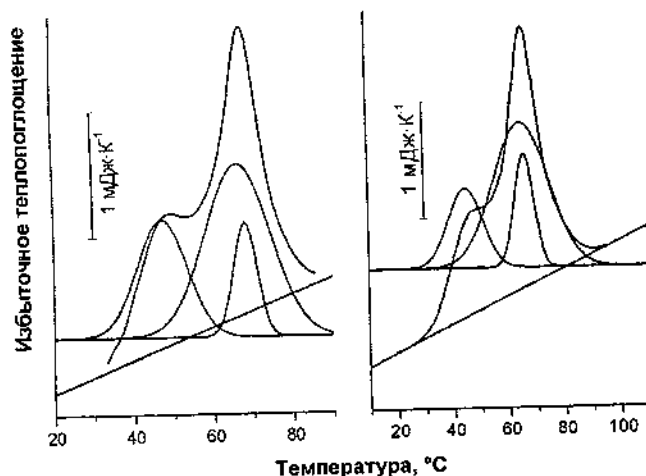
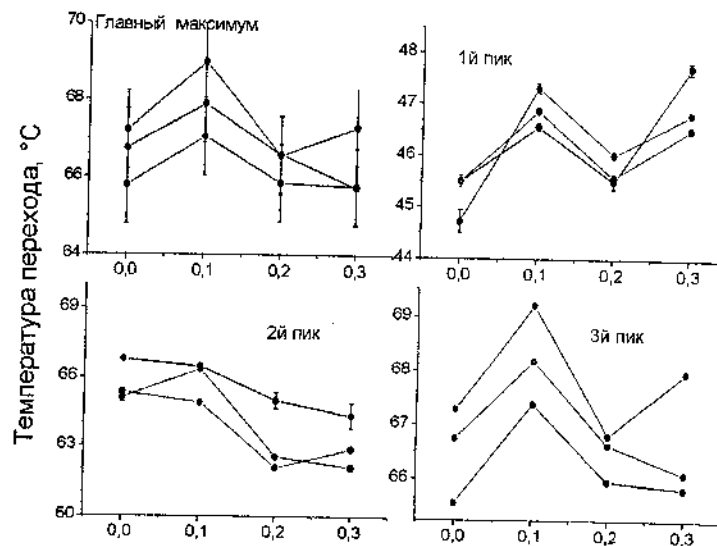


Рис. 2. Деконволюция термограмм (рис. 1) для сывороточного альбумина (СА, 10 г/л) в растворе, содержащем 0,1 г/л углеродных наночастиц: слева – шунгитовых, справа – алмазных. Асимметричная кривая, огибающая и проходящая над остальными – термограмма плавления альбумина; симметричные кривые – ее гауссовы составляющие

Повышение концентрации наночастиц (НЧ) приводит к увеличению удельной энтальпии плавления  $H_d$  как макромолекулы СА в целом, так и 2-го (доминирующего) и 3-го термопереходов (рис. 2, 4), что указывает на стабилизацию структуры молекулы СА в целом.



Концентрация шунгитовых углеродных наночастиц, г/л  
 Рис. 3. Температура  $T_d$  трех отдельных денатурационных переходов и суммарного максимума при плавлении макромолекул сывороточного альбумина (СА) при разном содержании шунгитовых углеродных наночастиц (НЧ). Кривые сверху вниз: 5, 10, 17 г/л СА. Пики получены в результате применения процедуры деконволюции. Аналогичные кривые получены для наночастиц алмаза и фуллерена  $C_{60}$  (не показаны)

Эффекты наночастиц (НЧ) как на температуры, так и на удельную энтальпию переходов снижаются при увеличении концентрации сывороточного альбумина (СА) (рис. 3, 4).

#### Обсуждение

Поскольку рост концентрации сывороточного альбумина (СА) в растворе и сопутствующая агрегация дестабилизируют структуру белковых макромолекул (температура переходов снижастся (рис. 3)), то роль углеродных наночастиц – в противодействии агрегации молекул СА в результате ассоциации СА и НЧ, которые, вероятно, конкурируют друг с другом за участки межмолекулярных контактов.

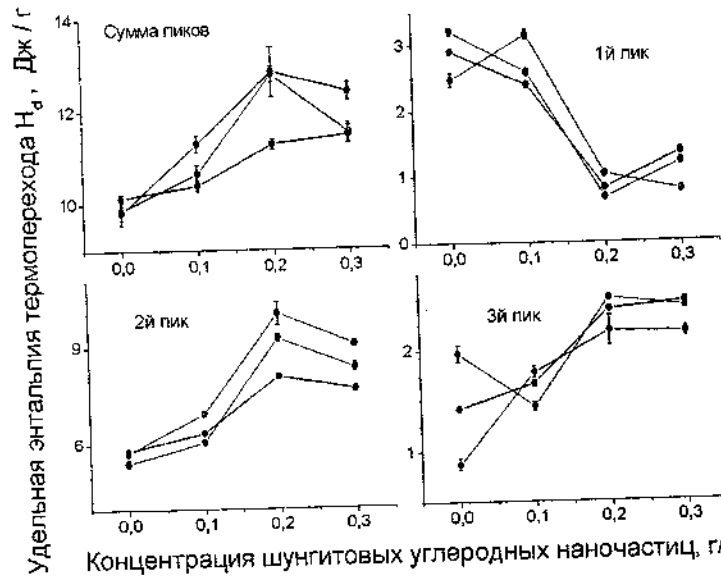


Рис. 4. Энтальпия  $\Delta H_d$  (Дж/г) трех отдельных денатурационных переходов и ее суммарное значение при плавлении макромолекул сывороточного альбумина (СА) в водном растворе в зависимости от содержания шунгитовых углеродных (ШУ) наночастиц (НЧ). Пики получены в результате применения процедуры деконволюции. Аналогичные кривые получены для наночастиц алмаза и фуллерена  $C_{60}$  (не показаны)

Первичный эффект – снижение кооперативности плавления сывороточного альбумина (СА) и повышение температуры переходов – при концентрации наночастиц (НЧ) до 0,1 г/л – возможно, обусловлен взаимодействием НЧ с гидрофобными межмолекулярными полостями СА, в которых обычно связываются жирные кислоты. Дальнейшее ослабление эффекта происходит за счет сорбции на неспецифических поверхностных участках: НЧ на СА и СА на более крупных частицах шунгитового углерода (ШУ), чем и определяется более выраженный эффект ШУ.

Увеличение удельной энтальпии плавления  $\Delta H_d$  2-го и 3-го термоиндуцированных переходов при одновременном уменьшении  $\Delta H_d$  1-го перехода (рис. 4), а также увеличение перекрывания 1-го и 2-го переходов с ростом концентрации наночастиц (НЧ) (рис. 2) свидетельствует об изменении во внутримолекулярных междоменных взаимодействиях под влиянием межмолекулярных взаимодействий с НЧ: происходит перераспределение молекулярных контактов между структурными доменами молекулы альбумина СА, когда частями кооперативной единицы плавления, которой соответствует 2-й – доминирующий – домен, становятся некоторые области 1-го домена. Это обозначает тенденцию объединения доменов.

Сокращение числа доменов сопутствует переходу в функциональное состояние. Таким образом, наиболее близким к функциональному является состояние макромолекулы альбумина (СА) при концентрации наночастиц (НЧ) 0,2 г/л, когда сопоставимое число НЧ взаимодействует как с гидрофобными полостями, так и с поверхностью макромолекулы СА. Это позволяет рассматривать углеродные наночастицы как возможный регулятор транспортной функции сывороточного альбумина.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-04-98825.

**ВЛИЯНИЕ ГИДРАТИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ  
[C<sub>60</sub> FWS] НА ИНИЦИИРОВАННОЕ ХОЛОДНОЙ  
ПЛАЗМОЙ ОКИСЛЕНИЕ ГЕМОГЛОБИНА**

**А.Г. Борисова<sup>1</sup>, Д. Добрынин<sup>2</sup>, В. Игнахин<sup>2</sup>, В.А. Гостев<sup>2</sup>,  
А.С. Горюнов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт биологии Карельского научного центра РАН,  
г. Петрозаводск, Россия; e-mail: borisova@krc.karelia.ru

<sup>2</sup>Петрозаводский госуниверситет, г. Петрозаводск, Россия

Известно, что фуллерены и фуллереноподобные структуры способны проявлять либо прооксидантные, либо антиоксидантные свойства в зависимости от природы факторов, воздействующих на включающую их систему. Это в большой степени относится к биологическим системам, содержащим белковые и мембранные структуры. Остается неясным, каковы те условия, в которых углеродные наноструктуры способны проявлять те или иные свойства, и каков может быть отклик биологической системы на их окислительно-восстановительную активность. В связи с этим в настоящей работе исследовалось влияние фуллерена и наночастиц шунгитового углерода на окислительные реакции в эритроцитах человека *in vitro*.

**Материалы и методы**

Использовались коллоидные дисперсии наночастиц углерода: водорастворимый фуллерен [C<sub>60</sub> FWS], приготовленный по методике Г.В. Андриевского [1], и дисперсия шунгита, содержащая фуллереноподобные структуры и приготовленная аналогично [C<sub>60</sub> FWS].

В качестве обобщенной модели биологического объекта, включающего вероятные мишени воздействия холодной плазмы и углеродных наночастиц (плазматическую мембрану и внутриклеточное содержимое) использовали эритроциты (красные клетки крови, содержащие молекулы гемоглобина –

кислородсвязывающего белка). Окисление гемоглобина человека (HbA, молекулярная масса 68 кД, размер ~6 нм) в клетках инициировали облучением низкотемпературной плазмой атмосферного давления. В качестве источника излучения использовали генератор холодной плазмы, работающий на основе импульсного разряда.

Дисперсии наночастиц в различных концентрациях добавляли в суспензию эритроцитов перед обработкой их холодной плазмой и выдерживали заданное время.

Состояние окисления гемоглобина в клетках в процессе облучения оценивали по спектрам поглощения гемолизата. Спектры регистрировали на спектрофотометре Specord M40. По кинетическим кривым  $\ln N = \ln N_0 - Kt$ , где  $N_0$  и  $N$  – концентрации гемоглобина в начальный момент времени  $t_0$  и момент времени  $t$  соответственно,  $K$  – константа скорости реакции, рассчитывали  $K$  окисления гемоглобина [2].

### Результаты и обсуждение

При обработке суспензии эритроцитов человека излучением холодной плазмы в течение 1 мин гемолиз (нарушение целостности мембраны и клетки) не зарегистрирован, однако состояние окисления внутриклеточного гемоглобина изменялось: белок из окси-формы, содержащей железо со степенью окисления 2+ ( $Fe^{2+}$ ), переходил в физиологически неактивную мет-форму, в которой железо имеет степень окисления 3+ ( $Fe^{3+}$ ). Доля окисленного гемоглобина была пропорциональна времени обработки суспензии клеток холодной плазмой.

Предварительная инкубация эритроцитов в течение 30 мин с водорастворимым фуллереном в концентрации 1–2 мкг/мл перед обработкой холодной плазмой вызывала повышение константы скорости реакции окисления гемоглобина почти в 2 раза (рис. 1). Наночастицы шунгитового углерода в концентрациях 3, 7 и 13 мкг/мл также увеличивали скорость окисления внутриклеточного гемоглобина.

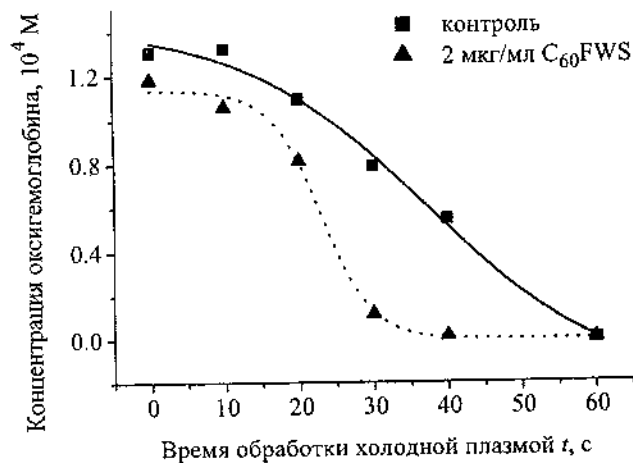
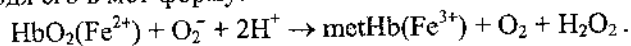


Рис. 1. Изменение концентрации оксигемоглобина в эритроцитах в зависимости от времени воздействия холодной плазмой (ХП) в присутствии водорастворимого фуллерена C<sub>60</sub>

Увеличение скорости реакции окисления гемоглобина в присутствии углеродных наночастиц в суспензии эритроцитов свидетельствует об их прооксидантном действии. В настоящее время уже не вызывает сомнения тот факт, что анти- или прооксидантные свойства одного и того же препарата зависят от условий протекания окислительных процессов [3]. Одним из компонентов холодной плазмы при использовании воздуха в качестве рабочего газа является молекулярный кислород, линия которого зарегистрирована в спектре излучения плазмы. Молекулярный кислород обладает высокой агрессивностью в отношении органических радикалов, что приводит к развитию цепных процессов свободнорадикального окисления. Поэтому активные формы кислорода, образующиеся при прохождении излучения холодной плазмы через слой воды, способны участвовать в окислении гемоглобина, непосредственно переводя его в мет-форму:



В связи с этим мы полагаем, что прооксидантная активность [C<sub>60</sub> FWS] и наночастиц шунгитового углерода в условиях нашего эксперимента может быть обусловлена тем, что при действии холодной плазмы на водную суспензию клеток [C<sub>60</sub> FWS] и фуллереноподобные структуры шунгитового углерода выступают как генератор синглетного кислорода [4].

Таким образом, в условиях инициирования холодной плазмой окислительных процессов в эритроцитах *in vitro* фуллерены [C<sub>60</sub> FWS] и наночастицы шунгитового углерода проявляют прооксидантные свойства.

Авторы выражают благодарность Рожковой Н.Н. за предоставленные растворы и дисперсии наночастиц.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 08-04-98825.

#### Литература

1. Andrievsky, G.V. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes / G.V. Andrievsky [et al.] // J. Chem. Soc. Chem. Commun.– 1995.– Vol. 12.– P. 1281–1282.
2. Benesh, R.E. Equations for the spectrophotometric analysis of hemoglobin mixtures / R.E. Benesh, R. Benesh, S. Yung // Analytical Biochem.– 1973.– Vol. 55, № 1.– P. 245–248.
3. Зенков, Н.К. Окислительный стресс. Биохимический и патофизиологический аспекты / Н.К. Зенков, В.З. Ланкин, Е.Б. Меньщикова.– М.: МАИК Наука/Интерпериодика, 2001.– 343 с.
4. Orfanopoulos, M. Chemical evidence of singlet oxygen production from C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> in aqueous and other polar media / M. Orfanopoulos, S. Kambourakis // Tetrahedron Lett.– 1997.– Vol. 38.– P. 7737–7740.



**МЕТАЛЛОУГЛЕРОДНЫЕ ВОЛОКНА,  
СОДЕРЖАЩИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫЕ МЕТАЛЛЫ  
И НАНОРАЗМЕРНЫЙ СТРУКТУРНО  
УПОРЯДОЧЕННЫЙ УГЛЕРОД**

**А.М. Сафонова, О.В. Бежок, Л.Е. Шпилевская**  
Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: safonova@igic.bas-net.by

Особый интерес в качестве наполнителей полимеров для получения композитов с высокими показателями специальных свойств (антифрикционных, электрических, магнитных и т. д.) представляют металлоуглеродные волокна (Me-УВ), содержащие металлы подгруппы железа или их сплавы [1]. Отличительной особенностью данных Me-УВ является наличие в их составе высокодисперсных металлов с размером частиц 3–20 нм и наноразмерного структурно упорядоченного углерода с  $d_{002} = 0,335$  нм и  $d_{002} = 0,344$  нм, образование которого происходит в результате каталитического воздействия вышеуказанных высокодисперсных металлов [2]. Присутствие в структуре углеродных волокон микронного размера (диаметр волокна составляет порядка 6–8 мкм) наноразмерных фаз металлов и углерода придает данным волокнам комплекс новых свойств, присущий наноразмерным объектам. Использование таких волокон для наполнения полимеров позволяет получать композиционные материалы с улучшенными свойствами.

Так, модификация ароматического полиамида фенилона С-2 никель-углеродными волокнами (Ni-УВ), содержащими в своем составе 20 мас. % никеля, существенно улучшает трибологические свойства этого полимера: коэффициент трения уменьшается в 3 раза, а износостойкость увеличивается в 12 раз [3]. Данный углепластик может быть успешно использован для получения изделий, работающих в условиях высоких нагрузок и температур.

Для получения композитов с высокими прочностными характеристиками важным фактором является характер взаимодействия полимерного связующего с наполнителем. Нами установлено, что присутствие в составе углеродных волокон высокодисперсных металлов приводит к улучшению смачивания данных волокон полимерными связующими. В частности, краевой угол смачивания эпоксидной смолой ЭД-20 металлоуглеродных волокон с температурой термической обработки (ТТО) 500–1000 °С уменьшается в 1,2–1,3 раза по сравнению с исходными УВ (табл. 1).

Таблица 1

**Краевой угол смачивания (град) эпоксидной смолой УВ и Ме-УВ, полученных при различных ТТО**

Образец	ТТО, °С				
	500	600	700	800	900
УВ	62,9	64,5	66,6	72,5	80,1
Fe-УВ	55,2	57,8	59,6	61,2	62,5
Co-УВ	57,6	59,2	61,4	63,2	–
Ni-УВ	58,9	61,3	63,9	64,6	65,3

Хорошая смачиваемость Ме-УВ полимерными связующими способствует равномерному распределению волокон в полимере, что иллюстрирует рис. 1. Как видно из рис. 1б, Ме-углеродные волокна, лучше диспергируются в полимерном связующем, чем УВ без металла (рис. 1а). Это позволяет при одинаковой степени наполнения композиций углеродными волокнами без металла и Ме-УВ более эффективно использовать металлосодержащий углеволокнистый наполнитель для снижения электросопротивления, усадки и коэффициента линейного термического расширения получаемых композиций.

На рис. 2 приведены кривые зависимости удельного объемного электросопротивления токопроводящих лакокрасочных покрытий (на основе цапон-лака) от концентрации различных углеродных наполнителей. Как следует из рисунка, при использовании технического углерода и графита нельзя достичь степени наполнения выше 30 мас. % вследствие того, что

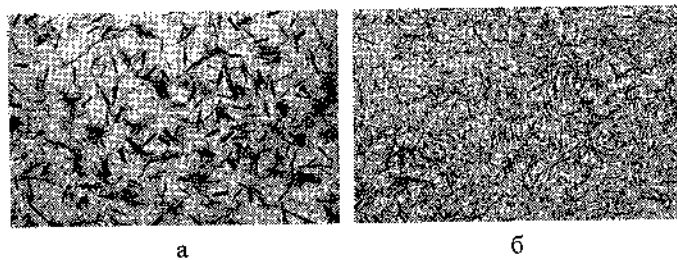


Рис. 1. Распределение углеродных (а) и Ме-углеродных (б) волокон в полимерной пленке на основе поливинилового спирта при степени наполнения 10 мас. %

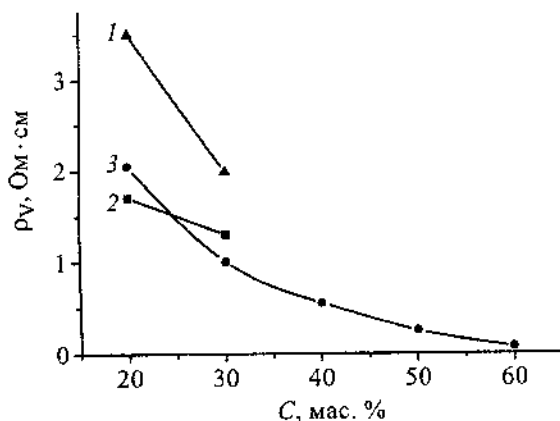


Рис. 2. Зависимость удельного объемного сопротивления токопроводящих покрытий от концентрации наполнителя (связующее – цапон-лак, наполнитель: 1 – технический углерод, 2 – графит ГЛ 1, 3 – Ni-УВ)

получаемые композиции имеют высокую вязкость и плохо наносятся на окрашиваемые поверхности. Формирующиеся на их основе покрытия имеют низкие прочностные характеристики, плохую адгезию к окрашиваемым поверхностям и характеризуются нарушением сплошности с образованием трещин. В то же время на основе Ni-УВ можно получить токопроводящую высоконаполненную краску (до 60 мас. % наполнения) с высокими прочностными показателями и хорошей адгезией к поверхности нанесения.

Это свидетельствует о высокой эффективности использования разработанных нами Me-УВ для получения токопроводящих полимерных композиций с высокими прочностными показателями. Дополнительным достоинством данных покрытий является их высокая намагниченность (вследствие присутствия в составе волокон металлов подгруппы железа), что позволяет существенно расширить варианты их практического применения. Кроме того, при получении электропроводящих композиций с использованием Me-УВ анизодиаметрическая форма волокнистого наполнителя позволяет более существенно снизить величину электросопротивления композиционных покрытий по сравнению с неволокнистыми углеродными наполнителями (при одинаковой степени наполнения). При этом сохраняются высокие прочностные показатели полимерного покрытия.

Таким образом, полученные результаты показывают перспективность использования металлоуглеродных волокон в качестве наполнителя полимерных матриц при получении углепластиков со специальными свойствами (антифрикционными, электропроводящими, магнитными и т. д.).

#### **Литература**

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

2. Сафонова, А.М. Формирование упорядоченных структур углерода в процессе пиролиза гидратцеллюлозы, содержащей металлы подгруппы железа / А.М. Сафонова [и др.] // Сб. науч. тр. IX Междунар. конф. «Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов», 05–11 сент. 2005 г.– Севастополь, 2005.– С. 422–425.

3. Сафонова, А.М. Формирование высокодисперсных металлов и структурно упорядоченного углерода в составе металлоуглеродных волокон / А.М. Сафонова [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. / Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси.– Минск, 2006.– С. 342–348.

Л.В. Баран

Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь,  
e-mail: brlv@mail.ru

Пленки титан-фуллерит имеют широкую перспективу использования в биомедицине и электронной технике [1, 2]. Свойства материала во многом определяются его структурой. Целью настоящей работы является исследование структуры пленок титан-фуллерит в зависимости от толщины слоев и температуры подложки.

Пленки получены методом термического напыления в вакууме на установке «ВУП-5М» при давлении остаточных паров воздуха  $10^{-3}$  Па. В качестве исходного материала использовались титан марки ВТ1-0 и фуллеритовый порошок  $C_{60}$  чистоты 99,9%. На подложку из окисленного монокристаллического кремния сначала конденсировалась пленка фуллерита, а затем пленка титана. Также получены образцы из совмещенного атомно-молекулярного потока с массовой долей титана 40%. Фазовый состав пленок контролировался на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-3.0» в медном  $K_{\alpha}$ -излучении. Структура пленок исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1455 VP и сканирующего зондового микроскопа Solver P47-PRO. В качестве зондов использовались стандартные кремниевые кантилеверы с радиусом закругления кончика иглы 10 нм.

На рис. 1 представлены АСМ-изображения поверхности пленок фуллерита и титана с различной толщиной слоев. При конденсации фуллеритовой пленки толщиной 500 и 2500 нм на неподогреваемую подложку из окисленного монокристаллического кремния формируется гранулированная пленка с латеральным размером гранул 40...80 нм и 200...500 нм соответственно, при

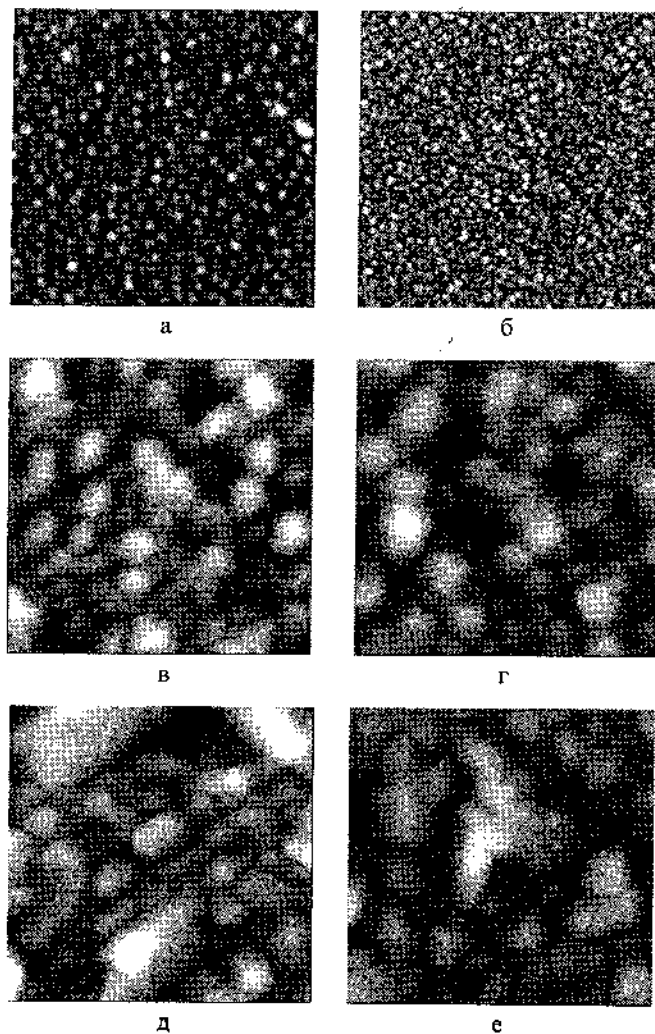


Рис. 1. АСМ-изображения пленок  $C_{60}$  (а, в, д) и  $Ti-C_{60}$  (б, г, е) с различной толщиной слоев  $C_{60}$  и  $Ti$ , конденсируемых на холодную (а, б, в, г) и нагретую до 420 К (д, е) подложки:  
 а – 500 нм; в, д – 2500 нм; б –  $C_{60}$  ( $d = 500$  нм) –  $Ti$  ( $d = 200$  нм);  
 г –  $C_{60}$  ( $d = 2500$  нм) –  $Ti$  ( $d = 200$  нм); е –  $C_{60}$  ( $d = 2500$  нм) –  
 $Ti$  ( $d = 60$  нм). Область сканирования  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup>

этом средняя арифметическая шероховатость пленок не превышает 3 нм для пленки  $C_{60}$  толщиной 500 нм и 20 нм для пленки  $C_{60}$  толщиной 2500 нм. Пленка фуллерита толщиной 2500 нм при конденсации на нагретую до  $T = 420$  К подложку имеет структуру ограниченных кристаллов размером 1–2 мкм, при этом средняя арифметическая шероховатость пленки достигает 80 нм. При осаждении титановой пленки толщиной 60 и 200 нм на подложки, имеющие различную шероховатость подстилающего слоя фуллерита, формируются слои титана, повторяющие рельеф фуллеритовой пленки (рис. 1б, г, е), при этом шероховатость поверхности незначительно увеличивается (табл. 1).

Таблица 1

Основные параметры шероховатости пленок Ti- $C_{60}$

Толщина пленок, нм		Средняя шероховатость, нм	Средняя арифметическая шероховатость, нм	Среднеквадратичная шероховатость, нм
$C_{60}$	Ti			
500	–	9	3	4
2500	–	75	20	25
2500*	–	280	80	95
500	200	20	5	6
2500	200	130	25	30
2500*	60	310	85	100

\*Примечание: пленки получены на нагретую до  $T = 420$  К подложку

Рентгенограммы образцов с различной толщиной слоев представлены на рис. 2. На рентгенограмме образца  $C_{60}(d = 500 \text{ нм}) - \text{Ti}(d = 200 \text{ нм})$  в области малых углов наблюдается гало небольшой интенсивности, образованное линиями, соответствующими отражениям от плоскостей фуллеритовой фазы. Титан представлен двумя наиболее интенсивными линиями (002) и (101) (параметры кристаллической решетки  $a = 0,29511$  нм и  $c = 0,46848$  нм), остальные линии находятся на уровне фона, что свидетельствует о нанокристаллической струк-

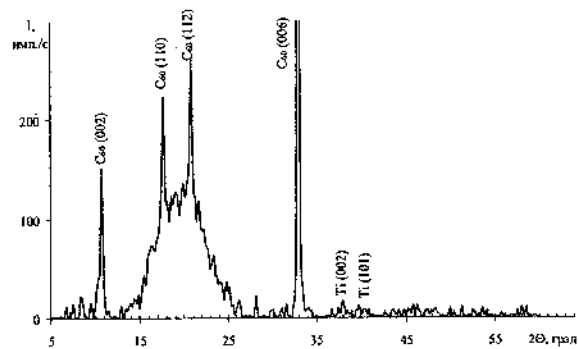
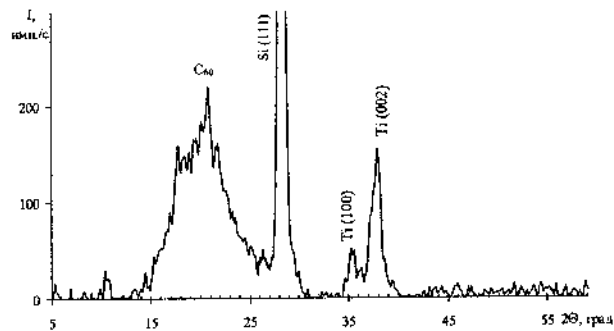
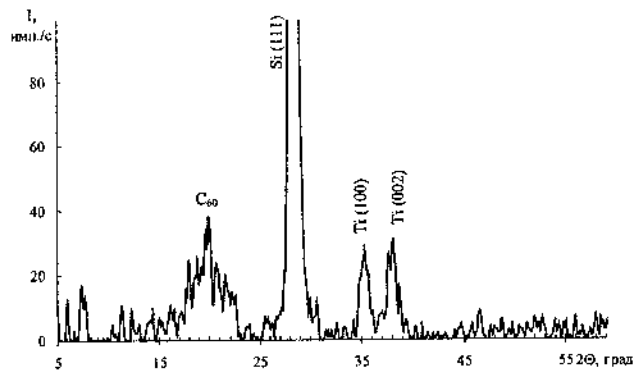


Рис. 2. Рентгенограммы пленок:  
 а -  $C_{60}$  ( $d = 500$  нм) -  $Ti$  ( $d = 200$  нм);  
 б -  $C_{60}$  ( $d = 2500$  нм) -  $Ti$  ( $d = 200$  нм);  
 в -  $C_{60}$  ( $d = 2500$  нм) -  $Ti$  ( $d = 60$  нм)



туре полученных пленок. При толщине пленки фуллерита 2500 нм увеличивается интенсивность гало в малоугловой области, а на рентгенограммах образцов, конденсированных на подогретую подложку, на фоне гало выделяются три узких пика, соответствующих отражениям от плоскостей фуллерита (002), (110), (112), индицируемых в гексагональной сингонии ( $a = 1,0020$  нм,  $c = 1,6381$  нм). Толщина титановой пленки в этой серии образцов составляет 60 нм, поэтому на рентгенограмме линии титана находятся на уровне фона.

При получении пленки из совмещенного атомно-молекулярного потока формируется однородная структура с латеральным размером гранул 400 нм (рис. 3), при этом средняя арифметическая шероховатость составляет 11 нм. В процессе напыления происходит взаимодействие атомов титана и молекул  $C_{60}$ , в результате которого образуется новая фаза, о чем свидетельствует появление линий на рентгенограмме (рис. 4), не принадлежащих ни титану, ни фуллериту. Изображение z-составляющей градиента электрических сил (рис. 3б), полученное методом электросиловой микроскопии [1], указывает на однородность распределения Ti и  $C_{60}$  в полученной пленке.

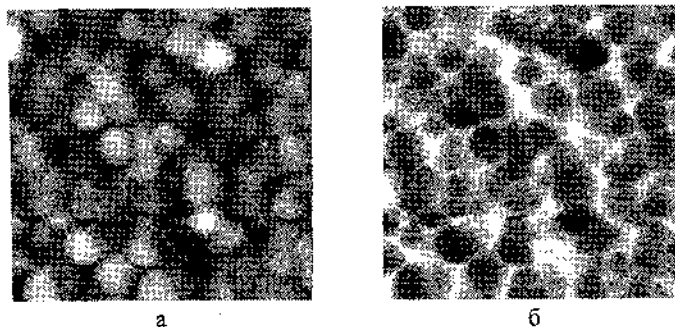


Рис. 3. АСМ-изображения топографии (а) и z-составляющей градиента электрических сил (б) вблизи поверхности однослойных пленок Ti- $C_{60}$  ( $d = 250$  нм) с массовой долей титана 40% (область сканирования  $3 \times 3$  мкм<sup>2</sup>)

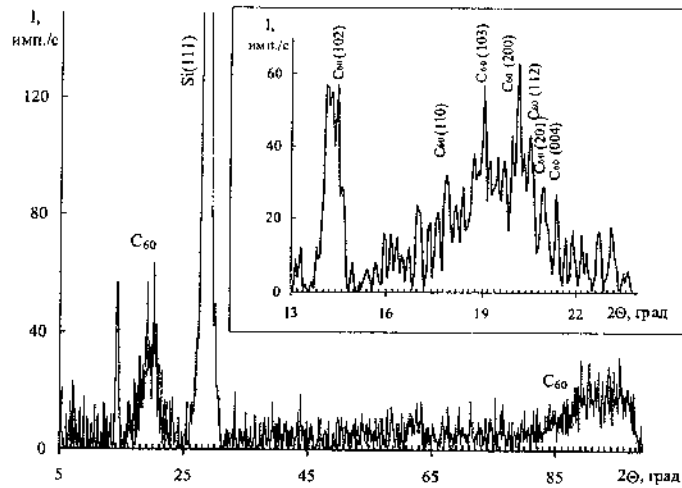


Рис. 4. Рентгенограмма пленки титан-фуллерит с долей Ti – 40 мас. %

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что структура пленок титан-фуллерит зависит от толщины конденсируемого слоя, шероховатости подстилающего слоя и температуры нагрева подложки.

