

# МАТЕРИАЛЫ, СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

---

Сборник научных статей



НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ

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

МАТЕРИАЛЫ,  
СТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
УГЛЕРОДНЫМИ  
НАНОЧАСТИЦАМИ

---

Сборник научных статей

МИНСК  
«ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР БГУ»  
2008

---

УДК 620.22(082)  
ББК 30.36я43  
М34

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

**Материалы, структурированные углеродными наночастицами :**  
М34 сб. науч. ст. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена ; редкол. :  
*П. А. Витязь* (отв. ред.) [и др.]. — Минск : Изд. центр БГУ, 2008. —  
111 с.

ISBN 978-985-476-619-5.

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(082)  
ББК 30.36я43

ISBN 978-985-476-619-5

© Институт тепло- и массообмена  
НАН Беларуси, 2008

---

УДК 621.315.952

**ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
МИКРОРЕЛЬЕФНЫХ ГЕТЕРОПЕРЕХОДОВ  
МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК С ПРОМЕЖУТОЧНЫМ  
СЛОЕМ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>**

**Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, Л.А. Матвеева,  
С.В. Мамыкин, Д.А. Науменко**

Институт физики полупроводников им. В.Е. Лашкарьова  
НАН Украины, г. Киев, Украина,  
e-mail: dnaum@isp.kiev.ua

**Введение**

Текстурирование фотоприемной поверхности фотопреобразователей — эффективный способ уменьшения оптических потерь на отражение в широком диапазоне длин волн, активно используемый при разработке высокоэффективных солнечных элементов [1]. Дополнительное увеличение фототока в тонкопленочных гетероструктурах, как показали экспериментальные исследования [2] и теоретический анализ [3], может быть получено, если микрорельефной является также активная граница раздела металл-полупроводник или p<sup>+</sup>-n гетеропереход. Представляет интерес возможность использования эффекта текстурирования в структурах металл-полупроводник с тонким промежуточным слоем фуллерена C<sub>60</sub>. Ранее нами было показано [4], что использование тонкой

плёнки фуллерена в качестве промежуточного слоя в структуре металл-полупроводник (Au/Si) может приводить к увеличению эффективности фотопреобразования при соответствующем выборе технологии формирования плёнки C<sub>60</sub>. Фотоэлектрические свойства таких структур на основе Si и GaAs и являются предметом исследования данной работы.

#### Методика эксперимента

Исследовались барьерные структуры Au/C<sub>60</sub>/полупроводник, в которых подложкой (базой) служили Si или GaAs (100) n-типа с плоской (химически полированной) и текстурированной (анизотропно травленной) поверхностью. Микрорельеф поверхности кремния был получен травлением в растворе KOH и имел пирамидальную морфологию, а поверхность GaAs, травленная в смеси [HF]:[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]:[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2:2:1, имела морфологию типа квазирешетки [2]. Перед нанесением C<sub>60</sub> с поверхности подложек стравливался оксид. Фуллеритовые плёнки наносились методом термического испарения в вакууме поликристаллического порошка C<sub>60</sub> из танталовой эффузионной ячейки на неподогреваемые подложки. Известно [5], что при этом структура образуемых кристаллитов C<sub>60</sub> и наличие в плёнке аморфной фазы слабо зависят от типа подложки, а больше от скорости осаждения. В данном случае скорость осаждения варьировалась от 0,1 до 0,5 мкм/мин путем изменения расстояния между испарителем и подложкой. Толщины слоев C<sub>60</sub> были: 0,4...0,5 мкм или ~0,1 мкм. Фотодиодные структуры изготавливались напылением на C<sub>60</sub> полупрозрачного слоя Au толщиной 20...23 нм через маску с отверстиями ~1,3 мм и последующим нанесением омического (In) контакта на тыльную поверхность подложек. Одновременно изготавливались структуры Au/Si (GaAs).

Измерялись спектры фототока короткого замыкания, нормированные на квант падающего света (внешняя квантовая эффективность), в спектральном диапазоне 0,4...1,1 мкм

и спектры отражения р- и s-поляризованного света при нескольких углах падения на структурах  $C_{60}/Si$  (GaAs, стеклянная подложка). Последние позволили определить как толщину напылённых слоев  $C_{60}$ , так и дисперсию их оптических параметров ( $n$ ,  $k$ ) в актуальном спектральном диапазоне. Измерялись также световые и темновые вольтамперные характеристики структур.

### Результаты измерений и их обсуждение

На рис. 1а, б показаны спектры фототока короткого замыкания структур Au/GaAs и Au/ $C_{60}$ /GaAs (а), Au/Si и Au/ $C_{60}$ /Si (б) с плоскими границами раздела. Видно: 1) основной вклад в значение фототока и его спектральная зависимость (как и в [6]) определяются фотогенерацией в полупроводнике (GaAs, Si) и пропусканием света слоями Au и  $C_{60}$ . Наличие слоя  $C_{60}$  приводит к сдвигу максимума фототока (рис. 1а), что подтверждается расчетом спектра пропускания света в GaAs с учетом определенных оптических параметров слоев  $C_{60}$ ; 2) более толстый слой  $C_{60}$  значение фототока уменьшает на 2...3 порядка вследствие значительного увеличения электросопротивления (т. е. толщина слоя  $C_{60}$  ~0,4 мкм для плоских структур слишком велика).

На рис. 2а, б показаны аналогичные спектры фототока для структур с текстурированными границами раздела. Прежде всего следует отметить значительное увеличение внешней квантовой эффективности (фототока) по сравнению с плоскими структурами, которое в случае кремниевых структур с более толстым слоем  $C_{60}$  достигает 2...3 порядков. При этом величина фототока структур с тонким слоем  $C_{60}$  может даже превышать значение фототока структур без слоя  $C_{60}$  в определенной спектральной области. Значение квантовой эффективности  $>1$  (в случае Si) свидетельствует о вкладе эффекта собирания фотоносителей, генерируемых вне площади диода — боковой фотогенерации.

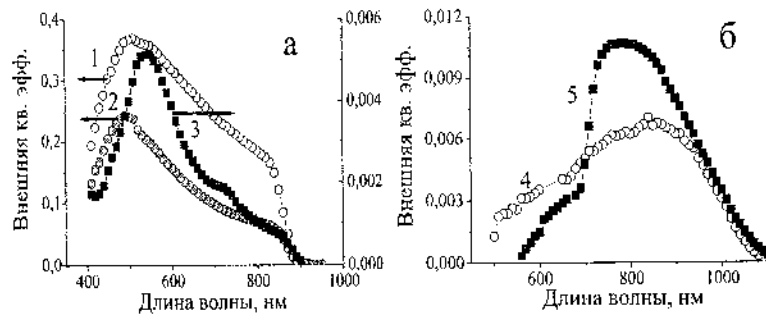


Рис. 1. Спектры фототока короткого замыкания структур с плоскими границами раздела на GaAs (а) и Si (б) без фуллеренового слоя (1, 4), со слоем  $C_{60}$  толщиной 100 нм (2) и 400 нм (3, 5)

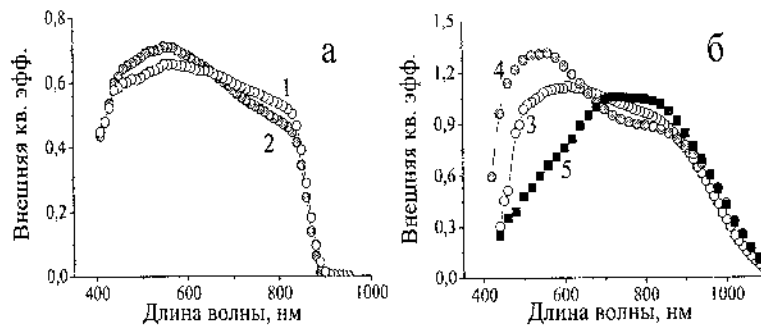


Рис. 2. Спектры фототока короткого замыкания структур с текстурированными границами раздела на GaAs (а) и Si (б) без слоя  $C_{60}$  (1, 3), со слоем  $C_{60}$  толщиной 100 нм (2, 4) и 400 нм (5)

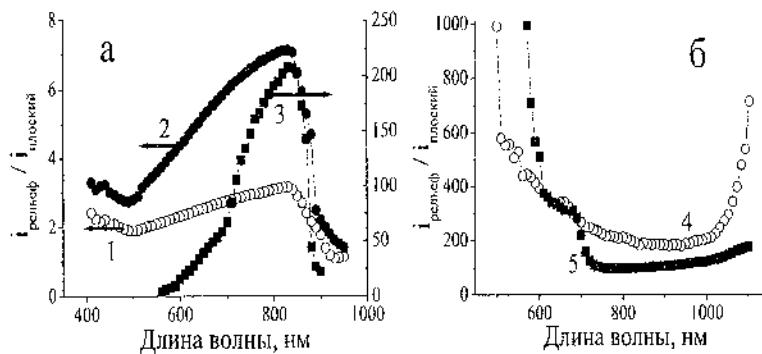


Рис. 3. Отношение фототоков структур с рельефной и плоской границами раздела для GaAs (а) и Si (б) без фуллеренового слоя (1, 4), со слоем  $C_{60}$  толщиной 100 нм (2) и 400 нм (3, 5)

Относительное изменение спектральной зависимости фототока структур с текстурированными границами раздела по сравнению с плоскими показано на рис. 3. Для тонких плёнок  $C_{60}$  изменение характера спектральных зависимостей фототока структур Au/ $C_{60}$ /GaAs качественно такое же, как и для структур Au/GaAs, однако величина  $i_{\text{рельеф}}/i_{\text{плоский}}$  значительно больше. В случае более толстых слоев  $C_{60}$  характер изменения спектров фототока более сложный, в частности, в области поглощения слоя  $C_{60}$  ( $\lambda < 700$  нм).

Экспериментально определенная спектральная зависимость коэффициента поглощения для слоев  $C_{60}$  на Si и GaAs показана на рис. 4. Представленные результаты свидетельствуют о том, что увеличение фототока структур с промежуточным слоем  $C_{60}$  вследствие текстурирования границ раздела обусловлено в основном изменением оптических свойств структуры — не только уменьшением отражения от фронтальной поверхности, покрытой золотом, которое практически такое же, как и для структур без  $C_{60}$ , но и увеличением пропускания слоя  $C_{60}$ . В случае более толстых слоев  $C_{60}$  на



значение увеличения фототока также сказывается уменьшением последовательного сопротивления в структурах с текстурированной границей раздела, что, по-видимому, связано с различием морфологии слоев  $C_{60}$ , выращенных на плоской и текстурированной поверхностях полупроводника.

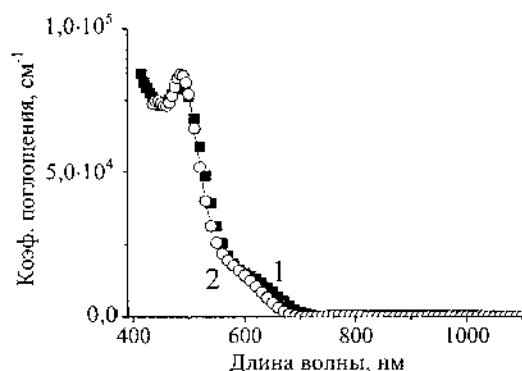


Рис. 4. Спектральная зависимость коэффициента поглощения фуллеренового слоя  $C_{60}$  на GaAs (■) и Si (○)

Эффект текстурирования на длинноволновом краю фототока определяется многократным отражением света («ловушка света»), а на коротковолновом краю (Si) – изменением вклада омического сопротивления промежуточного слоя  $C_{60}$ . Кроме того, вполне возможно изменение высоты барьера на границе металл-полупроводник при осаждении тонкого слоя фуллерита и скорости граничной рекомбинации.

Таким образом, в работе показано, что использование текстурированных границ раздела в барьерных структурах металл-полупроводник с промежуточным слоем фуллерита  $C_{60}$  приводит к значительному увеличению их фоточувствительности. При достаточно тонком слое  $C_{60}$  (~100 нм), толщина которого должна быть оптимизирована в зависимости от морфологии и геометрических размеров микрорельефа подложки, может быть получено увеличение квантовой эф-

фективности по сравнению со структурой с таким же микрорельефом, но без промежуточного слоя  $C_{60}$ .

### Литература

1. Green, M. A. High efficiency Silicon Solar Cells / M. A. Green // Trans. Tech. Publ. – 1987.
2. Dmitruk, N. L. Textured interface as a basis of surface-barrier heterostructure for solar cells application / N. L. Dmitruk [et al.] // Sol. Energy Mater. Solar Cells. – 2000. – Vol. 60. – P. 379–390.
3. Borkovskaya, O. Yu. Computer simulation of the photocurrent collection coefficient in solar cells based on the textured thin-film  $Al_xGa_{1-x}As$ –GaAs heterostructure / O. Yu. Borkovskaya [et al.] // Thin Solid Films. – 2004. – Vol. 451–452. – P. 402–407.
4. Dmitruk, N. L. Effect of  $C_{60}$  interfacial layer on photoelectric characteristics of metal/Si photovoltaic structures / N. L. Dmitruk [et al.] // 22<sup>nd</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition: Proceedings. – Milan, 2007. – P. 575–578.
5. Матвеева, Л. А. Радиационная стойкость гетеросистем  $C_{60}/Si$  и  $GeO_x/C_{60}/Si$  / Л. А. Матвеева [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. – Минск, 2006. – С. 232–244.
6. Дмитрук, Н. Л. Фотоэлектрические свойства диодных структур на основе кремния с химически и фотополимеризованными плёнками фуллерена  $C_{60}$  / Н. Л. Дмитрук [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. – Минск, 2006. – С. 195–200.

**СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА  
ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В ПОЛИСТИРОЛЕ И ГЕКСАНЕ**

**Э.М. Шпилевский, В.С. Павлович, Е.В. Левшунова**

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

НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,

e-mail: eshpilevsky@rambler.ru

**Введение**

Фуллерен C<sub>60</sub> является высокосимметричной молекулой (точечная группа симметрии I<sub>h</sub>). Особенность его строения определяет необычные фотофизические свойства, которые существенно отличаются от свойств молекул гетероциклических соединений. В его электронно-колебательных спектрах проявляются как разрешенные, так и запрещенные по симметрии переходы, которые реализуются по механизму Гердберга – Теллера. Интенсивные теоретические и экспериментальные исследования, проводимые с 90-х гг. XX в., позволили идентифицировать многие полосы и линии в спектрах фуллерена C<sub>60</sub>, объяснить общие закономерности их смещения при изменении природы среды и температуры. Тем не менее многие проблемы остаются нерешенными. К ним следует отнести исследование флуоресценции и фосфоресценции, путей конверсии энергии возбуждения в системах синглетных и триплетных состояний, донорно-акцепторных взаимодействий, причин уширения спектров поглощения и испускания, проявления флуктуаций взаимодействий со средой, влияния морфологии окружения. Все эти проблемы весьма актуальны в связи с широким применением фуллерена C<sub>60</sub> в материаловедении (новые оптические материалы, тонкие плёнки для LED-систем и солнечных элементов) и др.

## Результаты и некоторые заключения

На рис. 1 приведены спектры поглощения фуллерена  $C_{60}$  в гексанае и плёнках полистирола в области 200...700 нм, в которых присутствуют интенсивные полосы, обусловленные разрешенными  $X^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  переходами. В гексанае — это полосы 208, 256,2 и 328,4 нм (1-3), две последние из которых согласно [1] следует отнести к  $6^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  и  $3^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  переходам (256,2 и 328,4 нм соответственно). Можно предположить, что полоса 208 нм принадлежит  $7^1T_{1u} \leftarrow 1^1A_g$  переходу. В отличие от гексана для  $C_{60}$  в полистироле наблюдается только два ярко выраженных максимума 279 и 336 нм (1 и 2). Их происхождение не совсем однозначно, и пока нет должных оснований отождествлять их с полосами 1 и 2 в гексанае.

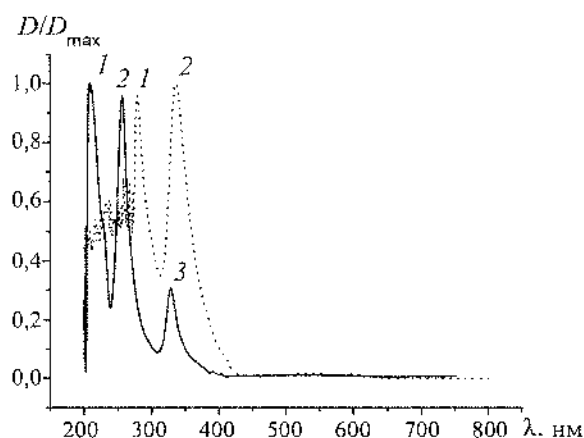


Рис. 1. Приведённые спектры поглощения (оптическая плотность,  $D$ )  $C_{60}$  в гексанае (сплошная линия) и в полистироле (точки)

Для видимой области в увеличенном масштабе спектр поглощения приведен на рис. 2. Для гексана он имеет элементы структуры, которые сглаживаются при переходе к полистиролу. Широкая полоса с максимумом 545...555 нм

примерно в 65 раз менее интенсивная, чем полосы 1 и 2, как для гексана, так и для полистирола. Ее происхождение связано с запрещенным по симметрии переходом в  $T_{1g}$  состояние, который реализуется, как отмечалось выше, по механизму Герцберга – Теллера.