#### Литература

1. Лашнева, В.В. Возможности использования материалов с фуллереновым покрытием в эндопротезах суставов / В.В. Лашнева [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: сб. тез. докл.– Минск: Технопринт, 2002.– С. 202–203.
2. Витязь, П.А. Фуллеренсодержащие структуры для практических приложений / П.А. Витязь, С.А. Жданок, Э.М. Шпилевский // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр.– Минск: Ин-т тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2006.– С. 3–15.
3. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов.– М.: Техносфера, 2004.– 144 с.

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ СОЗДАНИЯ  
ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР**

**О.К. Алексеева<sup>1</sup>, А.А. Котенко<sup>1</sup>, Е.В. Нефёдова<sup>1</sup>,  
Ю.С. Нечаев<sup>2</sup>, М.М. Челяк<sup>1</sup>, Б.Л. Шапир<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Российский научный центр «Курчатовский институт»,  
г. Москва, Россия, e-mail: alex@hepti.kiae.ru

<sup>2</sup> Институт металловедения и физики металлов  
г. Москва, Россия

Для разработки научных основ технологии создания новых композитных углеродных наноструктурных мембран необходимо проводить работы в двух взаимосвязанных направлениях:

1) экспериментальное определение условий формирования требуемого наноструктурного селективного слоя и исследование его характеристик;

2) изучение механизмов молекулярного транспорта в углеродных (графитовых) наноструктурах и композитах, содержащих эти наноструктуры, с целью оптимизации условий синтеза мембран, удовлетворяющих современным технологическим требованиям.

До настоящего времени нет надежных методов получения углеродных мембран, сочетающих в себе уникальные свойства наноструктур, и в то же время обладающих требуемыми эксплуатационными свойствами (механической прочностью, термо- и химической стойкостью).

В наших работах предлагается подход, направленный на использование промышленно выпускаемых полимеров, контролируемая карбонизация которых на термо- и химически стойких керамических носителях приводит к формированию необходимых углеродных (нано)структур и, следовательно, к синтезу композитных мембран с улучшенными массообменными (селективность, проницаемость) и эксплуатационными свойствами.

В проведенных исследованиях в качестве основного прекурсора использованы промышленно выпускаемые в РФ растворы на основе феноло-формальдегидных смол (ФФС). Фенольные смолы применяются для получения различных углеродных (графитовых) материалов – для пропитки прессованных изделий в качестве связующего вместо каменноугольного пека, в упрочненных углеродных композитах, а также в качестве исходных материалов для стекло- и пеноуглерода. Важно отметить, что карбонизация ФФС в определенных условиях приводит к образованию углеродных нанотрубок, нановолокон и других наноструктур.

С целью выяснения влияния структуры и состава подложки методами термогравиметрии и рентгеновской дифракции изучены особенности процесса карбонизации полимерных слоев и формирования углеродного селективного слоя на следующих подложках: трубчатой керамике различной пористости (средний размер пор от 40 нм до 5 мкм) на основе оксидов алюминия, титана и циркония; плоских оксидных мембранах; трубчатой керамике на основе  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  с дополнительными поверхностными слоями из Mo, Ti, Cr, карбидов хрома и кремния (нанесенными химическими и физическими методами). Условия карбонизации образцов и данные термогравиметрии подробно описаны в [1].

Анализ полученных рентгеновских дифрактограмм (ДРОН 3М, излучение  $\text{Cu } K_\alpha$ ) показал, что наблюдаемые структурные преобразования при карбонизации в одинаковых условиях зависят от конкретной подложки. Аналогичных структурных изменений в ФФС без подложки не наблюдается. Первый широкий пик (его типичное для ФФС положение  $2\theta \sim 18,5^\circ$ ; после термостабилизации при 423 К по нашим данным  $2\theta \sim 20^\circ$ ) при нагреве до 973 К смещается к  $2\theta \sim 23...25^\circ$ . В различной степени проявляется новое структурирование с образованием графитовых фрагментов (кристаллитов) с разным межслоевым расстоянием (обусловленное комбинацией графитовой и так называемой турбостратной структур). Кроме первого пика регистрируются пики при  $2\theta \sim 43^\circ, 54^\circ, 78^\circ$ , соответствующие (100), (004), (110). Появление пика  $\sim 43^\circ$  свидетельствует о начале

формирования кристаллитов с трехмерной упорядоченной структурой. Значения межплоскостного расстояния  $d_{002}$  определены из рентгенограмм по положению первого пика (002). Оно меняется от 0,356 до 0,395 нм в зависимости от типа подложки. Отличается также и ширина пика (002) на полувысоте. В некоторых случаях увеличивается количество аморфного углерода. На подложке из  $TiO_2$ -керамики была получена типичная (углеродная) карбонизованная мембрана, на рентгенограмме которой имеются пики при  $2\theta \sim 24,5^\circ, 43^\circ, 54^\circ, 78^\circ$ . Однако уширение пиков свидетельствует о разупорядоченности графитовых фрагментов. Присутствует и аморфная фаза, количество которой растет с ростом температуры карбонизации. Менее эффективна карбонизация ФФС на керамике на основе  $\alpha-Al_2O_3$  со средним размером пор 40 нм. Образуется большое количество аморфного углерода, межслоевое расстояние равно 0,395 нм, т. е. намного больше характерной для графита величины, пик в области  $2\theta \sim 43^\circ$  отсутствует. При использовании керамической подложки на основе  $\alpha-Al_2O_3$  с порами 0,2 мкм карбонизация завершается при нагреве до 973 К (заметим, что эта керамика содержит довольно много примесей, среди которых могут быть каталитически активные элементы), происходит образование новой поверхностной структуры, формируется тонкий поверхностный углеродный слой с хорошей адгезией. Аморфный углерод не образуется. Интересно, что при карбонизации ФФС на подложках из этой керамики с дополнительным поверхностным слоем, содержащим  $Cr$ , межслоевое расстояние составляет 0,356 нм – наиболее близкое к графиту среди изученных нами образцов, карбонизованных при 973 К.

Поскольку наиболее интересные для наших целей структурные преобразования наблюдались при карбонизации полимеров на керамических трубках на основе альфа-оксида алюминия (в том числе содержащих в поверхностном слое хром, никель), и принимая во внимание высокие эксплуатационные свойства (термо- и химическую стойкость) этой керамики, основная часть исследований проведена с ее использованием. Показано, что в зависимости от пористой структуры подложки

возможно формирование двух типов мембран: тип А с поверхностным углеродным селективным слоем, и тип Б – с модифицированными порами приповерхностного слоя подложки (для крупнопористой керамики, где наблюдается значительное проникновение ФФС в подложку).

Принимая во внимание известные данные о формировании углеродных нанотрубок, графитовых нановолокон и других наноструктур при пиролизе полимеров в присутствии катализаторов (напр., металлов группы железа), а также наши данные по рентгеновской дифракции, мы разработали несколько вариантов методики введения катализаторов. Для создания мембран типа А катализатор должен быть нанесен на поверхностный слой подложки. Для этого может быть использован метод магнетронного распыления. Также возможно введение катализатора или его прекурсора (например, соли соответствующего металла) в полимер. Для синтеза мембран типа Б, когда необходима модификация внутренней поверхности крупных пор («графитизация в порах») катализатор вводится в раствор полимера, и применяется либо при карбонизации в одну стадию, либо после первичного нанесения и карбонизации полимера без катализатора. Проведены предварительные эксперименты с применением всех перечисленных методов. Рентгеноструктурный анализ некоторых образцов (в частности, синтезированных с порошком Ni) подтверждает возможность образования графитовых наноструктур (появление пиков при  $2\theta \sim 26,5^\circ$ ).

Мембранные свойства нанопористых материалов определяются как адсорбционными, так и диффузионными процессами. Изучение этих характеристик особенно важно для создания мембран нового поколения, селективный слой которых содержит углеродные нанотрубки, наноструктурированный графит и другие углеродные наноструктуры. Противоречивость немногочисленных литературных данных, относящихся к поведению газов и жидкостей внутри углеродных нанотрубок (УНТ) и других наноструктур, очевидно обусловлена тем, что не принимаются во внимание важные вопросы о природе и механизмах адсорбции и кинетике диффузии. Анализ,

проведенный нами для водорода, показывает, что обнаруженные некоторыми исследователями необычные свойства мембран на основе УНТ и некоторых других углеродных наноструктур (ускоренная диффузия по сравнению с обычной в режиме Кнудсена, не соответствующая этому режиму селективность 10...20 для пары метан-водород), по-видимому, могут быть объяснены с помощью диффузионных моделей и характеристик, учитывающих возможные хемосорбционные процессы для водорода в графите и родственных углеродных наноматериалах с  $sp^2$ -гибридизацией [2]. «Аномальный» режим Кнудсена может быть обусловлен монослойной хемосорбцией водорода (в том числе и из метана в случае смеси метан-водород) на хемосорбционных углеродных центрах, отвечающих процессам диссоциативно-ассоциативной хемосорбции I и II [2]. При этом происходит усиление упругого отталкивания молекул водорода (или, в еще большей степени, метана) от углеродных «стенок», «декорированных» хемосорбированными атомами водорода.

Для уточнения влияния конкретной структуры углеродных слоев на селективность необходимы дальнейшие исследования, в частности, оценка эффективности хемосорбции разных газов при конкретных давлениях и температурах, а также возможный вклад поверхностной диффузии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (номер проекта 06-08-00614а).

#### **Литература**

1. Алексеева, О.К. Высокотемпературные фильтры и газоразделительные мембраны, полученные в условиях контролируемой карбонизации полимеров / О.К. Алексеева, А.А. Котенко, М.М. Челяк // Мембраны. – 2007. – № 4(36). – С. 3–16.
2. Нечаев, Ю.С. Пути решения актуальной проблемы сорбционного хранения водорода на борту автомобиля с топливными элементами / Ю.С. Нечаев, О.К. Алексеева // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 3(47). – С. 32–35.

**ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ  
НАНОМАТЕРИАЛОВ****С.С. Агафонов, А.А. Филиппов**

РНИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия,

e-mail: agaph@mail.ru

Для изучения возможностей создания систем безопасного хранения горючих газов и жидкостей проведено исследование сорбции углеводородов и их производных кристаллическими фуллеритами  $C_{60}$ . Получение комплексов осуществлялось путем диффузионного внедрения молекул хлористого метилена ( $CH_2Cl_2$ ), хлороформа ( $CHCl_3$ ), четыреххлористого углерода ( $CCl_4$ ), гептана ( $C_7H_{16}$ ) в межмолекулярное пространство фуллерена. В высокую емкость загружалось 100 мг  $C_{60}$  или нанотрубок и 50 мл растворителя. Полученная смесь выдерживалась в течение 30 суток при температуре 7–9 °С. Затем кристаллы фуллерена отфильтровывались на бумажном фильтре. В случае с галогенпроизводными метана отфильтрованные кристаллы высушивались в вакуум-эксикаторе. Изучение динамики сорбции показывает, что предельное в нормальных условиях поглощение достигается за 7 суток.

С помощью нейтронной и рентгеновской дифракции мы изучили структуру соединений фуллеренов с углеводородами и их хлорпроизводными и установили образование сверхструктур внедрения, возможный вид которых проанализирован в рамках теории концентрационных волн. В соединении с гептаном ( $C_7H_{16}$ ), н-октаном ( $C_8H_{18}$ ), четыреххлористым углеродом ( $CCl_4$ ) на картине нейтронной дифракции имеют место дополнительные, по отношению к чистому фуллерену, пики, которые можно проиндексировать в той же ГЦК-решетке, что и решетка чистого фуллерита (рис. 1). Анализ показал, что такая картина характерна для тетраэдрических сверхструктур с волновым вектором  $\kappa = 2\pi b^*$  и составом  $A_2X$  и  $A_4X_3$ .



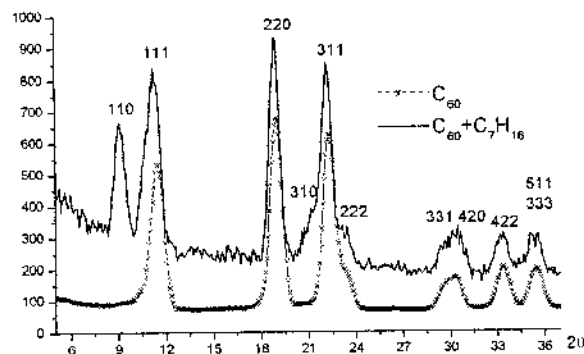


Рис. 1. Нейтронограмма комплекса  $C_{60}$  с н-гептаном

Методом термогравиметрии мы получили зависимость температуры десорбции от состава поглощаемого соединения в ряду:  $(CH_2Cl_2) - (CHCl_3) - (CCl_4)$ . Термическая устойчивость комплексов  $C_{60} \cdot CH_{4-n}Cl_n$  растет с увеличением количества атомов хлора в молекуле ХЗМ (табл. 1).

Таблица 1

Термическая устойчивость комплексов  $C_{60} \cdot CH_{4-n}Cl_n$

ХЗМ	$t_{\text{кип.}} \text{ ХЗМ, } ^\circ\text{C}$	$t_{\text{разд.}} \text{ } C_{60} \cdot CH_{4-n}Cl_n, ^\circ\text{C}$	$\Delta m, \%$
$CH_2Cl_2$	40	68 – 71	12
$CHCl_3$	61	85 – 86	15
$CCl_4$	76	91 – 93	22

Экстраполируя полученную зависимость, можно ожидать, что температура разложения возможного комплекса с  $CH_4$  будет около  $50^\circ\text{C}$ .

Для соединения  $C_{60}$  с ненасыщенным галогенпроизводным – тетрачлорэтиленом  $C_2Cl_4$  сравнительный анализ, проведенный в рамках теории концентрационных волн, показал, что соединение тетрачлорэтилена представляет собой другой тип сверхструктуры внедрения по сравнению с ранее полученным  $C_{60} \cdot CCl_4$ . На картине нейтронной дифракции имеют место дополнительные сверхструктурные пики (рис. 2), которые соответствуют звезде волнового вектора  $\kappa = 2\pi b^*$  и октаэдрической сверхструктуре типа  $A_4X$ , тогда как соединение с  $CCl_4$  соответствует тетраэдрической сверхструктуре типа  $A_2X$ .

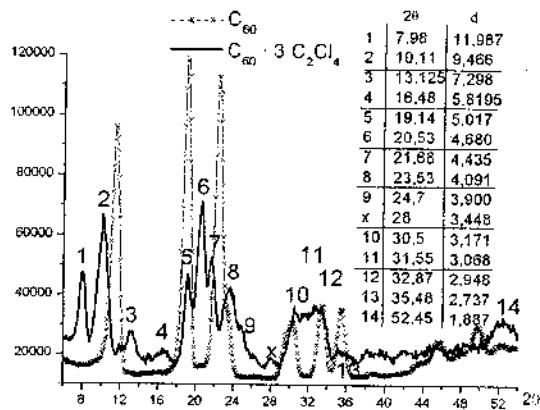


Рис. 2. Нейтронограмма комплекса  $C_{60} \cdot 3C_2Cl_4$

Изучено также взаимодействие образцов нанотрубок с галогенпроизводными метана и установлено заметное изменение дифракционной картины в результате взаимодействия. Эти изменения выражаются в появлении гало при  $\sin \theta / \lambda = 0,1$ , которое исчезает при выдерживании образца на воздухе в течение нескольких часов, и дополнительного «графитного» пика при  $d = 3,41 \text{ \AA}$ , который сохраняется при нагреве образца до  $570 \text{ }^\circ\text{C}$  (рис. 3). Можно полагать, что эти изменения отражают взаимодействие молекул с различными составляющими образца – графитом и нанотрубками.

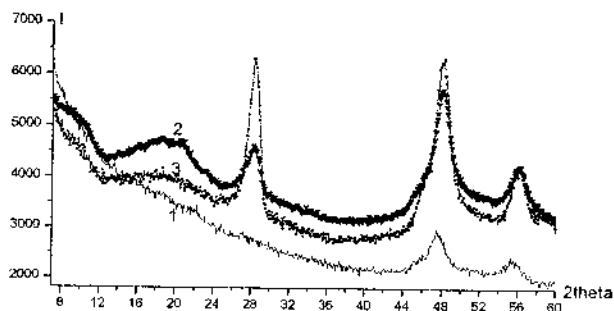


Рис. 3. Взаимодействие  $CHCl_3$  и  $CCl_4$  с углеродным субстратом, содержащим нанотрубки: 1 – исходная сажа; 2 – соединение с  $CHCl_3$ ; 3 – соединение с  $CCl_4$

**ОСАЖДЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ ПЛЕНОК ЛАЗЕРНО-ПЛАЗМЕННЫМ  
МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФИТОВЫХ  
МИШЕНЕЙ РАЗЛИЧНОГО ТИПА**

**В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев, М.П. Самцов**

Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко,  
Белорусский государственный университет, г. Минск, Беларусь,  
e-mail: ghusakou@ Rambler.ru

**Введение**

В настоящее время значительный интерес проявляется к развитию технологий нанесения тонких углеродных пленок (УП) на различные материалы. Такие покрытия могут обладать рядом уникальных свойств: высокие твердость, износостойкость, коррозионная стойкость, электрическое сопротивление, оптическая прозрачность и т. д. Благодаря этому УП находят все более широкое применение в современных высоких технологиях.

Свойства углеродных пленок, во многом, определяются технологией их нанесения. Однако, на наш взгляд, значительную роль играет и структура углерода, используемого в качестве источника при осаждении покрытий. Целью настоящей работы является изучение влияния степени структурного совершенства графитовой мишени на структуру УП, осаждаемых лазерно-вакуумным методом.

**Методика эксперимента**

Для осаждения углеродных пленок применялся YAG:Nd<sup>3+</sup> лазер фирмы Lotis-TII с частотой следования лазерных импульсов 5 Гц. Лазерное излучение длиной волны  $\lambda = 1064$  нм и длительностью импульса  $\tau = 20$  нс фокусировалось на графитовую мишень, расположенную в вакуумной камере, в

которой поддерживалось давление  $2,6 \cdot 10^{-3}$  Па. Плотность мощности лазерного излучения во всех экспериментах равнялась  $2,8 \cdot 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>. В результате взаимодействия лазерного излучения с графитом формировался расширяющийся плазменный факел. Частицы углерода, содержащиеся в факеле, осаждались на кремниевые подложки, которые располагались параллельно мишени на расстоянии 100 мм от нее. При осаждении УП осуществлялся дополнительный подогрев подложек до температуры 500 К.

В качестве мишеней использовалось три разных типа графита. Мишени № 1 и № 2 были изготовлены из графита марки МГ10СЧ-7-3. Мишень № 1 представляла собой исходный материал. Мишень № 2 подвергалась дополнительной обработке в вакууме не хуже  $10^{-2}$  Па при температуре 2000 °С в течение 2 ч. Мишень № 3 была изготовлена из высокоориентированного пиролитического графита марки УПВ1-ТМО. Оба использованных графита относятся к классу особо чистых материалов, но имеют различную структуру [1].

Структура графитовых мишеней и полученных из них УП характеризовались методами комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии.

#### **Результаты и обсуждение**

На рис. 1 приведены спектры КРС графитовых мишеней. Для всех образцов в спектрах проявляются 3 линии с максимумами при 1350, 1580 и 1620 см<sup>-1</sup>. Одинокая узкая интенсивная линия 1580 см<sup>-1</sup> (*G*-линия) характерна для образцов монокристаллического графита. Возникновение линий 1350 и 1620 см<sup>-1</sup>, обозначаемых соответственно *D* и *D'*, в большинстве современных исследований со ссылкой на пионерскую работу Туинстры и Кёнига [2] связывают с нарушением правил отбора за счет конечного размера кристаллитов в поликристаллических графитоподобных материалах. В [2] была также выведена получившая широкое распространение эмпирическая зависимость,

согласно которой линейный размер графитового кристаллита обратно пропорционален отношению интенсивностей  $I_D/I_G$ .

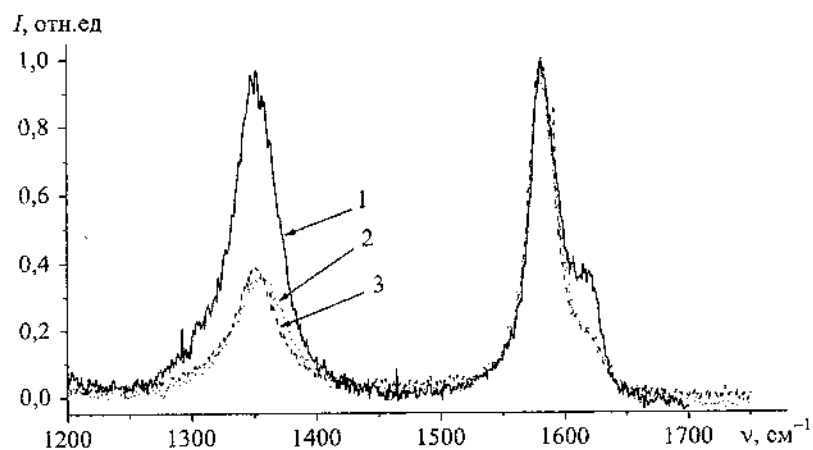


Рис. 1. Спектры КРС графитовых мишеней. 1 – графит МГ1 исходный; 2 – графит МГ1, прошедший дополнительную термообработку в вакууме; 3 – графит УПВ1

Результаты обработки спектров КРС с использованием методики [2] приведены в табл. 1. Там же для сравнения приведены размеры кристаллитов, полученные с помощью рентгеноструктурного анализа. При анализе дифрактограмм применялись различные методы определения размеров кристаллитов – по уширению линий (002) и (110) и по соотношению интенсивностей линии (002) и близко расположенных линий (100) и (101) [3], а также по положению максимума линии (002) [4]. Все эти методы дали схожие результаты, которые хорошо согласуются с данными электронной микроскопии. Из таблицы хорошо видно, что результаты определения размеров кристаллитов по данным КРС и рентгеноструктурного анализа принципиально различаются. На наш взгляд, более достоверными выглядят результаты рентгеноструктурного анализа, которые подтверждаются данными электронной микроскопии. Таким образом, полученные

результаты позволяют усомниться в применимости зависимости Туинстры и Кёнига для оценки размеров кристаллитов в углеродных материалах. Возникновение линий 1350 и 1620  $\text{см}^{-1}$  в спектрах КРС, по-видимому, связано не с уменьшением размеров кристаллитов, а с наличием микронапряжений и искажений кристаллической решетки в графитовых материалах.

Таблица 1

**Результаты оценок размеров кристаллитов в графитовых мишенях**

Тип мишени	Размеры кристаллитов по данным КРС		Размеры кристаллитов по данным рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии	
	$I_D/I_G$	$L_a$ , нм	$L_{(002)}$ , нм	$L_{(002)}$ , нм
МГ1 исходный	1,627	1,38	17000	300
МГ1 отожженный	0,668	3,37	15000	128
УПВ1	0,658	3,42	2500	14

Обобщая результаты исследования графитовых мишеней можно сделать следующие выводы. Оба исследованных графита имеют пластинчатую структуру. Средний размер (объем) кристаллитов для графита МГ1 на порядок больше, чем для графита УПВ1. Однако исходный графит МГ1 характеризуется более высоким уровнем внутренних напряжений. Отжиг графита МГ1 при температуре 2000  $^{\circ}\text{C}$  приводит к некоторому уменьшению размеров кристаллитов и снятию большей части внутренних напряжений.

На рис. 2 приведены спектры КРС УП, полученных с использованием описанных выше мишеней. Спектры всех образцов содержат широкие полосы с максимумами в диапазонах 1390–1410 и 1560–1570  $\text{см}^{-1}$ . Полоса 1560–1570  $\text{см}^{-1}$  обусловлена наличием в пленках наноразмерных кристаллитов углерода с графитоподобной структурой. Полоса 1390–1410  $\text{см}^{-1}$

связана с нанокристаллитами  $sp^3$ -связанного углерода [5–6]. Из рис. 2 следует, что доля  $sp^3$ -связанного углерода в пленках увеличивается при переходе от мишени № 1 (исходный графит МГ1) к мишени № 3 (графит УПВ1).

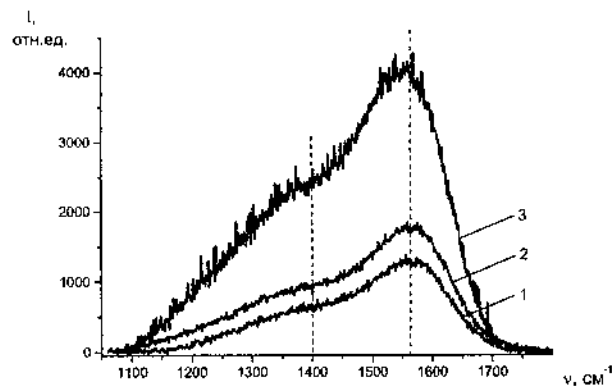


Рис. 2. Спектры КРС алмазоподобных УП, осажденных с использованием различных графитовых мишеней: 1 – графит МГ1 исходный; 2 – графит МГ1, прошедший дополнительную термообработку в вакууме; 3 – графит УПВ1

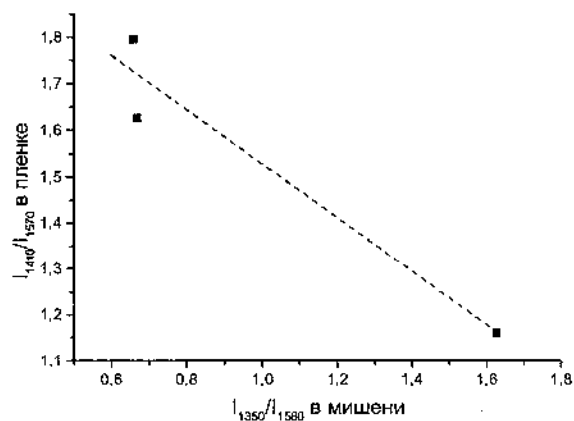


Рис. 3. Зависимость между соотношениями интегральных интенсивностей основных полос в спектрах КРС углеродных пленок и соответствующих им мишенях

Сравнение относительных интенсивностей основных полос в спектрах КРС УП и соответствующих им мишеней (рис. 3) позволяет сделать предположение о том, что рост структурного совершенства графитовой мишени приводит к увеличению содержания  $sp^3$ -связанного углерода в получаемых из нее пленках.

#### **Выводы**

В результате проведенной работы можно сделать следующие выводы.

1. Углеродные пленки, получаемые методом лазерно-плазменного осаждения, имеют алмазоподобную структуру и представляют собой наноструктурированный композит, содержащий кластеры как  $sp^2$ -, так и  $sp^3$ -гибридизованного углерода.

2. Рост структурного упорядочения графитовой мишени приводит к увеличению содержания  $sp^3$ -связанного углерода в получаемых из нее пленках.

3. Формула работы Туинстры и Кёнига [2] не применима для оценки размеров частиц в  $sp^2$ -гибридизованных углеродных материалах, так как на соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$ , кроме размерного фактора, существенное влияние оказывает и степень структурного совершенства графитовых кристаллитов.

#### **Литература**

1. Рогайлин, М.И. Справочник по углеграфитовым материалам / М.И. Рогайлин, Е.Ф. Чалых.– Л.: Химия, 1974.
2. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Chem. Phys.– 1970.– Vol. 53.– P. 1126.
3. Миркин, Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / Л.И. Миркин.– М.: Физматгиз, 1961.
4. Беленков Е.А., Яковлев Д.В. // Изв. Челяб. науч. центра.– 2001.– Т. 2.– С. 38.
5. Merroux M. et al. // Diam. Rel. Mat.– 1996 Vol. 5.– P. 798.
6. Lee E.H. et al // Phys. Rev. B.– 1993.– Vol. 48.– P. 15540.



**ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ЗОННОЙ  
ЭНЕРГИИ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ИХ ДИСПЕРГИРОВАНИИ  
ДО НАНОРАЗМЕРОВ**

**Я.В. Зауличный<sup>1</sup>, М. Красовский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина,  
e-mail: zaulychnyj@ipms.kiev.ua

<sup>2</sup>Национальный технический университет Украины, г. Киев,  
Украина

Впервые методами ультрамягкой эмиссионной и абсорбционной спектроскопии нами были выявлены изменения электронной структуры при переходе от макро- до наноалмазных порошков [1] благодаря очищению наночастичек от хемосорбентов электронным пучком, который возбуждает спектр.

Позже американские ученые получили подобный результат для наноалмазов на синхротроне [2], применив целую серию методик очищения поверхности наночастичек.

Изменение формы (сужение)  $SK_{\alpha}$ -полос эмиссии при переходе от макро- до наноалмазных порошков мы трактуем, как следствие энергетического перераспределения  $Sp$ -уровней после исчезновения их расщепления, когда число разорванных С-С-связей в наночастичках становится соизмеримым с количеством замкнутых связей. Авторы [2] считают эти изменения следствием образования на наночастичках фуллереноподобного слоя. Но полученные ими  $SK_{\alpha}$ -спектры наноалмаза и полосы фуллерена сильно отличаются (рис. 1).

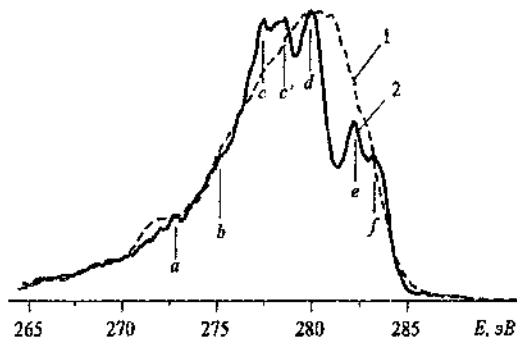


Рис. 1.  $СK_{\alpha}$ -эмиссионные полосы:

1 – наноалмаза [2], 2 – фуллерена  $C_{60}$  [3]

Отсутствие в их спектре четко разделенного высокоэнергетического пика, а также сужение  $СK_{\alpha}$ -спектра наноалмаза по сравнению с крупным в низкоэнергетической области тоже указывают на то, что после разрыва  $sp^3$ -связей  $Сp$ -уровни перераспределяются из низко- в высокоэнергетическую сторону. К тому же наличие фуллереноподобного слоя на поверхности наноалмазов препятствовало бы существованию сильной коагуляции, которая присуща всем наноалмазным порошкам, поскольку между молекулами  $C_{60}$  в фуллерите существуют только слабые ван-дер-ваальсовы связи.

При переходе от макро- до нанопорошков в бинарных сфалеритных BN (кристаллоподобных алмазу)  $Np$ - и  $Bp$ -электроны тоже перераспределяются из интервала энергий, где сосредоточены  $sp^3$ -связывающие состояния, под потолок валентной зоны к несвязывающим состояниям.

Совмещение результатов зонных расчетов крупных кристаллов TiC и TiN [4, 5] в единых энергетических шкалах с  $TiL_{\alpha}$ ,  $СK_{\alpha}$  и  $NK_{\alpha}$ , полученных от макро- и нанопорошков показало, что сужение этих полос наблюдается там, где согласно расчетам сосредоточены гибридные  $Me_{sd}+Xp$ -связывающие состояния, вследствие передислокации дегибридизованных  $Xp$ - и  $Ti_{sd}$ -состояний в другие энергетические интервалы. После консолидации нанопорошков

наблюдается расширение этих спектров в областях энергий, где они были сужены в нанопорошках за счет рекомбинации разорванных связей.

Расчеты электронной плотности в различных плоскостях  $\text{TiO}_2$  и  $\text{BaTiO}_3$  показали, что в  $r\text{-TiO}_2$  кроме  $\text{Ti}sd+O_p$ -гибридных связей существует большой вклад ковалентно-связывающих  $O_{pp}$ -состояний, которые отсутствуют в  $\text{BaTiO}_3$ . В связи с этим в перераспределение электронных состояний вследствие разрыва связей в  $r\text{-TiO}_2$   $O_p$ -состояния вносят значительно больший вклад, чем  $\text{Ti}sd$ . Подтверждением того, что энергетическое перераспределение валентных электронов – следствие вклада электронных состояний поверхностных атомов с разорванными связями является расширение  $OK_a$ -полос  $r\text{-TiO}_2$  вследствие рекристаллизации при нагреве нанопорошков [6].

Размерный эффект в электронной структуре углеродных наноматериалов проявляется благодаря отличиям в степенях  $\pi$ -перекрития  $Sp_2$ -орбиталей в этих материалах с разными диаметрами [7].

Для систематизации отличий в сужениях эмиссионных полос вследствие диспергирования бинарных соединений мы ввели удельные сужения  $\eta = (\Delta E_{1/2}^m - \Delta E_{1/2}^n) / \Delta E_{1/2}^m$ , где  $\Delta E_{1/2}$  – энергетическая ширина эмиссионных полос на половине их максимальных интенсивностей, полученных от  $m$ -макро- и  $n$ -наноразмерных порошков.

Соотношение удельных сужений эмиссионных полос компонент  $A$  и  $B$  при измельчении определенного соединения до разных размеров оказались одинаковыми и пропорциональными заселенностям тех состояний, которые отображают эти соединения. В частности, для  $\text{BN}_{\text{сф}}$   $\eta_{NKa} / \eta_{Bka} \approx 2,1 \pm 0,1$ ,  $Q_{Np} / Q_{Bp} \approx 2,0$ , для  $\text{TiN}$   $\eta_{NKa} / \eta_{TiLa} \approx 1,3$ ,  $Q_{Np} / Q_{TiBa} \approx 1,64$ , для  $\text{TiC}$   $\eta_{Ka} / \eta_{TiLa} \approx 1,45$ ,  $Q_{Cp} / Q_{TiBa} \approx 1,3858$ . При переходе от макро- до наноразмерных порошков энергетическое перераспределение валентных электронов зависит как от характера химической

связи, так и от типа кристаллической структуры. Вследствие таких энергетических перераспределений валентных электронов должны изменяться зонные энергии диспергированных до

$$\text{наноразмеров материалов: } \varepsilon = \int_{E_0}^{E_F} N(E) E dE, \quad \text{где } E_0 -$$

энергетическое положение дна валентной зоны, а  $E_F$  – потолок валентной зоны, отсчитанный от энергии уровня Ферми электронного спектра,  $N(E)$  – полная плотность электронных состояний, которая является суперпозицией парциальных плотностей  $s$ ,  $p$ ,  $d$ -состояний всех компонент кристаллических соединений, которые отображаются энергетическим распределением интенсивностей рентгеновских квантов:

$$I(E)_{XK\alpha} = P(E) N_p(E) (2p \rightarrow 1s),$$

$$I(E)_{TiL\alpha} = P(E) N_{sd}(E) (sd \rightarrow 2p_{3/2}), \quad X=B, C, N. \quad \text{При}$$

диспергировании порошков химический состав, тип связи и кристаллическая структура неизменны, поэтому остается постоянным  $P(E)$ . Следовательно, для оценки изменения зонной энергии можно рассчитать соотношение  $\varepsilon^m / \varepsilon^n$  ( $m$  – массивный,  $n$  –

$$\text{наноразмерный материал) } \left( \int_{E_0}^{E_c} N(E) E dE \right)^m / \left( \int_{E_0}^{E_c} N(E) E dE \right)^n.$$

Подставляя вместо  $N(E)$  суперпозицию для ВН  $N_{Bp}(E) + N_{Np}(E)$ , имеем:

$$\frac{\varepsilon^m}{\varepsilon^n} = \frac{P^{-1}_{2p \rightarrow 1s}(E) \int_{E_0}^{E_c} I^m(E)_{XK\alpha} E dE + P^{-1}_{sd \rightarrow 2p_{3/2}}(E) \int_{E_0}^{E_c} \lambda^m I^m_{TiL\alpha} E dE}{P^{-1}_{2p \rightarrow 1s}(E) \int_{E_0}^{E_c} I^n(E)_{XK\alpha} E dE + P^{-1}_{sd \rightarrow 2p_{3/2}}(E) \int_{E_0}^{E_c} \lambda^n I^n_{TiL\alpha} E dE},$$

где  $\lambda$  – аппаратный фактор, который определяет соотношение интенсивностей исследуемых полос эмиссии.

Количество валентных электронов у макро- и нанопорошков одинаково. Поэтому интегральную

интенсивность каждого типа эмиссионных полос, полученных от макро- и нанокристаллов, необходимо нормировать на одинаковую площадь, например так, чтобы

$$\int_{E_0}^{E_c} I^m(E)_{\text{ХК}\alpha} dE = \int_{E_0}^{E_c} I^n(E)_{\text{ХК}\alpha} dE, \quad \int_{E_0}^{E_c} I^m_{\text{ТЛ}\alpha} dE = \int_{E_0}^{E_c} I^n_{\text{ТЛ}\alpha} dE.$$

Оцененные таким способом изменения зонных энергий при переходе от макро- до нанопорошков показали:

- в  $r\text{-TiO}_2$   $\varepsilon^m/\varepsilon^n=0,82$ , т. е. зонная энергия увеличилась на 18 % вследствие диспергирования порошка до 10 нм,
- в  $\text{BaTiO}_3$  - на 10 % при переходе к нанопорошку со средними размерами 24 нм,
- в  $\text{BN}_{\text{сф}}$  - на 8 % при переходе к порошкам со средними размерами 60 нм.

Таким образом, выявлено, что удельные сужения эмиссионных полос при разрывах связей пропорциональны заселенностям валентных электронных состояний, энергетическое распределение которых они отображают. Установлено, что при диспергировании макрпорошков до наноразмеров происходит энергетическое перераспределение валентных электронов вследствие исчезновения расщепления энергетических уровней после разрыва связей у поверхностных атомов, когда их количество становится соизмеримым с числом атомов внутри частичек. Выявлено, что размерный эффект в электронной структуре углеродных наноматериалов проявляется благодаря отличиям в степенях перекрытия  $S_p$ -орбиталей в наноматериалах с разными диаметрами. Исследование энергетического перераспределения валентных электронов вследствие диспергирования материалов до наноразмеров дало возможность оценить при этом изменения их зонных энергий.

#### Литература

1. Жураковский, Е.А. Особенности энергетического спектра электронов в ультрадисперсных алмазах, получаемых из

сильнонеравновесной углеродной плазмы / Е.А. Жураковский [и др.] // Докл. АН СССР.– 1985.– Т. 284, № 6.– С. 1360–1365.

2. Raty, J.-Y. Quantum Confinement and Fullerene like Surface Reconstructions in Nanodiamonds / J.-Y Raty, G. Galli, C. Bostedt // Phys. Rev. Lett.– 2003.– Vol. 90.– P. 037401–037404.

3. Зауличный, Я.В. Особенности рентгеновских СК<sub>α</sub>-спектров эмиссии фуллерена C<sub>60</sub> / Я.В. Зауличный, Ю.М. Солонин, С.С. Звезда // Доповіді НАН України.– 2004.– № 9.– С. 76–80.

4. Зауличный, Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. I. Нитрид титана / Я.В. Зауличный // Порошковая металлургия.– 1999.– № 7/8.– С. 75–85.

5. Зауличный, Я.В. Рентгеноспектральное исследование электронной структуры и химической связи в ультрадисперсных порошках и полученных из них мелкокристаллических материалах. II. Карбид титана / Я.В. Зауличный // Порошковая металлургия.– 1999.– № 9/10.– С. 75–84.

6. Фоя, А.А. Сужение ультрамягких рентгеновских спектров и изменение зонной энергии электронов вследствие ультрадиспергирования порошков рутилоподобного TiO<sub>2</sub> до наноразмеров / А.А. Фоя [и др.] // Доповіді НАН України.– 2007.– № 2.– С. 76–81.

7. Зауличный, Я.В. Особливості електронної структури та їх залежність від розмірів в вуглецевих наноматеріалах у різних атомно-структурних станах / Я.В. Зауличный [и др.] // Наноструктурное материаловедение (в печати).

**ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ  
КАРБОНИЗАЦИИ ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА  
В МАТРИЦЕ  $Al_2O_3$**

**В.М. Огенко<sup>1</sup>, Л.В. Дубровина<sup>1</sup>, О.В. Набока<sup>1</sup>, С.В. Волков<sup>1</sup>,  
В.А. Димарчук<sup>2</sup>, Я.В. Зауличный<sup>2</sup>, О.Ю. Хижун<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича  
НАН Украины, г. Киев, Украина, e-mail: sl.lubart@gmail.com

Углеродсодержащие пористые материалы широко применяют в качестве высокоэффективных сорбентов, катализаторов и др. Особое место занимает использование данных материалов в мембранных системах для разделения газов или растворов. Существует несколько методов получения углерода в пористых материалах. Одним из наиболее широко распространенных является карбонизация полимерных и органических прекурсоров. Особенность и практичность данного метода заключается в том, что, подбирая матрицы с разной формой пустот, можно получать наноструктурный углерод различной морфологии и анизотропии. Следует отметить, что структура и состав образующегося пироуглерода зависит от прекурсора карбонизации, использования катализаторов и скорости ведения процесса [1–4].

В данной работе представлены результаты изучения электронной структуры углеродсодержащих пористых материалов, полученных карбонизацией толуилендиизоцианата в матрице из оксида алюминия.

В качестве структурообразующего компонента композитов-матриц использовали высокодисперсный  $Al_2O_3$  ( $S_{уд}=200 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Прекурсором для получения углерода служила смесь 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианата в соотношении 80:20

(ТДИ). Из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и растворов ТДИ в бензоле получали гели, которые высушивали при комнатной температуре и карбонизовали в потоке аргона при  $750^\circ\text{C}$ .

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры регистрировали при помощи рентгеновского спектрометра-монохроматора РСМ-500 с безмасляной откачкой рабочего объема прибора. Работа рентгеновской трубки производилась при следующем режиме: ускоряющее напряжение  $U_a = 5 \text{ кВ}$ , анодный ток  $I_a = 2,5 \text{ мА}$ . Образцы втирали в поверхность медного анода, который охлаждался проточной водой.

НСО-группы ТДИ вступают в реакцию с ОН-группами и молекулами воды, находящимися на поверхности оксида алюминия. В результате образуются химически связанные с поверхностью дисперсных частиц уретаны и ариленмочевины [5]. При карбонизации этих соединений в матрице  $\text{Al}_2\text{O}_3$  образуется углеродсодержащий композит.

Исследованные образцы углеродсодержащего композита имели черный цвет с характерным металлическим блеском поверхности. В настоящей работе представлены результаты исследования объемной части композитов. На рис. 1 приведены микрофотографии разлома композита и углеродных структур, образовавшихся при карбонизации ТДИ в присутствии оксида алюминия.

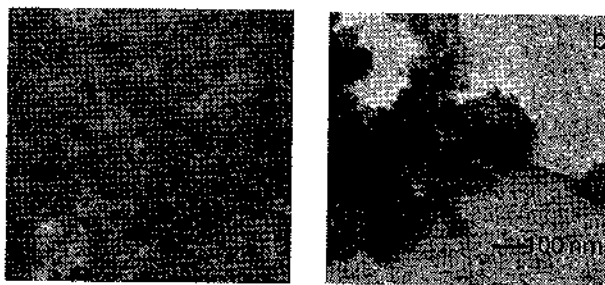


Рис. 1. Микрофотография внешнего вида композита (а) и ПЭМ синтезированных углеродных структур (б)



Из рисунка видно, что структуры углерода являются совокупностью частиц размером до 10 нм.

Были получены рентгеновские эмиссионные  $SK\alpha$ - и  $OK\alpha$ -полосы, которые отображают энергетическое распределение электронных  $2p$ -состояний атомов углерода и кислорода соответственно [6, 7].

Результаты исследования  $SK\alpha$ -полосы эмиссии продуктов карбонизации ТДИ в матрице из  $Al_2O_3$  свидетельствуют о том, что форма полосы в процессе последовательных регистраций не изменялась, а интенсивность ее оставалась стабильной. Важно отметить, что форма  $SK\alpha$ -полосы очень похожа на таковую для аналогичной полосы фуллерена  $C_{60}$  с примесями других углеродных материалов (рис. 2).

Для сравнения нами были получены рентгеновские эмиссионные  $SK\alpha$ -полосы фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$ , углеродных нанотрубок и терморасширенного графита. Исследования были проведены в тех же условиях, что и при регистрации аналогичной полосы объемной части продуктов карбонизации ТДИ в матрице из  $Al_2O_3$ . На основании этих данных была осуществлена попытка суперпозиции (с подгоночными коэффициентами) полосы исследованного образца. Наибольшее соответствие экспериментальной  $SK\alpha$ -полосы наблюдается для кривой, полученной в результате математического суммирования  $SK\alpha$ -полос фуллерена  $C_{60}$  и графита в соотношении примерно 70:30 соответственно (рис. 2).

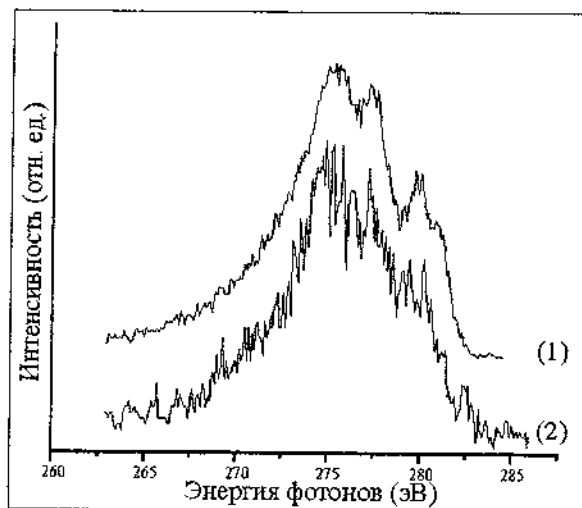


Рис. 2. Сравнение математически смоделированной рентгеновской эмиссионной  $SK\alpha$ -полосы смеси фуллерена  $C_{60}$  и графита, взятых в соотношении 70:30 (1), и усредненной экспериментальной  $SK\alpha$ -полосы объемной части продуктов карбонизации ТДИ в матрице из  $Al_2O_3$  (2)

Полученные результаты можно объяснить тонкой структурой образованного при карбонизации ТДИ пироуглерода. В [8] показано, что неграфитизированные пористые углеродные материалы часто содержат непланарные фуллереноподобные фрагменты. Кривизну углеродных структур обеспечивает включение пяти- и семизвенных циклов в состав графеновых листов. Кроме того, нельзя исключить того, что в процессе формирования объемной пористой структуры углерода при карбонизации ТДИ образуется также некоторое количество фуллеренов и фуллереноподобных кластеров, структура которых сходна с  $C_{60}$  и  $C_{70}$ .

При исследовании рентгеновской эмиссионной  $OK\alpha$ -полосы продуктов карбонизации ТДИ в матрице из  $Al_2O_3$  было обнаружено, что форма указанной полосы довольно стабильна и не изменяется в процессе многократных

регистраций. Следует отметить, что интенсивность  $OK\alpha$ -полосы эмиссии в исследуемом образце также не изменялась при каждой последующей регистрации. Форма усредненной  $OK\alpha$ -полосы близка к таковой для аналогичной полосы  $\gamma-Al_2O_3$  (рис. 3).

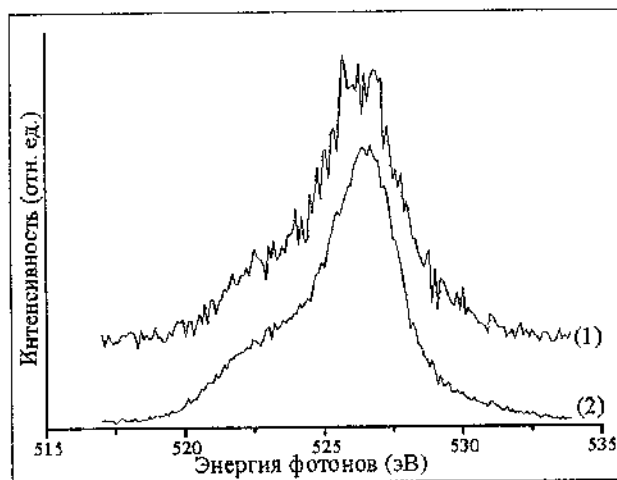


Рис. 3. Усредненные рентгеновские эмиссионные  $OK\alpha$ -полосы объемной части продуктов карбонизации ТДИ в матрице из  $Al_2O_3$  (1) и чистого  $\gamma-Al_2O_3$  (2)

Стабильность формы и интенсивности  $SK\alpha$ - и  $OK\alpha$ -полос продуктов карбонизации ТДИ в матрице из  $Al_2O_3$  может быть объяснена наличием сильной связи между матрицей из  $Al_2O_3$  и образовавшимся пироуглеродом, в состав которого входят фуллерены, фуллереноподобные кластеры и другие углеродные материалы.

#### Литература

1. Комаров, В.С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры / В.С. Комаров.— Минск: Бел. наука, 1997.— 287 с.

2. Солдатов, А.П. Пироуглеродная модификация композиционных неорганических мембран / А.П. Солдатов [и др.] // Журн. физ. химии.– 2004.– Т. 78, № 9.– С. 1659–1664.
3. Третьяков, Ю.Д. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин, А.А. Елисеев // Успехи химии.– 2004.– Т. 73, № 9.– С. 974–998.
4. Kyotani, T. Synthesis of various types of nano carbons using the template technique / T. Kyotani // Bull. Chem. Soc. Jpn.– 2006.– Vol. 79, № 9.– P. 1322–1337.
5. Саундерс, Дж. Химия полиуретанов / Дж. Саундерс, К. Фриш.– М.: Мир, 1968.– 470 с.
6. Майзель, А. Рентгеновские спектры и химическая связь / А. Майзель, Г. Леонхардт, Р. Сарган.– Киев: Наук. думка, 1980.– 420 с.
7. Курмаев, Э.З. Рентгеновские спектры твердых тел / Э.З. Курмаев, В.М. Черкашенко, Л.Д. Финкельштейн.– М: Наука, 1988.– 175 с.
8. Smith, M.A. A simple model describes the PDF of a non-graphitizing carbon / M.A. Smith, H.C. Foley, R.F. Lobo // Carbon.– 2004.– Vol. 42.– P. 2041–2048.

**ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ ФУЛЛЕРИТА C<sub>60</sub> ФРЕОНОМ 32  
(CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>)**

С.А. Баскаков<sup>1</sup>, Ю.М. Шульга<sup>1</sup>, В.М. Мартыненко<sup>1</sup>,  
Е.Е. Хоркин<sup>1</sup>, Т.Н. Фурсова<sup>2</sup>, А.В. Баженов<sup>2</sup>, Ю.Г. Морозов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка  
Московской обл., Россия, e-mail: shulga@icp.ac.ru

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка  
Московской обл., Россия

**Введение**

Известно, что в октапорах фуллерита C<sub>60</sub> с гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой можно разместить атомы или молекулы, размер которых не превышает размера октопоры, равного приблизительно 4,1 Å [1]. Интеркаляцию фуллерита проводят, как правило, при повышенных температурах и давлениях так называемым методом горячего изостатического прессования (ГИП). Например, образец AgC<sub>60</sub> был получен при давлении 170 МПа и температуре 200–400 °С [2]. Методом ГИП были получены фуллериты, интеркалированные такими газами, как CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> [3–6]. Очевидно, что методом ГИП нельзя получить фуллерит, интеркалированный газом, который конденсируется при более низких давлениях. Примером такого газа может служить фреон 32 (дифторметан), для которого давление пара равно 1,5 МПа при 20 °С и 26 МПа при 200 °С (NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov>).

Нами была разработана методика интеркаляции фуллерита в процессе его осаждения из раствора [7]. Эта методика не требует высоких давлений, а температура, при которой проводится интеркаляция, может быть комнатной. В настоящей работе мы сообщаем о проведенном впервые синтезе фуллерита, интеркалированного фреоном 32. Приводятся также

экспериментальные результаты, которые были получены при изучении образца  $(\text{CH}_2\text{F}_2)_x\text{C}_{60}$  методами рентгеновской дифрактометрии, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии.

#### **Экспериментальная часть**

В работе использовался фуллерен  $\text{C}_{60}$  (чистотой 99,5%). В качестве растворителя был выбран 1,2-дихлорбензол (ДХБ), а в качестве осадителя – изопропиловый спирт (ИПС).

Методика интеркалирования состояла в следующем. Раствор фуллерена (5 мг/мл) насыщали фреоном путем барботирования газа в течение нескольких часов. Затем добавляли насыщенный фреоном ИПС в объеме, примерно в 5 раз превышающем объем раствора  $\text{C}_{60}$ . Осаждение в атмосфере фреона продолжали до тех пор, пока раствор не становился светлым. Образовавшуюся взвесь отфильтровывали и сушили на воздухе при атмосферном давлении в течение 5 часов.

Для микроанализа использовали сканирующий электронный микроскоп LEO-1450 (CARL ZEISS), оборудованный приставкой INCA Energy 300 (OXFORD INSTRUMENTS). Порошковые рентгенограммы были получены с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Electron Corporation) с использованием монохроматического  $\text{CuK}\alpha$  излучения. Анализ газов, выделяемых фуллеритом при нагреве в вакууме, осуществляли с помощью масс-спектрометра МИ 1201В (энергия ионизирующих электронов – 70 эВ). ИК-спектры регистрировали спектрометром Brüker IFS 113v при комнатной температуре со спектральным разрешением  $2\text{ см}^{-1}$ . С помощью ИК-микроскопа Фурье-спектрометра были измерены спектры пропускания поликристаллических пластинок интеркалированного фуллерита размерами  $2 \times 1 \times 0,1$  мм в спектральном диапазоне  $600\text{--}5000\text{ см}^{-1}$ .

#### **Обсуждение результатов**

Содержание фтора в исследуемом образце  $(\text{CH}_2\text{F}_2)_x\text{C}_{60}$ , согласно проведенному микроанализу, соответствует  $3,27 \pm 0,65$  ат.%, (остальное – углерод, водород этим методом не

тестируется). Отсюда можно сделать заключение, что значение  $x$  в приведенной формуле близко к единице (для  $(\text{CH}_2\text{F}_2)\text{C}_{60}$  содержание фтора равно 3,17 ат.%, если не учитывать водород).

На рентгеновских дифрактограммах исследуемого образца можно видеть достаточно узкие дифракционные пики, обусловленные ГЦК-решеткой фуллерита (рис. 1).

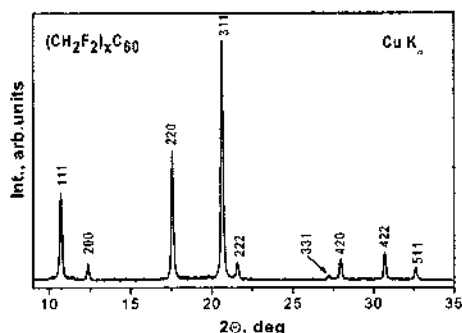


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма фуллерита, интеркалированного фреоном

Размер кристаллитов фуллерита (в направлении, перпендикулярном плоскости  $hkl$ ) был рассчитан по уравнению Шеррера:  $D_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\Theta_{hkl}$ , где  $k$  – константа, которая в случае кубической решетки близка к единице,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,  $\Theta_{hkl}$  – дифракционный угол и  $\beta$  – полуширина дифракционного пика (в радианах). Значения  $D_{hkl}$ , рассчитанные для трех наиболее интенсивных рефлексов (111), (220) и (311), равны 63, 68 и 71 нм соответственно. Постоянная ГЦК-решетки изучаемого образца ( $14,284 \pm 0,001$  Å) превышает таковую для чистого фуллерита  $\text{C}_{60}$  (14,16 Å [8]).

На рис. 2 представлены масс-спектры исходного фреона и газа, выделяющегося из фуллерита, предварительно вакуумированного при 70 °С, при его нагреве до 200 °С. Видно, что наиболее интенсивные пики обоих спектров совпадают. Отсюда можно сделать вывод, что основным газом, который выделяется из интеркалированного образца, является фреон.

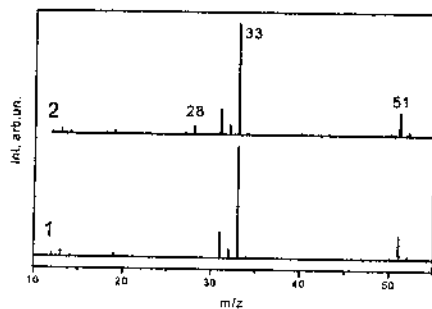


Рис. 2. Масс-спектры фреона 32 (1) и газа (2), выделившегося из фуллерита при его нагреве от 70 до 200 °С

Помимо пиков фреона на спектре 2 можно отметить также пик с  $m/z = 28$ , интенсивность которого составляет приблизительно 0,078 от интенсивности пика с  $m/z = 33$ . (Далее величины интенсивности всех пиков приводятся в долях от интенсивности пика с  $m/z = 33$ .) Пик с  $m/z = 28$  можно приписать ионам  $[N_2]^+$  или  $[CO]^+$ . Причиной появления пика с  $m/z = 28$  мы считаем контакт образца с воздухом, при котором происходит частичная замена фреона в приповерхностных слоях образца на компоненты воздушной смеси. Достаточно малой (0,003) интенсивностью обладает пик с  $m/z = 45$ , который является наиболее интенсивным пиком в спектре ИПС. В спектре ДХБ максимальную интенсивность имеет пик с  $m/z = 146$ . Этот пик присутствует, но его интенсивность менее 0,001.

В следующем температурном интервале (200–300 °С) интенсивность пика с  $m/z = 28$  уменьшается до уровня, практически неотличимого от такового в спектре чистого фреона, что подтверждает высказанное выше предположение. В этом интервале происходит наиболее интенсивное выделение фреона из образца. При увеличении температуры нагрева скорость газовой выделению из образца уменьшается. Но даже при 450 °С в образце еще остается фреон. Дальнейший нагрев приводит уже к сублимации фуллерена, о чем свидетельствует появление коричневого ободка на холодной части кварцевой



ампулы пиролизера. Каких-то продуктов превращения фреона в масс-спектрах замечено не было.

Фрагмент ИК-спектра кристалла исследуемого вещества приведен на рис. 3.

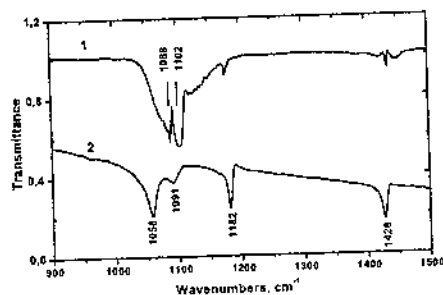


Рис. 3. Фрагмент ИК-спектра фреона(1) и кристалла  $C_{60}$ (2)

Интенсивная полоса поглощения ( $nn$ ) в спектре при  $1058 \text{ см}^{-1}$  обусловлена асимметричными валентными колебаниями связей С-Ф. В спектре газообразного фреона соответствующий пик расположен при  $1102 \text{ см}^{-1}$ . Такое отнесение основано на качественных соображениях, так как при чисто валентных колебаниях (вдоль направлений связей С-Ф для равновесной геометрии), квадрат изменения дипольного момента молекулы, определяющий интенсивность ИК-поглощения, оказывается пропорциональным  $\sin^2\theta$  и  $\cos^2\theta$  для антисимметричного и симметричного колебания, соответственно, где  $2\theta = 108,7^\circ$  – величина F-C-F угла в молекуле фреона. Это соответствует соотношению интенсивностей основного и сопутствующего пика 1:3.

Для пика  $1091 \text{ см}^{-1}$ , обусловленного симметричными валентными колебаниями, сдвиг оказывается меньше,  $7 \text{ см}^{-1}$ . Следовательно, включение молекулы  $CH_2F_2$  в октапору фуллерита приводит к смещению С-Ф колебаний на 20 и  $33 \text{ см}^{-1}$  в сторону меньших волновых чисел. Для сравнения, уменьшение частоты валентного колебания симметричной молекулы  $N_2$ , помещенной в октапору фуллерита, составляет всего на  $3,5 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с

его значением в газовой фазе [3]. Отметим здесь, что  $m$  при 1182 и 1428  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные ИК-активными модами ( $F_{1u}$ ) высокосимметричной ( $I_h$ ) молекулы  $\text{C}_{60}$ , не поменяли положения в ходе интеркаляции. Отнесение других  $m$ , относящихся к молекуле  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , и анализ их сдвигов будет предметом нашей дальнейшей работы.

#### Литература

1. Assink, R.A. Intercalation of molecular species into the interstitial sites of fullerene / R.A. Assink [et al.] // J.Mater.Res.– 1992.– Vol. 7.– P. 2136.
2. Gadd, G.E. Neutron irradiation of  $\text{Ar}_1\text{C}_{60}$  / G.E. Gadd [et al.] // Chemical Physics Letters.– 1996.– Vol. 3, № 18.– P. 221–227.
3. Renker, B. Structure and dynamics of  $\text{C}_{60}$  intercalation compounds:  $\text{N}_2\text{C}_{60}$  and  $\text{O}_2\text{C}_{60}$  / B. Renker, M.T. Schober // Phys. Rev. B.– 2000.– Vol. 61.– P. 13960.
4. Morosin, B. Methane-intercalated  $\text{C}_{60}$ : preparation, orientational ordering, and structure / B. Morosin [et al.] // Phys. Rev. B.– 1997.– Vol. 56.– P. 13611–13614.
5. Smaalen, S van. Rotational order in CO-intercalated  $\text{C}_{60}$  crystals / S. van Smaalen [et al.] // Phys. Rev. B, 1998.– Vol. 57, № 11.– P. 6321.
6. Gu, M. Evidence of charge transfer between  $\text{C}_{60}$  and interstitial NO or  $\text{O}_2$  in solid  $\text{C}_{60}$  / M. Gu [et al.] // Chem. Phys. Lett.– 2005.– Vol. 411.– P. 167–170.
7. Шульга, Ю.М. Допирование фуллерита молекулярным кислородом при низких температуре и давлении / Ю.М. Шульга [и др.] // Изв. АН. Сер. хим.– 2006.– № 4.– С. 662–671.
8. Бланк, В.Д. Некоторые сравнительные термодинамические характеристики фуллерита и отдельных ковалентных элементов / В.Д. Бланк [и др.] // ФТТ.– 1998.– Т. 40, № 7.– С. 1387–1389.

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ Fe-СОДЕРЖАЩИХ  
ФУЛЛЕРЕНОВ И ФУЛЛЕРЕНОЛОВ**

**В.Г. Исакова<sup>1</sup>, Е.А. Гончарова<sup>1,2</sup>, Н.Г. Внукова<sup>1,2</sup>,  
Г.А. Глущенко<sup>1,2</sup>, О.А. Баюков<sup>1</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск,  
Россия, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

<sup>2</sup> Политехнический институт ФГОУ ВПО СФУ, г. Красноярск,  
Россия

В плазменном методе синтеза фуллеренов при атмосферном давлении [1, 2], в отличие от традиционных методик, легко варьировать технологические параметры процесса. Это открывает широкие возможности ввода в плазму в процессе синтеза различных металлов. При введении металлов в виде порошков в высокоэнергетический плазменный процесс происходит их диспергирование до частиц нанометровых размеров. При этом принципиально возможно образование стабильных нанокompозитных систем: металлических кластеров с фуллеренами, наноструктур типа нанометаллическое ядро – наноуглеродная оболочка фуллеридов металлов. Такие материалы, несомненно, интересны и для практических и для фундаментальных исследований.

Цель настоящей работы – выделение и исследование железосодержащих фракций из металлизированных железом фуллеренсодержащих углеродных конденсатов.

Металлизированные железом фуллеренсодержащие углеродные конденсаты (FeФУК) получали в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении [1, 2]. Железо вводили в фуллеренообразующую плазму в виде порошка методом просыпки. В FeФУК содержание металла составляло 6–10 %, фуллеренов 6–8 %.

Наряду с металлосодержащими наноматериалами и наноуглеродами продукты совместного испарения графита и металлических порошков содержат значительное количество ультрадисперсного графитизированного углерода в виде сажи. В связи с этим возникает необходимость выделения фракций, имеющих более высокую функциональную ценность. В данной работе примеси сажи сжигали в процессе низкотемпературного каталитического горения [3, 4]. Температуру процесса поддерживали не выше 250 °С. Убыль массы в процессе горения FeФУК составляла 75–80 %.

По данным порошковой рентгеновской дифракции исходные FeФУК содержат нанометаллические частицы  $\alpha$ -Fe (со средним размером 10 нм). На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы FeФУК и продуктов реакции горения FeФУК, обработанных хлороводородной кислотой (кривые 1, 2 соответственно). Фаза оксидов железа в FeФУК незначительна. В процессе горения FeФУК содержание оксидов железа увеличивается. Однако при обработке продукта горения FeФУК хлороводородной кислотой оксиды переходят в раствор в виде  $\text{FeCl}_3$ . В дифрактограмме остатка (2) вновь, как и в исходной FeФУК, доминируют рефлексы от  $\alpha$ -Fe. Естественно предположить, что полученный материал содержит стабилизированные металлические частицы железа. По результатам Мессбауэровского анализа в последнем продукте наряду с  $\alpha$ -Fe присутствует фаза аморфного нестехиометрического карбида железа ( $\text{Fe}_x\text{C}$ ). Эти фракции не растворяются даже при длительном кипячении продукта в растворах HCl. Рефлекс при  $2\Theta = 26,5^\circ$  от графитизированного углерода, возможно, связан с частичной графитизацией фуллеренов. Гало от фуллереновой сажи также присутствует. Уширенные линии, относящиеся к металлическим частицам Fe, свидетельствуют об их высокой дисперсности.

О присутствии в полученных материалах фуллеренов свидетельствует ЭПР фуллеренового радикала (рис. 2, линия 1).

Линию 2 можно отнести к атомам в металлических частицах с суперпарамагнитным поведением результирующего магнитного момента. Снижение температуры наблюдения резонанса приводит к уширению линии 2 и уменьшению интенсивности. Линию 3 в спектре образца с Fe, исчезающую при 77 К, можно связать с фазой  $Fe_xC$ .

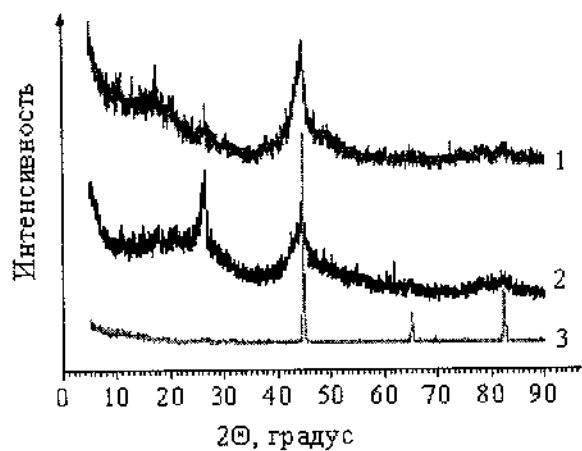


Рис. 1. Дифрактограммы: 1 – исходной FeФУК, 2 – продуктов реакции горения FeФУК, обработанных раствором HCl, 3 – металлического железа (для сравнения)

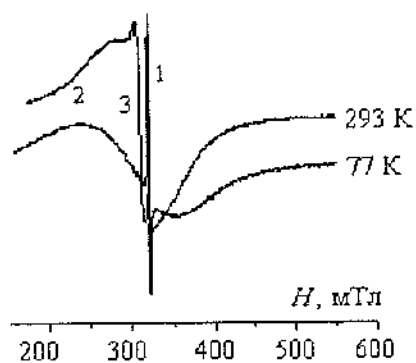


Рис. 2. Спектры ЭПР продукта горения FeФУК, нерастворимого в HCl

Таким образом, сжигая примеси нефуллереновой сажи в FeФУК, мы получили нанопорошковые композиты:  $\alpha$ -Fe-Fe<sub>x</sub>C-фуллерен, с примесью графитизированного углерода, которую не удалось окислить в условиях эксперимента.