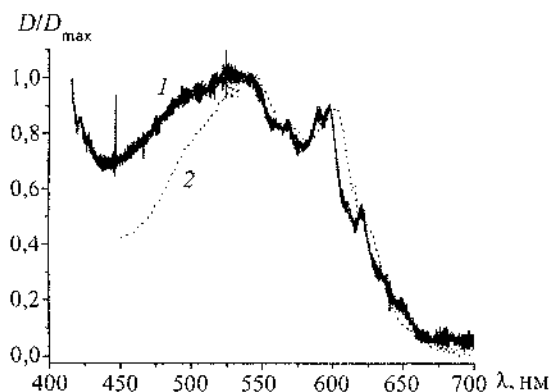


Рис. 2. Приведённые спектры поглощения (видимая область)  $C_{60}$  в гексана (сплошная линия) и в полистироле (точки)

С увеличением поляризуемости среды (функции Лоренца – Лоренца  $P_n = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$ ,  $n$  — показатель преломления среды) при замене гексана на полистирол спектр смещается в длинноволновую область. Согласно теории сольватохромии [2, 3] смещение спектров нейтральных молекул обусловлено дисперсионными взаимодействиями и задается соотношением

$$\Delta\nu_d = C_d \cdot \Delta P_n, \quad (1)$$

в котором  $\Delta P_n$  — изменение объемной поляризуемости среды (растворителя),  $C_d$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от изменения поляризуемости при переходе между состояниями.

При ряде допущений он пропорционален изменению поляризуемости  $\Delta\alpha$  [2, 3]. Для  $C_{60}$  соотношение (1) хорошо выполняется как для разрешенных, так и запрещенных переходов [4]. Небольшое длинноволновое смещение обусловлено незначительным изменением поляризуемости  $\Delta\alpha$  при переходе  $1^1T_{1g} \leftarrow 1^1A_g$ . По данным, полученным в [4] по формуле Н.Г. Бахшиева [2],  $\Delta\alpha$  примерно равно  $12 \text{ \AA}^3$ . Поскольку  $P_n$  больше для полистирола по сравнению с гексаном, то наблюдается длинноволновое смещение  $1^1T_{1g} \leftarrow 1^1A_g$  полосы. Более последовательный анализ влияния дисперсионных взаимодействий на электронно-колебательные спектры молекул в растворах выполнен в работе [3]. Результаты, полученные в [3], позволяют в перспективе применить к  $C_{60}$  иной, более точный, способ определения  $\Delta\alpha$ , исходя из соотношения (1).

На рис. 3 приведены спектры пропускания для плёнки полистирола, а также плёнок, содержащих 0,5, 1,0 и 2,0 % фуллерена  $C_{60}$ .

Как следует из этих данных, введение  $C_{60}$  обеспечивает усиление защитных функций плёнок полистирола от действия ультрафиолетового излучения. Так, плёнка толщиной примерно 0,15 мм с содержанием 1 %  $C_{60}$  полностью поглощает ультрафиолет короче 350 нм, в то время как аналогичная плёнка полистирола обеспечивает 100 %-ый защитный эффект только для излучения короче 277 нм. Добавим, что частичное поглощение света в области 450...700 нм позволяет использовать эти плёнки в качестве камуфляжа, т. е. как средства защиты (маскировки) объектов от визуального наблюдения.

На рис. 4 приведены результаты исследований спектров флуоресценции в области короче 800 нм для плёнок полистирола с добавками  $C_{60}$  при возбуждении 279, 336 и 400 нм. Проводились измерения также при возбуждении 544 нм (не изображен). Во всех измерениях спектральная ширина щелей составляла 7,5/7,5 нм.

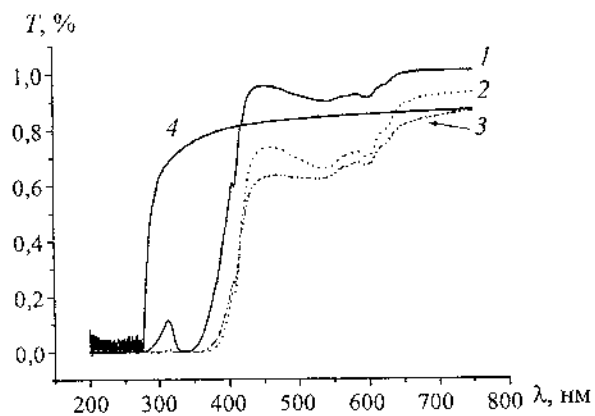


Рис. 3. Спектры пропускания ( $T$ ) плёнок полистирола с добавками  $C_{60}$  0,5, 1,0 и 2,0% (1-3), измеренные относительно плёнки полистирола такой же толщины без добавки  $C_{60}$  (4)

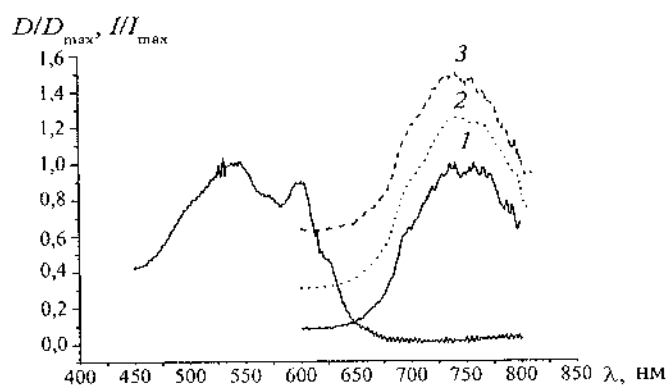


Рис. 4. Спектр поглощения и спектры флуоресценции  $C_{60}$  в плёнках полистирола при возбуждении 279, 336 и 400 нм (1-3). Спектры флуоресценции сдвинуты по оси ординат для наглядности

Известно, что фуллерен  $C_{60}$  обладает весьма низким квантовым выходом флуоресценции примерно  $2,5 \cdot 10^{-4} \dots 3,5 \cdot 10^{-4}$ , который незначительно зависит от растворителя и текстуры твердотельной матрицы [5]. Мы ставили целью выяснить, как влияет длина волны возбуждающего света на спектр флуоресценции  $C_{60}$ . Приведённые на рис. 4 данные свидетельствуют, что флуоресценция не зависит от спектрального состава возбуждающего света (сказанное относится и к возбуждению 544 нм). Это позволяет сделать вывод, что подобно органическим соединениям флуоресценция  $C_{60}$  происходит из первого возбужденного  $1^1T_{1g}$  состояния (правило Каша), а процессу испускания предшествует очень быстрая внутренняя конверсия в системах как  $T_{1u}$ , так и  $T_{1g}$  уровней, которая завершается установлением колебательного равновесия в  $1^1T_{1g}$  состоянии.

### Выводы

1. Процессы внутренней конверсии энергии возбуждения фуллерена  $C_{60}$  в полистироле происходят также быстро, как и в жидких растворах. Об этом свидетельствует независимость спектров флуоресценции от длины волны возбуждающего света.
2. Плёнки полистирола с добавками фуллерена  $C_{60}$  можно использовать как средство камуфляжа, т. е. как средство защиты (маскировки) объектов от визуального наблюдения. Типичным примером применения подобного материала являются защитные стёкла салонов легковых автомобилей.

### Литература

1. Sassara, A. Absorption wavelengths and bandwidths for interstellar searches of  $C_{60}$  in the 2400 – 4100 Å region / A. Sassara [et al.] // *Astrophys. J. Suppl. Series.* – 2001. – Vol. 135. – P. 263–273.



2. Бахшиев, Н. Г. Спектроскопия межмолекулярных взаимодействий / Н. Г. Бахшиев. – Л., 1972.
3. Павлович, В. С. Дисперсионные взаимодействия, электронные спектры поглощения антраценов в полярных стеклюющихся средах при 77–300 К и изменение поляризуемости при возбуждении / В. С. Павлович // Журн. приклад. спектроскопии. – 2007. – Т. 74, № 2. – С. 162–168.
4. Renge, I. PP. Solvent effects on the absorption maxima of fullerenes C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> / I. Renge // J. Phys. Chem. – 1995. – Vol. 99. – P. 15955–15962.
5. Ma, B. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70]fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer / B. Ma, Y.-P. Sun // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1996. – Vol. 2. – P. 2157–2162.

**ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА  $C_{60}$   
НА СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ****Э.Р. Бадамшина, М.П. Гафурова**Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия, e-mail: badamsh@icp.ac.ru

В последнее пятнадцатилетие успешно развивается новое направление науки о фуллеренах — создание фуллеренсодержащих полимеров (ФП), соединяющих уникальные свойства фуллерена  $C_{60}$  с полезными свойствами полимеров и даже превосходящих эти свойства. Существует два пути получения ФП, приводящих к двум типам фуллеренсодержащих продуктов. Первый путь — ковалентное встраивание фуллерена в химическую структуру полимеров при проведении реакции полимеризации в присутствии  $C_{60}$  и его производных, а также при полимеризации фуллеренсодержащих мономеров. Второй — механическое введение (допирование) фуллерена в полимеры, не сопровождающееся образованием между ними ковалентной связи.

Методам получения полимеров, содержащих ковалентно связанный фуллерен, изучению их свойств и возможных областей применения посвящено много статей и ряд обзоров, в том числе [1–6].

Цель настоящей статьи — обобщение и анализ результатов исследований, направленных на получение высококачественных полимерных материалов путем допирования полимеров различной природы и назначения малыми количествами фуллерена  $C_{60}$ , характера взаимодействий между компонентами полимерных композиций и причин улучшения свойств полимеров.

**Характер связей в полимерах, допированных фуллереном.** Современными физико-химическими методами

анализа: ЯМР  $^1\text{H}$ , ЯМР  $^{13}\text{C}$ , ЭПР, УФ-спектроскопии, ТСХ, высокоэффективной жидкостной хроматографии, метода малогоуглового нейтронного рассеяния и другими убедительно доказано, что фуллерен, обладающий электроноакцепторными свойствами, за счет которых образует нековалентные соединения донорно-акцепторного типа с низкомолекулярными соединениями, сохраняет комплексообразующую способность и при добавлении к полимерам различного строения и структурной организации.

В работах по комплексообразованию допированного фуллерена с полимерами не только констатируется сам этот факт, но определяется состав комплексов, изучаются изменения, происходящие в системе в результате комплексообразования на молекулярном уровне [7, 8]. Выяснено, что существенным изменениям подвергаются молекулы обоих компонентов.

За счет воздействия полимера на  $\pi$ -электронную систему  $\text{C}_{60}$  меняется его электронная структура и одновременно меняется электронное состояние атомов, входящих не только во фрагменты цепей, непосредственно участвующих в комплексообразовании, но и состояние атомов, удаленных от «места взаимодействия» [7].

**Физико-механические свойства.** В работе по модификации фуллереном ПУ установлено [9], что по сравнению с немодифицированным образцом происходит увеличение разрывной прочности, удлинения при разрыве, модуля упругости в 1,3, 1,7 и 1,2 раза соответственно (в максимуме зависимости «свойство – концентрация»).

К свойствам капролонов — материалов класса полиамидов конструкционного назначения, работающих в жестких условиях в энергетике, судостроении, химической и нефтяной промышленности, предъявляются высокие требования. Так, капролоны, модифицированные  $\text{C}_{60}$ , по сравнению с контрольными образцами, демонстрируют увеличение проч-

ности при сжатии до 25 %, а твердости по Бригнеллю — до 7 % [10]. Наблюдаемый эффект аналогичен таковому от введения металлических добавок, но содержание фуллерепа на 1...3 порядка ниже, чем металла, и не сказывается на плотности образцов, что очень важно. Имеет место сорокапроцентное снижение трения по металлу и истираемости.

В результате допирования с массовой долей  $C_{60}$  0,65...0,75 % в НК увеличивается модуль эластичности при различных удлинениях, повышается твердость, замедляется процесс старения, увеличивается гидрофобность резин на основе модифицированного НК [11].

Увеличение прочности клеевого соединения на основе фенольной смолы в 2,7 раза, прочности на разрыв плёнки из бутадienstирольного сополимера в 2...4 раза, адгезионной прочности эпоксидного герметика в 1,6 раза, прочности углепластика при межслоевом сдвиге и сжатии в 1,55 и 1,4 раза соответственно получено при введении в полимерные композиции  $C_{60}$  с массовой долей  $10^{-2}$ ...3,6 % [12].

Объяснение эффекта упрочнения полимеров структурными изменениями, приводящими к упорядочению взаиморасположения макромолекул при допировании фуллереном, высказанное в приведённых работах, согласуется с идеей, сформулированной академиком Б.А. Долгопловым четверть века назад относительно получения высокопрочных резин общего назначения [13]. Суть идеи в следующем: для придания прочности полимеру необходима «...предпосылка к образованию некоторого порядка, способствующего ориентации молекул».

**Стабильность при повышенных температурах.** Одной из важнейших технических характеристик полимеров является стабильность при повышенных температурах. Установлено, что  $C_{60}$  является ингибитором цепных радикальных реакций термораспада и разветвленных цепных реакций термоокислительной деструкции ПС, ПК, ПФО,

ПММА [ $C_{60}$ ] =  $10^{-3} \dots 10^{-2}$  [14]. При этом эффективность действия  $C_{60}$  при высокотемпературной термоокислительной деградации (выше 300 °С) превосходит таковую традиционных антиоксидантов: пространственно затрудненных аминов и фенолов, серо- и фосфорсодержащих соединений, теряющих ингибирующую способность при 270...290 °С,  $C_{60}$  сохраняет эту способность до 335...340 °С. Более того, ингибирующая способность фуллерена (по отношению к ПММА, например), сохраняется даже после воздействия ионизирующего излучения, что делает возможным его использование при разработке дозиметрических плёнок [15].

**Трибологические свойства.** Эксплуатационная ценность полимерных композиций, работающих в определенных областях техники, диктуется их трибологическими свойствами. В последнее время в качестве антифрикционных материалов, работающих на масляной и водяной смазке, стали использовать полимеры. В процессе работы некоторые компоненты минеральных масел полимеризуются, образуя защитную трибополимерную плёнку. Введение в масло  $C_{60}$  с массовой долей 0,5...5 % улучшает их антифрикционные, антизадирные, противоизносные свойства, сокращает время приработки узлов трения. Это связано с более быстрым образованием фуллеренсодержащей защитной плёнки большей толщины, чем в отсутствие  $C_{60}$ . Блокируя кислород в термоокислительных процессах, фуллерен в смазочных маслах защищает трущиеся детали, работающие на воздухе, в воде, в агрессивных средах. В итоге добавки небольших количеств  $C_{60}$  в масляную смазку увеличивают срок службы узлов трения, в том числе их полимерных составляющих [16].

Обнаружено, что добавки в ПЭВД фуллерена с массовой долей 0,17 % и 0,43 % не только улучшают его трибологические свойства, прочность, твердость, но и приводят к увеличению энергетической интенсивности (объемного изно-

са при затрате единицы энергии), что авторы связывают со структурированием полимера по всему объему композиции при малых концентрациях  $C_{60}$  [17].

**Физические свойства.** Способность к диффузии определяется состоянием молекул модификатора (молекулярно-диспергированная форма, кластеры разного размера, зародыши новой фазы). Результаты изучения состояния молекул  $C_{60}$  и энергетические параметры диффузии (масс-спектрометрия) необходимы для детального изучения механизмов формирования фуллеренсодержащих полимерных матриц и эффективного воздействия с их помощью на физические свойства ФП [18].

Диффузия газов через полимерные мембраны используется для очистки и концентрации газовых смесей. Улучшение свойств мембран (газопроницаемость, селективность, прочность, термическая и химическая стабильность) из ПЭО, ПИ, ПЭГ, ППГ, ПФО возможно при добавлении  $C_{60}$  с массовой долей 0,25...2 %. Модификация ПФО — одного из наиболее газопроницаемых полимеров, но не обладающего высокой селективностью газоразделения — небольшими количествами  $C_{60}$  — самый простой способ улучшения его транспортных свойств.