Дальнейшее превращение полученных нанокompозитных порошков связано с синтезом материалов, перспективных для целей биомедицины. Действием азотной кислоты на порошковый композит  $\alpha$ -Fe-Fe<sub>x</sub>C-фуллерен и выделением растворившейся фракции выпариванием мы получили Fe-содержащий аморфный порошок черного цвета, хорошо растворимый в воде, часть его растворялась в спирте. Следует отметить, что взаимодействие фуллеренов C<sub>60</sub> и C<sub>70</sub> с азотной кислотой является одним из способов синтеза полигидроксилированных фуллеренов (фуллеренолов) [5]. Препараты на основе фуллеренола C<sub>60</sub>(OH)<sub>24</sub> обладают мощными антиоксидантными свойствами и находят использование в практической биомедицине [6]. Мы предположили, что полученные нами порошки являются Fe-фуллеренольными производными (Fe/Ф(OH)<sub>x</sub>)

ИК-спектры порошков (рис. 3) подобны спектру фуллеренола C<sub>60</sub>H<sub>2</sub>(OH)<sub>24</sub>, описанному в работе [7], а также спектру Pt-фуллеренольного комплекса (кривая 1), полученного нами ранее [3]. В спектрах 2 и 3 имеются широкие полосы поглощения в области валентных колебаний ОН групп (с максимумами 3416, 3406 см<sup>-1</sup>), С=С колебаний (1620, 1624 см<sup>-1</sup>), полосы, которые можно отнести к деформационным колебаниям ОН (1345–1406 и 1384 см<sup>-1</sup>). В области, характерной для валентных колебаний С–О или деформационных ОН групп, присутствуют полосы при 1249, 1081, 788 см<sup>-1</sup> (в спектре 2) и 1148–1047, 799 см<sup>-1</sup> (в спектре 3). Как и в фуллереноле [7], наблюдаются полосы колебаний С=О (1721, 1710 см<sup>-1</sup>), а также слабые полосы С–Н колебаний 2850 и 2980 см<sup>-1</sup>. Колебания при менее 600 см<sup>-1</sup> можно отнести к связи Fe–О.

По данным элементного анализа и ИК-спектрам предполагаемый состав Fe-содержащего продукта, растворимого в воде и нерастворимого в спирте:  $\text{FeOC}_{60}\text{H}_x(\text{OH})_{36}$  (найдено: C – 51,46 %, O – 41,7 %, Fe – 4,8 %).

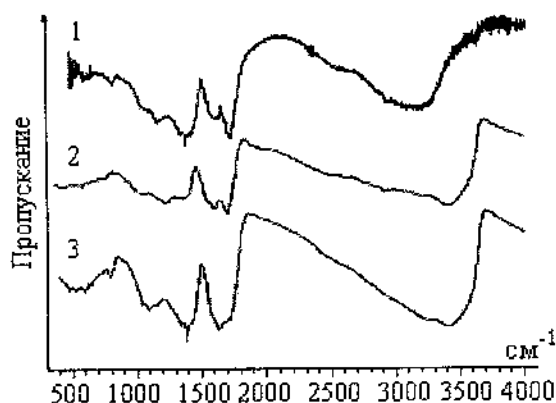


Рис. 3. ИК спектры: 1 – водорастворимого образца Pt-фуллеренольного комплекса [3], 2 – образца  $\text{Fe}/\text{Ф}(\text{OH})_x$ , растворимого в спирте и в воде, 3 – образца  $\text{Fe}/\text{Ф}(\text{OH})_x$ , растворимого в воде и нерастворимого в спирте

В соответствии с результатами Мессбауэровского анализа октаэдры 6-координационного  $\text{Fe}^{3+}$  в данном продукте намного больше, чем в дефектной гидроксиде железа, синтезированной нами с теми же реагентами, которые присутствовали в эксперименте, но без фуллеренов. То же относится и к растворимому в спирте компоненту (предполагаем, что Fe-фуллеренольное производное  $\text{C}_{70}$ ). Это видно по существенно меньшей величине изомерного сдвига в образце «холостого» эксперимента. В связи с этим мы считаем, что железо в Fe-содержащих фуллеренолах химически связано с ними.

Биологические свойства самих фуллеренолов достаточно хорошо исследованы [6], но водорастворимые структуры, подобные полученным нами комплексам железа с

фуллеренолом, неизвестны. Предлагаемый подход к синтезу может быть использован для получения аналогичных структур с различными переходными металлами.

Авторы благодарны Э.А. Петраковской за измерение ЭПР спектров и полезные обсуждения результатов.

#### Литература

1. Churilov, G.N. Fullerenes and other structures of carbon plasma jet under helium flow / G.N. Churilov [et al.] // Carbon.– 1999.– Vol. 37, № 3.– P. 427–431.
2. Churilov, G.N. Substances forming at synthesis of fullerenes and metallofullerenes in carbon-helium plasma jet / G.N. Churilov [et al.] // Mol. Mat.– 2000.– Vol. 13, № 1–4.– P. 105–112.
3. Исакова, В.Г. Металлизированные платиной фуллереновые сажи в синтезе фуллеренолсодержащих платиновых комплексов / В.Г. Исакова [и др.] // ЖПХ.– 2005.– Т. 78, вып. 9. – С. 1412–1415.
4. Isakova, V.G. The Research of Powder Fullerene and Ultra-dispersed Diamonds Composites with Metal and Oxide Nano-Particles / V.G. Isakova [et al.] // Physics of Metals and Metallography.– 2006.– Vol. 102, № 1.– P. 57–60.
5. Dayong, S. Synthesis and characterization of a water-soluble endohedral metallofullerol / S. Dayong [et al.] // Chem. Mater.– 1999.– Vol. 11, № 4.– P. 1003–1006.
6. Пиотровский, Л.Б. Фуллерены в биологии / Л.Б. Пиотровский, О.И. Киселев.– СПб: Росток, 2006.– 336 с.
7. Chen, Y. Synthesis and characterization of fullerol derived from  $C_{60}$  n-precursors / Y. Chen [et al.] // J. Phys. Chem. Solids.– 2001.– Vol. 62, № 5.– P. 999–1001.



**РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ  
САМОСМАЗЫВАЮЩЕГОСЯ ПОРОШКОВОГО  
МАТЕРИАЛА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**В.Н. Пасовец, В.А. Ковтун**

Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого  
НАН Беларуси, г. Гомель, Беларусь,  
e-mail: vladimirnp@yandex.ru

**Введение**

Одним из способов получения композитов антифрикционного назначения является введение в порошковую матрицу наноструктур углерода, обладающих хорошими триботехническими и физико-механическими характеристиками. Представляется перспективным применение углеродных нанотрубок (УНТ) и луковичных наноструктур углерода на макроуровне в качестве антифрикционных и упрочняющих наполнителей композиционных материалов для использования в узлах сухого трения [1].

Методы порошковой металлургии являются одними из наиболее экономически обоснованных при получении нанокompозитов, так как технология создания композиционных материалов данными методами позволяет на 80–90 % снизить отходы металла в стружку, в 8–10 раз уменьшить объемы механообработки и потребность в станках [2]. Одним из перспективных методов порошковой металлургии является электроконтактное спекание.

Введение углеродных наночастиц в металлическую матрицу связано с определенными трудностями, так как происходит соединение разнородных компонентов, отличающихся как физико-химическими параметрами, так и размером. Таким образом, в процессе получения нанокompозиционного материала с высокими

триботехническими свойствами необходимо решить вопрос равномерного распределения нанодисперсного наполнителя в металлической матрице порошковой системы, так как именно этот процесс в значительной степени влияет на формирование структуры получаемого материала.

Целью настоящей работы является исследование триботехнических характеристик и структуры разработанных композиционных материалов на основе порошковой системы медь – УНТ.

#### **Материалы и методика эксперимента**

Составляющими компонентами порошковой системы для получения композиционных материалов являлись медный порошок ПМС-В ГОСТ 4960-75 крупностью 50–100 мкм и УНТ, синтезированные методом пиролиза углеводов. Содержание УНТ в порошковых системах варьировалось в пределах от 0,01 до 0,1 мас. %, степени увеличения содержания УНТ составляли последовательно 0,01 мас. % до максимального содержания.

Смешивание дисперсных компонентов порошковой системы медь–УНТ осуществляли в опытном механоактиваторе в течение 60 мин. Материалы получали методом электроконтактного спекания порошковых композиций в специальной пресс-форме при давлении, равном 800 МПа, и силе тока 20 кА.

Триботехнические испытания проводили в течение 8 ч на машине СМЦ-2 трением скольжения по схеме «вал – частичный вкладыш» при нагрузке 1 МПа, скорости скольжения 1 м/с и температуре окружающей среды 293 К. Материалом контртела служила сталь 45 твердостью 44 HRC, шероховатость поверхности  $R_a = 0,3–0,4$  мкм. Приработка проводилась при нагрузке 100 кПа до образования полного контакта по всей поверхности трения. Коэффициент трения и интенсивность изнашивания определялись для режима установившегося трения

без смазки. Каждое представленное значение триботехнических характеристик – среднее трех измерений.

### Результаты и их обсуждение

Результаты триботехнических испытаний спеченных антифрикционных материалов на основе медной матрицы и УНТ представлены на рис. 1. На рис. 1а показана зависимость коэффициента трения исследуемых образцов от содержания УНТ. Как видно, при увеличении содержания УНТ от 0,01 до 0,1 мас. % коэффициент трения монотонно снижается. В то же время зависимость интенсивности изнашивания от содержания УНТ имеет экстремальный характер. Минимальной интенсивностью изнашивания обладает композиционный материал с содержанием УНТ порядка 0,07 мас. % (рис. 1б), а при дальнейшем увеличении количества углеродного наполнителя наблюдается рост исследуемого параметра, который уже у материала с содержанием УНТ 0,1 мас. % достигает уровня интенсивности изнашивания материала, содержащего всего 0,01 мас. % УНТ.

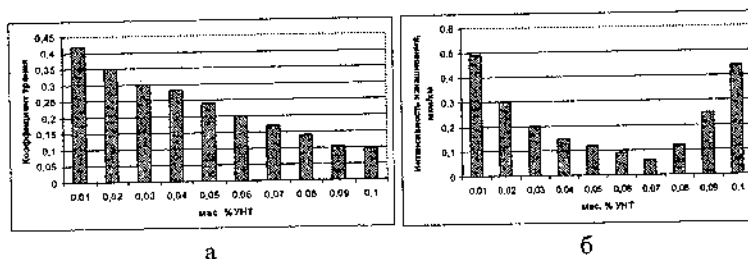


Рис. 1. Зависимость коэффициента трения (а) и интенсивности изнашивания (б) порошкового композиционного материала медь–УНТ от содержания УНТ

Анализ величины коэффициента трения ранее разработанных порошковых медно-графитовых антифрикционных материалов (рис. 2а) показывает, что при содержании 25 мас. % графита в материале значение коэффициента трения приближается к 0,2. В то же время в

композите медь–УНТ данное значение коэффициента трения достигается уже при содержании 0,06 мас. % УНТ, а при содержании 0,1 мас. % составляет менее 0,1. Как видно, минимальная достигнутая интенсивность изнашивания медно-графитового композита (рис. 2б) составляет 0,12 мкм/км, что значительно выше, чем минимальная достигнутая интенсивность изнашивания композиционного материала медь–УНТ (рис. 1б).

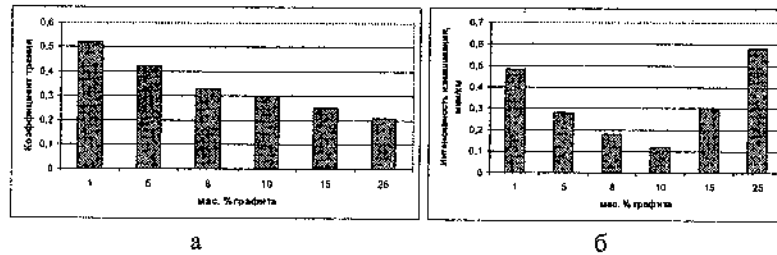


Рис. 2. Зависимость коэффициента трения (а) и интенсивности изнашивания (б) порошкового композиционного материала медь – графит от содержания графита

На рис. 3а представлено 3-d изображение периодически повторяющегося фрагмента структуры композиционного материала на основе порошковой системы медь–УНТ, полученное атомно-силовой микроскопией. Данный фрагмент состоит из пяти частиц меди, находящихся в контактном взаимодействии. Исследование фазового контраста вышеописанного фрагмента (рис. 3б) показало, что УНТ расположены преимущественно в межчастичном пространстве металлической матрицы. В то же время некоторое количество УНТ находится на поверхности частиц меди (рис. 4).

Использование углеродных нанотрубок в количестве 0,06–0,07 мас. % позволяет наиболее равномерно в максимальной степени заполнить свободное межчастичное пространство в порошковой матрице, не разупрочняя зоны спекания частиц порошка меди. При этом повышается плотность и улучшаются

антифрикционные свойства получаемого материала, что обеспечивает уменьшение количества вынесенных из зоны трения частиц и, соответственно, повышение износостойкости антифрикционного композиционного порошкового материала. В результате увеличивается срок службы материала в узлах трения.

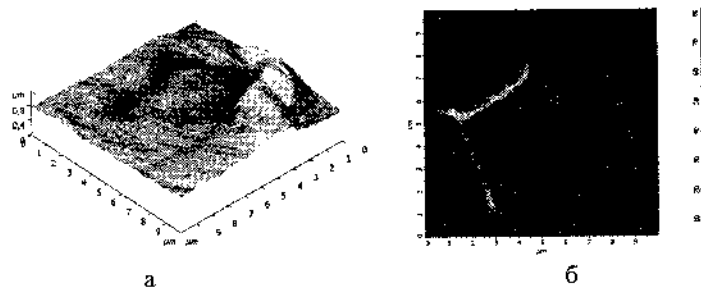


Рис. 3. Фрагмент композиционного материала: а – 3-d АСМ изображение; б – фазовый контраст

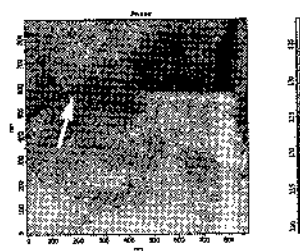


Рис. 4. Фазовый контраст поверхности медной частицы и УНТ (показано стрелкой), расположенной на ее поверхности

#### Заключение

Результаты триботехнических испытаний композиционных материалов показали, что оптимальное содержание вводимых в медную порошковую матрицу УНТ составляет 0,06–0,07 мас. %. При таком содержании наноструктурного наполнителя композиты имеют минимальную интенсивность изнашивания в сочетании с низким коэффициентом трения. Микроструктурные

исследования позволили установить распределение нанодисперсных частиц наполнителя в медной матрице. Показана эффективность предварительной механоактивации спекаемой порошковой системы, что позволило получить достаточно равномерное распределение УНТ в металлической матрице. Проведенный комплекс исследований позволил разработать порошковый композиционный материал на основе медной матрицы и УНТ, отличающийся хорошими трибологическими свойствами.

#### **Литература**

1. Ковтун, В.А. Наноструктуры углерода: свойства и перспективы применения в порошковых композиционных материалах триботехнического назначения / В.А. Ковтун, В.Н. Пасовец // Трение и износ.– 2006.– Т. 27, № 2.– С. 206–215.
2. Кипарисов, С.С. Ресурсосберегающий и природоохранный потенциал порошковых материалов и технологий: реализация в сфере переработки вторичных ресурсов / С.С. Кипарисов [и др.] // Порошковая металлургия.– 1993.– № 6.– С. 1–4.

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ  
ФОРМИРОВАНИЯ СВЕРХГИДРОФОБНЫХ  
НАНОУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Л.Ю. Островская<sup>1</sup>, С.В. Шмегера<sup>1</sup>, Н.Н. Дзбановский<sup>2</sup>,  
В.Г. Ральченко<sup>3</sup>, В.И. Конов<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН  
Украины, г. Киев, Украина, e-mail: ostrovska@ism.kiev.ua

<sup>2</sup>НИИ ядерной физики, МГУ, г. Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва,  
Россия

В последние годы обозначился устойчивый интерес к развитию технологий получения сверхгидрофобных (СГФ) покрытий (пленки с углом смачивания  $\theta$  водой более чем  $140^\circ$ ), которые находят применение как защитные покрытия в оптике, автомобилестроении, строительстве, текстильной индустрии, биомедицине. Наиболее перспективным в настоящее время является политетрафторэтилен (ПТФЭ) [1], однако существуют большие проблемы с утилизацией изделий с ПТФЭ покрытием, их себестоимость высока. Более выгодной альтернативой могут стать СГФ-углеродные покрытия, обеспечивая экологически безопасную очистку поверхности.

При создании такого СГФ-материала следует учитывать, что все структурные модификации углерода (алмаз, графит, фуллерен) не являются гидрофобными. Углы смачивания водой составляют соответственно:  $42^\circ$  (алмаз),  $80^\circ$  (фуллерит),  $86^\circ$  (графит) [2].

Существуют два основных подхода для увеличения контактного угла смачивания поверхности твердой фазы: химический и геометрический, которые часто комбинируют. Химическое модифицирование (например, фторирование, гидрогенизация) не всегда дают стабильную во времени

гидрофобность. Геометрический метод предполагает либо увеличение шероховатости изначально гидрофобных поверхностей [3], либо уменьшение эффективной площади контакта с жидкостью [4]. Такая морфологически стимулированная гидрофобность имеет место в природных системах, таких, как листья лотоса, агавы, стенки бамбука.

Настоящая работа посвящена определению условий формирования СГФ углеродных покрытий на основе изучения гидрофильно-гидрофобных свойств алмаза и графита в виде тонких пленок с различной геометрией поверхности.

Ранее нами было установлено, что наноструктурирование поверхности алмазных пленок значительно ухудшает ее смачивание расплавом олова в вакууме  $10^{-4}$  Па [5]. В частности, легированные азотом нанокристаллические алмазные пленки имеют максимальный среди всех углеродных материалов угол смачивания оловом ( $\theta = 168 \pm 3^\circ$ ).

Методом покоящейся капли исследовали смачиваемость дистиллированной водой при  $20 \pm 3$  °С на воздухе осажденных на Si подложки в микроволновой плазме методом CVD следующих углеродных структур: (1) регулярно размещенных алмазных микропирамидок [6] с основаниями ( $h$ ) 3 и 10 мкм, высотой ( $d$ ) 2,1 и 7,0 мкм и периодом 4,5 и 12 мкм (аспектное отношение  $h/d = 0,7$ ); (2) нанокристаллических алмазных (НКА) пленок [7] толщиной 0,8–3,6 мкм, с размером зерна  $\sim 10 \dots 20$  нм ( $h/d < 10$ ), в том числе легированных азотом; (3) пленок нанопластинчатого графита (НПГ) [8] толщиной 0,6 мкм ( $h/d > 30$ ). Установлено, что структурирование на *микронной* шкале (микропирамидки) повышает угол  $\theta$  до  $92 \pm 3^\circ$ , но не обеспечивает высокие гидрофобные свойства. Эффект ограничен геометрическими параметрами структурных элементов поверхности – недостаточно большими величинами  $h/d$  и угла наклона  $\alpha$  граней пирамидок (рис. 1). Условию СФГ отвечают поверхности, для которых легко реализовать большие значения  $h/d$ .



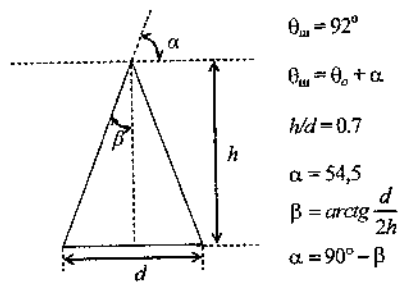


Рис. 1. Связь между геометрией пирамидок и углом смачивания ( $\theta_0$  и  $\theta_w$  – углы смачивания гладкой и шероховатой алмазной поверхности)

Смачивание происходит по механизму Венцеля для шероховатых поверхностей:  $\cos \theta_w = r \cos \theta_0$ , при этом величина угла смачивания структурированной поверхности  $\theta_w$  отвечает соотношению:  $\theta_w = \theta_0 + \alpha$ . С увеличением угла  $\alpha$  ( $\alpha \rightarrow 90^\circ$ ) и отношения  $h/d$  поверхность становится более гидрофобной.

Гидрофобное поведение обычно описывают одной из двух известных моделей: (а) смачивание шероховатой поверхности (модель Венцеля, уравнение 1); и (б) смачивание гетерофазной поверхности (модель Касси, уравнение 2):

$$\cos \theta_B = r \cos \theta_0, \quad (1)$$

$$\cos \theta_K = \phi_m \cos \theta_0 + (1 - \phi_m) \cos 180^\circ. \quad (2)$$

Здесь  $r$  – отношение площади шероховатой поверхности к ее проекции на горизонталь;  $\theta_0$  – равновесный контактный угол, для гладкой поверхности;  $\theta_B$  и  $\theta_K$  обозначены контактные углы вычисленные по моделям Венцеля или Касси,  $\phi_r$  – часть поверхности твердого тела, находящаяся в контакте с жидкостью.

Как следует из рис. 2, для наноструктурированных форм углерода наблюдается значительный эффект в повышении угла смачивания в сравнении с микроструктурированием.

Нелегированная НКА-пленка (рис. 2а) содержит случайно ориентированные зерна размером 7–10 нм ( $h/d < 10$ ). Даже гидрогенизация пленки не обеспечивает высоких углов смачивания ( $\theta_r = 106^\circ$ ).

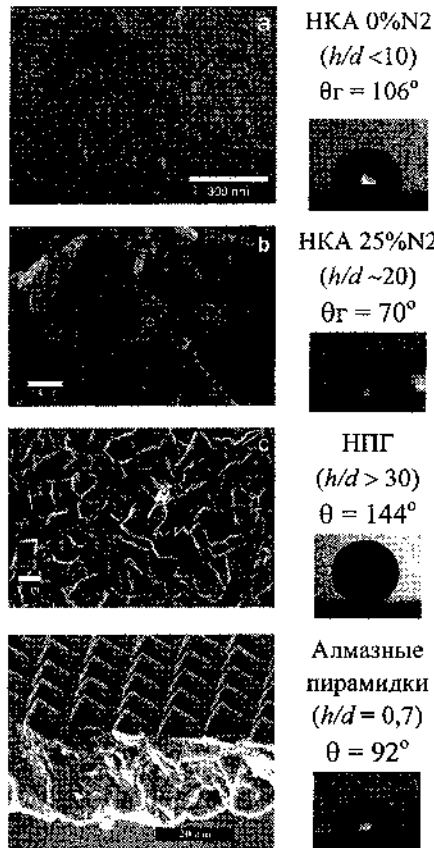


Рис. 2. СЭМ изображения микро- и наноструктурированных углерод-ных пленок: а- НКА; б- легиро-ванная азотом НКА-пленка; в - НПГ; г- алмазные микропира-мидки. Справа - фотографии капель

Действительно, для проникновения выступов в глубь капли необходимо затратить работу на преодоление сил поверхностного натяжения. Если рассматривать вершину выступа как полусферу радиуса  $R_0$ , то работа проникновения такой полусферы на глубину  $z$  в жидкость есть [10]:

Добавление азота в плазму (рис. 2б) изменяет морфо-логию поверхности пленки: при концентрации  $\geq 20\%N_2$  образуются удлиненные «наностержни» ( $h/d \sim 20$ ). Но образующиеся полярные CN радикалы усиливают взаимодействие с водой, понижая угол смачивания до  $\theta_r=70^\circ$ . Высокое отношение  $h/d>30$  линейных размеров графитовых нанопластин (рис. 2с) является важным условием для обеспечения высокой гидрофобности ( $\theta = 144^\circ$ ).

Таким образом, СГФ свойств материала можно добиться изменением геометрии поверхности, как это схематически показано на рис. 3. В этом случае капля висит на выступах поверхности («эффект факира» [9]). Необходимые геометрические характеристики такой поверхности можно оценить исходя из простой модели.

$$A = \int_0^{R_0} 2\pi R_n \sigma_{жк} \sin(\gamma - \xi) dz, \quad (3)$$

где  $R_n$  – радиус периметра площади контакта, угол  $\xi$  равен углу между направлениями поверхностного натяжения твердого тела  $\sigma_T$  и жидкости  $\sigma_{жк}$ , угол  $\gamma$  показан на рис. 3б. В сумме с краевым углом  $\theta_0$  угол  $\gamma$  составляет  $180^\circ$ , т.е.  $\theta_0 + \gamma = 180^\circ$ . Подставляя в (3)  $R_n = R \sin \gamma$ ,  $z = R(1 - \cos \gamma)$ ,  $dz = R \sin \gamma \cdot d\gamma$  и интегрируя, получаем:

$$A = \frac{2}{3} \pi R_0^2 \sigma_{жк} \left[ -\cos \Theta_0 (2 - 2 \cos \gamma - \cos \gamma \sin^2 \gamma) - \sin \Theta_0 \sin \gamma \right]. \quad (4)$$

Теперь, условие «зависания» капли можно представить в виде:

$$\rho g S h z_0 \leq n A. \quad (5)$$

Здесь  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение свободного падения,  $S$  – условная площадь контакта  $S = \pi R_k^0$  (см. рис. 3а),  $h$  – высота капли,  $z_0 = R_0 (1 - \cos \gamma)$ ,  $n$  – количество выступов твердой поверхности на площади условного контакта  $S$ .

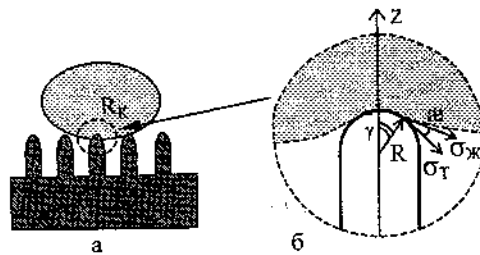


Рис. 3. Равновесие капли на гидрофобной поверхности

Соотношение (5) (при знаке равенства) позволяет при заданных параметрах капли и заданном радиусе выступов ( $R_0$ ) (или заданной плотности выступов) определить необходимую плотность выступов (или необходимый эффективный радиус выступов  $R_0$ ). Эффективный контактный угол тогда можно определить из уравнения (2) при:  $\varphi_m = 2n\pi R_0^2 / S$ . Приблизительная оценка  $\varphi_m$  для НПГ составила 0,2, что позволило оценить  $\theta_k = 142^\circ$ , что очень близко к экспериментально измеренному значению  $\theta = 144^\circ$ .

### Литература

1. Szymczyk, K. Wettability of a polytetrafluoroethylene surface by an aqueous solution of two nonionic surfactant mixtures / K. Szymczyk, B. Janczuk // *Langmuir*.– 2007.– Vol. 23, № 17.– P. 740.
2. Ostrovskaya, L. Characterization by the wetting method of different carbon nanomaterials promising for biomedical and sensor applications / L. Ostrovskaya [et al.] // *Порошковая металлургия*.– 2003.– № 1/2.– С. 1.
3. Wenzel, R.N. Surface roughness and contact angle / R.N. Wenzel // *J. Phys. Colloid Chem.*– 1949.– 53.– P. 1466.
4. Cassie, A.B.D. Wettability of porous surfaces / A.B.D. Cassie, S. Baxter // *Trans. Faraday Soc.*– 1944.– Vol. 40.– P. 546.
5. Ostrovskaya, L. Wettability of nanocrystalline diamond films / L. Ostrovskaya [et al.] // *Diamond Relat. Mater.* – 2007.– Vol. 16, № 12.– P. 2109.
6. Karabutov, A.V. Surface engineering of diamond tips for improved field electron emission / A.V. Karabutov [et al.] // *Diamond Relat. Mater.*– 2001.– Vol. 10.– P. 2178.
7. Ральченко, В.Г. Свойства легированных азотом нанокристаллических алмазных пленок, выращенных в СВЧ разряде / В.Г. Ральченко [и др.] // *Высокие технологии в промышленности России: материалы 11-й Междунар. конф.*– М.: МГУ, 2005.– С. 541.
8. Hiramatsu, M. Fabrication of vertically aligned carbon nanowalls using capacitively coupled plasma-enhanced chemical vapor deposition assisted by hydrogen radical injection / M. Hiramatsu [et al.] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – Vol. 84.– P. 4708.
9. De Gennes, P.G. Capillary and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves. Springer / P.G. De Gennes, F. Brochard-Wyart, D. Quere.– New York, 2004.
10. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание / А.Д. Зимон.– М.: Химия, 1974.– 416 с.

**ПРОБЛЕМЫ ГИГИЕНИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ  
НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**С.М. Соколов, Т.Е. Науменко**

Республиканский научно-практический центр гигиены,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: mpch@ncpsh.by

Перспективы широкого промышленного освоения в Беларуси наноматериалов, развитие наноиндустрии диктует необходимость проведения специальных исследований по оценке риска влияния нанотехнологий на здоровье человека и безопасность окружающей среды, разработки методов предотвращения и минимизации вредных последствий. Европейская конференция «Нанотехнологии: критическая область в профессиональной безопасности и здоровье» (European NanOSH Conference – Nanotechnologies: A Critical Area in Occupational Safety and Health), Финляндия, Хельсинки, 3–5 декабря 2007 г., также констатировала тот факт, что следует обеспечить жесткий контроль за безопасностью нанотехнологий и наночастиц на всех этапах их производства и использования. Принцип предосторожности должен применяться и к нанотехнологиям. Точная и всесторонняя оценка безопасности с учетом уникальных свойств наноматериалов должна производиться до выхода этих материалов на рынок. Инструментарий, который необходим для оценки рисков, связанных с нанотехнологией, пока не разработан. Возможное влияние комплекса свойств наночастиц на человеческий организм пока мало изучено.

Потенциальная токсичность наноразмерных материалов не отвечает их макроаналогам. Частицы столь малого размера принципиально изменяют свои физические и химические свойства, начиная подчиняться законам не классической, а квантовой физики. Наночастицы имеют чрезвычайно высокую

проникающую способность, что повышает их потенциальную опасность – проникновение сквозь биологические мембраны в клетки, ткани, органы и их повреждение. В масштабе нанометров даже инертное малоопасное вещество (4 класс опасности) вполне может перейти в разряд высокоопасных соединений (2 класс опасности). Токсичность структур нанометровых размеров может существенно отличаться от токсичности того же самого по химическому составу вещества в форме макроскопических частиц.

Эпидемиологические и токсикологические исследования свойств малых твердых частиц в воздухе позволили накопить значительный фактический материал о степени влияния их на организм и популяцию в целом. В частности, нами проведен анализ параметров острой и хронической токсичности респираторных фракций твердых частиц размером менее 10 микрон –  $PM_{10}$  и  $PM_{2.5}$ . Следует подчеркнуть, что твердые частицы размером менее 5 микрон оказывают наибольшее влияние на развитие фиброгенных изменений в легких, с трудом выводятся из организма бронхогенным путем, депонируются в альвеолах, затем проникают в сурфактант легких, интерстициальную ткань и лимфатические пути, вызывая воспалительные реакции. Многочисленными эпидемиологическими исследованиями установлено, что кратковременные пики загрязнения атмосферного воздуха взвешенными веществами могут вызывать ряд быстро наступающих неблагоприятных эффектов вплоть до повышения уровня смертности населения. При высокой степени загрязнения атмосферного воздуха взвешенными веществами наблюдается превышение фонового уровня заболеваемости детского населения болезнями органов дыхания (фарингиты, бронхиты, бронхиальная астма и др.).

В соответствии с Методическими указаниями по установлению ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) и класса опасности загрязняющих веществ в

атмосферном воздухе населенных мест (№ 11-7-2-97 от 14.03.1997) нами обоснованы предельно допустимые концентрации (ПДК) твердых частиц аэродинамическим диаметром 10 и 2,5 микрон – соответственно  $PM_{10}$  и  $PM_{2,5}$  (Гигиенические нормативы «Предельно-допустимые концентрации (ПДК), ориентировочно-безопасные уровни воздействия (ОБУВ) загрязняющих веществ в атмосферном воздухе населенных мест», ГН 2.1.6.1.2-46-2005, утвержденные постановлением Главного государственного санитарного врача Республики Беларусь 19 декабря 2005 г. № 231). Величины ПДК максимальной разовой, среднесуточной и среднегодовой  $PM_{10}$  и  $PM_{2,5}$  в атмосферном воздухе населенных мест установлены на уровне соответственно 150, 50, 40 и 65, 25, 15  $\mu\text{г}/\text{м}^3$ . Класс опасности – 3. Совершенно очевидно, что размер твердых частиц даже такого диапазона размеров частиц влияет на уровень допустимого содержания их в воздухе. При гигиеническом нормировании наночастиц необходимо учитывать абсолютные размеры, площадь поверхности, количество частиц и их массу, концентрацию примесей в блоке и на поверхности, а также полиморфные композиции.

Согласно рекомендации 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004 г.) выделяют следующие типы наноматериалов: нанопористые структуры; наночастицы; нанотрубки и нановолокна; нанодисперсии (коллоиды); наноструктурированные поверхности и пленки; нанокристаллы и нанокластеры.

В Республике Беларусь выполняется программа «Наноматериалы и нанотехнологии», которая включает следующие направления: синтез и использование фуллеренов и нанотрубок, получение композитов, сверхтвердых материалов, работы в области наноэлектроники, магнитных материалов, а также изучение физики и химии наноразмерных волокон. Оценка безопасности индустрии наноматериалов должна иметь высший приоритет в условиях ожидаемого распространения их

по всему миру и потенциального воздействия на людей. Однако до сих пор нет долгосрочных программ по изучению безопасности наночастиц для человеческого организма. Нанотехнологии являются «новой реальностью», которая пока не поддается государственному регулированию. Крайне сложно использовать для этой цели действующие законы. Поэтому необходимо срочно создавать принципиально новое законодательство, новые механизмы и институты регулирования, в том числе и международные.

Представляется целесообразным для обеспечения гигиенической безопасности разработать ряд нормативных правовых технических актов (НТПА) в отношении:

- санитарно-эпидемиологических заключений и свидетельств государственной регистрации на продукцию, изготовленную с использованием наноматериалов и нанотехнологий;
- организации ведения регистра наночастиц и наноматериалов как потенциально опасных химических и биологических веществ;
- разработки стандартизованных индикаторов нанотоксичности, видов маркировки наноматериалов;
- порядка токсиколого-гигиенических исследований, определения характеристик токсичности наноматериалов, включая измерение количества вдыхаемого вещества, путей его распределения и выделения из организма;
- методов идентификации и количественного определения наноматериалов, измерения уровней наноматериалов в окружающей среде, пищевых продуктах, косметике, лекарствах и биологических средах;
- оценки риска влияния нанотехнологий на окружающую среду и здоровье человека, связанных с производством и использованием наноматериалов;



- методов биотестирования безопасности промышленных наноматериалов *in vitro*, на тест-культурах, тест-объектах, в модельных системах;
- критериев безопасности технических регламентов и изделий с использованием наноматериалов.

Технология, основанная на возможности манипулирования веществом на атомной шкале дистанций, требует обеспечения исследований ее гигиенической безопасности на наноуровне в специализированных лабораториях, для чего необходимо создание техноцентра, оснащенного современным аппаратурно-программным парком приборов (атомные силовые микроскопы, сканирующий туннельный микроскоп).

Производство, использование и сброс наноматериалов неизбежно приведут к их появлению в воздухе, воде, почве или организмах. Необходимы дальнейшие исследования, чтобы обеспечить безопасное функционирование наноиндустрии и благоприятное воздействие наноматериалов на окружающую среду и здоровье человека. Одним из главных инструментов оценки влияния загрязненной окружающей среды на здоровье населения являются методы оценки риска, которые используют гигиенические, эпидемиологические, демографические данные для расчетных программ, обеспечивающих научную поддержку принятия управленческого решения намечаемой деятельности.

#### **Литература**

Методологические проблемы изучения и оценки био- и нанотехнологий (нановолны, частицы, структуры, процессы, биообъекты) в экологии человека и гигиене окружающ. среды: материалы Пленума Науч. совета по экологии человека и гигиене окружающ. среды РАМН и Минздравсоцразвития Рос. Федерации, 17–18 дек. 2007 г., Москва.– М., 2007.

**ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>  
И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, СФОРМИРОВАННЫЕ  
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОГО  
ДИСПЕРГИРОВАНИЯ**

**В.П. Казаченко, И.В. Рязанов**

Белорусский государственный университет транспорта,  
г. Гомель, Беларусь, e-mail: kvp@belsut.gomel.by

Наиболее распространенными способами нанесения покрытий из фуллеренов являются нанесение из раствора фуллеренов в органических растворителях и термическое вакуумное испарение фуллерита из ячейки Кнудсена [1]. Вакуумные методы нанесения обладают рядом преимуществ и являются предпочтительными в том случае, если необходимо нанесение многослойных, композиционных покрытий точно контролируемой толщины. Кроме того, вакуумными способами возможно формирование органических и полимерных покрытий [2], что открывает возможности синтеза полимер-фуллереновых композиционных слоев [3].

Предлагаемый нами подход состоит в осаждении тонких покрытий на основе C<sub>60</sub> и полимеров из летучих продуктов электронно-лучевого диспергирования исходных материалов. Диспергирование мишени производилось потоком электронов с энергией 800–1600 эВ и плотностью 0,01–0,03 А/см<sup>2</sup> в вакуумной экспериментальной установке при начальном давлении остаточных газов  $\approx 10^{-2}$  Па. Мишень представляла собой порошок фуллерита, механическую смесь фуллерита и политетрафторэтилена (ПТФЭ) или предварительно спрессованные под давлением  $\approx 35$  МПа таблетки из фуллерита C<sub>60</sub> (99,98%) толщиной 1 мм. Эффективная массовая толщина и скорость осаждения покрытий определялись кварцевым измерителем толщины. Температура поверхности мишени

измерялась радиационным пирометром (IRE 140, IMPAC). Покрытия толщиной до 200 нм формировали на подложках из монокристалла кремния и металлизированной алюминией полиэтилентерефталатной (ПЭТ) пленки при температуре подложек 300 К. Исследование осажденных на металлизированной ПЭТ пленке слоев методом ИК-спектроскопии проводили с помощью приставки МНПВО на Фурье-спектрометре Vertex 70, Bruker. Для КР-спектроскопии и АСМ использовались покрытия на монокристалле кремния. Длина волны возбуждающего лазерного излучения КР-спектрометра (микро КР-спектрометр InVia, Renishaw) была равна 514,5 нм, а мощность не превышала 20 мВт. Изучение морфологии поверхности покрытий проводилось в «полуконтактном» режиме колебаний кантилевера на атомно-силовом микроскопе Solver P47-Pro, NTMDT. Анализ химического состава материала покрытий после растворения в толуоле проводился с помощью метода масс-спектроскопии MALDI (matrix assistant laser desorption ionisation – ионизация при лазерной десорбции в матрице) на времяпролетном масс-спектрометре AutoFlex, Bruker.

При воздействии электронного потока на порошок фуллерита наблюдалось его испарение с одновременным «кипением», которое, вероятно, было обусловлено электрической зарядкой материала. При этом средняя скорость осаждения покрытия составляла 2,1 нм/с, а температура материала не поднималась выше 700 К.

Анализ структуры полученных покрытий показал, что сформированные слои состояли в основном из неполимеризованных молекул  $C_{60}$ . Результаты масс-спектрометрии MALDI продуктов растворения материала покрытия толуолом, который является хорошим растворителем  $C_{60}$  и его производных, подтвердили фуллереновую природу осажденных слоев. Основным продуктом являлся фуллерен  $C_{60}$  (интенсивный пик при 720 а.е.м.), а также, в сравнительно небольших количествах, его оксиды  $C_{60}O$ ,  $C_{60}O_2$  и  $C_{60}O_3$  (слабые

пики при 736, 752 и 768 а.с.м.). Нерастворимого осадка обнаружено не было.

ИК-спектр осажденного покрытия содержал пики 1428, 1182, 577 и 528  $\text{см}^{-1}$ , полуширина и соотношение интенсивностей которых были такими же, как и для исходного фуллерита (рис. 1а). Однако детальный анализ КР-спектров покрытия путем разложения по Лоренцу в области 1380–1500  $\text{см}^{-1}$  на составляющие показал, что в этой области появились малоинтенсивные пики 1435, 1455, 1463  $\text{см}^{-1}$ , характерные для димеров и линейных цепочек полимеров  $\text{C}_{60}$  (рис. 1б) [1]. Поверхностные структурные образования покрытий имели линейный размер 50-100 нм и высоту 1-3 нм, характерные для покрытий, полученных термическим испарением фуллерита в вакууме из ячейки Кнудсена.

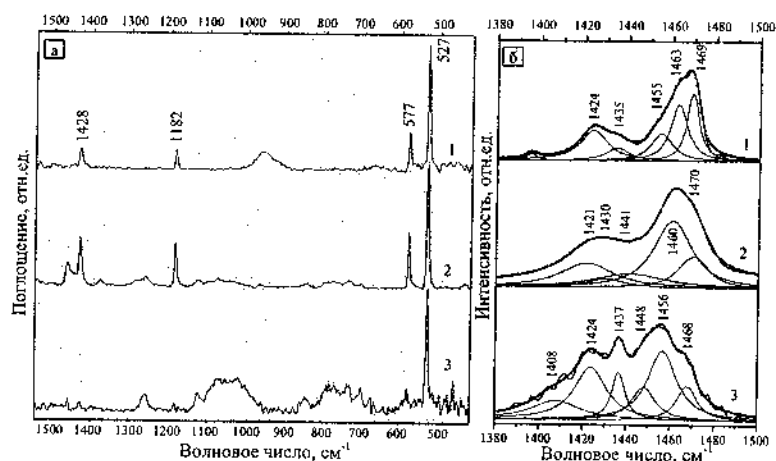


Рис. 1. ИК-спектры (а) и КР-спектры с разложением на составляющие по Лоренцу (б) покрытий  $\text{C}_{60}$ , осажденных с различной скоростью: 1 – 2,1 нм/с; 2 – 0,6 нм/с; 3 – 0,06 нм/с

Структура покрытий, сформированных при меньших скоростях осаждения, существенно отличалась от покрытий неполимеризованного  $\text{C}_{60}$ . Уменьшение скорости осаждения

достигалось использованием мишени в виде таблеток различного диаметра. При этом температура поверхности мишени была  $\approx 900$  К.

В ИК-спектрах осажденных покрытий были обнаружены новые полосы с максимумами поглощения в районе 700–900, 1000–1100, 1260, 1378, 1460, 1700–1800  $\text{см}^{-1}$ , которые характерны для полимеризованных форм  $\text{C}_{60}$ . В спектрах присутствовала как полоса поглощения 1460  $\text{см}^{-1}$ , характерная для димеров и линейных цепочек орторомбической полимерной О-фазы, так и полосы поглощения 1260, 1378  $\text{см}^{-1}$  двумерных полимерных структур, таких, как ромбоздрические *R*- и тетрагональные *T*-полимеры, обычно синтезируемые при высоких давлениях и температурах [1, 4]. Для покрытия, осажденного со средней скоростью 0,06  $\text{нм/с}$ , поглощение при 1460  $\text{см}^{-1}$ , отвечающее за колебания димеров и, в меньшей степени, линейных цепочек  $\text{C}_{60}$ , практически отсутствовало, т. е. в покрытии преобладали двумерные полимеры (рис. 1а).

Данные КР-спектроскопии подтвердили результаты ИК-спектроскопических исследований. В КР-спектрах покрытий кроме пиков, характерных для димеров и линейных полимеров (1430, 1441, 1460  $\text{см}^{-1}$ ), имелись также пики двумерных *R*- и *T*-полимеров при 1408, 1448  $\text{см}^{-1}$  (рис. 1б) [1]. Отметим также, что в КР-спектрах полимеризованных покрытий не было обнаружено пиков, характерных для разупорядоченного углерода (disordered – D-пик при 1350  $\text{см}^{-1}$ ). Следовательно, по нашему мнению, в процессе осаждения покрытий существенной фрагментации и разрушения молекул  $\text{C}_{60}$  не происходит. Полученные полимеризованные слои  $\text{C}_{60}$  не полностью растворялись в толуоле. Для покрытия, осажденного со средней скоростью 0,06  $\text{нм/с}$ , гравиметрическими исследованиями показано, что материал в пределах ошибки измерения (5 отн. %) оказался нерастворим в толуоле, т. е. в этом случае имела место практически полная полимеризация фуллерена.

Поверхностные структуры покрытий, осажденных со средней скоростью 0,6 нм/с, существенно отличались от структур неполимеризованных покрытий  $C_{60}$ . На поверхности покрытия, состоящей из кластеров линейным размером 50–100 нм и высотой 1–3 нм, были обнаружены образования кристаллического типа размером 100–500 нм и высотой до 90 нм (рис. 2).

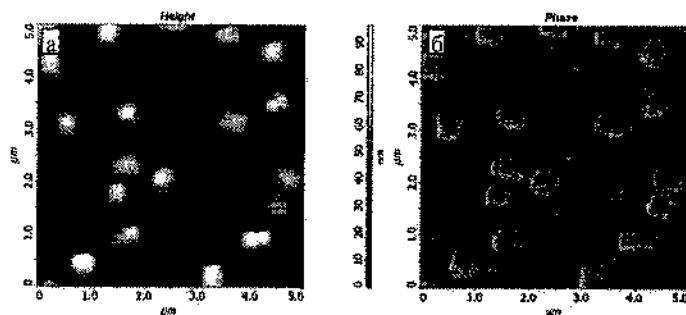


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности покрытия  $C_{60}$ , осажденного со средней скоростью 0,6 нм/с: а – топографический; б – фазовый контраст

По нашему мнению, образование полимерной фазы на подложках, находящихся при температуре порядка 300 К, происходит из-за радиационного действия отраженных первичных и вторичных электронов, появляющихся благодаря вторичной электрон-электронной эмиссии из материала мишени и тигля. С уменьшением скорости осаждения доза облучения формирующегося покрытия возрастает и соответственно растет доля полимерной фазы в материале покрытия.

Процесс совместного диспергирования мишени, представляющей механическую смесь  $C_{60}$  с ПТФЭ в массовом соотношении 1:1 начинается при достижении определенной ( $T_p=540$  К) температуры мишени. Данные ИК-спектроскопии осажденных слоев показывают наличие в покрытии как ПТФЭ, так и  $C_{60}$ , о чем свидетельствует присутствие в ИК-спектре полос, характерных для обоих компонентов. В то же время

обнаружены некоторые изменения в спектре ПТФЭ составляющей композиционного покрытия по сравнению с покрытиями, полученными из исходного ПТФЭ. Так, в спектре композиционного покрытия практически отсутствует полоса поглощения при  $985\text{ см}^{-1}$ , что связано с уменьшением содержания концевых  $\text{CF}_3$ -групп в покрытии. В то же время полосы поглощения при  $1218$ ,  $1243$  и  $1160\text{ см}^{-1}$  для композиционного покрытия имеют меньшую полуширину. Анализ продуктов экстракции толуолом из материала покрытия показал, что в них содержатся фуллерены  $\text{C}_{60}$ , их оксиды и различные смешанные окси-, фтор- и трифторметильные производные  $\text{C}_{60}$ .

При исследовании морфологии покрытия  $\text{C}_{60}$ -ПТФЭ были обнаружены два типа поверхностных образований: структуры размером  $\approx 1\text{ мкм}$  и высотой до  $200\text{ нм}$  и столбчатые образования высотой до  $100\text{ нм}$ . Причем, как показывает фазовый контраст, столбчатые образования имеют более высокие механические свойства и, по нашему мнению, имеют фуллереновую природу (рис. 3).

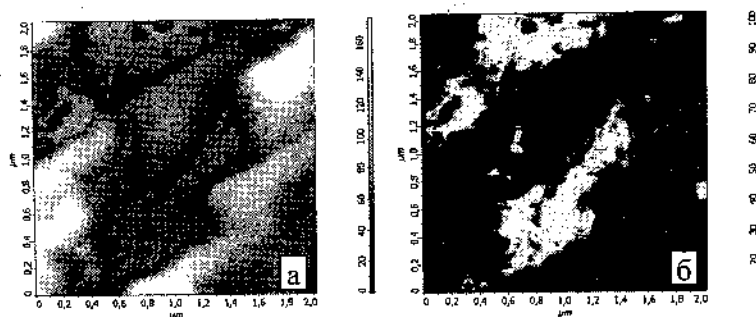


Рис. 2. АСМ-изображение поверхности покрытия  $\text{C}_{60}$ -ПТФЭ:  
а – топографический; б – фазовый контраст

Таким образом, методом электронно-лучевого диспергирования исходного фуллерита в вакууме возможно формирование слоев  $\text{C}_{60}$  с различным содержанием

полимеризованной фазы, в том числе и практически неполимеризованных слоев. Структура материала покрытия, степень полимеризации определяется параметрами нанесения, и в частности, скоростью осаждения и дозой облучения формирующегося слоя упруго и неупруго рассеянными и истинно вторичными электронами. Процесс электронно-лучевого диспергирования механической смеси  $C_{60}$ -ПТФЭ характеризуется образованием композиционного покрытия, которое содержит оба исходных компонента в агрегированном состоянии, а также различные окси-, фтор- и трифторметильные производные  $C_{60}$ .

Данный метод осаждения покрытий на основе  $C_{60}$  имеет широкие возможности для создания тонких полимеризованных и композиционных фуллеренсодержащих покрытий, в том числе на основе полимеров.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X05-354).

#### Литература

1. Eklund, P.C. Fullerene Polymers and fullerene polymer composites / P.C. Eklund, A.M. Rao.— Berlin: Springer-Verlag.— 395 p.
2. Gritsenko K., Krasovsky A. // Chemical Reviews.— 2003.— Vol. 103, № 9.— P. 3607.
3. Новиков Г.А., Ильматова Д.В., Лобков В.С. // Структура и динамика молекулярных систем.— 2003.— Т. 10, № 3.— С. 213.
4. Davydov V.A., Kashevarova L.S., Rachmanina A.V., Senyavin V.M., Ceolin R., Szwarc H., Allouchi H., Agafonov V. // Phys. Rev. B.—2000.— Vol. 61.— P. 11936.



**НАНОДОБАВКИ В СТРУКТУРЕ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ  
ПЛАСТИЧНЫХ СМАЗОК**

**В.П. Ивахник<sup>1</sup>, Ю.М. Плескачевский<sup>1</sup>, А.В. Ивахник<sup>2</sup>,  
М.А. Бухтилова<sup>1</sup>, Л.В. Маркова<sup>3</sup>, Т.И. Пинчук<sup>3</sup>, В.В. Коледа<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>ИТМО НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>ОИМ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>ИПМ НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Применение специальных твердых добавок различного происхождения (графит, дисульфид молибдена, порошки металлов, слоистые силикаты, кластерный углерод, полимеры) в смазочных материалах является эффективным средством снижения износа поверхностей в тяжелонагруженных узлах трения. Опыт их применения огромен, в результате изучены как положительные, так и отрицательные сопутствующие эффекты. Одним из отрицательных эффектов является процесс разрушения структуры дисперсной фазы пластичного смазочного материала, связанный с размерами твердых добавок. Механическая стабильность типичной литиевой смазки LGEM-2 по каталогу SKF с добавками дисульфида молибдена, определяемая как возрастание пенетрации после 50 ч разрушения при 80 °С в роликовом аппарате Shell, равна  $50 \cdot 10^{-1}$  мм. Те же испытания для комплексной сульфонатной смазки LGHB2 показывают полное отсутствие возрастания пенетрации, т.е. разжижения смазки вследствие частичной потери механической стабильности. Поэтому многие производители, заботясь о качестве своей продукции, перемалывают дисульфид молибдена и графит в шаровых мельницах в течение нескольких суток, а затем тщательно калибруют (просеивают), в результате чего получают повышение механической стабильности смазок. Первый опыт применения наночастиц в смазках связан с материалами, известными как кондиционеры металла «Energy release» и «Genom», в которых

реализован принцип создания наночастиц железа посредством разложения нестабильных соединений железа в стабилизирующей полимерной среде. Полученный продукт в виде геля добавляется в различные смазочные материалы, в том числе и пластичные смазки. На рис. 1 представлена фотография дисперсной фазы литиевой смазки и наночастиц железа в индивидуальных оболочках. Размеры наночастиц и дисперсной фазы соизмеримы, что исключает ее разрушение при эксплуатации. Следующим шагом в развитии нанотехнологий при создании смазочных материалов является реализация идеи синтеза твердых наночастиц с использованием в качестве необходимой стабилизирующей оболочки типичных для традиционных дисперсных фаз материалов, т. е. простых или комплексных солей высокомолекулярных жирных кислот (рис. 2). Подобные материалы созданы в последние годы и их изучение интенсивно проводится во многих странах [1,4].



Рис. 1. Дисперсная фаза смазки G-100 с ER-добавками (США)



Рис. 2. Фрагменты дисперсной фазы комплексной сульфонат-кальциевой смазки

До промышленного освоения доведен только один тип подобного смазочного материала – комплексные сульфонат-кальциевые пластичные смазки (в работе [1] их называют сверхщелочные сульфонатные смазки). Ими же запатентован еще

один материал с бинарной дисперсной фазой – алкилсульфонатные смазки [2,3], которые имеют, как утверждается, более высокие эксплуатационные параметры по сравнению с комплексными сульфонатными смазками.

Отличительной особенностью исследований, проводимых авторами доклада, является широкое применение электронной микроскопии на всех этапах разработки технологического процесса. Удалось проследить эволюцию аморфных частиц, не способных к структурообразованию, в кристаллические образования, характерные для дисперсных фаз, состоящих из твердых внутренних образований и комплексных солевых оболочек. Применяв два детектора для фиксации отраженных и вторичных электронов, нам удалось визуально зафиксировать двойственную природу элементов структурного каркаса комплексных сульфонатных пластичных смазок. Внутренние ядра состоят из карбоната кальция в форме кальцита, оболочки из комплексных кальциевых солей высокомолекулярных сульфокислот нефтяного происхождения и борной кислоты. Комплексные сульфонат-кальциевые смазки выпускаются фирмами Total, Prolong, Chemtura. Они широко применяются в металлургических производствах, авиации, на железнодорожном транспорте. Благодаря высокому удельному весу они при попадании в воду способны затопливаться, что является очень благоприятным при их применении на морском транспорте и буровых платформах морского базирования.

Перспективным является применение комплексных сульфонат-кальциевых пластичных смазок в пищевой промышленности. Обладая набором уникальных эксплуатационных параметров, они одновременно получили пищевой допуск NSF/USDA H-1 и широко используются для смазывания прессов, используемых в производстве пищи, сахарных мельницах, брикетировочных прессах и других механизмах пищевой промышленности. Основные показатели

пластичных смазок, применяемых в пищевой промышленности, представлены в табл. 1.

Таблица 1

**Сравнительные показатели пластичных смазок,  
применяемых в пищевой промышленности**

Показатель	Метод оценки	k-Su A	k-Su B	k-Al A	k-Al B	б-Са A	б-Са B	Сили- кагель
Цвет	Визу- ально	Белый	Белый	Белый	Белый	Белый	Белый	Свет- лый
Температура каплепадения, °С	D2265	318	318	291	286	174	174	318
Пенетрация, 60 двойных ударов, 10 <sup>-4</sup> м	D217	290	281	268	313	272	272	264
Вымываемость водой, 80 °С	D1264	0,0	0,42	6,94	3,74	0,70	-	0,0
Механическая стабильность на роликовом приборе Shell, 25 г, % 77 °С, без воды 77 °С, 50% воды		-1,0 -1,0	-2,1 -2,1	-4,9 -4,9	-4,8 -4,8	53,6 53,6	- -	8,7 65,3
Коррозия соевым туманом	D117	350+	350+	144	120	96	-	65,3
Срок службы подшипников	D3527	280	180	80	40	80	-	160
Отделения масла от смазки, 100 °С	D6184	0,2	0,2	1,8	1,8	2,1	-	0,4
Противозадирные характеристики на ЧМТ, Р <sub>3</sub> , кг	D2596	400	500	-	200	160	-	-
Обобщенный показатель изнашивания, кг/фут	D2596	53,2	68,3	-	26,7	25,0	-	-
Показатель износа на ЧМТ, мм	D2265	0,42	0,45	0,53	0,71	0,54	0,51	0,10

### Литература

1. Кобылянский, Е.В. Строение сверхщелочных сульфонатных смазок / Е.В. Кобылянский [и др.] // Химия и технология топлив и масел.– 2002.– № 2.– С. 34–37.
2. Смазка и способ ее получения: пат. UA 59891 / Е.В. Кобылянский, Ю.Л. Ищук, В.В. Лопатюк, Л.Н. Дугина, Л.В. Железный, Г.Г. Кравчук, И.В. Лендель; опубл. 15.09.03.
3. Способ получения пластичной смазки: пат. UA 31884 / Е.В. Кобылянский, О.А. Македонский, Ю.Л. Ищук, А.Д. Стахурский, И.В. Лендель, Л.Н. Дугина, Г.Г. Кравчук; опубл. 15.01.03.
4. Рональд, Д. Высокоэффективные комплексные смазки на основе сульфоната кальция / Д. Рональд, Р. Мур // NLGI Spokesman.– 1988.– Vol. 52, № 4.– P. 140–146.

**СВОЙСТВА КОМПАКТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК  
ФУЛЛЕРЕНА И ОКСИДА ВОЛЬФРАМА**

**Н.Г. Внукова<sup>1,2</sup>, Г.А. Глущенко<sup>1,2</sup>, А.И. Дудник<sup>1,2</sup>,  
В.А. Лопатин<sup>1</sup>, О.А. Гончарова<sup>2</sup>, Г.Н. Чурилов<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск,  
Россия, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

<sup>2</sup>Красноярский государственный технический университет,  
г. Красноярск, Россия

**Введение**

Современные тенденции развития производства требуют материалов, имеющих новые уникальные свойства. Особое значение имеют наноматериалы и технологии их получения. Тонкая пленка как раз и есть наноструктурный материал, который часто классифицируют как «квантовую яму», так как в ней квантовые свойства проявляются в одном измерении.

Углеродные наноструктурированные материалы, обладающие высокой поверхностной чувствительностью, могут быть использованы в качестве сенсоров.

**Методы получения и исследования**

Для получения композиционных пленок использовался ультрадисперсный порошок оксида вольфрама  $WO_3$  и порошок фуллереновой смеси (80%  $C_{60}$  + 20%  $C_{70}$ ). Напыление пленок тугоплавких металлов осуществлялось с помощью индукционного нагрева танталового тигля, выполненного в виде диска. При напылении подложка располагалась на специальном держателе непосредственно над испарителем на высоте 50 мм и удерживалась над каждым тиглем попеременно в течение заданного времени. Тигель с фуллереновой смесью нагревался до 480 °С, тигель с оксидом вольфрама  $WO_3$  – до 1200 °С.

### Описание результатов

Полученные нами пленки чистого фуллерена и оксида вольфрама имели поверхностное сопротивление более  $10^{12}$  Ом, что позволило провести исследование зависимости сопротивления от изменения температуры и от величины светового потока. Измерение электрического сопротивления композитной пленки в процессе ее напыления выполнялось мультиметром Mastech My-62. Предел измерения прибора составляет 200 МОм. В процессе получения пленки сопротивление образца менялось кардинальным образом. Во время напыления первых двух слоев сопротивление понижалось с  $10^{14}$  до  $10^7$  Ом. В процессе напыления следующих слоев сопротивление пленки менялось от 6 МОм до 24 МОм. У пленки, состоящей из 10 слоев, сопротивление составило 2 МОм. При остывании подложки в последующий час сопротивление пленки фуллерена с оксидом вольфрама возросло до 11 МОм. Таким образом, полученная пленка обладает полупроводниковым типом проводимости, о чем свидетельствует увеличение сопротивления при снижении температуры. После напуска в камеру воздуха сопротивление пленки возросло, и в течение 25 мин превысило 200 МОм, что, очевидно, связано с окислением пленки. Пленки подвергались облучению в рабочей камере рентгено-флуоресцентного спектрометра S4 Pioneer (мощность трубки – 5 кВт). Зависимость сопротивления пленки от времени рентгеновского воздействия представлена на рис. 1.

На рис. 2 показана относительная зависимость сопротивления пленки от газовой среды. Образец помещался в кювету, в которой закреплены выводы для измерения сопротивления. Облучение выполнялось в течение 10 мин, после чего образец помещался в герметичную камеру, через которую прокачивался газ, и регистрировалось сопротивление пленки.

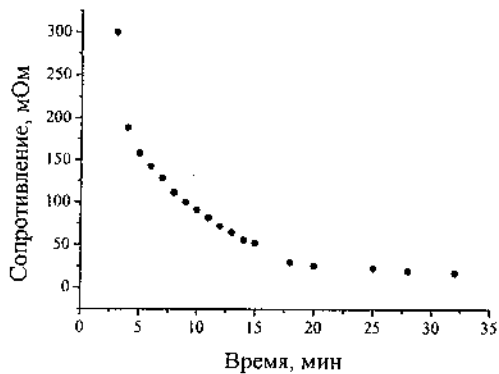


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленки от времени рентгеновского воздействия

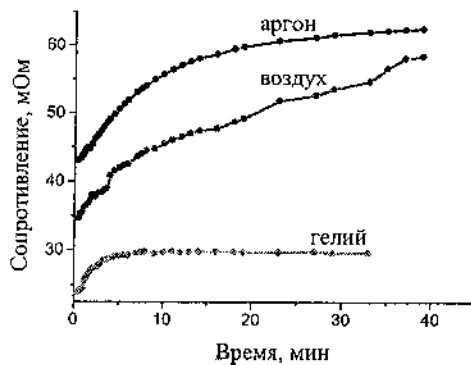


Рис. 2. Вид относительных зависимостей сопротивления пленки от газовой среды

Следует отметить, что при обработке гелием сопротивление пленки стабилизировалось. На рис. 3 представлена зависимость сопротивления пленки от температуры, по характеру которой можно сделать вывод о том, что пленка относится к полупроводниковым материалам и ширина запрещенной зоны, установленной по углу наклона линии, составляет 2,59 эВ.



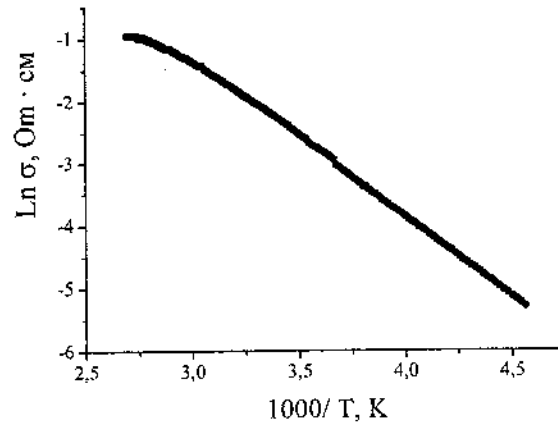


Рис. 3. Зависимость сопротивления пленки фуллерена и оксида вольфрама от температуры

### Выводы

Полученные композитные пленки на основе фуллерена и оксида вольфрама  $WO_3$  обладают чувствительностью по отношению к видимому и ультрафиолетовому свету, к рентгеновскому излучению и температуре. Сопротивление данных пленок зависит не только от длины волны излучения, но и от величины светового потока.

Работа выполнена при поддержке междисциплинарного интеграционного проекта фундаментальных исследований СО РАН №12.

**КВАНТОВЫЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
НИТРОКСИДНЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ**

**И.А. Нуретдинов<sup>1</sup>, В.П. Губская<sup>1</sup>, С. Согваја<sup>2</sup>,  
А.Т. Губайдуллин<sup>1</sup>, Н.П. Коновалова<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова,  
КазНЦ РАН, г. Казань, Россия, e-mail: in@iorc.knc.ru,

<sup>2</sup>University of Padova, Padova, Italy

<sup>3</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка  
Московской обл., Россия

Приведены данные о синтезе новых нитроксидных метанофуллеренов, их строении, квантовых и биологических свойствах. Впервые получены кристаллы ряда нитроксидных производных фуллерена и излучена их структура методом РСА. Методом время-разрешенного электронного парамагнитного резонанса изучено взаимодействие фотовозбужденного триплетного состояния фуллерена со спинами нитроксидных групп в жидком и твердом состоянии. Впервые найдено, что комбинация нитроксидного метанофуллерена и цитостатического препарата «ЦИКЛОФОСФАМИД» проявляет противораковую активность на штамме лейкемии Р 388 и позволяет вылечить до 70% больных животных.

Функционально замещенные производные фуллерена привлекают интерес как биологически активные соединения и как прекурсоры при создании новых физических наноустройств. На основании ранее предложенной концепции синтеза новых биологически активных препаратов на основе фуллерена, несущих различные фармакофорные группы [1], в данном сообщении приведены некоторые результаты изучения

синтезированных нами впервые нитроксидных производных метанофуллерена [2].

Исходя из соответствующих нитроксидсодержащих производных фосфонуксусной, малоновой кислот и тетранитроксиддифосфонметана нами получены моно-, бис-, тетра-, гекса-, и окта-нитроксидные метанофуллерены.

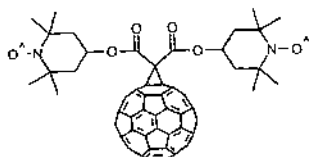


Рис. 1. Бис-нитроксид малонатного метанофуллерена

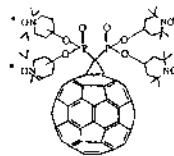


Рис. 2. Тетранитроксид бисфосфонатного метанофуллерена

На основе этих соединений получены соответствующие бис- и трис-аддукты, которые содержат тетра-, гекса- и окта-нитроксидные производные метанофуллеренов. Необходимо отметить высокую стерическую загруженность нитроксидной группы, которая не позволяет получить в необходимых количествах для эксперимента *cis*-изомеры бис-аддуктов. Такая же причина лежит в невозможности выделения экваториального бис-аддукта тетра-нитроксидного дифосфонатного метанофуллерена.

Интересные результаты были получены при изучении структуры кристаллов бис-нитроксида и тетранитроксида метанофуллеренов. Эти соединения кристаллизуются с образованием сольватных молекул  $\text{CHCl}_3$ . В случае малонатного бис-нитроксида два сольватных хлороформа связаны водородной связью с атомом кислорода нитроксидного фрагмента, в то время как тетранитроксидный дифосфонатный метанофуллерен дает сольват с одной молекулой хлороформа, связанного с атомом кислорода одной фосфонатной группы. Эти данные свидетельствуют о большей полярности  $\text{P}=\text{O}$  группы по сравнению с  $\text{N}-\text{O}$  группой в этих соединениях.

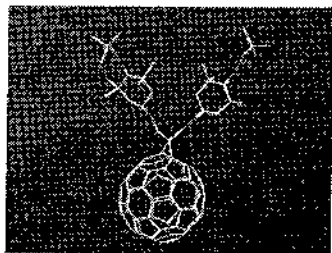


Рис. 3. Модель молекулы бис-нитроксида малонатного метанофуллера

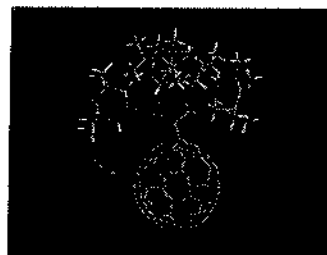


Рис. 4. Модель молекулы тетранитроксида бисфосфонатного метанофуллера

Интересно отметить, что эти вещества упаковываются в кристалле с образованием «коротких» контактов между фуллереновыми оболочками, что создает перспективы получения продуктов, содержащих ковалентные структуры между фуллереновыми оболочками, т. е. структур полимерного характера между электропроводящими фуллереновыми оболочками.

В работе нами показано, что при фотовозбуждении фуллереновой оболочки до триплетного состояния проявляется сверхтонкая структура возбужденного квинтетного состояния за счет взаимодействия спина триплетта со спинами бис-нитроксидных групп [3].