Особенно большой интерес исследователей вызывает изучение физических свойств модифицированных фуллереном проводящих полимеров (полисиланов, политиофенов, ПИ, полифениленвинилена (ПФВ), подианилина и ряда других). Например, определены условия получения тонких плёнок из ПФВ, содержащего  $C_{60}$  с объемной долей 7...40 %, проводимость которых на 2...4 порядка выше по сравнению с немодифицированным вариантом, и найдены условия, при которых резко улучшаются все фотовольтаические параметры композиций на основе ПФВ и  $C_{60}$  [19].

Фуллеренсодержащие полисиланы являются «кандидатами в лидирующие фотопроводники», и композиты на их

основе, как и на базе ПФВ, ПС, политиофенов, могут применяться для конверсии солнечной энергии в электрическую [20]. Оптические и нелинейные оптические свойства органических материалов на основе ПИ, полианилина, 2-циклооктиламин-5-нитропиридина, модифицированных  $C_{60}$  с массовой долей 0,2...15 %, таковы, что эти материалы с успехом могут заменить некоторые хрупкие, крупногабаритные и дорогие классические неорганические электрооптические структуры [21].

Итак, введение фуллерена позволяет расширить границы применения материалов, традиционно используемых в конкретных областях техники. При впечатляющих успехах в области фуллеренсодержащих полимеров остается немало нерешенных проблем: кинетика и механизм процессов образования ФП, исследование их структуры, молекулярно-массовых характеристик и многие другие.

### Литература

1. Караулова, Е. Н. Фуллерены: методы функционализации и перспективы применения производных / Е. Н. Караулова, Е. И. Багрий // Успехи химии. – 1999. – Т. 68, № 11. – С. 979–998.
2. Карпачева, Г. П. Фуллеренсодержащие полимеры / Г. П. Карпачева // Высокомолекул. соед. С. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 1974–1999.
3. Wang, C. Polymers containing fullerene or carbon nanotube structures / C. Wang [et al.] // Progr. Polym. Sci. – 2004. – Vol. 29, № 11. – P. 1079–1141.
4. Giacalone, F. Fullerene polymers: synthesis and properties / F. Giacalone, N. Martin // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106, № 12. – P. 5136–5190.
5. Badamshina, E. Fullcrene-containing polyurethanes: review / E. Badamshina // J. Scientific Israel-Technological Advantages. – 2006. – Vol. 8, № 1, 2. – P. 149–159.

6. Бадамшина, Э. Р. Модификация свойств полимеров путем донирования фуллереном  $C_{60}$  / Э. Р. Бадамшина, М. П. Гафурован // *Высокомолекул. соед. С.* – 2008 (в печати).
7. Виноградова, Л. В. Водорастворимые комплексы фуллерена  $C_{60}$  с поли-N-винилпирролидоном / Л. В. Виноградова [и др.] // *Высокомолекул. соед. А.* – 1998. – Т. 40, № 11. – С. 1854–1862.
8. Краковяк, М. Г. Водорастворимые комплексы поли-N-виниламидов варьируемого строения с фуллеренами  $C_{60}$  и  $C_{70}$  / М. Г. Краковяк [и др.] // *Высокомолекул. соед. А.* – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 926–932.
9. Atovmyan, E. G. Polyfunctional cross-linking agents on the fullerene  $C_{60}$  based for the polyurethane nanocomposites / E. G. Atovmyan [et al.] // *CD-ROM Extended Abstracts of European Polymer Congress 2005. 27 June – 1 July 2005. Moscow. Ref. 4503.*
10. Поталицын, М. Г. Капролоны, модифицированные фуллеренами и фуллероидными материалами / М. Г. Поталицын [и др.] // *Журн. прикл. химии.* – 2006. – Т. 79, № 2. – С. 308–311.
11. Jurkowska, B. Properties of fullerene-containing Natural Rubber / B. Jurkowska [et al.] // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2006. – Vol. 100. – P. 390–398.
12. Елифановский, И. С. Модификация свойств полимерных материалов малыми концентрациями фуллеренов / И. С. Елифановский [и др.] // *Перспектив. материалы.* – 2006. – № 2. – С. 15–18.
13. Долгопоск, Б. А. Успехи в области координационно-ионной полимеризации / Б. А. Долгопоск // *Высокомолекул. соед. А.* – 1983. – Т. 25, № 6. – С. 1123–1139.
14. Троицкий Б. Б. Температурный предел для фуллерена  $C_{60}$  как антиоксиданта при термоокислении полимеров / Б. Б. Троицкий [и др.] // *Пласт. массы.* – 2005. – № 7. – С. 26–27.



15. Троицкий, Б. Б. Исследование влияния фуллерена  $C_{60}$  на стабилизацию полиметилметакрилата при воздействии ионизирующего излучения / Б. Б. Троицкий [и др.] // Докл. РАН. – 2002. – Т. 387, № 4. – С. 510–511.
16. Гинзбург, Б. М. Термическая деструкция фуллеренсодержащих полимерных систем и образование трибологических плёнок / Б. М. Гинзбург [и др.] // Высокомолекул. соед. А. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 296–314.
17. Астапчик, С. А. Трибологические и механические свойства композитов с углеродным наполнителем и полимерным связующим / С. А. Астапчик [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: сб. тез. докл. – Минск, 2002. – С. 169–170.
18. Полоцкая, Г. А. Исследование диффузии газа через плёнки фуллеренсодержащего полифениленоксида / Г. А. Полоцкая, Д. В. Андреева, Г. К. Ельяшевич // Письма в ЖТФ. – 1999. – Т. 25, № 14. – С. 14–19.
19. Toivonen, T. L. A density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT) study on optical transitions in oligo(p-phenylenevinylene)-fullerene dyads and the applicability to resonant energy transfer / T. L. Toivonen, T. I. Hukka // J. Phys. Chem. A. – 2007. – Vol. 111, № 22. – P. 4821–4828.
20. Adamopoulos, G. Electronic transport properties aspects and structure of polymer-fullerene based organic semiconductors for photovoltaic / G. Adamopoulos [et al.] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 511–512. – P. 371–372.
21. Шулев, В. А. Лазерно-индуцированные процессы в нанокompозитах с фуллеренами и нанотрубками в ИК-области спектра / В. А. Шулев, А. К. Филиппов, Н. В. Каманина // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, № 16. – С. 10–17.

## ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**Е.Г. Атовмян, Э.Р. Бадамшина, А.А. Грищук,  
В.П. Лодыгина, Я.И. Эстрип**

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

Углеродные наночастицы, в частности фуллерены и нанотрубки, в нативном виде находят достаточно широкое применение в различных областях техники, в том числе и для модификации полимеров. Однако гораздо большие перспективы связаны с их функционализацией. Химии фуллеренов посвящено огромное число работ, значительная часть которых обобщена в книге [1], при этом основное внимание уделяется получению моно- или бифункциональных производных. Исследования по химической модификации поверхности нанотрубок менее многочисленны (см., например, обзор [2]).

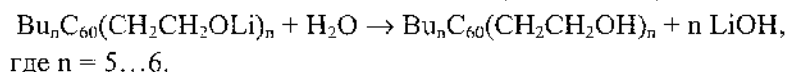
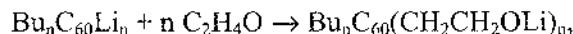
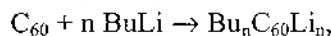
Для химии полимеров большой интерес представляют полифункциональные производные фуллеренов, которые могут выступать в качестве сшивающих агентов как для эластомеров, так и для высокомодульных термореактивных пластиков, являясь одновременно наномодификаторами полимерных композитов.

В данной работе рассмотрены некоторые новые направления синтеза полифункциональных производных фуллерена  $C_{60}$ , а также модификации одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ), получаемых электродуговым методом на железном катализаторе.

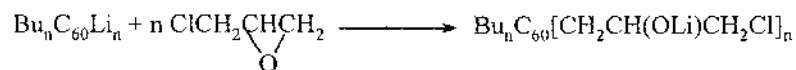
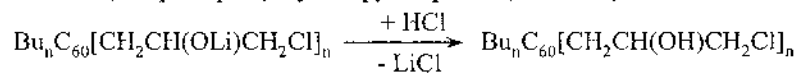
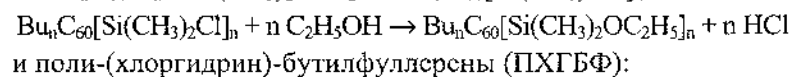
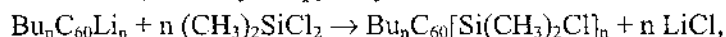
Полигидроксильные производные  $C_{60}$ , в которых до 26 [3] и даже до 40 [4] ОН-групп непосредственно присоединены к углеродным атомам фуллеренового каркаса (фуллеренолы), довольно легко получают путем окисления фул-

лерена. Фуллеренолы хорошо растворимы в воде, однако практически нерастворимы в неполярных или слабополярных органических средах, в том числе в исходных олигомерных композициях и, следовательно, не могут служить молекулярно диспергированными модификаторами.

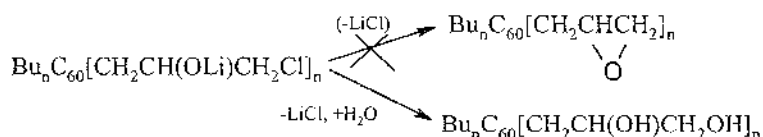
В связи с этим нами была изучена возможность синтеза полигидроксильных производных фуллерена, достаточно хорошо растворимых в органических средах. Известно, что молекула  $C_{60}$  может присоединить до шести молекул литийалкана. Последовательной обработкой толуольного раствора  $C_{60}$  раствором  $BuLi$  и окисью этилена были получены полигидрокиэтилполибутилфуллерены (ПГБФ) [5]:



ПГБФ растворимы в большинстве слабополярных и полярных органических растворителях, в простых и сложных олигоэфирах и являются высокоэффективными сшивающими агентами в полиуретановых композициях [6]. С использованием аналогичной схемы синтезирован ряд других полифункциональных производных фуллерена, такие как поли-(этоксисилил)-полибутилфуллерены:



В то же время попытка получения эпоксидных производных путем дегидрохлорирования ПХГБФ привела лишь к образованию полигликолевых производных:



Продукт полиприсоединения  $\text{BuLi}$  к  $\text{C}_{60}$  может служить инициатором анионной полимеризации некоторых мономеров с образованием звездообразных полимеров с фуллереновым ядром. Так, нами синтезированы изотактические полиметилметакрилатные и полиаллилметакрилатные производные, а также полиэтиленоксидные олигомеры:



Здесь  $\text{M}$  — метилметакрилат, аллилметакрилат, этиленоксид.

Интенсивно окрашенные полиметакрилатные фуллеренсодержащие полимеры с молекулярной массой  $\sim(7 \dots 15) \cdot 10^3$  хорошо растворимы в обычных для такого рода полимеров растворителях. В случае этиленоксида получены олигомеры, заметно растворимые не только в органических растворителях, но и в воде.

Углеродные нанотрубки, особенно ОУНТ, образуют прочные агрегаты («канаты», «пучки», «ковры»), однако максимальный эффект модификации полимерных композиций достигается при использовании их в диспергированном состоянии, желательнее до индивидуальных нанотрубок. Диспергирование достигается обычно модификацией поверхности нанотрубок либо за счет химической обработки — введением различных ковалентно связанных функциональных групп, либо за счет сорбции разного рода полимеров.

Описано фторирование УНТ с последующим частичным замещением фтора на алкильные группы под действием металлоорганических реагентов, присоединение различных электрофильных агентов, функционализация по реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения. Используются также

реакции радикального и нуклеофильного присоединения, реакции окисления, приводящего к формированию в основном карбоксильных групп, способных к дальнейшим разнообразным превращениям [2]. Следует отметить, что к настоящему времени известны лишь отдельные работы по функционализации УНТ действием нуклеофильных реагентов.

В связи с этим нами были проведены эксперименты по выяснению возможности функционализации ОУНТ методами, аналогичными вышеописанным для фуллерена.

Изучено взаимодействие ОУНТ с *n*-бутиллитием с последующей полимеризацией окиси этилена, проведена обработка ОУНТ растворами КПЗ К-нафталин в ТГФ, расплавами Na, Li и K-Na сплавом. Во всех случаях были получены продукты, которые, в отличие от исходных, образуют достаточно устойчивые суспензии в органических растворителях, а иногда и в воде. Микроскопические исследования показали, что в результате таких обработок происходит существенное разрушение исходной структуры агрегатов ОУНТ, однако диспергирования до состояния индивидуальных нанотрубок достичь пока не удалось. Тем не менее можно рассчитывать на то, что предварительное разупорядочение структуры агрегатов при обработке ОУНТ щелочными металлами или металлоорганическими соединениями может быть эффективным способом предварительной подготовки их для последующей функционализации, облегчая доступ реагентов к поверхности отдельных нанотрубок.

#### Литература

1. Сидоров, Л. Н. Фуллерены / Л. Н. Сидоров [и др.]. – М., 2005. – 688 с.
2. Tasis, D. Chemistry of Carbon Nanotubes / D. Tasis [et al.] // Chem. Rev. – 2006. – Vol. 106. – P. 1105–1136.
3. Cheng, L. Y. Chemical transformation of C<sub>60</sub> into water-soluble polyhydroxylated fullerene derivatives in the chemistry

- of fullerenes / L. Y. Cheng; ed. by R. Taylor // *Advanced Chemistry of Fullerenes.* – London, 1995. – Vol. 4.
4. Kokubo, K. Facile synthesis of highly water-soluble fullerenes more than half-covered by hydroxyl groups / K. Kokubo [et al.] // *ACS Nano.* – 2008. ASAP Article; DOI: 10.1021/nn700151z.
  5. Атовмян, Е. Г. Синтез новых полигидроксилированных фуллеренов / Е. Г. Атовмян [и др.] // *Докл. АН.* – 2005. – Т. 402, № 2. – С. 201–203.
  6. Atovmyan, E. G. Polyfunctional cross-linking agents in the fullerene C<sub>60</sub> base for polyurethane nanocomposites // E. G. Atovmyan [et al.] // *CD-ROM Extended Abstracts of European Polymer Congress 2005. 27 June – 1 July 2005. Moscow. Ref. 4503.*

**ПОВЕРХНОСТНАЯ И ОБЪЁМНАЯ МОДИФИКАЦИЯ  
ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА**

**Б.В. Спицын<sup>1</sup>, А.Е. Алексенко<sup>1</sup>, Н.В. Серебрякова<sup>1</sup>,  
А.П. Дементьев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии РАН,  
г. Москва, Россия, e-mail: spitsyn@phychе.ac.ru

<sup>2</sup>РНИЦ «Курчатовский институт», г. Москва, Россия

**Введение**

Получаемый при взрыве мощных ВВ детонационный наноалмаз (ДНА), со средним размером индивидуальных сферических частиц в 4,2 нм, относится к числу немногих порошковых наноматериалов, производство которых в Беларуси, России и Украине обеспечено в промышленном масштабе [1–4]. Однако, являясь фазово-чистым алмазом, ДНА содержит примеси легких (Н, N, O) и тяжелых (Fe, Cr, Si, Al, Са и др.) элементов с суммарной массовой долей до 15 % и 3 % соответственно. Эти примеси, появляющиеся как в процессе синтеза из азотсодержащих ВВ на фронте детонационной волны, так и в результате очистки продукта взрыва — алмазсодержащей «шихты», могут находиться как в объеме наночастицы, так и в ее поверхностном слое.

Для современной неорганической химии и материаловедения неорганических материалов весьма актуальными задачами являются не только их синтез, но и модификация свойств уже полученных материалов. Особенно перспективными для фундаментальной науки, а также для последующего практического использования представляется направленные синтез и модификация материалов в наноразмерном состоянии.

В задачу настоящей экспериментальной работы входило изучение высокотемпературной обработки образцов ДНА

в газах с целью контролируемого изменения состава поверхности и объема его индивидуальных частиц. В используемом кварцевом реакторе [1] производилось взаимодействие ДНА с инертными (Ar ОСЧ) и химически активными ( $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $CCl_4$ ,  $Cl_2$ ) газовыми средами при давлении вблизи и выше 1 атм. Тем самым мы стремились применить предложенную [5] и развиваемую в ИФХЭ РАН (рис. 1) «фланговую» стратегию преобразования уже имеющегося порошкового наноматериала. При этом фактически промышленный полупродукт — УДА — подвергается как очистке от неуглеродных примесей, так и воздействию на изначально полифункциональную поверхность УДА с целью приближения ее состава к монофункциональному.