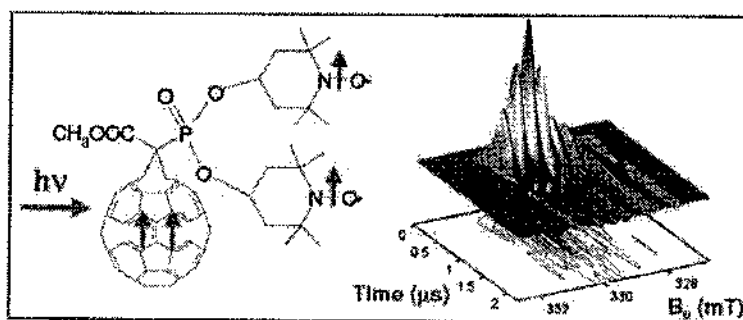


Рис. 5. ВР-ЭПР спектр бис-нитроксидного фосфонацетаного метанофуллера

Нами были проведены исследования этих взаимодействий в твердых растворах при различных температурах. Было найдено, что ранее наблюдавшееся взаимодействие проявляется и при низкой температуре в замороженной матрице [4, 5].

Необходимо отметить, что возможности современной аппаратуры время-разрешенного электронного парамагнитного резонанса не всегда позволяют наблюдать взаимодействия в многоспиновых системах. Этот вывод подтверждается время-разрешенными экспериментами на спектрометрах, работающих на *W*- и *X*-полосах.

Наличие в синтезированных нами соединениях нитроксидных фрагментов дало основание провести изучение их противораковой активности, поскольку ранее нами было показано уменьшение токсичности для теплокровных и повышение противораковой активности ряда нитроксидных производных уретанфосфорных кислот [6].

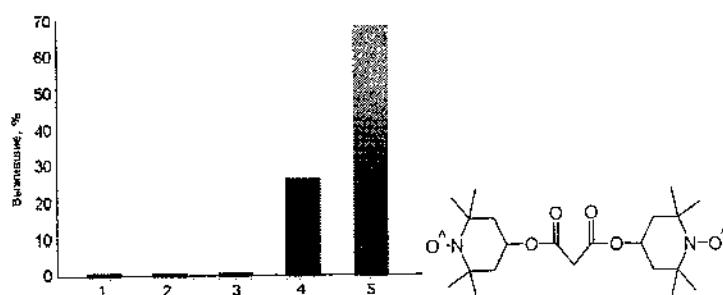


Рис. 6. Антилейкемическая активность на штамме P-388 биснитроксидного малонатного метанфуллерепа в комбинации с «циклофосфамидом». Дозы: 1 – 30 мг/кг ЦФ, 2 – 200 мг/кг малонатный безфуллереновый нитроксид, 3 – 50 мг/кг бис-нитроксид малонатного метанофуллерепа, 4 – 30 мг/кг ЦФ + 200 мг/кг малонатного безфуллеренового нитроксида, 5 – 30 мг/кг ЦФ + 50 мг/кг бис-нитроксид малонатного метанофуллерепа

Изучение противораковой активности на штамме лейкемии Р-388 малонатного бис-нитроксидного метанофуллерепа показало, что наиболее интересные свойства проявила комбинация этого вещества с известным цитостатиком «ЦИКЛЮФОСФАМИД». Сами по себе эти препараты не проявляют активности, в то же время при введении подопытным животным комбинации этих препаратов проявляется высокая антилейкемическая активность.

Эти результаты дают основание надеяться на возможность получения новых комбинированных средств лечения таких опасных для человека болезней как лейкемия. Кроме этого, синтезированные нами соединения перспективны для изучения вопросов фармакодинамики и фармакокинетики производных фуллерепа в живом организме при использовании доступного метода как спектроскопия электронного парамагнитного резонанса.

Полученные нами соединения важны для создания новых типов нанопустройств на основе фуллеренов. Эта работа проводится в сотрудничестве с проф. Н.Б. Мельниковой (г. Нижний Новгород), которая показала, что в зависимости от состава субстрата и условий можно добиваться образования как мономолекулярных слоев Лангмюра–Блоджетт фуллереновых производных, так и полимолекулярных слоев этих соединений [8].

#### **Литература**

1. Губская, В.П. Синтез новых функциональнозамещенных производных фуллерепа  $C_{60}$  / В.П. Губская [и др.] // Изв. Акад. наук. Сер. химическая.– 2002.– № 9.– С. 1582–1584.
2. Губская, В.П. Синтез, строение и электрохимические свойства фосфорилированных метанофуллеренов, содержащих нитроксидные радикалы / В.П. Губская [и др.] // Изв. Акад. наук. Сер. химическая.– 2005.– № 7.– С. 1594–1608.
3. Franco, L. First observation of the hyperfine structure of an excited quintet state in liquid solution / L. Franco [et al.] // Chemical Communications.– 2005.– № 16.– P. 2128–2130.

4. Franco, L. TR-EPR of single and double spinlabeled C60 derivatives : observation of quartet and quintet excited states in solution / L. Franco [et al.] // *Molecular Physics.*– 2006.– Vol. 104, № 10–11.– P. 1543–1550.

5. Franco, L. TR-EPR of single and double spin labeled C60 derivatives in frozen matrices / L. Franco [et al.] // *Applied Magnetic Resonance.*– 2006.– Vol. 30, № 3–4.– P. 577–590.

6. Zhdanov R.I., Buina N.A., Kapitanova N.A., Nuretdinov I.A. // *Synthesis.*– 1979.– P. 269–272.

7. Gubskaya, V.P. Synthesis, structure and biological activity of nitroxide methanofullerenes / V.P. Gubskaya [et al.] // *Organic and Biomolecular Chemistry.*– 2007.– Vol. 5, № 6.– P. 976–981.

8. Melnikova, N.B. Influence of Cu<sup>2+</sup> ions on monolayer stability in an aqueous subphase and vesicule self-organization on the bases of phosphorylated methanofullerene-lecitin system / N.B. Melnikova [et al.] // *Mendeleev Communications.*– 2004.– Vol. 14, № 5.– P. 225–227.

**ФУЛЛЕРЕНЫ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ  
В СОВРЕМЕННОМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ**

**Э.М. Шпилевский, А.С. Жданок**

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь, e-mail: eshpilevsky@gambler.ru

**Введение**

В настоящее время фуллерены и углеродные нанотрубки получают в результате каталитических химических реакций путём высокотемпературной деструкции графита, а также из метана, бутана, циклогексана и других углеводородов. Разработаны различные способы получения фуллеренсодержащей сажи с массовой долей  $C_{60}$  до 20 % (электродуговой, лазерный, электролизный, пиролитический, в неравновесном разряде, неполного сжигания углеводородов). Предложены технологии получения фуллеренов, позволяющие выйти на промышленное производство.

Фуллерены и углеродные нанотрубки получали на разработанном с участием автора технологическом комплексе, базирующемся на использовании в качестве сырья спектрально чистого графита и принципе электродугового разряда [1]. Изготавливались и исследовались структуры: фуллерита  $C_{60}$ ,  $Cu-C_{60}$ ,  $Al-C_{60}$ ,  $Ti-C_{60}$ ,  $Sn-C_{60}$ ,  $Ga-C_{60}$ ,  $In-УНТ$ ,  $Ga-УНТ$ , гидроксиапатита (ГАП) и УНТ. Пленки с различной концентрацией углеродных наночастиц, осаждённые в вакууме (или высаженные из раствора) на подложку из монокристаллического или окисленного кремния, стекла, титана, поваренной соли исследовались методами рентгенографии, растровой электронной и атомно-силовой микроскопии, резистометрии и ИК-спектроскопии.



## 1. Фуллерены в кристаллической решетке металлов и полупроводников

Проведенные исследования показывают, что добавление в металлическую матрицу молекул  $C_{60}$  даже в небольших концентрациях существенно уменьшает размер структурных элементов до нанометровых, что может быть использовано для получения наноструктурных материалов, обладающих рядом уникальных свойств. Уменьшение размеров структурных элементов с увеличением концентрации фуллерена объясняется малой подвижностью молекул  $C_{60}$  и ограничением ими подвижности атомов металлов.

При некоторых концентрациях фуллеренов в структурах  $Cu-C_{60}$  обнаружены новые фазы с межплоскостными расстояниями, не свойственными ни меди, ни фуллериту. Обнаружение металл-фуллереновых фаз представляется важным результатом, так как принято считать, что медь не образует карбидных фаз, а растворимость углерода в меди мала (менее 0,002 ат.%) [2].

Показано, что структура металл-фуллереновых пленок зависит от технологических условий их получения: температуры подложки, скорости конденсации, воздействий на атомно-молекулярный поток в реакторном пространстве на подлете к подложке. Однако гетерофазные пленки при тех же условиях конденсации имеют меньшие размеры (10...60 нм) элементов структуры по сравнению с гомофазными. Таким образом, структура, в которой электропроводящие частицы металла разделены небольшими промежутками из диэлектрических наночастиц, электрически эквивалентна серии подключенных конденсаторов и, следовательно, ее полное сопротивление уменьшается при увеличении частоты переменного тока.

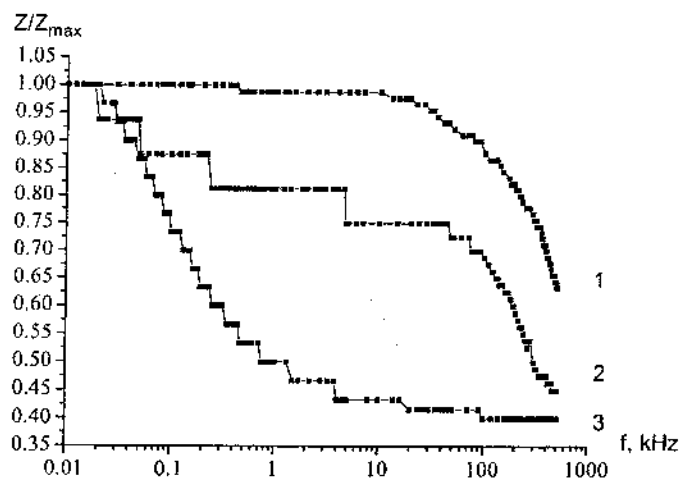


Рис. 2. Зависимость относительного изменения полного электросопротивления  $Z/Z_{\max}$  титан-фуллереновой структуры от частоты переменного тока: 1–2,0 мас. %  $C_{60}$ ; 2–5,3 мас. %  $C_{60}$ ; и 3–2,0 мас. %  $C_{60}$

Увеличение доли диэлектрических наночастиц в металлодиэлектрической структуре для переменного тока приводит к изменению значения, как емкостной составляющей, так и резистивной. Это изменение приводит к сдвигу минимума сопротивления в область более низких частот. При дальнейшем увеличении концентрации диэлектрических наночастиц, происходит увеличение центров рассеяния носителей заряда и увеличение сопротивления структуры на более высоких частотах. Таким образом, имеется связь между концентрацией диэлектрических наночастиц в металлодиэлектрической структуре и ее электрическими свойствами, что позволяет принципиально по-новому реализовать устройство фильтров верхних частот, используя металлодиэлектрическую структуру[3]. Получены перспективные для применения в эндопротезах покрытия  $Ti-C_{60}$ .

Выращивание монокристаллов  $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$  проводилось при медленном испарении растворителя из

раствора смесей фуллерена  $C_{60}$  и ферроцена в соотношении 1 : 2 в бензоле при 300 К. Полученные кристаллы отделяли от остатков раствора декантацией, а сокристаллизующийся ферроцен удалялся сублимацией при 337 К.



Рис. 3. Кристаллы фуллерида ферроцена  $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$

Установлены нелинейные оптические эффекты в фуллеренсодержащих материалах (генерация третьей гармоники, ограничение интенсивности выходящего излучения).

Объем молекулы  $C_{60}$  превышает атомный объем металлов в 12–14 раз. С другой стороны, размеры октаэдрических и тетраэдрических пор в решетке фуллерита соизмеримы с диаметром атомов металлов, поэтому атомы металлов могут располагаться в этих порах, не деформируя исходную матрицу  $C_{60}$ . В металл-фуллереновых материалах решающую роль играют концентрационные напряжения, вызванные существенным различием размеров атомов металла и молекул фуллерена.

Показано, что вакансии в решетке фуллерита могут быть заполнены комплексами, содержащими более десяти атомов металла. Эти комплексы могут мигрировать в фуллерите как единое целое. Установлено, что изменение концентрации

металла в приповерхностных слоях при отжиге металл-фуллереновых пленок существенно отличается для различных систем.

Так, для системы Al-C<sub>60</sub> характерно уменьшение концентрации алюминия на поверхности пленки, для системы Sn-C<sub>60</sub> изменение мольной доли олова на поверхности пленок незначительно, а для системы Cu-C<sub>60</sub> миграция атомов меди относительно поверхности зависит от концентрации меди в плёнке. Для образцов с высокой молярной долей меди атомы Cu диффундирует от поверхности, а при низком содержании меди они диффундирует к поверхности. Направление диффузионных потоков относительно поверхности и скорость дрейфа атомов металла определяются знаком и модулем изменения поверхностной энергии при увеличении концентрации металла на поверхности металл-фуллеренового образца.

## **2. Углеродные трубки и структуры, их содержащие**

Широкий диапазон свойств УНТ обусловлен многообразием их типов, характеризующихся хиральностью (углом «свертывания»), а также диаметром и количеством стенок. В зависимости от геометрии УНТ их электрические свойства могут меняться от диэлектрических до металлических без введения дополнительной примеси. Механическая прочность УНТ превышает прочность стали в десятки раз. Углеродные нанотрубки, помещенные в кристаллических матрицах, даже в небольших количествах (менее 1%), существенно меняют их свойства. Установлено, что углеродные нанотрубки выполняют структурирующие и армирующие функции. Разработаны новые композиционные материалы, содержащие углеродные нанотрубки, обладающие повышенными механической прочностью и износостойкостью.

### **Заключение**

Массового применения фуллеренов, углеродных нанотрубок и материалов на их основе в изделиях новой техники пока не наблюдается. Промышленность не готова к внедрению изделий, содержащих УНЧ, так как эти материалы дороги, не сертифицированы, плохо поддаются сепарации (особенно УНТ), а отсутствие спроса со стороны промышленности сдерживает разработки промышленных методов производства. Однако определился ряд направлений, в которых содержащие УНЧ материалы уже сегодня могут выдерживать конкуренцию не только по качеству, а и по стоимости. Это активные элементы сенсоров, устройства нанoeлектроники, нано- и микромеханики (и электромеханики), покрытия (в том числе биомедицинского назначения).

### **Литература**

1. Дрозд, А.С. Дуговая установка для производства фуллеренсодержащего продукта / А.С. Дрозд [и др.] // Фуллерены и фуллеренсодержащие материалы: сб. науч. тр.- Минск: Технопринт, 2001. – С. 143–149.
2. Эллиот, Р.П. Структуры двойных сплавов / Р.П. Эллиот.– М.: Металлургия, 1970.– 456 с. – Т. 1.
3. Фильтр верхних частот: пат. u20060122 Респ. Беларусь / С.А. Жданок, Э.М. Шпилевский, И.И. Васильев.
4. Мурадян, В.Е. Оптимизация методов синтеза углеродных одностенных нанотрубок с применением 3d переходных металлов / В.Е. Мурадян [и др.] // X International Conference ICHMS'2007, Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials, 2007. – С. 416–417.

**О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ПОЛУЧЕНИЯ  
ФУЛЛЕРЕНОВ С ПОМОЩЬЮ ДУГОВОГО РАЗРЯДА  
В АРГОНЕ**

**В.И. Подгорный**

Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск,  
Россия, e-mail: podgvlad@psu.karelia.ru

**Введение**

Одним из самых простых и широко распространенных методов получения углеродных наноструктурных материалов является дуговой разряд с графитовыми электродами в среде инертного газа. В наших работах [1–3] описан дешевый и достаточно эффективный способ получения фуллеренов с использованием этого метода. В данной работе сообщается о некоторых результатах исследования в этом направлении.

**Экспериментальная установка и методика исследований**

Экспериментальная установка состояла из вакуумного колпака, водоохлаждаемой разрядной камеры, системы напуска газа и источника питания [1]. В качестве распыляемого анода использовались стержни из графита марок ОСЧ и ВЧ диаметром 6 мм. Катодом служила плоская пластинка, изготовленная из реакторного графита. Колпак откачивался до давления остаточных газов  $p = 1$  Па. После этого рабочий объем заполнялся аргоном марки ВЧ.

Рентгеноструктурные исследования выполнялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4. Морфология образующихся объектов исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа РЭМ-200, просвечивающего электронного микроскопа ЭМ 125 и оптических микроскопов.

### Результаты и обсуждение

В процессе исследований межэлектродный зазор  $l$  поддерживался на уровне  $l = 0,1 \dots 0,5$  мм. В таком режиме дуга находилась в режиме термокатода, при котором, по нашим данным [1], наблюдался намного больший выход фуллеренов по сравнению с их выходом в режиме дуги с катодным пятном, реализуемым при  $l = 1 \dots 5$  мм. Дополнительным индикатором рабочего режима служил рост толщины катодного депозита (или нароста на катоде [2, 3]) в процессе горения дуги, контролируемый визуально через смотровые окна колпака.

На рис. 1 представлена фотография двух наростов-депозитов, полученных в указанном режиме.



Рис. 1. Фотография наростов-депозитов

Как видно, форма и диаметр этих наростов весьма незначительно отличаются от соответствующих характеристик у исходного анодного стержня. Эти образования обладали механической прочностью и повышенными (по сравнению с исходным графитовым стержнем) твердостью и хрупкостью.

В наших исследованиях было установлено, что морфология и внутренняя структура наростов-депозитов в значительной степени зависела от давления  $p$  аргона в разряде. При величинах  $p \geq 3 \cdot 10^4$  Па формировались наросты с рыхлой внутренней структурой и, следовательно, с большой внутренней поверхностью. Если же давление  $p$  находилось в диапазоне

( $8 \cdot 10^3 \dots 2 \cdot 10^4$ ) Па, то наружная форма нароста заметно отличалась от цилиндрической. При этом внутренняя структура нароста была намного более плотной.

В качестве иллюстрации на рис. 2 представлены микрофотографии разломов двух наростов-депозитов, полученных при давлениях аргона  $p = 3 \cdot 10^4$  Па (а) и при  $p = 1 \cdot 10^4$  Па (б).

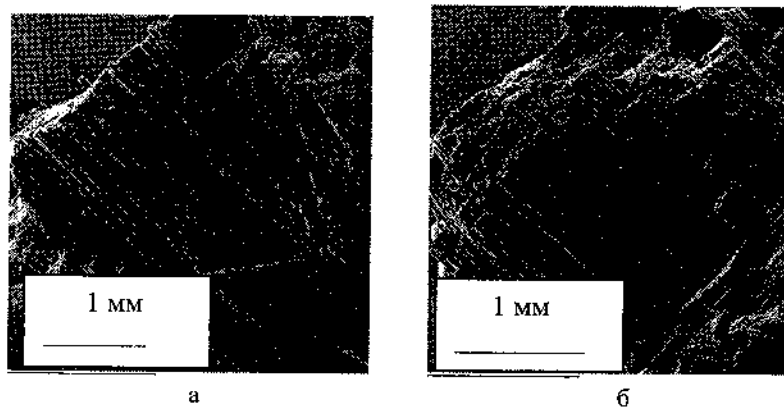


Рис. 2. Микрофотографии наростов-депозитов: а -  $p = 3 \cdot 10^4$  Па;  
б -  $p = 1 \cdot 10^4$  Па

Видно, что эти образования состоят из наружной квазицилиндрической оболочки и своеобразной внутренней части. В большинстве случаев последняя представляет собой пучок почти параллельных тонких углеродных волокон диаметром около 40 мкм. В случае рис. 2а волокна легко отделяются друг от друга, а на рис. 2б смежные углеродные волокна смыкаются практически без зазора.

Было установлено, что внутренние волокна состоят из спеченных сфероидальных образований размером около 1 мкм. Приблизительно из таких же или более мелких образований состоит и наружная оболочка [2, 3].

Нами были проведены достаточно обширные рентгеноструктурные исследования наростов, полученных при



различных давлениях аргона. Практически на всех дифрактограммах наблюдались только достаточно широкие максимумы, совпадающие по своему местоположению с рефлексами (002), (100), (101) и (004) гексагонального графита [1, 2].

Как известно, в катодном депозите дугового разряда обнаруживаются и другие наноструктуры – углеродные нанотрубки. Мы также наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа в одном из углеродных волокон многослойные нанотрубки.

В нашей работе были выполнены также комплексные рентгеноструктурные исследования газоразрядной сажи, осаждающейся на стенках камеры. Во всех случаях наличие фуллеренов в газоразрядной саже сопровождалось появлением на дифрактограммах обширного аморфного гало в области углов  $2\Theta = (15...35)^\circ$  [1–3]. Причем высота этого гало увеличивалась вместе с увеличением содержания фуллеренов.

На рис. 3 приведены дифрактограммы сажи, образующейся на стенках разрядной камеры и на поверхности катода. На кривой 1 на фоне гало наблюдаются слабые пики, большая часть которых совпадает с наиболее интенсивными линиями (111), (220) и (311) ГЦК структуры фуллерита  $C_{60}$ .

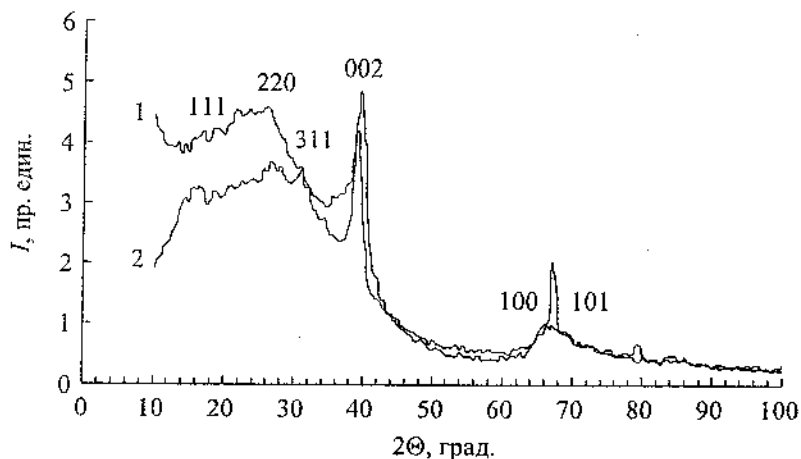


Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма газоразрядной сажи:  
1 – со стенок разрядной камеры; 2 – с поверхности катода

Кроме того, на дифрактограммах сажи присутствуют максимумы, совпадающие по своему местоположению с рефлексам гексагонального графита (002), (100) и (101).

Эти исследования сопровождалось определением содержания фуллеренов в этой саже путем сравнения оптической плотности ее настоя в толуоле с набором эталонных настоев, полученных путем растворения фиксированных количеств экстракта в одном и том же количестве толуола. Во всех случаях относительное содержание фуллеренов не превышало 3 вес. %.

Полученные нами достаточно длинные наросты-депозиты использовались в качестве распыляемых анодов. В этом случае относительное содержание фуллеренов в полученной саже достигало 4 вес. %. Скорость эрозии (или распыления) этих образований в дуге (при прочих равных условиях) была несколько меньше скорости распыления исходных графитовых стержней. Очевидно, что этот факт обусловлен более прочной структурой депозитов, возможно даже наличием в них определенного количества ковалентных связей между графенами.

### **Выводы**

1. Исследована морфология наружной и внутренней частей катодного депозита.
2. Показано, что микроструктура внутренней части представляет собой пучок параллельных углеродных волокон, состоящих, в свою очередь, из скопления сфероидальных частиц.
3. Исследована возможность использования депозитов для вторичного получения фуллеренов.

### **Литература**

1. Подгорный, В.И. Некоторые особенности получения фуллеренов с помощью дугового разряда в аргоне / В.И. Подгорный, А.Н. Яковлев // *Материаловедение*.–2005.– Вып. 9.– С. 42–47.
2. Подгорный, В.И. О некоторых особенностях получения фуллеритов в аргонной дуге / В.И. Подгорный, А.Н. Яковлев, Б.З. Белашев // *Водородное материаловедение и химия углеродных наноматериалов: материалы IX Междунар. конф.*– Кисв, 2005.– С. 396–397.
3. Podgorny, V.I. On Some Special Features of Carbon Nanostructure Fabrication in Argon Arc Discharge / V.I. Podgorny, A.N. Yakovlev, B.Z. Belashev // *NATO Security through Science. Series A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials and Chemistry of Carbon Nanomaterials* / ed. T. N. Veziroglu [et al.].– 2007.– P. 745–752.

**ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ ОДНОСТЕННЫХ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК РАЗНЫХ  
ХИРАЛЬНОСТЕЙ**

**Э.М. Шпилевский, О.Г. Поддубская**

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

**Введение**

Углеродные нанотрубки обладают уникальными свойствами. В зависимости от геометрии электрические свойства УНТ могут меняться от диэлектрических до металлических без введения дополнительной примеси. Ширина запрещенной зоны углеродных нанотрубок – от 0 до 1 эВ, в зависимости от их диаметра.

В представленной статье приведено краткое описание лабораторной работы по определению возможных диаметров ОУНТ разного типа, предельных механических напряжений, которые они могут выдерживать. Цель работы – используя простые геометрические построения, познакомить студентов со структурой ОУНТ разного типа, показать возможности оценок значений физических характеристик наноструктур известными им законами макромира.

**1. Углеродные нанотрубки как уникальные  
компоненты материалов**

Однослойные углеродные нанотрубки представляют собой свернутые в цилиндр графеновые плоскости, т. е. поверхность, выложенную правильными шестиугольниками, в вершинах которых расположены атомы углерода. Угол сворачивания графеновой плоскости относительно оси трубки (хиральность) обуславливает физические свойства нанотрубки (например, электрические).

Хиральность как характеристику ОУНТ кроме угла сворачивания можно задать набором индексов  $(m, n)$ , которые указывают координаты шестиугольника на воображаемой координатной плоскости, который в результате сворачивания должен совпасть с шестиугольником, находящимся в начале координат.

Индексы хиральности однослойной нанотрубки  $(m, n)$  однозначным образом определяют ее диаметр  $D$  [1]:

$$D = \sqrt{m^2 + n^2 - mn} \frac{a \cdot \sqrt{3}}{\pi}, \quad (1)$$

где  $D$  – диаметр, образовавшийся в результате сворачивания ОУНТ,  $a = 0,142$  нм – расстояние между соседними атомами углерода в графеновой плоскости.

Другой способ обозначения хиральности состоит в указании угла  $\theta$  между направлением сворачивания нанотрубки и направлением, в котором соседние шестиугольники имеют общую сторону. Связь между индексами хиральности  $(m, n)$  и углом  $\theta$  дается соотношением [5]:

$$\theta = \operatorname{arctg} \frac{\sqrt{3}n}{2m - n}. \quad (2)$$

Проанализировав формулу (1) для различных индексов хиральности, можно сделать вывод о том, что она верна при любых значениях  $(m, n)$ , однако не при всех значениях  $(m, n)$  графитовая плоскость свернется с образованием нанотрубки (т. е. замкнется без образования зазора).

## 2. Задания

1. Выбрать масштаб и построить элементарные графеновые полосы, которые являются базисными на графеновой плоскости.

2. Провести расчет возможных диаметров углеродных нанотрубок типа «седло», «зигзаг» и с углами хиральности  $\theta = 0$  и  $30^\circ$ .

3. Рассчитать, какое количество атомов углерода будут содержать ОУНТ типа «кресло» и «зигзаг» диаметрами 1,09 нм и длиной 100 нм и какое количество коаксиальных графеновых стенок может быть выстроено внутри.

4. Изготовить из плотной бумаги модели однослойных углеродных нанотрубок, выбранных вами хиральностей (2 типа).

### 3. Выполнение заданий

1. Для решения этой задачи воспользуемся моделью образования нанотрубок, подобной тому, как лента бумаги наматывается на цилиндрическую поверхность. В структуре графеновой плоскости выделим взаимно перпендикулярные полоски: типа «кресло» (рис. 1а) и типа «зигзаг» (рис. 1б). Выделенные полоски в дальнейшем свернем так, чтобы, подобно ленте, образовалась цилиндрическая поверхность.

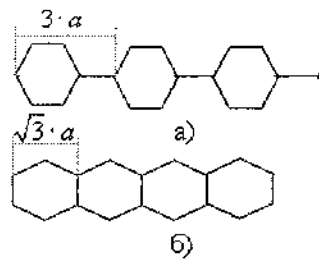


Рис. 1. Элементы структуры графеновой плоскости с выделенными базисными элементами: а – типа «кресло»; б – типа «зигзаг»

2. Для образования ОУНТ типа «кресло» или «зигзаг» не требуются деформация углеродных колец в графеновых полосках. Параметры трубок изменяются дискретно: для УНТ типа «кресло» шаг изменения периметра  $3a = 0,426$  нм, для типа «зигзаг» –  $3^{1/2}a = 0,245$  нм. Легко видеть, что диаметры УНТ типа «кресло» могут принимать дискретные значения, равные  $d_s = 3an/\pi$ , а типа «зигзаг» –  $d_z = 3^{1/2}an/\pi = 1,73an/\pi$ .

Образование ОУНТ хирального типа возможно несколькими способами. На рис. 2 представлены схемы расположения выделенных графеновых полосок при образовании ОУНТ хирального типа относительно оси нанотрубки.

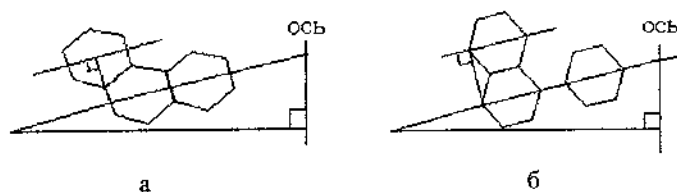


Рис. 2. Схемы образования ОУНТ хирального типа

При свертывании элементарных графеновых полосок в цилиндрическую поверхность под некоторым углом относительно оси нанотрубки сдвиг полоски за полный круговой оборот определяется выбором схемы свертывания. Как и в случае трубок типа «кресло» и «зигзаг», длина окружности должна составлять  $3an$  или  $3^{1/2}an$  ( $n$  – целое число). А это означает, что выбранной хиральности соответствует определенный диаметр, и для выбранного диаметра могут быть ОУНТ лишь определенной хиральности. Диаметры таких ОУНТ равны  $3an/\pi \cos\theta$  и  $3^{1/2}an/\pi \cos\theta$  соответственно.

В табл. 1 и 2 приведены возможные диаметры ОУНТ при различных схемах сворачивания графеновых плоскостей.

Таблица 1

Возможные диаметры ОУНТ типа «кресло» и «зигзаг» (при различном числе  $N$  базовых элементов в полосках)

$N$	$D_{\text{кресл.}} \text{ нм}$	$D_{\text{зигзаг}} \text{ нм}$	$N$	$D_{\text{кресл.}} \text{ нм}$	$D_{\text{зигзаг}} \text{ нм}$	$N$	$D_{\text{кресл.}} \text{ нм}$	$D_{\text{зигзаг}} \text{ нм}$
10	1,366	0,788	23	3,141	1,813	36	4,916	2,838
11	1,502	0,867	24	3,277	1,892	37	5,053	2,917
12	1,639	0,946	25	3,414	1,971	38	5,189	2,996
13	1,775	1,025	26	3,55	2,05	39	5,326	3,075
14	1,912	1,104	27	3,687	2,129	40	5,462	3,154
15	2,048	1,183	28	3,824	2,208	41	5,599	3,232
16	2,185	1,261	29	3,96	2,286	42	5,735	3,311
17	2,321	1,34	30	4,097	2,365	43	5,872	3,39
18	2,458	1,419	31	4,233	2,444	44	6,008	3,469
19	2,595	1,498	32	4,37	2,523	45	6,145	3,548
20	2,731	1,577	33	4,506	2,602	46	6,282	3,627
21	2,868	1,656	34	4,643	2,681	47	6,418	3,705
22	3,004	1,734	35	4,779	2,759	48	6,555	3,784

Таблица 2

Возможные диаметры ОУНТ разной хиральности при различном числе  $N$  базовых элементов в полосках)

$N$	$D \text{ нм}$			$N$	$D \text{ нм}$		
	Первая пол.	Вторая пол.			Первая пол.	Вторая пол.	
10	1,232	1,298	0,752	30	3,961	4,029	2,327
11	1,368	1,434	0,831	31	4,097	4,165	2,406
12	1,504	1,571	0,909	32	4,234	4,302	2,484
13	1,641	1,707	0,988	33	4,37	4,438	2,563
14	1,777	1,844	1,067	34	4,507	4,575	2,642
15	1,913	1,98	1,145	35	4,644	4,711	2,721
16	2,05	2,117	1,224	36	4,78	4,848	2,8
17	2,186	2,254	1,303	37	4,917	4,984	2,878
18	2,323	2,39	1,381	38	5,053	5,121	2,957
19	2,459	2,527	1,46	39	5,19	5,258	3,036
20	2,596	2,663	1,539	40	5,326	5,394	3,115
21	2,732	2,8	1,618	41	5,463	5,531	3,194
22	2,869	2,936	1,696	42	5,599	5,667	3,273
23	3,005	3,073	1,775	43	5,736	5,804	3,351
24	3,142	3,209	1,854	44	5,872	5,94	3,43
25	3,278	3,346	1,933	45	6,009	6,077	3,509
26	3,415	3,482	2,012	46	6,145	6,213	3,588
27	3,551	3,619	2,09	47	6,282	6,35	3,667
27	3,688	3,755	2,169	48	6,419	6,486	3,746
29	3,824	3,892	2,248	49	6,555	6,623	3,824



3. ОУНТ типа «кресло» и «зигзаг» одинакового диаметра и длины будут содержать одинаковое количество атомов углерода, так как площади боковых поверхностей таких трубок равны и эти площади «уложены» одинаковыми углеродными «кольцами». ОУНТ типа «зигзаг» при диаметре 1,09 нм будет содержать в элементарной полоске 14 прилегающих друг к другу углеродных колец (см. рис.1б). На длине 100 нм таких полосок 469. Первая полоска строится из 56 атомов углерода. Построение последующих полосок обеспечиваются добавлением 28 атомов. Таким образом, ОУНТ диаметрами 1,09 нм и длиной 100 нм содержат 13160 атомов углерода. Поскольку типичная длина ОУНТ составляет 1–2 мкм, то число атомов в таких нанотрубках в 10–20 раз больше.

Многослойные нанотрубки отличаются от однослойных значительно более широким разнообразием форм и конфигураций. Существует множество представлений о структуре многослойных нанотрубок, одной из таких представлений является структура типа «русской матрешки», которая представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга однослойных нанотрубок [5].

Пусть внешний слой многослойной нанотрубки имеет диаметр 1,09 нм. Тогда количество базовых структурных элементов для нанотрубок типа «зигзаг» – 13, а для «кресло» – 7. Так как расстояние между слоями в многослойной нанотрубке приблизительно равно расстоянию между слоями в графите 0,34 нм, то количество слоев фиксированно и зависит от типа нанотрубок:

1) если внешняя и внутренняя нанотрубка имеют зигзаг-конфигурацию, то количество слоев 2, так как изменение количества базовых структурных единиц при переходе от одного слоя к другому равно 9;

2) если внешняя нанотрубка имеет зигзаг-конфигурацию, а все остальные – «кресло», то количество слоев 2, так как

количество базовых единиц в первом слое 13, а во втором 6, и последующее изменение на 5;

3) если все слои имеют конфигурацию «кресло», то количество слоев 1, так как изменение в количестве базовых структурных единиц при переходе от слоя к слою равно 5.

4. На основе описанных способов трансляции углеродных колец были построены проволочные модели ОУНТ в масштабе  $1 : 0,000000001$  (рис. 4).

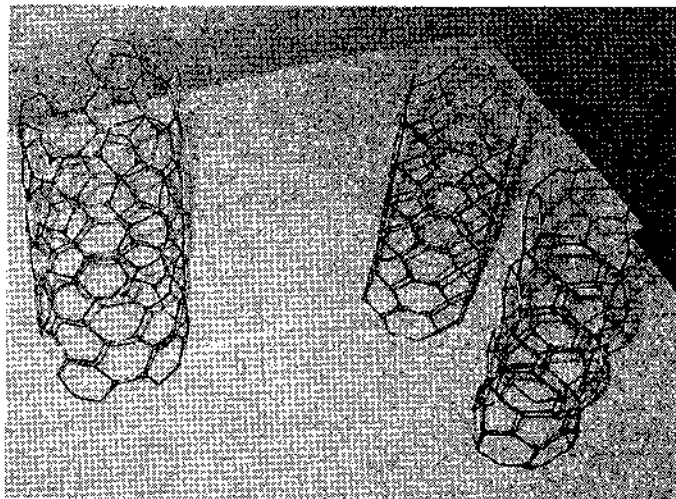


Рис. 4. Модели ОУНТ (масштаб  $1 : 10^{-8}$ )  
(Слева направо – хиральная с конфигурацией (4, 3), «кресло» (8, 4) и «зигзаг» (6, 0) соответственно)

#### **Заключение**

Выполнение заданий позволяет глубже понять строение углеродных нанотрубок, как одностенных, так и многостенных, выявить минимальный из возможных диаметров ОУНТ, сопоставить углеродные нанотрубки разного типа.

### Контрольные вопросы

1. Что отражает понятие «хиральность» для ОУНТ? Чем отличаются ОУНТ, характеризующиеся разными индексами хиральности?

2. Отличаются ли количеством атомов ОУНТ одинакового диаметра и длины, но разной хиральности?

3. Какого наименьшего диаметра могут быть ОУНТ?

4. Какое предельное количество стенок может иметь многостенная углеродная трубка с внешним диаметром 10 нм?

5. По заданию 4. Какое количество атомов меди потребуется, чтобы создать кристаллик такого объема? Во сколько раз кристаллик меди будет тяжелее выбранных нанотрубок?

### Литература

1. Шпак, А.П. Кластерные и наноструктурные материалы / А.П. Шпак, Ю.А. Куницкий, В.Л. Карбовский.– Киев: Академперіодика, 2001.–Т. 1.–588 с.

2. Krishnan, A. Young's modules of single-walled nanotubes / A. Krishnan [et al.] // Phys. Rev. B.– 1998.– Vol. 58.– P. 20.

3. Елецкий, А.В. Механические свойства углеродных наноструктур и материалов на их основе / А.В. Елецкий // УФН.– 2007.– Т. 177, № 3.– С. 945.

4. Харрис, П. Углеродные нанотрубки и родственные структуры / П. Харрис.– М.: Техносфера, 2003.– 336 с.

5. Елецкий, А.В. Углеродные нанотрубки / А.В. Елецкий // УФМ.– 1997.– Т. 167, № 9.– С. 945.

**НОВЫЕ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ  
УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Н.И. Кускова<sup>1</sup>, А.Д. Рудь<sup>2</sup>, А.Е. Перекос<sup>2</sup>, В.Н. Уваров<sup>2</sup>,  
Л.З. Богуславский<sup>1</sup>, Л.И. Иващук<sup>2</sup>, В.А. Мельникова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины,  
г. Николаев, Украина

<sup>2</sup>Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,  
г. Киев, Украина, e-mail: rud@imp.kiev.ua

Целью работы является исследование воздействия мощных импульсных электроразрядных токов на углеродсодержащие вещества, приводящее к структурно-фазовым превращениям углерода вследствие возникновения в процессе электровзрыва экстремальных условий, обуславливающих высокую вероятность появления новых фаз: фуллеренов, углеродных нанотрубок, наноалмазов и др. Получение указанных углеродных наноматериалов (УНМ) осуществлялось с помощью методов электрического взрыва проводников (ЭВП), электроискрового диспергирования и электрического пробоя углеводородных жидкостей (ЭПЖ) [1–3]. Предлагаемые методы объединяет воздействие высоких температур и давлений (достигающих значений  $10^5$  К и 300–500 МПа соответственно), электрических и магнитных полей (напряженность  $E \sim 10^6$  В/м).

В качестве исходного материала для синтеза использовались химически чистые углерод и органические жидкости с различным числом атомов углерода  $C_n$  в молекуле ( $n$  от 2 до 20), такие как этанол, толуол, гексан, керосин и др.

Продукты электровзрыва, полученные в различных условиях (различные энергетические режимы, материал взрывающегося проводника, окружающая среда и т. д.), были исследованы методами рентгеноструктурного анализа, электронной просвечивающей и растровой микроскопии.

В основу проведения эксперимента положен разряд генератора импульсных токов на межэлектродный промежуток в разрядной камере, заполненной органической жидкостью. Для проведения исследований был создан экспериментальный стенд, позволяющий получать различные наноуглеродные материалы в процессе обработки углеродсодержащих материалов мощными электроразрядными импульсами тока (до 1,0 МА) в результате разряда конденсаторной батареи с запасенной энергией  $W_0$  от 0,1 до 45 кДж. Частота следования импульсов от 0,2 до 1 Гц. Использование графитовых стержней различного диаметра и длины позволило варьировать запасаемую удельную энергию (рассчитанную на единицу массы углерода) от 1 до 300 МДж/кг.

Проведенный энергетический анализ условий синтеза позволил установить взаимосвязь между величиной запасенной удельной энергии  $W_0$  и различными аллотропными формами углерода. Характерные режимы электровзрыва графитовых проводников можно разделить, согласно осциллограммам, на несколько видов: режимы с паузой тока (при  $W_0 < W_s$ , где  $W_0$  – запасенная энергия,  $W_s$  – энергия сублимации проводника); без пробоя по продуктам взрыва ( $W_0 \ll W_s$ ); без паузы тока ( $W_0 > W_s$ ); согласованные режимы ( $W_0 \sim W_s$ ).

На рис. 1а приведен фрагмент дифрактограммы продуктов синтеза для случая низкоэнергетического режима (удельная запасенная энергия лежит в интервале  $10 \text{ МДж/кг} < W_0 < 20 \text{ МДж/кг}$ ) электровзрыва графита в этаноле. Хорошо видно, что наряду с дифракционными пиками, характерными для обычного графита, на малых углах наблюдается ряд дополнительных пиков. Это свидетельствует о появлении в продуктах взрыва новых структурных композиций. Проведенный фазовый анализ позволил идентифицировать новые пики как принадлежащие к фуллереноподобным структурам типа  $C_{60}$ . Интересен факт получения фуллереноподобных структур без использования графита как материала синтеза, например при взрыве никелевого проводника в толуоле [1, 3]. При использовании в качестве рабочей среды гексана фазовый состав продуктов ЭВП представляет собой смесь  $\alpha$ -графита и кубического алмаза

(рис. 1б). Удельная запасенная энергия в этом случае составляет  $W_0 > 100$  МДж/кг.

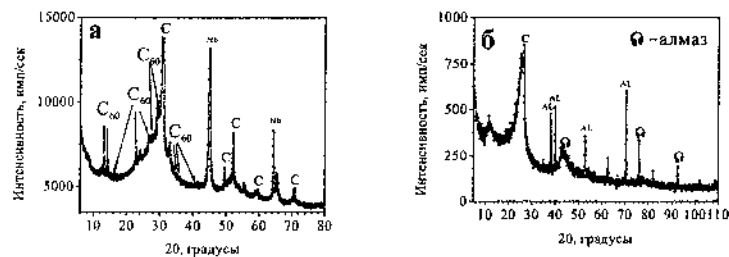


Рис. 1. Фрагмент дифрактограмм продуктов взрыва графита: а) в этаноле,  $\text{Co K}\alpha$ -излучение, Nb-подложка; б) в гексане,  $\text{Cu K}\alpha$ -излучение, Al-подложка

Варьируя технологические параметра взрыва (энергетику электровзрыва и тип углеводородной жидкости), можно получить аморфный углерод или углеродный наноматериал в виде нанотрубок (рис. 2). Удельная запасенная энергия в этом случае лежит в интервале  $8 \text{ МДж/кг} < W_0 < 10 \text{ МДж/кг}$ . Обращает на себя внимание факт сложного внутреннего строения отдельных нанотрубок и их иерархической организации в продуктах взрыва.

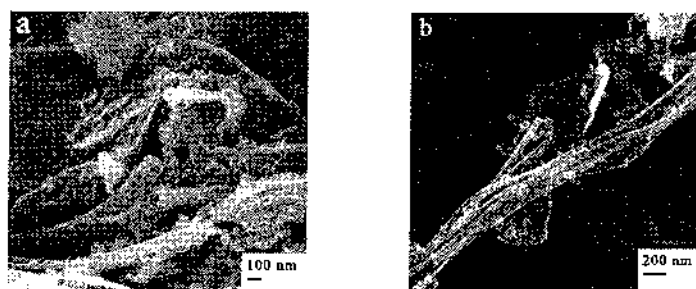


Рис. 2. Электронные изображения продуктов деструкции гексана в результате прохождения мощных электроразрядных импульсов тока: а) иерархические пучки нанотрубок; б) скопления отдельных нанотрубок

### **Выводы**

1. Развита электровзрывная методика получения (электрический взрыв проводников и электрический пробой углеводородных жидкостей) углеродных наноматериалов. Установлена возможность получения нанодIAMAZOV, нанотрубок и фуллеренов, в том числе и без использования графита как материала синтеза.

2. Показана возможность эффективного управления фазовым составом продуктов синтеза при помощи варьирования энергoвременных параметров ЭВП и ЭПЖ, использования различных материалов проводников (никель, углерод, и др.) и рабочей среды (гексан, толуол, этанол и др.).

Работа была частично поддержана грантами целевой комплексной программы научных исследований НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии» (Пр. № 32/07-Н) и ИНТАС (Пр. № 06-1000013-8949).

### **Литература**

1. Шпак, А.П. Углеродные наноматериалы, получаемые электрическим взрывом и электроискровой эрозией / А.П. Шпак [и др.] // Металлофизика и новейшие технологии.– 2005.– Т. 27, № 7.– С. 977–986.

2. Kuskova, N.I. Synthesis of carbon nanomaterials by electroexplosion techniques / N.I. Kuskova [et al.] // Hydrogen materials science and chemistry of carbon nanomaterials, X International conference ICHMS'2007, Sudak–Crimea–Ukraine, Sept. 22–29, 2007.– Kiev, 2007.– P. 434–435.

3. Rud, A.D. Different states of carbon produced by high-energy plasmochemistry synthesis / A.D. Rud [et al.] // J. Non-Crystalline Solids.– 2007.– Vol. 353.– P. 3650–3654.

**ВЛИЯНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА  
СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК НИТРОКСИДНЫХ  
МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ**

**Н.Б. Мельникова<sup>1</sup>, Г.А. Домрачев<sup>2</sup>, О.Е. Жильцова<sup>2</sup>,  
М.В. Гуленова<sup>1</sup>, А.А. Волков<sup>1</sup>, Л.Г. Домрачева-Львова<sup>2</sup>,  
И.А. Нуретдинов<sup>3</sup>, В.П. Губская<sup>3</sup>, Л.Ш. Бережная<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Нижегородская государственная медицинская академия  
г. Нижний Новгород, Россия, e-mail: melnikow@go1.ru

<sup>2</sup>Институт металлоорганической химии РАН, г. Нижний  
Новгород, Россия, e-mail: office@imoc.sinn.ru

<sup>3</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
КазНЦ РАН, г. Казань, Россия, e-mail: in@iopc.knc.ru

Нитроксидные метанофуллерены могут использоваться в медицине для фармакокинетических исследований *in vivo* с использованием ЭПР-спектроскопии, для повышения эффективности химиотерапии опухолей [1], а также как компонент для создания новых лекарственных средств.

Представляет интерес использовать природные биологически активные вещества (БАВ), способные взаимодействовать с нитроксидными метанофуллеренами с образованием комплексных соединений и выступать в качестве средств доставки метанофуллеренов в организм.

Монослои Ленгмюра и перенесенные тонкие пленки позволяют установить влияние биологической среды на агрегацию и структурирование метанофуллеренов, их смесей и комплексов с БАВ в пленке и изучить характер межмолекулярных взаимодействий, определяющих эти явления [2].

Изучены монослои и тонкие пленки моно- и бис-нитроксид малонатных метанофуллеренов (I, II), тетранитроксид бис-фосфонатного метанофуллерена (III) и их смесей с БАВ.





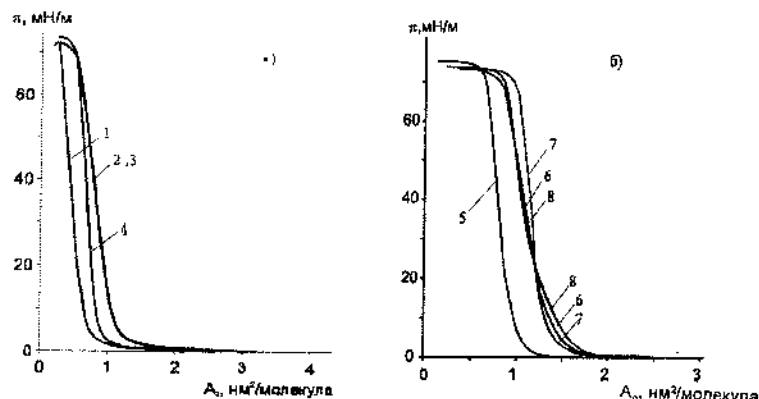


Рис. 1.  $\pi$ - $A$  изотермы смешанных слоев метанофуллеренов II, III и тритерпеноидов при молярном соотношении 1:1 на поверхности воды

Таблица 1

№ кривой	Метанофуллерен	Тритерпеноид	Параметры	
			$A_0$ , $\text{нм}^2/\text{молек}$	$\beta \cdot 10^{17}$ , $\text{нм}^3$
1a	Бис-нитроксидный	—	0,56	9,8
		Бетулинол	1,15	1,25
		Бетулиновая кислота	1,15	1,25
		Биацетат бетулинола	1,05	2,9
1б	Тетранитроксидный бис-фосфонатный	—	0,95	2,7
		Бетулинол	1,40	1,3
		Бетулиновая кислота	1,30	2,5
		Биацетат бетулинола	1,25	1,9

Введение в пленку метанофуллеренов I и II тритерпеноидов при молярном соотношении 1:1 увеличивает эффективную молекулярную площадь (по метанофуллерену)  $\approx$  в два раза:  $A_0 = 1,10 \pm 0,05 \text{ нм}^2$  (рис. 1a). В отличие от этого  $A_0$  тетранитроксидного бис-фосфонатного метанофуллерена равна  $0,95 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$ , причем в смешанных пленках метанофуллерен III – тритерпеноиды,  $A_0$  увеличивается в 1,4 раза и равна  $1,32 \pm 0,08 \text{ нм}^2/\text{молекулу}$  (рис. 1б). Эти результаты косвенно подтверждают образование монослойной структуры для метанофуллерена III, а также об интенсивности межмолекулярных взаимодействий его с тритерпеноидами.

Влияние тритерпеноидов на состояние тонких пленок проявляется также в уменьшении их сжимаемости  $\beta$  в 1,5–2,0 раза, что свидетельствует о разрыхлении смешанных пленок на границе вода – воздух.

Из данных АСМ тонких пленок метанофуллеренов, перенесенных с поверхности воды на стекло, видно, что на поверхности пленок образуются кратерообразные чаши (рис. 2).

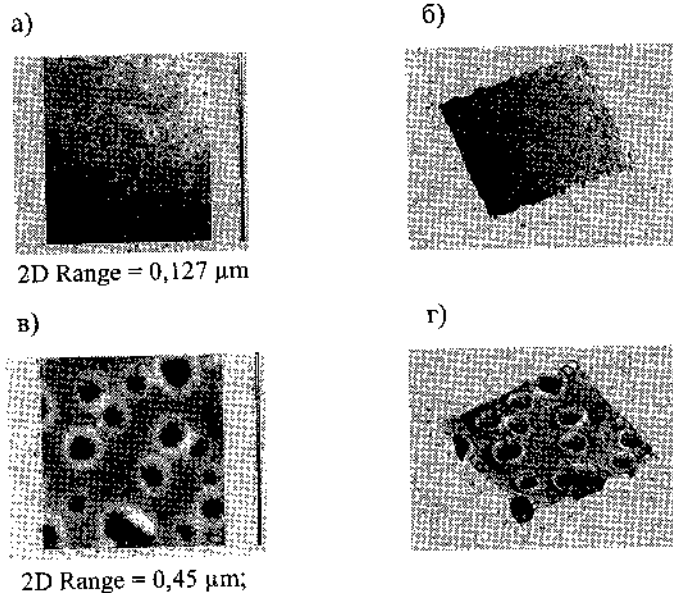


Рис. 2. АСМ-фото тонких пленок малонатного бис-нитроксидного метанофуллерена (а, б) и его смеси с бетулинолом в молярном соотношении 1:1 (в, г)

Характерной особенностью смешанных пленок является укрупнение образующихся агрегатов (рис. 2в, г), поскольку, вероятно, молекулы тритерпеноидов способны к гидрофобному взаимодействию как друг с другом, так и с фуллереновым кором (рис. 3).

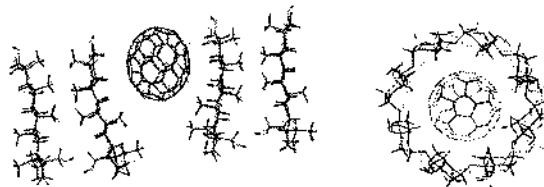


Рис. 3. Гидрофобное связывание молекул тритерпеноидов друг с другом и с кором фуллерена

Влияние гидрофильных БАВ на состояние тонких пленок метанофуллеренов было изучено методом сжатия пленок на поверхности растворов (субфазы), содержащих VII, VIII, IX.

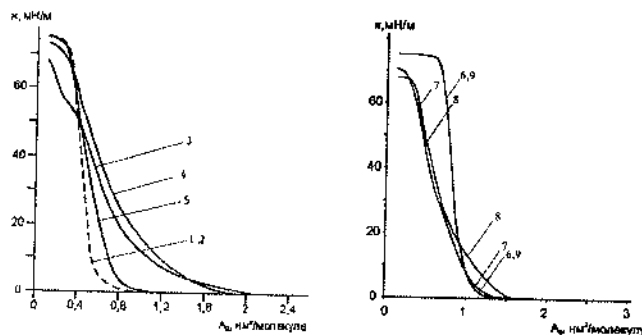


Рис. 4. π-A изотермы метанофуллеренов I-III на поверхности субфазы различной природы

Таблица 2

№ кривой	Метанофуллерен	Субфаза	Параметры	
			$A_0$ , $\text{нм}^2/\text{молек.}$	$\beta \cdot 10^{-17}$ , $\text{нм}^{-3}$
4а	Мононитроксидный	вода	0,55	3,7
		вода	0,56	3,0
	Бис-нитроксидный	ДКВ ( $1 \cdot 10^{-3}$ М, рН 10)	1,10	0,6
		КВ ( $1 \cdot 10^{-3}$ М, рН 10)	1,09	0,8
		АК ( $1 \cdot 10^{-3}$ М)	0,73	1,7
4б	Тетранитроксидный бис-фосфонатный	Вода	0,95	2,7
		ДКВ ( $1 \cdot 10^{-3}$ М, рН 10)	0,95	1,1
		КВ ( $1 \cdot 10^{-3}$ М, рН 10)	0,95	1,6
		АК ( $1 \cdot 10^{-3}$ М)	1,00	2,7

Ведение VII и VIII в субфазу изменяет структуру пленок метанофуллеренов I и II, тогда как  $A_0$  метанофуллерена III не зависит от состава субфазы. Сжимаемость  $\beta$  снижается более чем в два раза,  $A_0$  для метанофуллеренов I и II увеличивается вдвое и становится близкой к рассчитанной по данным PСA молекулярной площади молекулы фуллерена  $C_{60}$  ( $1,0 \text{ nm}^2$  [3]). Особенностью влияния IV является то, что параметры изотерм не изменяются.

Представленные результаты свидетельствуют о важной роли гидроксилсодержащего компонента в составе водной субфазы, что, вероятно, связано с межмолекулярными взаимодействиями этих соединений с нитроксильным фрагментом метанофуллеренов I и II в монослоях и поверхностных пленках на границе вода – воздух.

Таким образом, нами показано, что БАВ природного происхождения определяют состояние и свойства поверхностных пленок метанофуллеренов I–III как на границе вода – воздух, так и на поверхности твердого тела. За счет гидрофобного взаимодействия с БАВ липофильной природы метанофуллерены I–III могут выступать в качестве средства доставки лекарственных соединений.

#### Литература

1. Gubskaya V.P., Berezhnaya L.Sh., Gubaidullin A.T., Faingold I.I., Kotelnikova R.A., Konovalova N.P., Morozov V.I., Litvinov I.A., Nuretdinov I.A. // *Org. Biomol. Chem.*– 2007.– Vol. 5.– P. 976.
2. Melnikova N.B., Gubanova N.V., Kulikov M.V., Nuretdinov I.A., Gubskaya V.P., Berezhnaya L.Sh., Zorin A.D. // *Mendeleeev Communications.*– 2004.– Vol. 14, № 5.– P. 225–227.
3. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Huffman D.R. // *Nature.*– 1990.– Vol. 347.– P. 354.

**НОВЫЕ ИДЕИ В МАТЕРИАЛОВЕДЕНИИ****Ю.М. Плескачевский**Институт тепло и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
г. Минск, Беларусь**Введение**

Если сформулировать обратную материаловедческую задачу и поставить вопрос так: «Что, в принципе, может явиться источником новых идей в материаловедении?», то следует назвать, по меньшей мере, два таких источника. Первый – это некая достаточно универсальная классификация всех (или почти всех) известных материалов, построенная на наиболее общих материаловедческих принципах и обладающая мощной предсказательной силой (по типу Периодической системы элементов Д.И. Менделеева). Второй источник, из которого материаловеды, хотя и бессистемно, но уже «черпают» идеи – это природа, живые материальные объекты которой обладают уникальными характеристиками, происхождение, причины проявления и механизмы возможного копирования которых мы только начинаем постигать.

**Систематика как источник новых идей в материаловедении**

За все исторически обозримое время до 1996 г. материаловеды всего мира создали (открыли) около 17 млн веществ [1]. Затем каждый год добавляют по почти 1 млн т. е. на конец 2007 г. в мире известно порядка 28 млн веществ искусственного и естественного происхождения. «Плавание в этом безбрежном океане без руля и ветрил» и для конструктора, и для технолога, перед которыми, например, поставлена конкретная задача выбора материала с заданными технологическими, экономическими, эксплуатационными и

иными требуемыми параметрами не может привести к желаемому результату. Тем более, что рациональный выбор материала – это процесс последовательного приближения к оптимальному решению, учитывающему поставленную изначально задачу, особенности конструкции изделия, технологию его изготовления и условия эксплуатации в соответствии с предложенной нами адаптивной схемой (рис. 1).

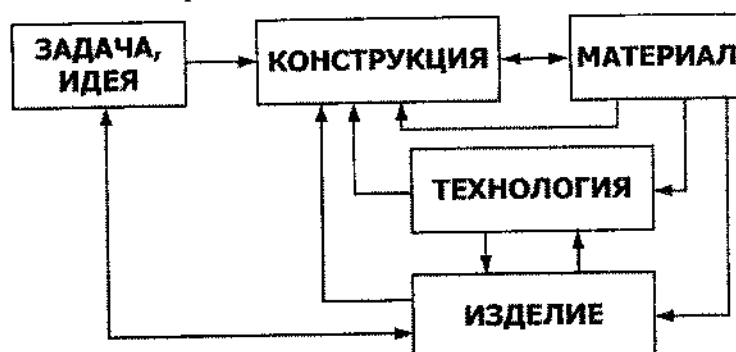


Рис. 1. Место и роль материала в процессе создания новой техники (адаптивная схема)

До середины прошлого столетия все известные материалы классифицировали по областям применения. Подобное разделение материалов на машиностроительные, электротехнические, инструментальные, для электронной техники, авиации и т. д. отражало в значительной степени узкоотраслевой подход. Например, в полной мере к специфически электротехническим можно отнести лишь небольшую группу материалов, в частности, кремнийсодержащую электротехническую сталь. Большинство остальных, приведенных в работе [2] материалов, используются не только в электротехнике.

Несколько менее условны «надотраслевые» классификации, основанные на разделении всех известных технических материалов на конструкционные и функциональные. Наша попытка провести такое разделение представлена на рис. 2. Среди

конструкционных различают металлические материалы (стали и сплавы металлов) и неметаллические (угле-, органические, керамика и т.п.). Следуя логике градации материалов по функциональному признаку, например, традиционно электротехнические материалы – магнитные, электропроводящие «вынуждены стать в один ряд» с оптическими, декоративными, радиопрозрачными, сепарирующими и другими традиционно «неэлектротехническими» материалами [3]. Таким образом, и подобная классификация материалов не является плодотворной. Более того, во второй половине XX в. развитие материаловедения в машиностроении, энергетике, электротехнике, на транспорте или в любой иной области техники стало диктоваться, прежде всего, требованиями к энерго- и ресурсосбережению. В силу этого тенденциями развития в машиностроении стало расширенное использование высокоточной и малогабаритной прецизионной техники, в электронике – переход на новую микроэлектронную базу и т.д. В анализе и классификации материалов все в большей мере стали проявляться структурный и функциональный аспекты. Все вышеназванное привело к появлению качественно нового поколения техники, названного в США микроэлектромеханическими системами (МЭМС), в Европе – микросистемной техникой (МСТ) и в Японии – микромашинами. Сегодня мы вступаем в эру технических систем нано- и молекулярно-размерных. Происходит все большее проникновение в технику принципов построения и функционирования биологических систем. Именно взаимосвязь данных процессов составляет суть тенденций развития материаловедения конца XX и начала XXI в. (рис. 3).



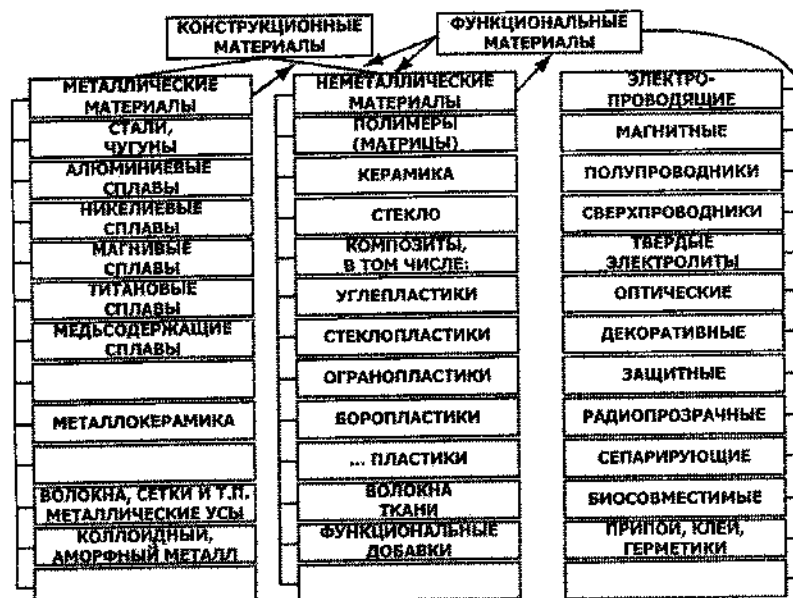


Рис. 2. «Надотраслевая» классификация материалов

Новый этап в развитии материаловедения внесло появление композитов – макрогетерогенных, молекулярных, гибридных, объединяющих в одном материале либо изделии различные по природе и характеристике компоненты. Появление и широкое применение композитов вызвано тем, что в последнее десятилетие радикально изменились требования к материалам для изготовления техники. Если прежде критериями их качества являлись стабильность эксплуатационных характеристик, линейность уравнений состояния и однозначность ответной реакции на возмущающее воздействие, то сейчас обозначилось стремление к реализации сложного, активного отклика на изменение граничных условий. Фактически наблюдается тенденция увеличения числа функций материала, приобретающего свойства многофункциональной, интеллектуальной, «умной» системы. По нашему мнению [3], именно с этих позиций необходимо рассматривать перспективы

применения традиционных материалов – электротехнических, машиностроительных и других в той или иной отрасли техники, а также строить их систематику.



Рис. 3. Тенденции развития материаловедения и техники начиная со второй половины XX в.

На современном уровне знаний общую эволюцию принципов создания композитов и их целевую функцию можно представить следующим образом:

- получение аддитивных характеристик →
- получение характеристик на основе синергизма →
- получение эмерджентных (качественно новых) свойств →
- получение качественно новых предсказуемых свойств →
- получение комплекса заданных свойств →
- получение адаптивных единичных свойств →

→ получение адаптивных свойств по всему спектру функциональной программы материала →  
 → сочетание в одном материале функций сенсора, процессора и актуатора →  
 → достижение возможности самоуничтожения ↔ регенерации (частичной или полной) →  
 → достижение возможности взаимодействия с окружающей средой соответственно функциональной программе материала.

Наиболее общая из сегодня возможных, на наш взгляд [1], классификаций современных и будущих материалов приведена в табл. 1 и 2.

Таблица 1

**Эволюция структуры и свойств материалов**

Поколение материалов	Структурно-функциональная характеристика	Способ регулирования свойств	Фактор, определяющий оптимальность
Некомпозиционный (докомпозиционный) материал	Монофункциональный гомогенный материал	Свойства априори определены природой материала компоненты	Исходное качество монокомпоненты
Традиционный композит	Монофункциональный гетерогенный материал с фиксированными межфазными границами	Свойства эффективно регулируются технологическим путем на основе принципов аддитивности и синергизма	Исходное качество компонент и межфазных слоев
Интеллектуальный композит	Полифункциональный гетерогенный материал с подвижными межфазными границами	Саморегуляция структуры на основе сенсорной, процессорной и эффекторной функций, каналов прямой и обратной связи	Способность восприятия пороговых воздействий и эффективность устранения отказов

В предлагаемой классификации выделяются три поколения материалов. К первому относятся монофункциональные гомогенные среды, свойства которых определяются природой и исходным качеством единственного компонента. Далее следуют традиционные (пассивные) композиты-среды, неоднородные по структуре, но также являющиеся монофункциональными. Для них характерны стабильные межфазные границы, т. е. фиксированная структура

компонентов, межфазных слоев и композита в целом. Интеллектуальные композиты, демонстрирующие набор взаимосогласованных функций и активное поведение на основе самоорганизации структуры, отнесены нами к третьему перспективному поколению материалов. Такие системы воспринимают внешнее воздействие, сохраняя свою модель поведения за счет целесообразной перестройки собственной структуры, например, за счет подвижности межфазных границ [4].

Таблица 2

**Систематика материалов по основным признакам**

Функциональное развитие	Активность	Степень интеллекта	Качество	Линия поведения
Монофункциональный	Пассивный	Тривиальный	Материал	Предсказуемый материал
		Остроумный (функциональный)		Неопределенный материал
	Активный по единичным характеристикам	Интеллектуальный (адаптивный)	Материал-изделие	Материал-эгоист Материал-приспособленец
Полифункциональный	Активный по всему спектру характеристик	Умный	Материал-система	Материал-камикадзе Материал-регенерат
		Мудрый (экофильный)	Материал-среда	Материал-кибер материал-инкогнито

Предложенная классификация позволяет прогнозировать создание новых, еще практически не исследованных интеллектуальных композитов: «экофильного» материала, поведение которого согласуется с поддержанием «гомеостаза» окружающей среды, «камикадзе» – способного к самоликвидации, «регенерата» – обладающего свойством частичного или полного восстановления, а также материала – «кибера», управляющего окружающей средой в соответствии с его программой функционирования. Под термином материал – «инкогнито» обозначены те материалы-системы и среды, которые при сегодняшнем уровне развития техники еще трудно представить.

Существенное усиление предсказательной силы предложенной классификации материалов происходит при использовании основных положений таксономии – теории классификации и систематизации сложноорганизованных материальных (или иных объектов), обычно имеющих иерархическое строение [5]. В качестве критериев систематики материалов предложена совокупность трех признаков: условий применения, определяющих свойств и структуры [6]. Фактически представленный (см. табл. 2) вариант систематики не учитывает в явном виде лишь условия применения. К типам условий применения материалов относятся время, температура, среда, электрическое поле, магнитное поле, электромагнитное излучение и корпускулярные потоки, давление и вакуум, ускорение [7]. Более детальная классификация определяющих свойств включает физико-химические, механические, теплофизические, акустические, электрические, магнитные, радиационные, оптические, биохимические, противокоррозионные, адгезионные, каталитические, декоративные и другие потребительские свойства.