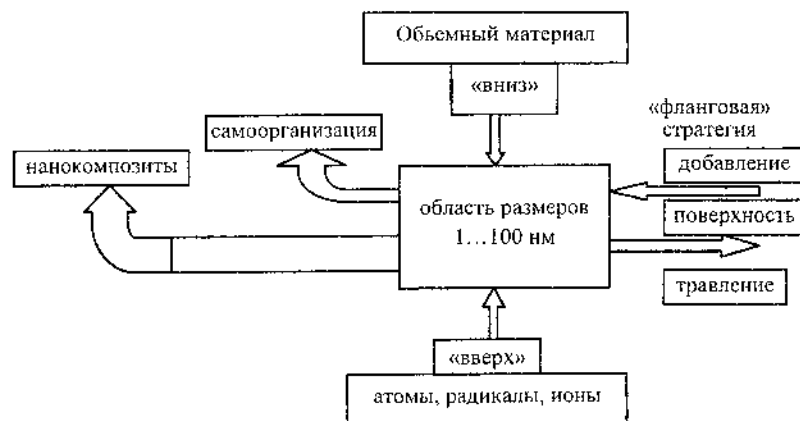


Рис. 1. Стратегии в НИР и ОКР наноматериалов

### Модификация НА

При получении НА химическая очистка является наиболее дорогостоящей и сложной стадией.

Наиболее распространенными являются жидкофазные методы очистки НА с использованием различных кислот и их смесей. Но существуют и газофазные методы, одним из которых является способ окисления неалмазных форм углерода



озоном. Его недостатком является то, что, несмотря на достаточно хорошую очистку НА от неалмазного углерода, негораздые примеси почти целиком остаются в НА.

В перспективе газофазные методы очистки и модифицирования НА имеют ряд преимуществ перед жидкостными:

- при жидкостной очистке часть НА уносится раствором;
- скорость проникновения газа в поры между частицами НА значительно выше, чем у жидкости;
- оборудование для газовой очистки гораздо проще оборудования для очистки кислотами, что сильно удешевляет конечный продукт;
- при газовой очистке можно провести одновременно и модификацию поверхности с созданием определенного функционального покрова частицы.

В данной работе очистка и модифицирование ДНА проводилось двумя методами:

- нагревание в среде  $\text{CCl}_4\text{-Ar}$ , либо  $\text{Cl}_2$ ;
- нагревание в атмосфере водорода.

Методика для двух видов сред была общей. В кварцевый реактор (рис. 2) помещалась лодочка с порошком наноалмаза, затем включался поток газа и проводился постепенный нагрев до заданной температуры. Длительность опыта — от 30 мин до 3 ч в интервале температур 300...1100 °С. Температура в реакторе измерялась с помощью термопары. После прогрева образцы охлаждались прямо в реакторе, чтобы не допустить контакта с воздухом. В некоторых экспериментах нагрев в атмосфере водорода проводился в автоклаве при давлении 50 атм.

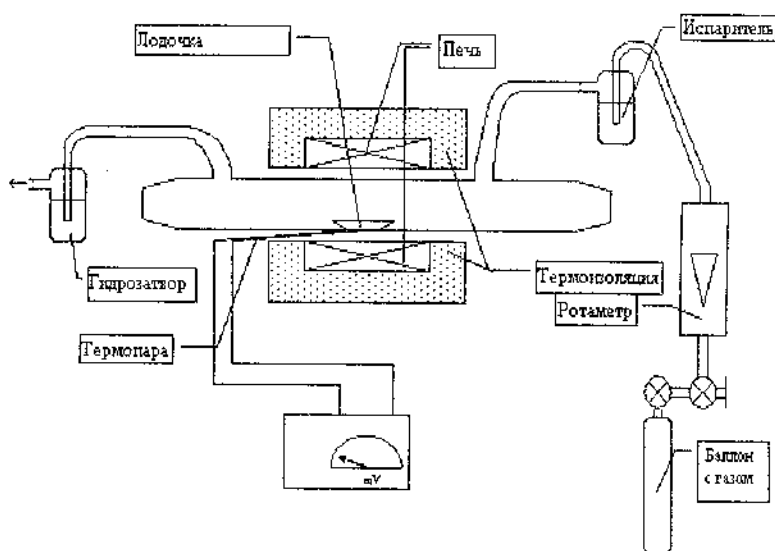
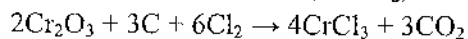
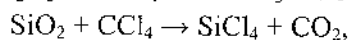
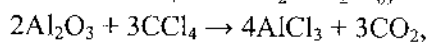
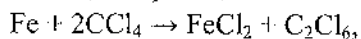


Рис. 2. Схема кварцевого реактора

### Термодинамика удаления примесей

В ходе термодинамических расчетов проведена оценка возможности удаления некоторых примесных элементов при воздействии на УДА хлорсодержащих газов. Расчеты по программе СНЕТ показали, что реакции:



являются термодинамически разрешенными. Поэтому при высокотемпературном (до 850 °С) взаимодействии ДНА как с  $\text{CCl}_4/\text{Ar}$ , так и с  $\text{Cl}_2$  наблюдается существенное удаление неуглеродных примесей в виде летучих хлоридов (рис. 3).

При этом хлорирование, согласно данным рентгенофазового анализа, не разрушает исходный НА.

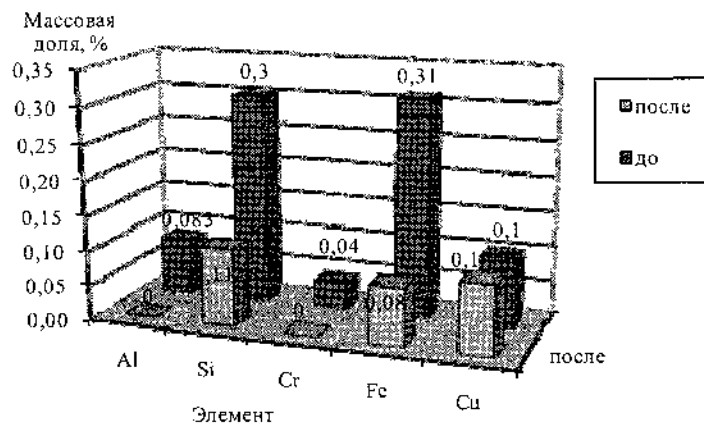


Рис. 3. Удаление примесей из ДНА после обработки в  $\text{Cl}_2$  ( $850^\circ\text{C}$ , 0,5 ч). Изменение примесного состава в ДНА по данным рентгенофлуоресцентного анализа

Элементный анализ хлорированного образца проводился на С–Н–N анализаторе типа CARLO ERBA, модель 1107. Хлор определялся титрованием. Результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	Массовая доля, %	
	Образец 1	Образец 2
С	83,75	84,94
N	2,09	2,34
H	0	0
Cl	0	6,84
O	~14	~7

Таким образом, после высокотемпературной обработки в парах  $\text{CCl}_4$  массовая доля углерода увеличилась незначительно, а массовая доля связанного хлора составила почти 7 %.

Содержание кислорода оценивалось по разности между 100 % и суммарным количеством других элементов и, веро-

ятно, было завышенным. Поэтому нами измерялась его концентрация методом ядерных реакций на ускорителе Ван-дер-Граафа (Институт металлофизики УРО РАН, Екатеринбург). После нагрева образца предварительно хлорированного образца ДНА в атмосфере водорода в течение 0,5 ч при 1100 °С и давлении 50 атм. Массовая доля кислорода снизилась с 6 % до 2 %.

Одновременно методом фотоэлектронной рентгеновской спектроскопии изменение природы химически связанного азота в объеме наночастиц алмаза: первоначально присутствующие группы C–N–O превращаются преимущественно в группы C–N (рис. 4).

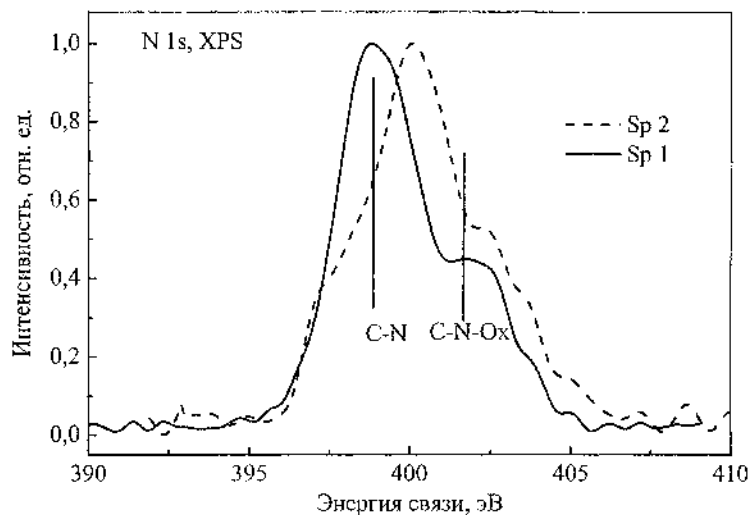


Рис. 4. Изменение природы химически связанного азота в ДНА после жесткого гидрирования

#### Особенности поверхностного и объёмного состава модифицированного ДНА

Спектроскопия диффузного отражения проводилась на Фурье-ИК-спектрометре. Сравнение спектров исходного и

прогретого в парах  $\text{CCl}_4$  НА показывает существенное снижение интенсивности полос, связанных с гидроксигруппами, и адсорбированной водой. Кроме того, происходит некоторое облагораживание, возможно, всего объема частицы НА, проявляющееся в снижении интенсивности двухфононного поглощения. И наконец, появляется характерная полоса  $709\text{ см}^{-1}$ , обусловленная образованием связей  $\text{C}-\text{Cl}$ . Ее интенсивность возрастает примерно в 5 раз при увеличении времени эксперимента с 0,5 до 3 ч. Обработка в водороде при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  приводила к образованию связей  $\text{C}-\text{H}$  и повышению содержания поверхностных  $\text{C}-\text{OH}$  групп за счет снижения концентрации  $\text{C}=\text{O}$  групп. ЭПР-спектроскопия не показывает существенного изменения ширины полос и g-фактора. Лишь незначительно снижается число разорванных связей в модифицированном НА: с  $5,0 \cdot 10^{19}$  до  $4,6 \cdot 10^{19}$  спин/г.

Проведённая модификация образцов наноалмаза путем высокотемпературного нагрева в хлор- и водородсодержащих газовых средах привела к значительному снижению адсорбции паров воды модифицированным наноалмазом.

Полифункциональность поверхности ДНА, после его прогрева в атмосфере водорода (1 атм.) в течение 5 ч при  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , по данным дифференциальной термогравиметрии (TGA), существенно снижается (рис. 5, 6).

Аналогичный эффект, но с иным положением пиков на температурной шкале наблюдается после прогрева ДНА при  $450\text{ }^\circ\text{C}$  в потоке паров  $\text{CCl}_4$ , увлекаемых  $\text{Ar}$ .

Адсорбенты на основе ДНА с целенаправленно функционализированной поверхностью имеют значительную перспективу применения в аналитической и препаративной хроматографии.

УДА-исходный  
TGA

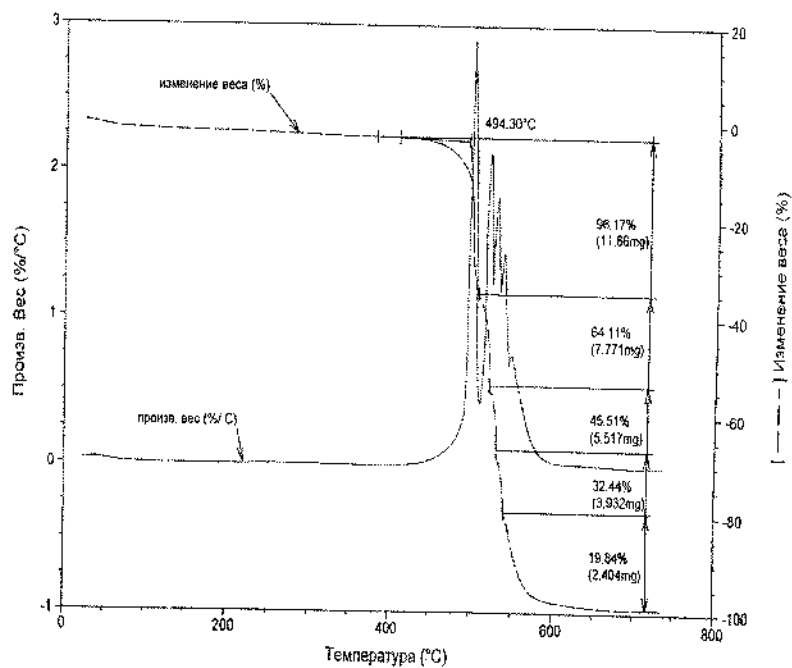


Рис. 5. TGA исходного ДНА

Авторы выражают признательность А.П. Карженевскому и Ф.Н. Олесику за предоставление образцов ДНА высокой очистки. Мы благодарны Т.А. Карпухиной за исследование ДНА методом ЭПР и В.Б. Выходцу за измерения концентрации кислорода в ДНА методом ядерных реакций, Д.С. Максименко за помощь в подготовке иллюстраций. Работа выполнена при частичной поддержке Фонда «Синтез новых неорганических материалов» Президиума РАН.

УДА-Н<sub>2</sub>-850 °С  
TGA

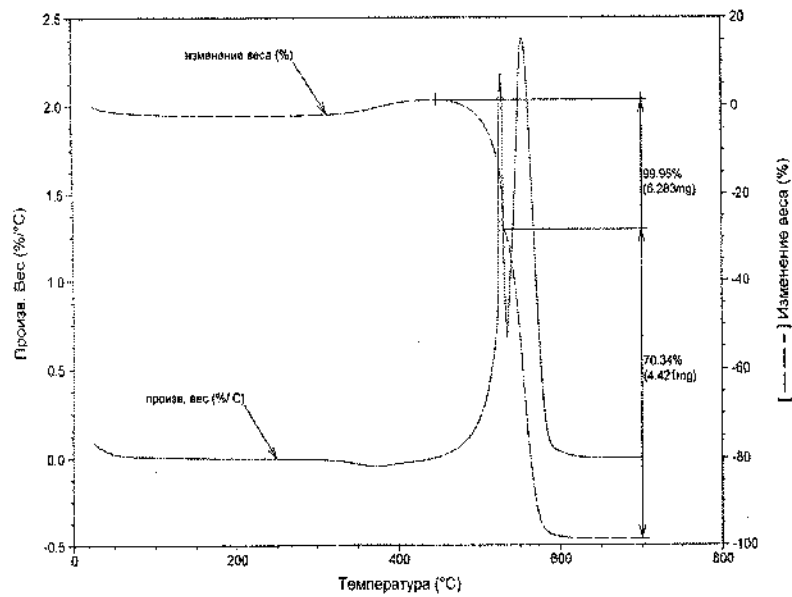


Рис. 6. TGA гидрированного ДНА

Литература

1. Верещагин, А. Л. Детонационные напоалмазы / А. Л. Верещагин. – Барнаул, 2001.
2. Даниленко, В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом / В. В. Даниленко. – М., 2003.
3. Долматов, В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационно-го синтеза / В. Ю. Долматов. – СПб., 2003.
4. Спицын, Б. В. Наноалмаз — для науки и технологии / Б. В. Спицын // Вестн. РАН. – 2003. – Т. 73, № 5. – С. 433–435.
5. Spitsyn, V. V. Inroad to modification of detonation nanodiamond / V. V. Spitsyn [et al.] // Diamond and Related Materials. – 2006. – Vol. 15, № 2–3. – P. 296–299.

**ИНТЕРКАЛЯЦИЯ ФУЛЛЕРИТОВ АТОМАМИ  
МЕТАЛЛОВ, РАСПЫЛЕННЫХ ПУЧКАМИ  
ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ**

**И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, И.Г. Марченко**

НИЦ «Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков, Украина, e-mail: borts@kipt.kharkov.ua

Одним из уникальных свойств молекул фуллеренов является способность заключать внутри своего углеродного каркаса атомы или молекулы других элементов. Нас будут интересовать эндо- и экзоэдральные фуллерены, содержащие внутри либо снаружи атомы металлов. Соединения фуллеренов с атомами инертных газов и азота менее интересны, чем металлофуллерены, поскольку взаимодействие между эндо-атомами и углеродным каркасом незначительно и получающиеся соединения не обладают новыми специфическими свойствами.