Компоненты структуры материала могут характеризоваться различными типами химических (физических) связей: металлическая, ионная, ковалентная, водородная, Ван-дер-Ваальса, металлическая и ионная, металлическая и водородная, металлическая и Ван-дер-Ваальса, ионная и водородная, ионная и Ван-дер-Ваальса, водородная и Ван-дер-Ваальса.

Более детальная расшифровка таких основных признаков систематики материалов (см. табл. 2), как «степень интеллекта» и «степень активности» представлена на рис. 4. Анализ этих признаков с позиции функционального и кибернетического аспектов позволяет выделить следующие классы материалов:

1. Пассивный материал характеризуется разрушением в эксплуатационных условиях по Аррениусу или Журкову. Из

подобных материалов сделано практически все, что нас окружает.

2. Активный материал характеризуется активностью по отношению к внешней среде, но также склонен к пассивному разрушению в процессе выполнения своего предназначения. При воздействии некоего дополнительного внешнего фактора  $E$  материал превращается в реверсивно активный, реагирующий на основной фактор  $\sigma$  с точностью наоборот. Это, например, материалы, при внешних воздействиях генерирующие и/или преобразующие физическое поле и излучение, а также химически, биохимически и биологически активные материалы [8].

3. Адаптивный материал, который внешние воздействия  $\sigma$  преобразует в активность внутри своего объема (структуры) и за счет местного самоупрочнения, релаксации напряжений, регенерации разрушенных структурных элементов, подвижности межфазных границ или иных подобных механизмов обеспечивает повышенный эксплуатационный ресурс. С нашей точки зрения, для реализации механизма приспособления, например, адаптивного композиционного материала к внешним условиям, следует использовать комбинацию разномасштабных физических процессов [9], выделяя четыре структурных уровня: молекулярный, мезоскопический, макроскопический и поликомпонентный. Фактически речь идет о структурно-чувствительном материале с «запрограммированным» фактором оптимальности, срабатывающем при заданных условиях. Обобщая, отметим, что понятие адаптивного материала основывается на автоматически целесообразной перестройке структуры при внешних, в том числе экстремальных с точки зрения данного эксплуатационного параметра воздействиях. Как и в случае реверсивно активного материала при воздействии дополнительного фактора  $E$  (поле, видоизмененная структура и т. д.) реакция адаптивного материала на основной внешний

фактор  $\sigma$  изменяется на обратную. Примеры подобных систем содержатся в наших работах [2–4, 9–10] и будут частично изложены в следующем разделе данной статьи.

4. Умный материал, который при внешнем воздействии  $\sigma$  проявляет активность как внутри, так и вне себя. Но что существенным образом отличает «умный» материал от вышеназванных, – это, согласно уже общепринятой в мировой литературе концепции, совмещение в одном материале функций сенсора, распознающего внешнее воздействие  $\sigma$  по характеру и величине, функций процессора, способного принять адекватное решение (ослабление или усиление реакции на внешнее воздействие, оптимизация параметров материала, определяющих его предназначение в данном случае и т. п.), и функций актуатора – исполнительного механизма. Эти три функции в совокупности с обратной связью (жесткой, гибкой или иной) и составляют отличительную сущность умного материала (рис. 4).

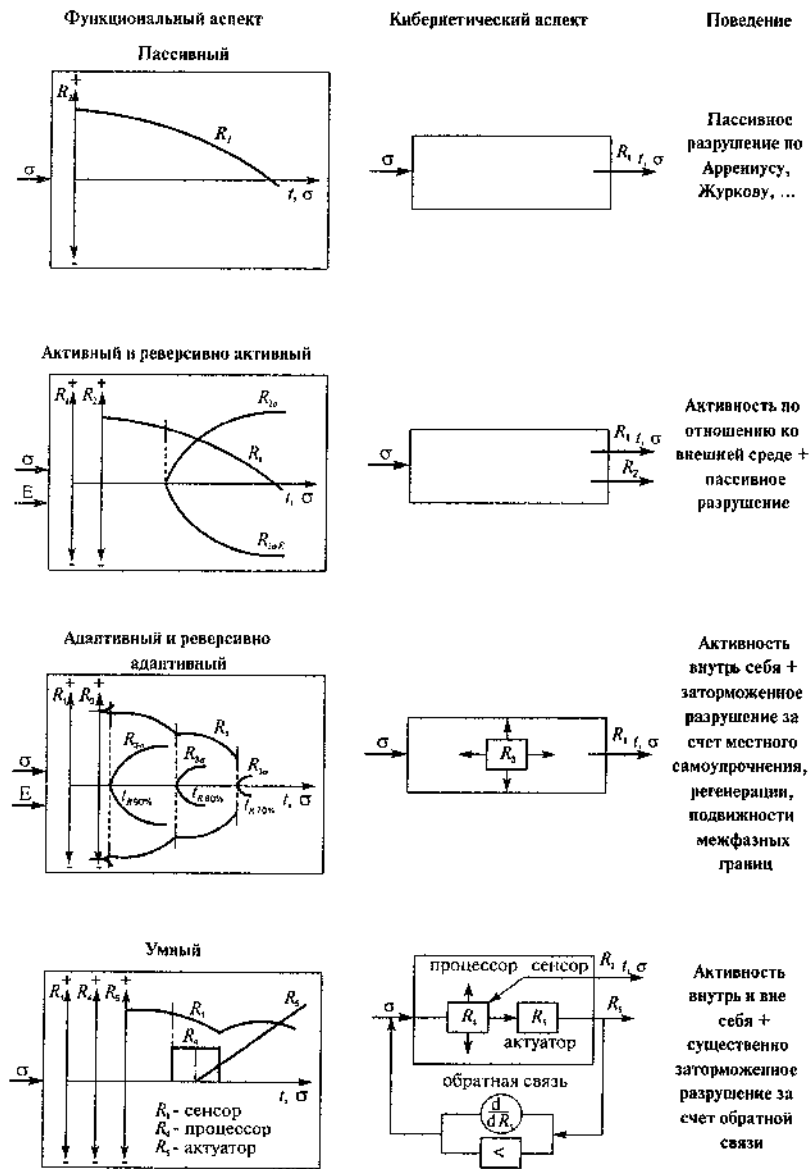


Рис. 4. К систематике материалов



Развивая предложенную систематику (см. табл. 2), каждый из признаков «функциональное развитие» и «качество функционирования» можно развить в измерении «пассивный – активный – адаптивный – умный».

Таким образом, систематика материалов из двумерной таблицы превращается в многомерную конструкцию со связями, двигаясь по которым (согласно имеющимся ноу-хау) можно не только выбирать требуемый по условиям применения материал, но и обнаруживать узлы конструкции, отвечающие неизвестным прежде по комплексу основных признаков материалам.

#### **Аналогии в направлениях развития и функционирования природных и технических систем**

Практически неисчерпаемые возможности создания новых материалов и систем на их основе вытекают из анализа аналогий в развитии природы и техники (табл. 3).

*Таблица 3*

#### **Аналогии в направлениях развития природы и техники (по Д.Н. Решетову)**

<b>Общие принципы совершенствования механических свойств в природе и технике</b>	<b>Средства повышения надежности, долговечности и эффективности</b>
Равнопрочность	Принципы местного качества
Рациональность форм сечений	Резервирование
Равнодолговечность	Уменьшение контактных напряжений
Композитность систем	Создание напряжений сжатия
Многоконтатность	Обтекаемые формы
	Волнообразные и шаговые перемещения

Учитывая основной контекст настоящей лекции, особо отметим общий для природы и техники принцип совершенствования механических свойств материалов, заключающийся в композитности систем. При этом именно сочетание классических принципов материаловедения, таких

как связь структура – свойство, аддитивность, синергизм с характеристиками объектов живой природы, такими как самоорганизация, иерархические структуры, резервирование функциональных блоков, подвижные межфазные границы, принцип обратной связи и являются фундаментальной основой и источником новых материаловедческих идей (рис. 5). На нынешнем этапе осмысления технически ценных характеристик объектов живой природы в развитие и дополнение к вышеперечисленным, потенциально полезными именно для материаловедения композитов являются [1, 4, 11]:

- мягкие, гибкие компоненты;
- самосборка, самоорганизация, самоумножение (репликация) на основе слабых связей;
- использование шаблона (матрицы) для построения нового объекта;
- деление;
- переменные по объему характеристики;
- самозалечивание;
- реверсивность;
- регенерация;
- самодиагностика (табл. 4).



Рис. 5. Новые идеи в материаловедении композитов: фундаментальные основы

**Характеристики объектов живой природы  
(по Д. Медоу)**

<ul style="list-style-type: none"> <li>• Использование композитов;</li> <li>• Уровни структурной организации;</li> <li>• Мягкие, гибкие компоненты;</li> <li>• Самосборка, самоорганизация, самоумножение (репликация) на основе слабых связей;</li> <li>• Использование шаблона-матрицы для построения нового объекта;</li> <li>• Деление</li> </ul>
<p><i>+ Дополнительные характеристики, потенциально полезные для материаловедения (по Ю. Плещачевскому, С. Шилько)</i></p>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Подвижные межфазные границы;</li> <li>• Переменные по объему характеристики (модуль упругости и т. д.);</li> <li>• Самозалечивание;</li> <li>• Реверсивность;</li> <li>• Регенерация;</li> <li>• Резервирование функциональных блоков;</li> <li>• Самодиагностика;</li> <li>• Принцип обратной связи</li> </ul>

Алгоритм использования специфических характеристик живой природы для получения технически ценных материалов с качественно новыми потребительскими свойствами прост и представлен в табл. 5. Сочетание принципа локального качества, переменных по объему характеристик и подвижных межфазных границ, приводит к созданию активных и адаптивных материалов, а также так называемых минкусов, отличающихся квантованным или/и непрерывным распределением по объему значений модулей упругости (рис. 6–10). Сочетание принципа обратной связи, реверсивности свойств, а также самодиагностики, самоорганизации, самозалечивания и регенерации может привести к получению умных материалов, а также ауксетиков и метаматериалов, обладающих отрицательными значениями коэффициента Пуассона и коэффициента преломления световых и иных электромагнитных излучений соответственно. Отдельные примеры приведены на рис. 11 и 12.

**Использование характеристик объектов живой природы для создания новых технически ценных материалов**

Подвижные межфазные границы Переменные по объему характеристики Принцип локального качества	➔	Активные материалы Адаптивные материалы Минусы
Принцип обратной связи Реверсивность свойств Самодиагностика, самоорганизация, самозалечивание, регенерация	➔	Ауксетики Метаматериалы Умные материалы



Рис. 6. Активные полимерные материалы

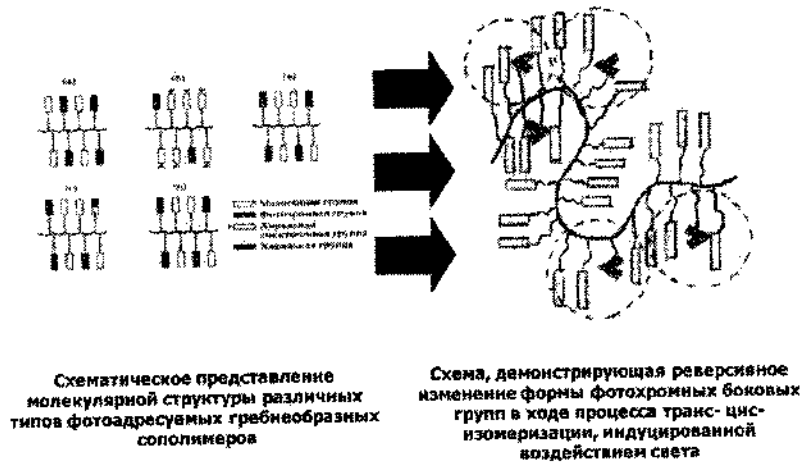


Рис. 7. Активные обратимые светуправляемые жидкокристаллические полимеры

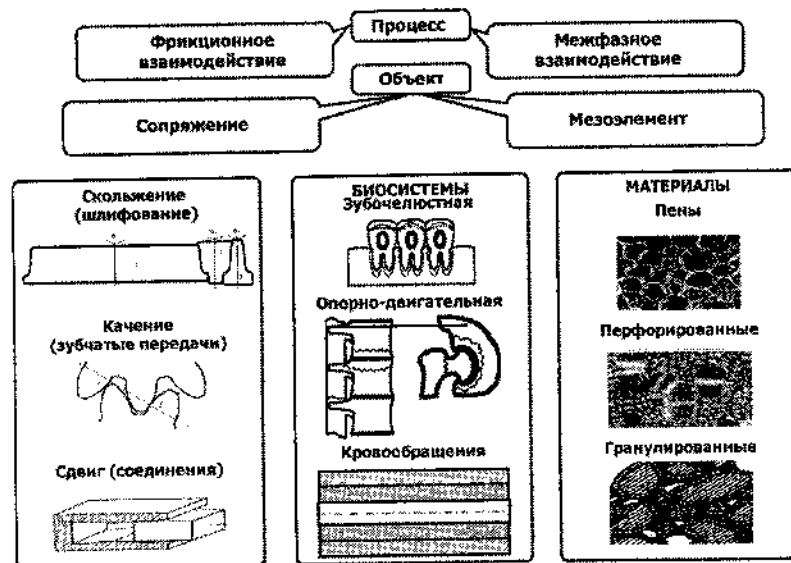
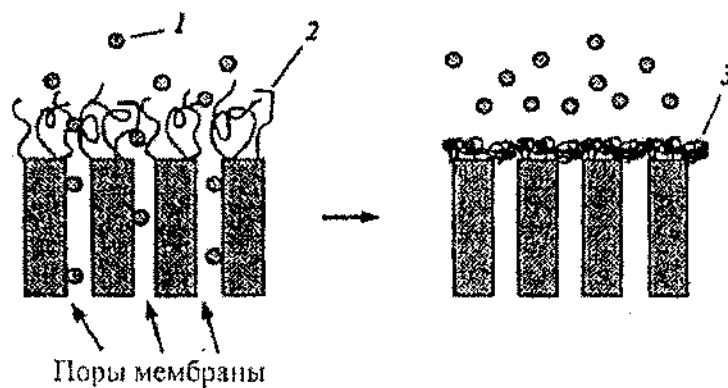


Рис. 8. Примеры адаптивных систем (конструкций и материалов) с подвижными границами



**РЕГУЛИРУЕМАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МЕМБРАНЫ ПРИ ИЗМЕНЕНИИ КОНФОРМАЦИИ ПОЛИМЕРА**

1 — растворенное вещество; 2 — полимер в развернутой конформации;  
3 — полимер в компактной конформации

Рис. 9. Проявления реверсивной адаптивности на уровне макромолекул

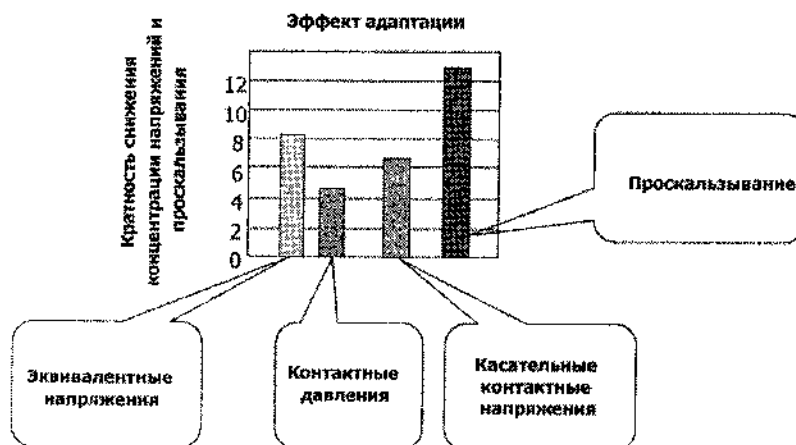
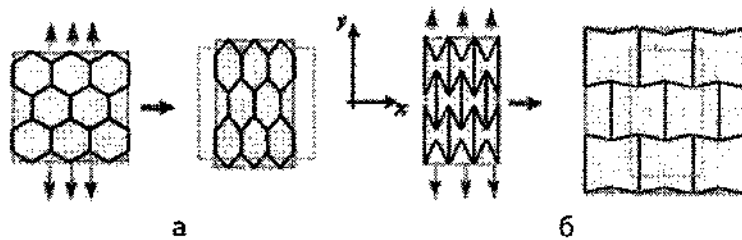


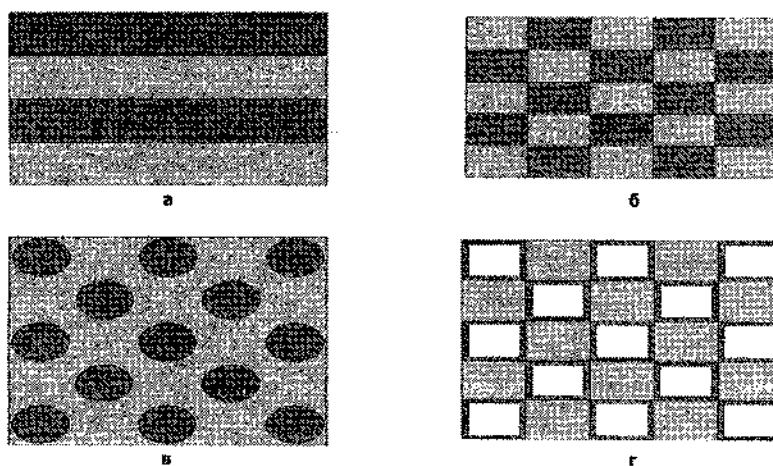
Рис. 10. Адаптация минкуса к контактной нагрузке (действие прямоугольного штампа)



**ПРИМЕЧАНИЕ:** К ауксетичным относятся материалы природного и искусственного происхождения, проявляющие отрицательный коэффициент Пуассона  $\nu$ . В частности, при одноосном напряженном состоянии, ауксетики, в отличие от обычных материалов, расширяются/сужаются в направлении, перпендикулярном направлению растяжения/сжатия соответственно.

Источник: Конек Д.А., Войцеховский К.В., Плескачевский Ю.М., Шилько С.В. Материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона (обзор) // Механика композ. матер. и констр.– 2004.– Т.10, №1, С. 35–69.

Рис. 11. Моды деформирования при растяжении:  
а – обычный пороматериал; б – ауксетичный пороматериал



Мезоконструкции  
а – слоистая система; б – шахматная;  
в – матричная с дисковым наполнителем; г – пористая

Светлые и темные поля – материалы с положительным и отрицательным значениями коэффициента Пуассона

Рис. 12. Материалы с нулевым и отрицательным КТР

### Заключение

С использованием вышеописанных аналогий нами разработана концепция и совершенствуется теоретическое описание активных, адаптивных и умных материалов, включающие [9–10, 12–14]:

- классификацию материалов на основе многоаспектного структурно-функционального анализа;
- основы мезомеханики структурно неоднородной среды;
- введение понятие адаптивного и реверсивно адаптивного материала, реализующего автоматическую целесообразную перестройку структуры (автолокализацию) при экстремальном внешнем воздействии в соответствии с заданным критерием оптимальности;
- формулировку механизма функционирования активных, адаптивных и умных материалов в виде термодинамически открытой системы с метастабильным фазовым составом и обратными связями;
- разработку теории процесса адаптации конструкционных и функциональных материалов на основе вариационного решения задачи о локализации подвижных границ, контактного взаимодействия и мезомеханического подхода;
- разработку новых (мезомеханических) моделей различных классов материалов (пористых, гранулированных, полимеров, композитов, биотканей), основанных на выделении и дискретном описании представительного объема и структурных единиц деформируемой среды;
- получение на основе разработанных мезомеханических методов и моделей закономерностей деформирования физически и геометрически нелинейных материалов;
- создание новых расчетно-экспериментальных методов механики деформируемого твердого тела для определения напряженно-деформированного состояния неоднородных материалов и конструкций;



- математическое обоснование возможности управления режимами упругого деформирования, контактного трения, пластического и вязкого течения для реализации квазибиологических эффектов в материалах различных классов (пористых и гранулированных средах, композитах, биотканях, смазках, полимерных растворах, строительных конструкциях).

*P.S.* На рубеже XX и XXI вв. в материаловедении наметились прорывные направления в создании новых и существенном развитии традиционных принципов формирования активных, адаптивных и умных материалов и систем. Основу подобных принципов составляют систематика материалов, обладающая предсказательной силой, и аналогии в функционировании и развитии природных и технических систем в сочетании с новейшими фундаментальными достижениями физики, химии, биологии, механики и дополненные возможностями компьютерного моделирования и микросистемной техники эксперимента. Именно здесь находится и в ближайшее десятилетие будет лежать «высокоурожайное поле» научного поиска материаловедов мира.

#### **Литература**

1. Плскачевский, Ю.М. Актуальные проблемы материаловедения XXI века / Ю.М. Плскачевский, С.В. Шилько // Порошковая металлургия.– 2006.– Вып. 29.– С. 28–42.
2. Богородицкий, А.П. Электротехнические материалы / А.П. Богородицкий, В.В. Пасынков, Б.М. Тарсев.– Л.: Энергоатомиздат, 1985.– 435 с.
3. Плскачевский, Ю.М. Перспективы применения новых материалов в электротехнической промышленности: / Ю.М. Плскачевский // Проблемы современного материаловедения: материалы IV сессии Науч. совета по новым материалам МААН, 6 июня 1999 г., Киев.– Гомель, 2000.– С. 46–51.
4. Плскачевский, Ю.М. Создание полимерных композитов и эксплуатация изделий из них на принципе подвижности

- межфазных границ / Ю.М. Плескачевский, С.В. Шилько // Поликомтриб 2007: тез. докл. МНТК, Гомель, 2007.– С. 9.
5. Таксономия // Большой энциклопедический словарь.– М., 2000.– С. 1176.
6. Научные основы материаловедения / под ред. П.В. Копецкого.– М.: Наука, 1981.– 260 с.
7. Материаловедение и конструкционные материалы: учеб. пособие для вузов / Л.С. Пинчук [и др.]; под ред. В.А. Белого.– Минск: Выш. шк., 1986.– 461 с.
8. Макаревич, А.В. Электрические поля и электроактивные материалы в биологии и медицине / А.В. Макаревич, Л.С. Пинчук, В.А. Гольдаде.– Гомель: ИММС НАН Беларуси, 1998.– 106 с.
9. Плескачевский, Ю.М. Биологические и технические системы – конкуренция и синтез / Ю.М. Плескачевский, А.В. Чигарев, С.В. Шилько // Механика машин, механизмов, материалов.– 2007.– № 1 (1).– С. 78–89.
10. Плескачевский, Ю.М. Этапы развития и уровни организации структуры материалов: адаптивные композиты / Ю.М. Плескачевский, С.В. Шилько, С.В. Стельмах // Докл. Нац. акад. наук Беларуси.– 1999.– Т. 43, № 5.– С. 119–123.
11. Madou, M.I. Fundamentals of microfabrication / M.I. Madou // CR Press.– 2002.– 356 p.
12. Pleskachevsky, Yu.M. Methods of wear reducing based on bioprototypes of tribo-joints / Yu.M. Pleskachevsky, S.V. Shilko, S.F. Ermakov // Journal of Synthetic Lubrication.– 2005.– Vol. 22, № 4.– P. 225–236.
13. Shilko, S.V. Biomechanical analysis of the heart valves adequacy / S.V. Shilko, V.F. Khizhenok, S.P. Salivonchik // Russian Journal of Biomechanics.– 2005.– Vol. 9, № 1.– P. 63–74.
14. Shilko, S.V. Peculiarities of friction in auxetic composites / S.V. Shilko, E.M. Petrokovets, Yu.M. Pleskachevsky // Physica status Solidi (b).– 2008.– Vol. 245, № 3.– P. 591–597.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>С.А. Жданок, Е.В. Батырев, С.В. Горбатов, А.А. Михайлов, Ф.В. Плевако, К.Ф. Плевако, С.В. Шушков, Е.В. Скорб, Д.В. Свиридов.</i> Плазмохимический синтез углеродных нанотрубок при пониженной температуре в условиях импульсного барьерного разряда атмосферного давления .....	3
<i>Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, В.А. Вакульчик.</i> Влияние условий электроосаждения на структуру композиционных покрытий на основе олова.....	7
<i>А.А. Володин, Б.П. Тарасов.</i> Каталитический синтез, свойства и применение углеродных наноструктур .....	13
<i>Е.В. Герасимова, Б.П. Тарасов.</i> Разработка методик нанесения платины на углеродные нановолокна для приготовления электрокатализаторов.....	19
<i>Л.А. Матвеева, П.Л. Нелюба, Э.М. Шпилевский.</i> Оптические свойства пленок фуллерита C <sub>60</sub> , конденсированных на кремниевые подложки .....	24
<i>А.И. Комаров, В.И. Комарова, Э.М. Шпилевский, С.А. Ковалева.</i> Влияние концентрации включенных в керамику фуллеренов на ее триботехнические свойства .....	30
<i>Э.М. Шпилевский, Е.В. Левшунова.</i> Оптическое пропускание полистирола, модифицированного фуллеренами и углеродными нанотрубками .....	37
<i>А.М. Прудников, В.Н. Варюхин, Р.В. Шалаев, А.И. Линник, Л.Н. Олицкий.</i> Корреляция структуры и оптических свойств пленочных наноструктур нитрида углерода.....	43
<i>С.Д. Куц.</i> Особенности химического поведения фуллеренов и фуллереноподобных структур .....	49

<i>А.Р. Хаматгалимов, С.С. Королев, В.И. Коваленко.</i> Причины нестабильности изомера 4 ( $D_{3h}$ ) фуллерена $C_{78}$ .....	54
<i>А.Ф. Белянин, М.И. Самойлович, А.Л. Талис.</i> Наноструктурированные алмазные пленки .....	60
<i>В.И. Жорник, А.В. Ивахник.</i> Эволюция структуры дисперсной фазы пластичных смазок с наноразмерными углеродными добавками в процессе трибовзаимодействия .....	66
<i>Я.В. Зауличный, Ю.М. Солонин, Э.В. Прилуцкий, С.С. Звезда.</i> Зависимость особенностей электронной структуры углеродных нанотрубок от диаметра и наличия дефектов .....	72
<i>N.A. Poklonski, Nguyen Ngoc Hieu, E.F. Kislyakov, A.I. Siahlo.</i> Calculation of the intershell tunneling current in double-wall carbon nanotubes using the Bardeen method .....	77
<i>R. Galbadrakh, G. Shilagardi, L. Enkhtor, Kh. Tsookhuu, E.M. Shpilevsky, S. Munkhsetseg, G. Erdene-Ochir, Ch. Ganzorig, Heume-il Baek, Changhee Lee.</i> Three color white organic light-emitting diode based on single hole blocking layer .....	83
<i>R. Zbigniew, S. Mitura, W. Kaczorowski, D. Lukáš, P. Louda.</i> Surface modification of polymer nanofibers by carbon coatings .....	93
<i>Ф.Ф. Комаров, В.Б. Карпович, О.В. Мильчанин.</i> Структура и электрофизические свойства бумаги из углеродных нанотрубок .....	99
<i>П.А. Витязь, М.Л. Хейфец, В.Т. Сенють.</i> Фрактальное описание границы фазовых превращений в процессах синтеза углеродных материалов .....	105
<i>А.В. Егоров, С.А. Филатов, Г.С. Кучинский, Е.А. Быкова.</i> Метод дифференциальной мобильности контроля размеров углеродных наноматериалов .....	110

<i>В.Б. Карпович, Ф.Ф. Комаров, Л.А. Власукова, Э. Муноз, Н.И. Мухуров.</i> Структурные особенности массивов углеродных нанотрубок, выращенных CVD-методом на различных подложках.....	114
<i>И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, В.И. Ткаченко, А.В. Москвитин, Ю.Г. Казаринов, Г.В. Писарев, С.Ф. Скоромная.</i> Влияние магнитного поля на оптические свойства растворов фуллеренов (C <sub>60</sub> , C <sub>70</sub> ) в органических растворителях .....	118
<i>А.И. Веремейчик, М.И. Сазонов.</i> Изучение горения дуги в потоке газов .....	124
<i>В.Г. Ральченко, И.И. Власов, О.И. Лебедев, А.В. Савельев, Э. Говарец, В.И. Конов.</i> Синтез алмазных наностержней в микроволновой плазме .....	129
<i>С.П. Рожков, Н.Н. Рожкова, Г.А. Суханова, А.Г. Борисова, А.С. Горюнов.</i> Взаимодействие углеродных наночастиц с белковыми молекулами по данным ДСК.....	134
<i>А.Г. Борисова, Д. Добрынин, В. Игнашин, В.А. Гостев, А.С. Горюнов.</i> Влияние гидратированных фуллеренов [C <sub>60</sub> FWS] на инициированное холодной плазмой окисление гемоглобина.....	140
<i>А.М. Сафонова, О.В. Бежок, Л.Е. Штилевская.</i> Металлоуглеродные волокна, содержащие высокодисперсные металлы и наноразмерный структурно упорядоченный углерод .....	144
<i>Л.В. Баран.</i> Структура пленок титан-фуллерит.....	148
<i>О.К. Алексеева, А.А. Котенко, Е.В. Нефёдова, Ю.С. Нечаев, М.М. Челяк, Б.Л. Шапир.</i> Некоторые вопросы создания газоразделительных мембран на основе углеродных наноструктур .....	154
<i>С.С. Агафонов, А.А. Филиппов.</i> Изучение сорбционных свойств углеродных наноматериалов .....	159

<i>В.К. Гончаров, Г.А. Гусаков, М.В. Пузырев, М.П. Самцов.</i> Осаждение наноструктурированных углеродных пленок лазерно-плазменным методом с использованием графитовых мишеней различного типа.....	162
<i>Я.В. Зауличный, М. Красовский.</i> Энергетическое перераспределение валентных электронов и изменение зонной энергии материалов при их диспергировании до наноразмеров.....	168
<i>В.М. Огенько, Л.В. Дубровина, О.В. Набока, С.В. Волков, В.А. Димарчук, Я.В. Зауличный, О.Ю. Хижун.</i> Электронная структура продуктов карбонизации толуилеңдиизоцианата в матрице Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	174
<i>С.А. Баскаков, Ю.М. Шульга, В.М. Мартыненко, Е.Е. Хоркин, Т.Н. Фурсова, А.В. Баженов, Ю.Г. Морозов.</i> Интеркалирование фуллерита C <sub>60</sub> фреоном 32 (CH <sub>2</sub> F <sub>2</sub> ).....	180
<i>В.Г. Исакова, Е.А. Гончарова, Н.Г. Вилкова, Г.А. Глущенко, О.А. Баюков, Г.Н. Чурилов.</i> Синтез и исследование Fe-содержащих фуллеренов и фуллеренолов....	186
<i>В.Н. Пасовец, В.А. Ковтун.</i> Разработка и исследование самосмазывающегося порошкового материала с углеродными нанотрубками .....	192
<i>Л.Ю. Островская, С.В. Шмезера, Н.Н. Дзбановский, В.Г. Ральченко, В.И. Конов.</i> Структурно-морфологические условия формирования сверхгидрофобных наноуглеродных покрытий .....	198
<i>С.М. Соколов, Т.Е. Науменко.</i> Проблемы гигиенической безопасности нанотехнологий и наноматериалов.....	204
<i>В.П. Казаченко, И.В. Рязанов.</i> Покрытия на основе фуллерена C <sub>60</sub> и политетрафторэтилена, сформированные методом электронно-лучевого диспергирования .....	209

<i>В.П. Ивахник, Ю.М. Плескачевский, А.В. Ивахник, М.А. Бухтилова, Л.В. Маркова, Т.И. Пинчук, В.В. Коледа.</i> Нанодобавки в структуре дисперсной фазы пластичных смазок .....	216
<i>Н.Г. Внукова, Г.А. Глуценко, А.И. Дудник, В.А. Лопатин, О.А. Гончарова, Г.Н. Чурилов.</i> Свойства компактированных пленок фуллерена и оксида вольфрама .....	221
<i>И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, С. Corvaja, А.Т. Губайдуллин, Н.П. Коновалова.</i> Квантовые и биологические свойства нитроксидных метанофуллеренов .....	225
<i>Э.М. Шпилевский, А.С. Жданок.</i> Фуллерены и углеродные нанотрубки в современном материаловедении .....	231
<i>В.И. Подгорный.</i> О некоторых особенностях получения фуллеренов с помощью дугового разряда в аргоне .....	237
<i>Э.М. Шпилевский, О.Г. Поддубская.</i> Построение моделей одностенных углеродных нанотрубок разных хиральностей.....	243
<i>Н.И. Кускова, А.Д. Рудь, А.Е. Перекос, В.Н. Уваров, Л.З. Богославский, Л.И. Иващук, В.А. Мельникова.</i> Новые электровзрывные методы получения углеродных наноматериалов .....	251
<i>Н.Б. Мельникова, Г.А. Домрачев, О.Е. Жильцова, М.В. Гуленова, А.А. Волков, Л.Г. Домрачева-Львова, И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, Л.Ш. Бережная.</i> Влияние биологически активных веществ на свойства тонких пленок нитроксидных метанофуллеренов .....	255
<i>Ю.М. Плескачевский.</i> Новые идеи в материаловедении.....	261

Научное издание

**НАНОЧАСТИЦЫ  
В КОНДЕНСИРОВАННЫХ  
СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск *Т. Е. Янчук*  
Корректоры *Е. В. Семенчукова, О. С. Ярмак*  
Компьютерная верстка *С. А. Вырко, А. Г. Поддубской*

Подписано в печать 08.04.2008. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Ризография. Усл. печ. л. 16,74. Уч.-изд. л. 15,73.  
Тираж 350 экз. Зак. 358.

Республиканское унитарное предприятие  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
ЛП № 02330/0131748 от 01.04.2004.  
220030, Минск, ул. Красноармейская, 6.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика  
в Республиканском унитарном предприятии  
«Издательский центр Белорусского государственного университета».  
ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.