Интерес [1 – 5] получения широкого спектра эндо- и экзOMETаллофуллеренов вызван особыми свойствами этого класса элементов, таких как:

- особенность электронной структуры эндометаллофуллеренов, связанной с передачей валентных электронов металла фуллереновой оболочке;
- эндофуллерены, содержащие атомы металлов второй группы, имеют диамагнитные свойства, поскольку инкапсулированный двухзарядный ион металла содержит только полностью заполненные электронные оболочки, а спиновые моменты валентных электронов, находящихся на внешних орбиталях фуллереновой оболочки, полностью скомпенсированы;
- эндофуллерены, содержащие атомы металлов третьей группы, обладают парамагнитными свойствами, поскольку



инкапсулированный трехзарядный ион металла передает три электрона на фуллереновую оболочку;

- смещение атома металла относительно геометрического центра молекулы связано с передачей валентных электронов от инкапсулированного атома на внешнюю поверхность фуллереновой оболочки;
- смещение равновесного положения инкапсулированного атома определяет наличие у таких молекул довольно значительного постоянного дипольного момента и возникновение постоянной поляризуемости;
- наличие электронов на наружной поверхности фуллереновой оболочки определяет характер межмолекулярного взаимодействия в кристалле, в котором наряду с ван-дер-ваальсовым дает определенный вклад и ковалентный механизм;
- эндофуллерены проявляют способность к ориентационному выстраиванию, что придает кристаллам на их основе анизотропные свойства и делает их перспективным материалом с точки зрения приложений.

Состояние атомных частиц, заключенных в фуллереновую оболочку, уникально и не может быть воспроизведено каким-либо другим способом. Так, атомы металла частично или полностью передают свои валентные электроны на внешнюю часть фуллереновой оболочки, практически теряя свою химическую индивидуальность. Возможность непосредственного практического применения эндоструктур в технологии и технике физического эксперимента в настоящее время довольно ограничено, что связано в первую очередь с очень высокой стоимостью их производства [6].

Метод ионной имплантации синтеза эндофуллеренов основан на бомбардировке полых фуллеренов ионами того элемента, который должен быть заключен в углеродный каркас молекулы фуллерена либо соединен электронными связями снаружи каркаса. Однако получение ускоренных ионов

ряда металлов из одного источника вызывает большие трудности. Вторая проблема состоит в том, что, как правило, все источники ионов требуют масс-сепаратор пучка, а энергия, получаемая на выходе из инжектора ионов, находится в пределах 20...30 кВ. При такой энергии налетающий ион металла разрушит электронные связи, выбьет из решетки атомы углерода и не установит нужных с фуллереном связей. Энергия, требуемая для получения эндо- и экзофуллеренов, находится в диапазоне 10...100 эВ. Для инкопирования необходимо подобрать такую энергию, при которой атом металла, приблизившись к молекуле фуллерена, либо установит связь с атомом углерода, либо приоткроет одну из электронных связей и войдет внутрь углеродного каркаса, а электронная связь восстановится.

Нами создана установка (рис. 1), позволяющая проводить инкопирование фуллеренов любыми атомами металла.

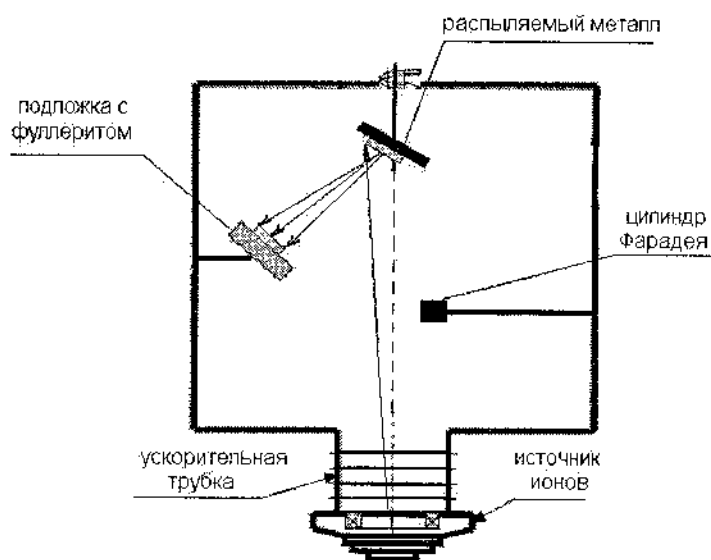


Рис. 1. Установка для распыления ионов металла на фуллерит

Установка представляет собой работающий в диапазоне 10...30 кВ источник газовых ионов аргона либо ксенона с силой тока пучка до 100 мкА. Пучок имеет возможность направляться под углом 0...85° к подложке металла, атомы которого распыляются. Пучок газовых ионов распыляет атомы металла под углом 0...85° к подложке с энергией 10...100 эВ.

При воздействии на поверхность металлической мишени инертными газами с энергиями 10...30 кВ распыленные атомы имеют широкое распределение по энергии с максимумом вблизи низких значений кинетической энергии (рис. 2 [7]). При облучении металлов под различными углами можно разделить максимумы углового распределения высокоэнергетических отраженных частиц инертного газа и распыленных частиц мишени с энергиями, достаточными для имплантации ионов металлов внутрь молекулы фуллерена (рис. 3 [8]).

Из-за резкого падения вероятности выхода распыленных частиц с энергиями, достаточными для разрушения фуллеренов, данный способ может быть использован для эффективного получения соединений — эндо- и экзодральных фуллеренов. Предварительно было проведено компьютерное моделирование распыления мишеней платины и железа. Получены энергетические и угловые зависимости распыленных частиц. Рассчитаны коэффициенты распыления мишени и отражения атомов аргона для различных энергий.

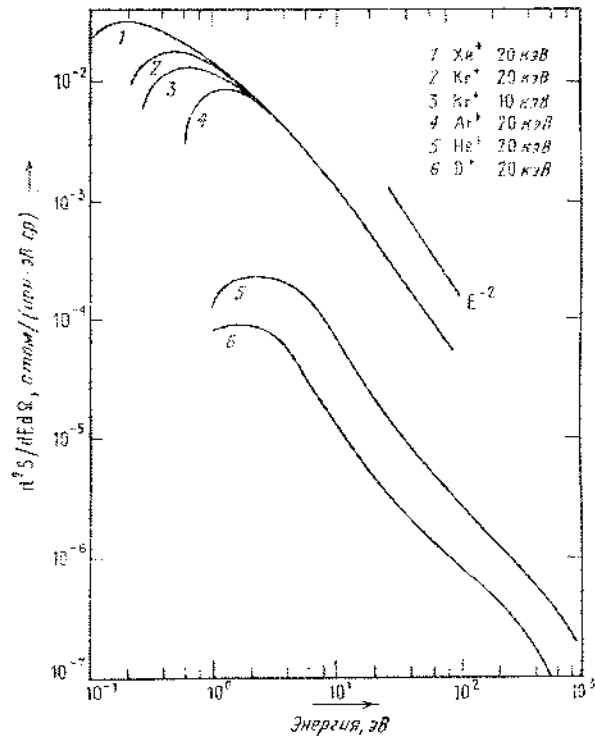


Рис. 2. Энергетические распределения атомов, распылённых из поликристаллической золотой мишени различными ионами

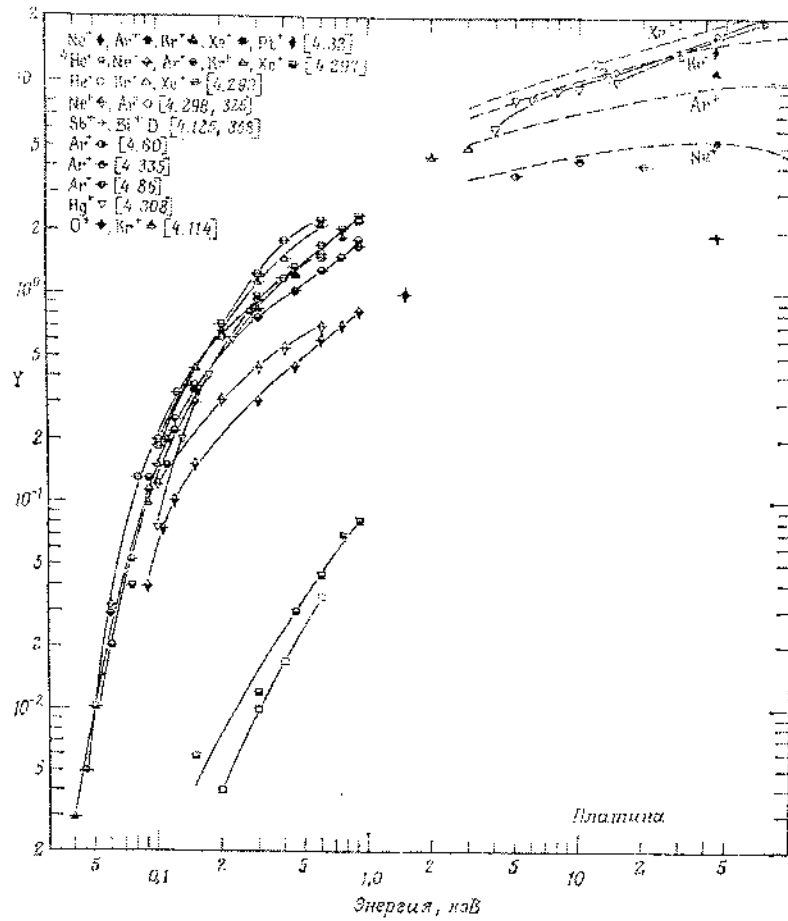


Рис. 3. Экспериментальные значения коэффициентов распыления Pt

На данной установке было проведено инколирование фуллеренов атомами железа чистотой 99,99 %. Фуллерены получали из сажи, синтезированной на вакуумно-дуговой установке в среде гелия. Значения параметров (давление 100...200 торр, сила тока дуги 60...70 А) определялись по оптимальному выходу фуллеренов. Извлечение фуллеренов

из сажи осуществляется с использованием лабораторной установки, стандартного аппарата Сокслета и ротационного испарителя, модифицированных вакуумной откачкой, что позволяет значительно понижать температуру кипения растворителя. Разделение смеси фуллеренов на фракции проводилось методом жидкотвердофазной адсорбционной хроматографии на хроматографической колонке, заполненной графитом либо  $Al_2O_3$ , колонка снабжена вентилем, регулирующим скорость потока элюента. В качестве элюента использовали толуол либо толуол в смеси с гексаном. Полученные микрокристаллы фуллеренов переносились на часовое стекло для обработки атомами железа либо растворялись в небольшом количестве толуола и высушивалось на часовом стекле в сушильном шкафу. После обработки фуллеренов атомами железа производилось намагничивание кристаллов фуллерита и измерение магнитных свойств материала.

### Литература

1. Сидоров, Л. Н. Эндроздральные фуллерены / Л. Н. Сидоров, И. Н. Иоффе // СОЖ. – 2001. – Т. 7, № 8. – С. 30–36.
2. Елецкий, А. В. Кластер  $C_{60}$  — новая форма углерода / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // УФН. – 1991. – Т. 161, № 7. – С. 173–192.
3. Елецкий, А. В. Фуллерены / А. В. Елецкий, Б. М. Смирнов // УФН. – 1993. – Т. 163, № 2. – С. 33–60.
4. Безмельницын, В. Н. Фуллерены в растворах / В. Н. Безмельницын, А. В. Елецкий, М. В. Окунь // УФН. – 1998. – Т. 168, № 11. – С. 1195–1220.
5. Гинзбург, Б. М. Изменения плотности растворов  $C_{60}$  в некоторых ароматических растворителях в зависимости от концентрации фуллерена / Б. М. Гинзбург, Ш. Туйчиев, С. Х. Табаров // Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 15. – С. 22–25.

6. Макарова, Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур / Т. Л. Макарова // Физика и техника полупроводников. – 2004. – Т. 38, вып. 6. – С. 641–664.
7. Распыление твердых тел ионной бомбардировкой // Физическое распыление одноэлементных твердых тел / под ред. Р. Бериша. – М., 1984.
8. Фундаментальные и прикладные аспекты распыления твердых тел / под ред. Е. С. Машковой. – М., 1989.

**ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ  
МОНОАДДУКТОВ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ  
БИСАДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub>****В.В. Зверев, В.И. Коваленко, О.Г. Сияшин**Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова, г. Казань, Россия,  
e-mail: zverev@iopc.knc.ru

Реакции фуллеренов с органическими реагентами приводят к образованию разнообразных продуктов, в том числе [6,6]-закрытых и [5,6]-открытых моно- и бисаддуктов [1, 2]. Ранее региоселективность реакций образования [6,6]-закрытых бисаддуктов рассматривалась на основе предположения о большей реакционной способности более коротких двойных связей [1], однако констатировано, что общая корреляция между длиной двойной связи и реакционной способностью связи отсутствует [1, 3].

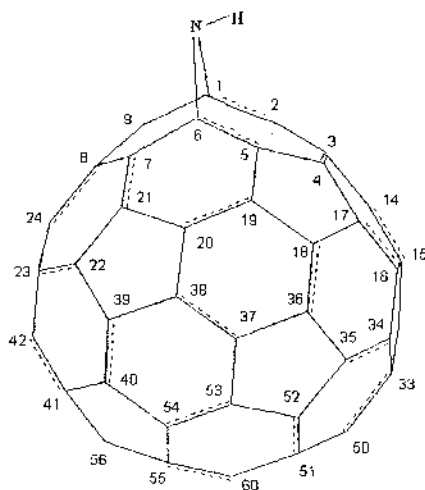


Рис. 1. Нумерация атомов



Методом функционала плотности DFT/PBE/TZ2P [4, 5] мы исследовали относительные величины полных энергий [5,6]-открытых бисаддуктов  $C_{60}(NR)_2$  и соотношение между этими величинами и длинами простых связей [5,6]-открытых моноаддуктов  $C_{60}(NR)$ . Мы нашли в широком диапазоне изменения энергии и длин связей линейную корреляцию между этими величинами. Заметим, что исследованные моноаддукты имеют симметрию  $C_s$ , принятая нумерация атомов показана на рис. 1. Плоскость симметрии проходит через атомы 24, 8, N, связи 2–3 и 4–5, 7–8 и 8–9 и т. п. эквивалентны.

Как видно из табл. 1, относительная энергия [5,6]-открытых региоизомеров ( $I, 6; m, n$ ), полученных присоединением второго адденда по простым связям  $m-n$  моноаддукта, монотонно увеличивается с укорочением разрываемой связи моноаддукта. Согласно расчетам, в  $I, 6$ -открытом изомере  $C_{60}(NH)$  наиболее длинными являются связи 2–3 (1,490 Å) и 7–8 (1,475 Å) и, соответственно, наиболее стабильны бис- [5,6]-открытые изомеры  $C_{60}(NH)_2$  ( $I, 6; 2, 3$ ) и ( $I, 6; 7, 8$ ), полученные присоединением аддендов по этим связям. Наиболее короткой является связь 5–19 (1,435 Å) и [5,6]-открытый изомер  $C_{60}(NH)_2$ , полученный присоединением по этой связи, должен быть наименее стабилен. По сравнению с бисизомером ( $I, 6; 2, 3$ ) изомер ( $I, 6; 5, 19$ ) дестабилизирован на 40 ккал/моль (табл. 1).

По-видимому, вывод о предпочтительности образования открытых бисаддуктов ( $I, 6; 2, 3$ ) и ( $I, 6; 7, 8$ ) является достаточно общим. Дело в том, что разнообразные по своей природе адденды единообразно трансформируют фуллереновую оболочку, единообразно упрочняют или разрыхляют простые и двойные связи, а в  $I, 6$ -открытых моноаддуктах различного состава именно простые связи 2–3 и 7–8 являются наиболее длинными (табл. 2). Средние величины длин этих связей, вычисленные методом DFT, составляют 1,482 и 1,476 Å.

Таблица 1

Длины простых связей 1,6-открытого изомера  $C_{60}NH$  с ориентацией H над гексагоном ( $l_{mn}/6$ ) и пентагоном ( $l_{mn}/5$ ) и относительные энергии ( $\Delta E = E(1, 6; m, n) - E(1, 6; 2, 3)$ ) открытых [5,6]-бисаддугов  $C_{60}(NH)_2$  (ккал/моль)

$m-n$	$l_{mn}/6$	$l_{mn}/5$	$\Delta E$
2-3	1,490	1,475	0,00
7-8	1,475	1,479	2,4
4-17	1,466	1,470	17,9
16-34	1,456	1,456	18,4
17-18	1,451	1,449	20,4
6-7	1,445	1,455	20,1
21-22	1,442	1,441	30,5
18-19	1,441	1,447	30,5
5-19	1,435	1,432	40,0

Таблица 2

Средние величины (Å) наиболее коротких двойных связей и наиболее длинных простых связей ( $m-n, a$  — количество эквивалентных связей) в четырёх типах аддуктов  $C_{60}X$ , вычисленные методом DFT

$m-n, a$	Простые	$m-n, a$	Двойные
[6,6], 1,2-закрытые			
1-6, 4	1,509	3=4, 4	1,388
4-5, 2	1,472	18=36, 2	1,396
[6,6], 1,2-открытые			
4-5, 2	1,516	14=15, 4	1,391
1-6, 4	1,514	3=4, 4	1,393
[5,6], 1,6-закрытые			
6-7, 2	1,532	7=21, 2	1,398
5-6, 2	1,504	16=17, 2	1,390
[5,6], 1,6-открытые			
2-3, 2	1,482	22=23, 2	1,391
7-8, 2	1,476	5=6, 2	1,394

Поскольку диапазон изменения относительных энергий [5,6]-бисаддуктов (40 ккал/моль, табл. 1) значительно превосходит изменение относительных энергий [6,6]-бисаддуктов (5...8 ккал/моль [3]), то можно предполагать большую селективность продуктов реакций бис-[5,6]-циклоприсоединения по простым связям по сравнению с бис-[6,6]-присоединением по двойным связям. Данный вывод находит экспериментальное подтверждение: синтезируя [6,6]-бисаддукты обычно выделяют большой ряд изомеров, тогда как набор [5,6]-бисаддуктов весьма ограничен [1, 2].

Экспериментально выделены наиболее стабильные [5,6]-бисоткрытые изомеры  $C_{60}(NR)_2$  **a** (1, 6; 2, 3) и **b** (1, 6; 7, 8), а также продукт кинетически контролируемого гомоприсоединения **c** (1, 6; 6, 7) [2]. Относительные энергии рассматриваемых региоизомеров  $C_{60}(NR)_2$  составляют 0,0, 2,4, 20,1 ккал/моль при R = H и 3,5, 0,0, 17,5 ккал/моль при R = Me. Изомеры **a**, **b**, **c** получены для различных аддендов [1, 2], что свидетельствует об общности полученных результатов (рис. 2).

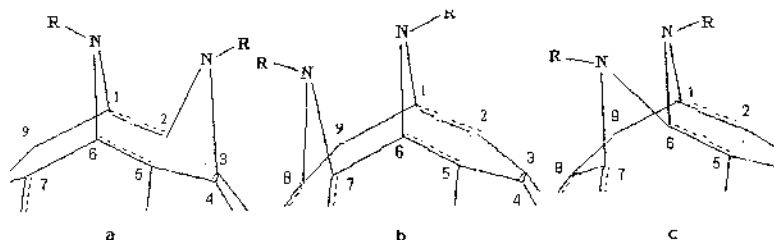


Рис. 2. Строение изомеров **a** (1, 6; 2, 3), **b** (1, 6; 7, 8) и **c** (1, 6; 6, 7)

Три региоизомера  $C_{60}(NMe)_2$  (1, 6; 2, 3), (1, 6; 7, 8) и (1, 6; 6, 7) различаются между собой значениями электрохимических характеристик. Вычисленные значения их потенциалов ионизации и сродства к электрону составляют 7,03, 7,02 и 7,16 эВ и 2,53, 2,43 и 2,41 эВ соответственно.

Анализ соотношения между длинами связей моноаддуктов и относительными энергиями региоизомеров делает

более сложным инверсия азота [3]. Заметим, что в табл. 1 приведены относительные энергии наиболее стабильных инверсионных изомеров, а длины связей инверсионных изомеров различаются между собой. Моноаддукты  $C_{60}(NR)$  имеют две инверсионные формы с ориентацией связи N-R над гексагоном или пентагоном. Число возможных инверсионных форм бисаддуктов  $C_{60}(NR)_2$  три или четыре. Для моноаддуктов  $C_{60}(NR)$ , R = H, Me, Ph инверсионные формы с ориентацией связи N-R над гексагоном предпочтительные. Относительная энергия инверсионных изомеров бисаддуктов  $C_{60}(NR)_2$  зависит кроме ориентации связи N-R от пространственных затруднений и внутримолекулярных водородных связей, если таковые возможны. На рис. 3 показаны фрагменты трех инверсионных изомеров региоизомера (1, 6; 2, 3) бисаддукта  $C_{60}(NH)_2$ .

Структура **d** стабилизирована внутримолекулярной H-связью, структура **f** дестабилизирована из-за ориентации двух связей NH над пентагонами. Поскольку роль отмеченных трех факторов — направления ориентации связи N-R, пространственных затруднений и водородного связывания — в бисаддуктах  $C_{60}(NH)_2$  и  $C_{60}(NMe)_2$  различна, то для  $C_{60}(NH)_2$  оказывается более стабильным региоизомер (1, 6; 2, 3), а для  $C_{60}(NMe)_2$  (1, 6; 7, 8).

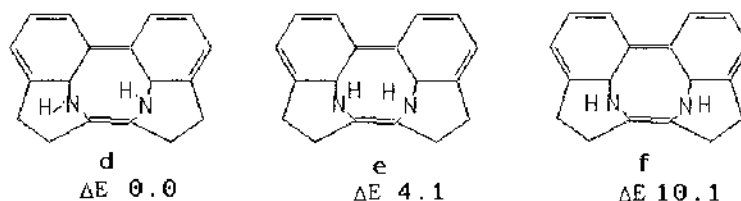


Рис. 3. Инверсионные формы  $C_{60}(NH)_2$  (1, 6; 2, 3).  
 $\Delta E$  (ккал/моль)

Таким образом, нами показана корреляция полных энергий региоизомеров и длин простых связей в изученных

моноаддуктах  $C_{60}$ . Такой анализ, по нашему мнению, будет полезным при оценке относительной стабильности регио-изомеров разнообразных бисаддуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН (программы 1 и 7). Расчеты выполнены в СЦКП КИЦ РАН.

#### Литература

1. Hirsch, A. Fullerenes: chemistry and reactions / A. Hirsch, M. Brettreich // Wiley-VCH. – Verlag, 2005. – 422 p.
2. Романова, И. Р. Органические акцепторы на основе производных [60]фуллерена / И. Р. Романова, О. Г. Синяшин // Вестн. РФФИ. – 2004. – Т. 4. – С. 29.
3. Zverev, V. V. Structure and relative energies of regioisomers and valence isomers of  $C_{60}$  adducts. HF and DFT study / V. V. Zverev [et al.] // Int. J. Quant. Chem. – 2007. – Vol. 107. – P. 2442.
4. Perdew, J. P. Generalized gradient approximation made simple / J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof // Phys. Rev. Lett. – 1996. – Vol. 11. – P. 3865.
5. Laikov, D. N. Fast evaluation of density functional exchange-correlation terms using the expansion of the electron density in auxiliary basis sets / D. N. Laikov // Chem. Phys. Lett. – 1997. – Vol. 281. – P. 151.

**МЕТАЛЛФУЛЛЕРЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ МЕТОДАМИ ДУГОВОГО  
ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО РАЗРЯДА И ГАЛЬВАНИКИ**

**Э.М. Шпилевский<sup>1</sup>, А.А. Хмыль<sup>2</sup>, М.Э. Шпилевский<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,  
e-mail: eshpilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Учреждение образования «Белорусский  
государственный университет информатики  
и радиоэлектроники», г. Минск, Беларусь

**Введение**

Фуллерены являются углеродными наночастицами с богатым набором практически важных свойств [1, 2]. С открытием фуллеренов материаловеды в конце XX в. получили принципиально новый инструмент для конструирования материалов и структур и управления их свойствами. В настоящей работе формирование металлфуллереновых материалов осуществлялось методом дугового электрического разряда и гальваническим методом.

**Метод дугового электрического разряда**

*Основные принципы:* 1) выбранный металл выполняет функции анода и подложки для конденсации металлфуллеренового сплава; 2) создается инертная газовая среда для осуществления электрического дугового разряда; 3) подбираются необходимые режимы. Исследованы материалы: Fe-C<sub>60</sub>, Cu-C<sub>60</sub>, Ti-C<sub>60</sub>.

Металлоуглеродные покрытия на сталях получали в дуговом разряде в гелиевой среде при давлении  $(13...65) \cdot 10^3$  Па на той же установке, на которой синтезировали фуллерены и УНТ [3]. В процессе дугового разряда

происходит интенсивная деструкция анода, при этом наряду с образованием наночастиц на охлаждаемой поверхности катода образуется осадок, который содержит графит, фуллерены и ультрадисперсные агрегаты углерода. Катодный осадок (депозит) в виде пористого гриба с переменной плотностью вырастает всегда при электродуговом синтезе фуллеренов или углеродных нанотрубок. Процессы получения наночастиц и их внедрения в матрицу металла, полимера, керамики обычно разделены. В нашем случае эти процессы были совмещены.

В процессе получения покрытий варьировались технологические условия: давление гелия в реакционной камере, расстояние между электродами, значение тока дуги, тепловой режим при осаждении и последующем охлаждении покрытия. Изменение давления гелия изменяет соотношение количеств синтезируемых фуллеренов, углеродных нанотрубок, ультрадисперсных агрегатов углерода, ибо молекулы гелия при столкновении с элементами деструкции графита изменяют их энергию и свободный пробег, обеспечивая таким образом при разных давлениях более благоприятные условия синтеза того или иного продукта. При больших токах наблюдается образование кратеров, плавление края катода, появление капель металла на поверхности покрытия. Малые токи не обеспечивают стабильности горения дуги. При прочих идентичных условиях изменение расстояния между электродами приводит к изменению плотности потока частиц и их энергии при соударении с катодом. Температура катода влияет на структуру покрытия, так как она в значительной мере определяет диффузионные процессы при конденсации и последующей перестройке структуры сконденсированных слоев. Время осаждения не только влияет на толщину покрытия, но и существенно изменяет режимы дугового разряда и конденсации покрытия (среднюю силу тока, среднюю температуру и другие характеристики). Введение фуллеренов в металлическую матрицу значительно повышает механические свойства материалов.

Полученные сплавы имели высокую электропроводность, характерную для металлов. Проведённые исследования структуры и свойств композиционных материалов, полученных при разных режимах, позволили выявить технологические условия, обеспечивающие получение плотных, однородных (без кратеров и наростов) материалов, имеющих высокую электропроводность, характерную для металлов. В табл. 1 приведены характеристики сплавов, изготовленных в разных режимах.

Таблица 1

**Характеристики сплавов, изготовленных методом электрического дугового разряда**

Режим	1	2	3
Плотность, г·см <sup>-3</sup>	2,3	1,9	2,4
Удельное электросопротивление, 10 <sup>-4</sup> Ом·см	6,2	8,8	5,9
Микротвердость, ГПа	6,9	6,2	8,2
Коэффициент трения	0,22	0,24	0,20
Модуль Юнга, ГПа	68	76	96

- 1 — сила тока дугового разряда 30 А, давление 180 торр;
- 2 — сила тока дугового разряда 30 А, давление 450 торр;
- 3 — сила тока дугового разряда 40 А, давление 150 торр

Приведённые характеристики изготовленных в дуговом разряде материалов указывают на перспективность использования их в качестве электротехнических и конструкционных материалов, а также антифрикционных покрытий.

**Гальванический метод**

**Основные принципы:** 1) выбирается подходящий электролит; 2) раствор фуллеренов вводится в электролит; 3) проводится УЗ диспергирование электролита с раствором C<sub>60</sub>; 4) подбираются необходимые режимы. Исследованы материалы: 1) Cu-C<sub>60</sub>; 2) Ni-C<sub>60</sub>.



Электрохимическое осаждение проводилось из нескольких электролитов — оловянирования, меднения и никелирования, при различных комбинациях таких влияющих факторов, как плотность тока, концентрация фуллерена в электролите и стимулирующее воздействие лазерного излучения.

Фуллеренсодержащий порошок добавлялся в электролиты двумя способами — непосредственно в электролит и предварительно растворенным в бензоле. Плотность тока и время протекания процесса варьировались таким образом, чтобы получить плёнки одинаковой толщины. Перед нанесением электрохимических покрытий проводилось химическое обезжиривание образцов ацетоном и спиртом.

Подложки погружались в электролит строго горизонтально таким образом, чтобы расстояние между ними и поверхностью электролита было 5 мм. При использовании лазера, его луч, сфокусированный в пятно на поверхности подложки диаметром 1 мм, сканировал по поверхности со скоростью 1 мм/с по замкнутой траектории, общей площадью 1,5 см<sup>2</sup>.

Были исследованы плёнки Ni, Ni-C<sub>60</sub>, Sn и Sn-C<sub>60</sub> толщиной 10 мкм, полученные электрохимическим осаждением на плёнку из нержавеющей стали толщиной 0,1 мкм, предварительно нанесенную вакуумным осаждением на стеклянную подложку.

Получение композиционных гальванических покрытий на основе металла и углеродных наночастиц электрохимическим осаждением включало приготовление электролита, обезжиривание химическое деталей в щелочном растворе, обезжиривание электрохимическое в том же растворе, травление химическое матовое и гляцевое, активирование химическое в слабом растворе кислоты, гальваническое осаждение в электролите, аналогично [4].

Удельное электрическое сопротивление композиционных покрытий зависит от плотности тока при их осаждении нелинейно (рис. 1).

Такая зависимость удельного электрического сопротивления покрытий Ni-C<sub>60</sub> обусловлена зависимостью скорости дрейфа наночапель раствора фуллеренов, образовавшихся под ультразвуковым воздействием, от плотности тока при осаждении. На рис. 2 представлены зависимости коэффициента сухого трения от количества циклов для чистого никеля и никель-фуллереновых сплавов. Полученные электролитическим методом сплавы Ni-C<sub>60</sub> имели коэффициент трения в 2,5...3,0 раза меньше, чем никелевое покрытие, полученное таким же способом. Таким образом, установлено, что сплавы на основе металлов и фуллеренов, полученные гальваническим методом, обладают высокой электропроводностью и низким коэффициентом трения.

Такие сплавы могут быть использованы для получения электропроводящих и антифрикционных покрытий.

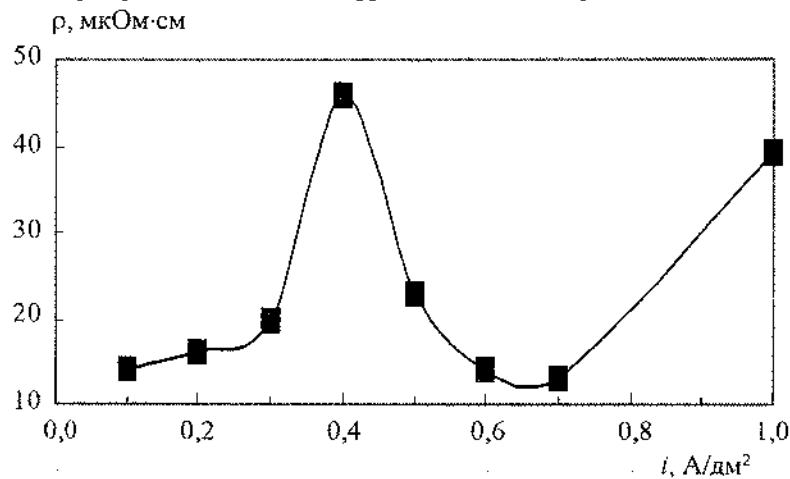


Рис. 1. Зависимость удельного электрического сопротивления покрытий Ni-C<sub>60</sub> от плотности тока при электролитическом осаждении

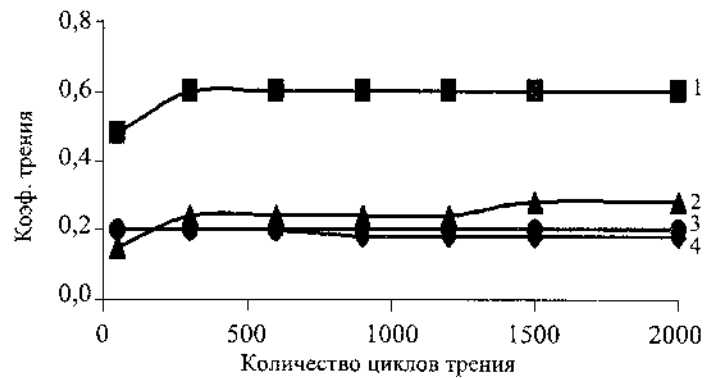


Рис. 2. Зависимости коэффициента сухого трения от количества циклов: 1 — никель; 2, 3, 4 — Ni-C<sub>60</sub> ( $C_{\text{фул.}} = 0,1$  г/л;  $T = 50$  °C;  $i_{\text{кэр}} = 5$  А/дм<sup>2</sup>)

### Выводы

1. Электродуговой и гальванический методы могут быть использованы для внедрения фуллеренов в металлы с целью их модификации.
2. Показано, что введение фуллеренов в металлы даже в небольших массовых долях (до 1,0 %) существенно (в некоторых случаях в разы) изменяют их физические и физико-химические свойства.

### Литература

1. Шпилевский, М. Э. Фуллерены и фуллереноподобные структуры — основа перспективных материалов / М. Э. Шпилевский, Э. М. Шпилевский, В. Ф. Стельмах // ИФЖ. — 2001. — Т. 74, № 6. — С. 106–112.
2. Трефилов, В. И. Фуллерены — основа материалов будущего / В. И. Трефилов [и др.]. — Киев, 2001. — 148 с.
3. Дрозд, А. С. Дуговая установка для производства фуллеренсодержащего продукта / А. С. Дрозд [и др.] // Фуллере-

- ны и фуллеренсодержащие материалы. – Минск, 2001. – С. 143–149.
4. Вакульчик, В. А. Кинетика катодного осаждения олова в присутствии ультрадисперсного алмаза / В. А. Вакульчик, А. А. Хмель, Л. К. Кушнер // Доклады БГУИР. – 2007. – № 4 (20). – С. 108–112.

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ СПЕКТРОВ ЭПР  
УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ  
С СИСТЕМОЙ СОПРЯЖЕННЫХ СВЯЗЕЙ  
ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ СВЧ-МОЩНОСТИ**

**С.В. Адашкевич<sup>1</sup>, В.Ф. Стельмах<sup>1</sup>, В.П. Стригуцкий<sup>2</sup>,  
Л.В. Стригуцкий<sup>1</sup>, Г.Г. Федорук<sup>3</sup>**

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

<sup>2</sup>Институт проблем использования природных  
ресурсов и экологии, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Institute of Physics, University of Szczecin, Szczecin,  
Poland

1. Фуллереноподобные системы представляют собой структуры, обладающие наличием как дефектных по своей сути или образующихся в результате межмолекулярного взаимодействия локализованных парамагнитных центров (ПМЦ), так и делокализованных носителей заряда. Можно предположить, что взаимодействие локализованных электронов ПМЦ и делокализованных носителей заряда будет носить определяющий характер при формировании спектра электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), электрических и магнитных свойств материалов. С этой точки зрения логичной представляется попытка объяснения аномальных особенностей спектров нелинейной ЭПР-спектроскопии за счет учета проявления взаимодействия локализованных электронов ПМЦ и делокализованных носителей заряда.

2. Инверсия сигнала ЭПР наблюдалась как в углеродных материалах, являющихся модельными по отношению к фуллереноподобным системам [1 – 4], так и в неорганических веществах [5]. Во всех случаях регистрировалось наличие двух или более типов ПМЦ, которые проявляются в при-

сутствии нескольких спектральных линий, а также наличие делокализованных носителей зарядов. Следует обратить внимание, что делокализованные заряды могут и не давать регистрируемого спектра ЭПР в силу малого времени их релаксации.

Визуально инверсия сигнала может показаться проявлением инверсии населенностей спиновых уровней. В работе [5] приведена первообразная сигнала (рис. 1), снятого в широком диапазоне постоянного магнитного поля. На линии видно, что инверсия представляет небольшой «провал» в линии поглощения СВЧ-мощности.

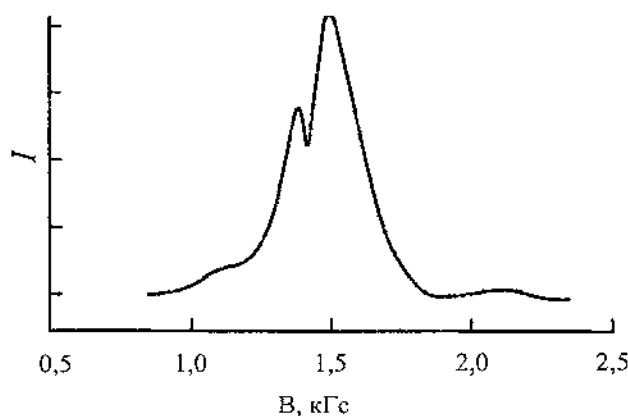


Рис. 1. Первообразная сигнала в широком диапазоне постоянного магнитного поля

3. Предположим, что имеет место динамический захват (спаривание) локализованными ПМЦ делокализованных носителей заряда. Естественно, интенсивность этого процесса будет пропорциональна произведению концентрации  $n$  локализованных электронов ПМЦ и концентрации  $N$  делокализованных носителей заряда. В случае нахождения материала в постоянном магнитном поле логично предположить, что будет происходить спаривание ориентированных по полю ло-

кализированных ПМЦ с ориентированными против поля делокализованными носителями и наоборот. Спаренные заряды не будут принимать участия в поглощении (нижний уровень) и в излучении (верхний уровень).

Таким образом, интенсивность поглощения СВЧ-мощности делокализованными носителями, поглощающими в силу короткого времени в широком диапазоне постоянного магнитного поля, в результате действия рассмотренного механизма уменьшится на

$$\Delta W = k_1 N_n n_n - k_2 N_v n_n, \quad (1)$$

где  $\Delta W$  — уменьшение уровня поглощения СВЧ-мощности,  $k_1$  и  $k_2$  — коэффициенты,  $N_n$  — концентрация делокализованных носителей на нижнем уровне («холодные» носители заряда),  $N_v$  — концентрация делокализованных носителей на верхнем уровне («горячие» носители заряда),  $n_n$  — концентрация постоянно локализованных электронов на нижнем уровне ПМЦ,  $n_v$  — концентрация постоянно локализованных электронов на верхнем уровне ПМЦ.

При отсутствии резонанса локализованных носителей заряда ПМЦ значение  $\Delta W$  с изменением постоянного магнитного поля резко меняться не будет.

При резонансе в случае малой СВЧ-мощности значение  $\Delta W$  существенно не меняется, а к поглощению СВЧ-поля делокализованными носителями добавляется поглощение локализованными электронами ПМЦ, что проявляется в появлении нормальной «узкой» линии поглощения.

При высокой СВЧ-мощности происходит насыщение поглощения локализованных носителей заряда ПМЦ. В стационарном состоянии практически выравнивается населенность верхнего и нижнего уровней, поглощение носителей заряда ПМЦ нижнего уровня компенсируется излучением носителей заряда ПМЦ верхнего уровня, линия локализован-

ных электронов ПМЦ не регистрируется. В то же время значение  $\Delta W$  увеличивается. Действительно: член  $k_1 N_n n_b$  формулы (1) становится больше, а член  $k_2 N_b n_n$  — меньше. Это приводит к тому, что регистрируется «провал» из-за изменения поглощения энергии СВЧ делокализованными зарядами.

Следует обратить внимание на факт увеличения резонансного поля инвертированного сигнала в работе [1]. Это можно объяснить тем, что носители из системы делокализованных зарядов могут иметь меньшее значение g-фактора по сравнению с постоянно локализованными и концентрация  $N_n$  превышает  $N_b$  при высоких магнитных полях, соответственно увеличивая  $\Delta W$  согласно формуле (1).

Немаловажным является и то, что изменение характеристик процесса взаимодействия различных центров при насыщении может влиять на резистивность материала и соответственно на изменение добротности резонатора.

Таким образом, учет взаимодействия локализованных электронов ПМЦ с делокализованными носителями заряда за счет их динамического спаривания позволяет объяснить имеющиеся экспериментальные данные по аномальному изменению формы линии ЭПР фуллереноподобных систем и других углеродсодержащих веществ, обладающих системой полисопряженных связей.

#### Литература

1. Ерчак, Д. П. Эффекты прохождения в ЭПР при слабом нарушении условия адиабатичности / Д. П. Ерчак [и др.] // Журн. приклад. спектроскопии (деп.). — 1975. — Т. 22, № 5. — С. 931.
2. Берлин, А. А. Парамагнетизм, надмолекулярная организация и некоторые физико-химические свойства полимеров с системой сопряжения (ПСС) / А. А. Берлин [и др.] // «По-



- лимеры-73»: материалы IV Междунар. симп., Варна, 4–6 окт. 1973 г. – Варна, 1973. – С. 428–431.
3. Бамбалов, Н. Н. Исследование торфа и его составляющих методом ЭПР / Н. Н. Бамбалов [и др.] // Химия твердого топлива. – 1976. – № 3. – С. 102–107.
  4. Лисин, В. М. Исследование свойств полимеров дифенил-замещенных ацетиленов методом электронного парамагнитного резонанса / В. М. Лисин [и др.] // Журн. физ. химии. – 1985. – Т. 59, № 11. – С. 2824–2831.
  5. Крыгин, И. М. Инверсия спиновых уровней в  $Ni^{2+} : Zn(BF_4)_2 \cdot 6H_2O$  при всестороннем сжатии и эффект совпадения переходов / И. М. Крыгин [и др.] // ФТТ. – 2001. – Т. 43, вып. 12. – С. 2149–2150.

**МОДЕЛЬ СПАРИВАНИЯ  
В СИСТЕМЕ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭЛЕКТРОНОВ  
В ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**С.В. Адашкевич<sup>1</sup>, В.Ф. Стельмах<sup>1</sup>, Г.Г. Федорук<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>Institute of Physics, University of Szczecin, Szczecin,  
Poland

Известно, что материалы на основе любых аллотропных форм углерода являются полупроводниками [1] (в том числе фуллерены и фуллереноподобные структуры) и содержат систему делокализованных и локализованных электронов.

1. Имеется характерная для полупроводниковых материалов система делокализирующихся (делокализованных) электронов (зонных, примесных, прыгающих, фотовозбужденных, инжектированных носителей зарядов). Их концентрация соизмерима с концентрацией парамагнитных центров (ПЦ) [2].

2. Имеется также система неспаренных электронов, локализованных у ПЦ.

3. Между электронами обеих систем возможно взаимодействие, например, в результате изменения пространственного расположения делокализующихся электронов, приводящего к сближению делокализованных электронов с ПЦ (рис. 1).

4. При наложении на систему магнитного поля  $H_0$  и электромагнитного поля СВЧ, требуемого для реализации явления ЭПР, проявляются нерезонансное поглощение энергии поля СВЧ системой делокализованных электронов (слабо зависящее от магнитного поля, например, в форме магнито-резистивных эффектов) [3] и резонансное парамагнитное по-

глощение системой неспаренных электронов, локализованных у ПЦ (явление ЭПР) [4].

5. Неспаренный электрон ПЦ переходит при поглощении кванта энергии СВЧ с нижнего зеемановского энергетического уровня на верхний, изменяя свою спиновую ориентацию по отношению к внешнему магнитному полю  $H_0$  с направления по полю на направление против поля. Формируется возбужденное состояние неспаренного электрона ПЦ.

6. В соответствии с условием по п. 3 в полупроводниковом материале возможно, в частности, взаимодействие между локализованными и делокализованными электронами в следующей форме. Электрон из системы делокализованных носителей зарядов с поляризацией магнитного момента по полю  $H_0$ , оказавшись в зоне магнитного притяжения возбужденного электрона, локализуется у данного ПЦ. Поскольку сила кулоновского отталкивания оказывается меньше силы магнитного (обменного) притяжения, то образовавшаяся таким образом структура из ПЦ с двумя электронами с противоположной ориентацией спинов можно считать специфической ловушкой для делокализованного электрона; парамагнитный центр окажется в диамагнитном состоянии со спаренными электронами (рис. 2).

7. Результатом указанного взаимодействия будет как «ликвидация» парамагнитного центра, так и «уход» из системы делокализованных зарядов носителя заряда. Следствием таких процессов будет снижение величины как резонансного (парамагнитного), так и нерезонансного поглощения энергии СВЧ.

В результате изменения динамического равновесия в процессе развертки магнитного поля (модуляционного  $H_m$  и поляризующего  $H_0$ ) спектрометр ЭПР в режиме модуляции с синхронным детектором зафиксирует инверсию первой производной сигнала поглощения [4].

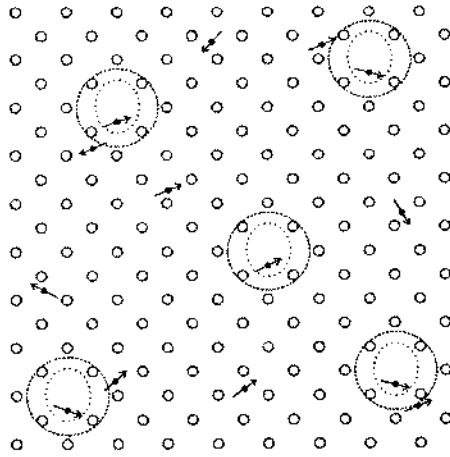


Рис. 1. Система локализованных и делокализованных электронов в отсутствии магнитного поля и электромагнитного поля СВЧ

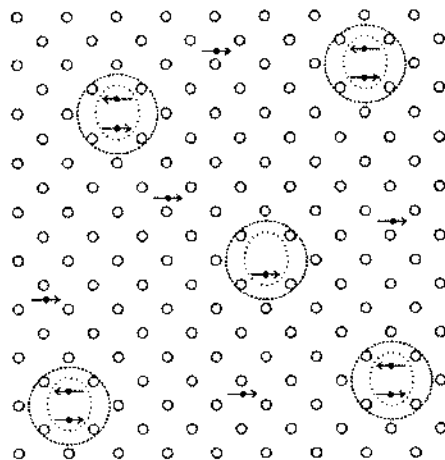


Рис. 2. Система локализованных и делокализованных электронов при наложении магнитного поля и электромагнитного поля СВЧ

Экспериментально взаимодействие в системах с локализуемыми и делокализуемыми электронами может проявляться в виде магниторезистивного резонанса [5], в особенностях насыщения сигналов ЭПР, аномалиях формы линий магнитного резонанса [6].

### Литература

1. Немелов, Л. Л. Основы физики и техники полупроводников / Л. Л. Немелов, М. С. Соминский. – Л., 1975. – 395 с.
2. Адашкевич, С. В. Локальное магнитное упорядочение в кремнии, имплантированном высокоэнергетичными ионами / С. В. Адашкевич [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – 2006. – Т. 84, вып. 10. – С. 842–845.
3. Вейнгер, А. И. СВЧ магнитосопротивление компенсированного  $p$ -Ge: Ga в области фазового перехода изолятор-металл / А. И. Вейнгер, А. Г. Забродский, Т. В. Тиснек // ФТП. – 2002. – Т. 36, вып. 7. – С. 826–835.
4. Пул, Ч. Техника ЭПР-спектроскопии / Ч. Пул. – М., 1970. – 558 с.
5. Вейнгер, А. И. Особенности электронного парамагнитного резонанса в  $4H$ -SiC в области фазового перехода изолятор-металл / А. И. Вейнгер [и др.] // ФТП. – 2004. – Т. 38, вып. 7. – С. 816–821.
6. Umeda, T. Electrically detected magnetic resonance of ion-implantation damage centers in silicon large-scale integrated circuits / T. Umeda [et al.] // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 94, № 11. – P. 7106–7111.

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ  
КАК НОСИТЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ****С.Д. Куш, Н.С. Кулюнко, Б.П. Тарасов**Институт проблем химической физики РАН,  
г. Черноголовка, Россия, e-mail: ksd@icp.ac.ru**Введение**

Ранее [1] мы показали, что нанокластеры платины на фуллереновой черни (рентгеноаморфный углерод) (ФЧ) являются эффективными катализаторами гидрирования. В данной работе в качестве носителей платины нами исследованы углеродные наноматериалы (УНМ) графеновой структуры — однослойные (ОНТ) и многослойные (МНТ) нанотрубки и нановолокна (НВ). В эти материалы, характеризующиеся ароматической системой сопряжения, трудно ввести достаточное для образования ковалентных связей с платиной количество функциональных групп [2]. Методы функционализации ограничиваются окислением серной и азотной кислотами или их смесью [3], раствором  $K_2Cr_2O_7$  в серной кислоте [4], а также перекисью водорода [5]. Это позволяет ввести в УНМ кислородные группы, но сопровождается уничтожением системы сопряжения в месте введения этих групп.

**Экспериментальная часть**

ОНТ и МНТ получены электродуговым методом [6], нановолокна получены каталитическим пиролизом пропан-бутановой смеси НВ 1 [7] и этена НВ 2 [8].

Для введения кислородсодержащих функциональных групп в МНТ их подвергали ультразвуковой обработке смесью концентрированных азотной и серной (1:1 об.) кислот при 40 °С в течение 4 ч, ОНТ, НВ 1 и НВ 2 окисляли концентрированной азотной кислотой при длительном (24...72 ч) нагревании (70 °С).

Закрепление платины на подготовленных носителях осуществляли по следующей процедуре: к водной суспензии УНМ, предварительно подвергнутой ультразвуковой обработке в течение 20 мин, при непрерывном перемешивании в присутствии органического основания прикапывали в течение 2...3 ч раствор  $H_2PtCl_6$  и восстанавливали формиат-ионом.

Рентгенограммы регистрировали на приборе ДРОН-3. Термограммы регистрировали на термоанализаторе STA-409 PC Luxx, совмещенном с масс-спектрометром QMS-403 C (фирма NETZSCH, ФРГ).

Гидрирование проводили при температуре 45 °С и атмосферном давлении водорода в термостатируемом встряхивателе (600 качаний/мин) сосуде, регистрируя объем поглощенного водорода. Децен-1 гидрировали в массе (т. е. без растворителя) или в виде раствора (массовая доля — 20 %) в изопропанол, нитробензол — в виде раствора (массовая доля — 10 %) в изопропанол. Предварительно показано, что изопропанол в этих условиях не гидрируется. Во всех опытах масса катализатора составляла 0,03 г, а соотношение субстрат/катализатор превышает 100.

#### Результаты и обсуждение

В результате окисления в углеродные материалы графеновой структуры были введены кислородсодержащие группы. Массовая доля введенных окислительных карбоксильных групп не превышает 6 %, что подтверждает высказанные ранее [2] соображения о трудности введения функциональных групп в УНМ путем окисления. При термоллизе окисленных УНМ в токе аргона наблюдается декарбоксилирование с выделением  $CO_2$  с  $m/e = 44$  а.е.м., в то время как  $CO$  ( $m/e = 28$  а.е.м.) масс-спектральный анализ газов не выявил. На рис. 1 представлена термограмма с масс-спектральным анализом одного из окисленных УНМ.

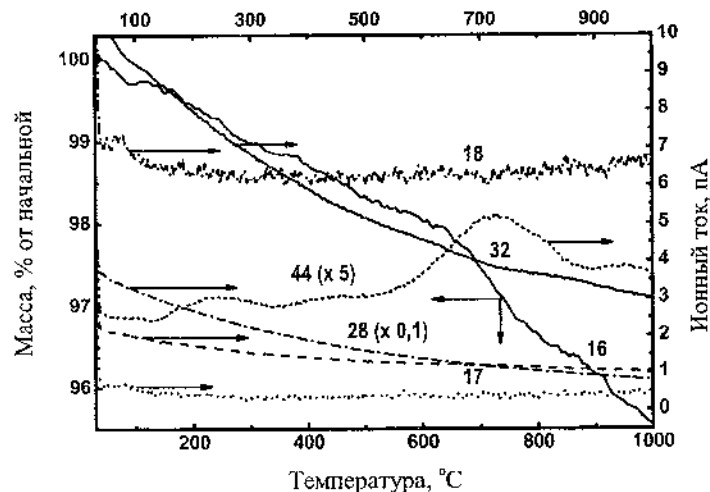


Рис. 1. Термограмма с масс-спектральным анализом окисленных ОНТ. Цифрами над кривыми обозначают  $m/e$  в а.е.м.

После восстановления платины, закрепленной на указанных УНМ, формиат-ионом размеры кластеров платины, рассчитанные по уравнению Шерера для линии Pt(220), составляют 6...8 нм.

В случае фуллереновой черни высокая концентрация несопряженных двойных связей предполагает более широкие возможности для закрепления  $Pt^{4+}$ . После восстановления формиат-ионом  $Pt^{4+}$  до  $Pt^0$  размеры кластеров платины составляют 3...4 нм [1], что подтверждается данными электронной микроскопии.

На рис. 2 и рис. 3 представлены начальные участки кривых поглощения водорода в реакции гидрирования децена-1 и нитробензола с использованием в качестве катализаторов кластеров платины, закрепленных на ОНТ, МНТ и НВ в сравнении с кластерами платины на ФЧ и березовом активированном угле (БАУ).



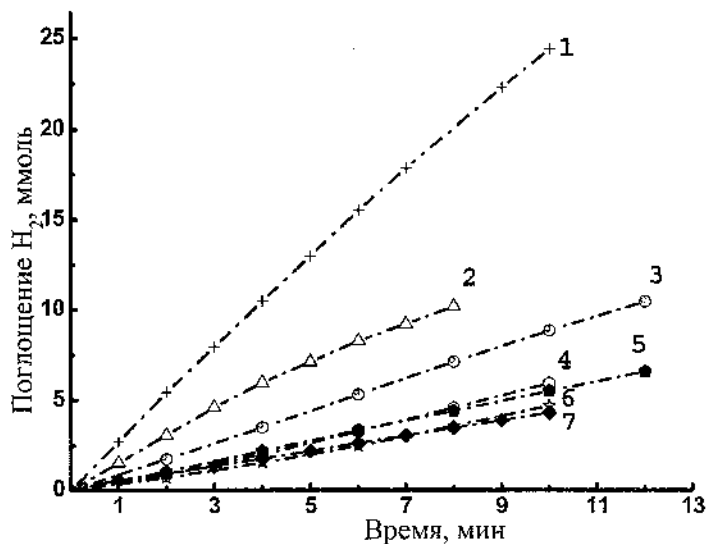


Рис. 2. Кривые поглощения  $H_2$  при гидрировании децена-1 в массе над катализатором 55,17 % Pt/НВ 1(1), 12,82 % Pt/ФЧ (2), 10,31 % Pt/НВ 1 (3), 12,57 % Pt/НВ 2 (4), 9,28 % Pt/МНТ (5), 11,39 % Pt/ОНТ (6), 10 % Pt/БАУ (7)

Несмотря на не столь высокую, как у березового активированного угля, удельную поверхность и относительно низкую электропроводность, катализаторы с использованием в качестве носителя ФЧ превосходят по активности как традиционный катализатор Pt/БАУ, так и Pt/УНМ. Эти данные подтверждают сделанный нами ранее [1] вывод о том, что размеры кластеров платины, закрепленных на углеродных наноматериалах, в большей степени сказываются на активности катализатора в реакциях гидрирования, чем электропроводность и удельная поверхность носителя.

При гидрировании децена-1 в изопропанолe скорость поглощения водорода выше, чем при гидрировании в массе, хотя начальная концентрация децена-1 в этом случае меньше.

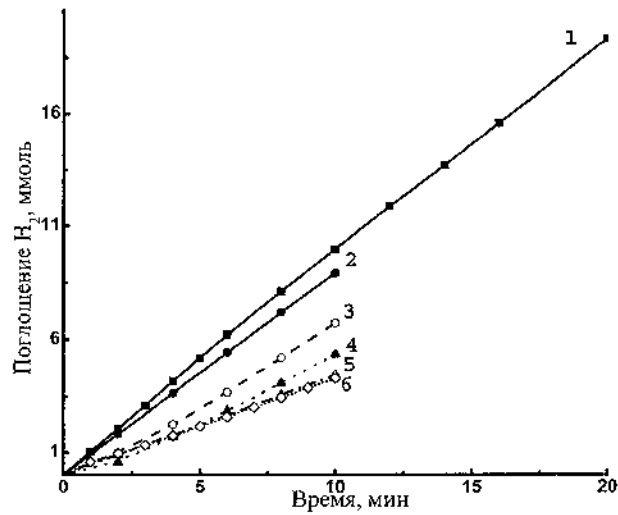


Рис. 3. Начальные участки кривых поглощения водорода при гидрировании нигробензола в изопропаноле над катализатором 12,82 % Pt/ФЧ (1), 10,31 % Pt/НВ 1 (2), 11,57 % Pt/НВ 2 (3), 9,28 % Pt/МНТ (4), 10,00 % Pt/БАУ (5), 11,39 % Pt/ОНТ (6)

Увеличение скорости поглощения водорода при гидрировании в растворителе при уменьшении начальной концентрации децена-1 наблюдается также и при гидрировании нескольких порций децена-1 в изопропанолс с накоплением и, вероятно, связано с недостатком протонов.

Среди углеродных наноматериалов графеновой структуры наиболее подходящим носителем платины являются углеродные нановолокна НВ-1. Увеличение массовой доли платины свыше 10 % приводит к понижению удельной активности и оседанию части платины на стенках сосуда в ходе гидрирования, что, вероятно, связано с низкой концентрацией функциональных групп, пригодных для закрепления металла на поверхности окисленных УНМ.

### **Выводы**

1. Углеродные наноматериалы (одно- и многослойные нанотрубки, нановолокна и фуллереновая чернь) являются перспективными носителями катализаторов гидрирования.
2. Нанокластеры платины на углеродных наноматериалах по активности превосходят традиционный катализатор Pt/BAU в модельных реакциях гидрирования децена-1 и нитробензола. Фуллереновая чернь является предпочтительным носителем среди исследованных УНМ.
3. Показано, что электропроводность и удельная поверхность носителя меньше сказываются на активности катализатора, чем размеры закрепленных на углеродных наноматериалах кластеров платины. Скорость гидрирования в растворителе выше скорости гидрирования в массе.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 08-03-01117).

### **Литература**

1. Куюнко, Н. С. Нанокластеры платины на рентгеноаморфном углероде как эффективные катализаторы гидрирования / Н. С. Куюнко [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. – Минск, 2006. – С. 306–311.
2. Kuyunko, N.S. Pt nanoclusters on carbon nanomaterials for hydrogen fuel cells / N. S. Kuyunko [et al.] // Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. NATO Security through Science. Series A. Chemistry and Biology. Springer. – 2006. – P. 205–211.
3. Yu, R. Platinum deposition on carbon nanotubes via chemical modification / R. Yu [et al.] // Chem. Mater. – 1998. – Vol. 10. – P. 718–722.
4. Liu, Z. Preparation and characterization of platinum-based electrocatalysts on multiwalled carbon nanotubes for proton

- exchange membrane fuel cells / Z. Liu [et al.] // *Langmuir*. – 2002. – Vol. 18. – P. 4054–4060.
5. Sepúlveda–Escribano, A. Platinum catalysts supported on carbon blacks with different surface chemical properties / A. Sepúlveda–Escribano, F. Coloma, F. Rodríguez–Reinoso // *Applied Catalysis A: General*. – 1998. – Vol. 173. – P. 247–257.
  6. Tarasov, B. P. Synthesis of carbon nanostructures by arc evaporation of graphite rods with Co–Ni and YNi<sub>2</sub> catalysts / B. P. Tarasov [et al.] // *Carbon*. – 2003. – Vol. 41, № 7. – P. 1357–1364.
  7. Ткачѳв, А. Г. Промышленное производство и применение наноструктурных углеродных материалов «Таунит» / А. Г. Ткачѳв [и др.] // *Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр.* – Минск, 2006. – С. 142–147.
  8. 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.

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ В СТРУКТУРЕ  
ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

**К.А. Багдасарова<sup>1</sup>, Г.П. Карпачева<sup>1</sup>, Э.Л. Дзидзигури<sup>2</sup>,  
Е.Н. Сидорова<sup>2</sup>, Л.М. Земцов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва, Россия,  
e-mail: bagdasarova@ips.ac.ru

<sup>2</sup>Московский государственный институт стали и  
сплавов, г. Москва, Россия, e-mail: sidelen@mail.ru

В условиях ИК-пиролиза полиакрилонитрила (ПАН) в присутствии соединений переходных металлов (Fe, Co, Gd) формируются металл-углеродные нанокompозиты, представляющие собой углеродную матрицу с распределенными в ней металлическими наночастицами [1].

Настоящая работа посвящена исследованию углеродной фазы нанокompозитов, представляющей собой углерод-углеродный нанокompозит графитоподобной матрицы и структурированных углеродных наночастиц различной морфологии.

Композиты исследованы методами электронной микроскопии и рентгеновского анализа. В структуре идентифицируются как углеродные, так и металлические нанобъекты различной морфологии. Установлено, что конфигурация углеродных объектов зависит как от природы металла, так и от источника углерода. В образцах композита ИК-ПАН/Fe, полученных при  $T = 1000, 1100$  и  $1200$  °C, обнаружены углеродные наночастицы сферической формы, размеры которых в образцах, полученных при  $T = 1000$  и  $1200$  °C, находятся в пределах 27...207 нм и 22...294 нм соответственно. При интенсивностях ИК-пиролиза  $T \geq 1100$  °C наносферы образуют цепочки длиной до 17 мкм. При температуре  $T = 1200$  °C в

композите помимо цепочек наносфер образуются ограниченные полупрозрачные углеродные пластины различной формы (рис. 1а).

В образцах композита ИК-ПАН/Со в процессе пиролиза при  $T = 900 \dots 1200$  °С образуются углеродные структуры, имеющие формы воронок диаметром от 50 до 100 нм (рис. 1б) и переплетенных углеродных волокон.

Присутствие Gd в процессе ИК-пиролиза при  $T = 900$  и  $1000$  °С приводит к образованию бамбукообразных углеродных нанотрубок с внешним диаметром от 20 до 55 нм. Образующиеся при  $T = 1100$  °С углеродные наносферы характеризуются диаметром  $d = 10 \dots 80$  нм, а цепочки наносфер в длину достигают 2 мкм. Диаметр наносфер, полученных при  $T = 1200$  °С, составляет  $d = 50 \dots 200$  нм. Кроме того, при этой температуре в структуре композита формируются октаэдрические углеродные частицы с размерами 250...380 нм (рис. 2).

В структуре композитов, полученных на основе ацетилацетоната гадолиния, образуются углеродные трубки, свернутые графитовые плоскости, ограниченные пластины, наноктаэдры (рис. 3).

ИК-пиролиз трехкомпонентного прекурсора ПАН- $\text{Co}(\text{acac})_2\text{-GdCl}_3$  приводит к появлению в композите ИК-ПАН/Со-Gd объектов, характерных как для ИК-ПАН/Со, так и для ИК-ПАН/Gd (рис. 4, 5).

Фазовое состояние и структура композитов были исследованы с помощью рентгеновского анализа. Установлено, что степень аморфности всех композитов уменьшается с повышением интенсивности ИК-пиролиза.

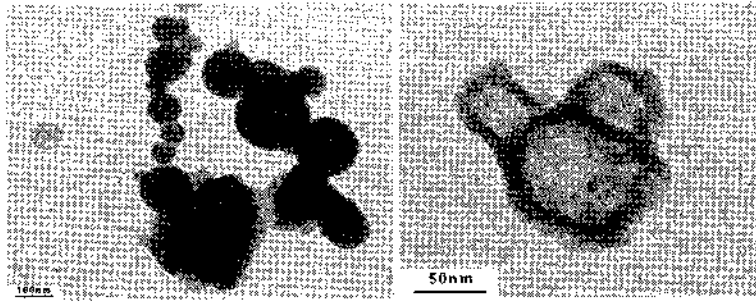


Рис. 1. Микрофотографии: а — ИК-ПАН/Fe,  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  
б — ИК-ПАН/Co;  $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$

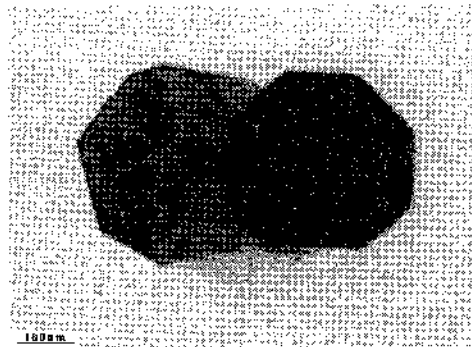


Рис. 2. Микрофотография ИК-ПАН/Gd,  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

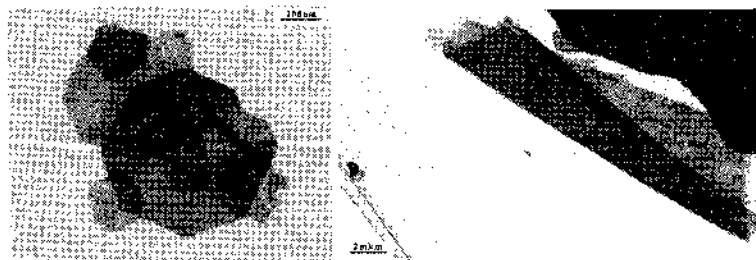


Рис. 3. Микрофотографии ИК-ПАН/Gd(acac)<sub>3</sub>,  $T = 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$

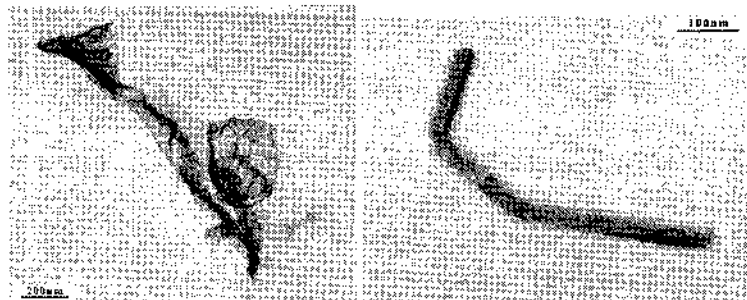


Рис. 4. Микрофотографии ИК-ПАН/Co-Gd,  $T = 600$  и  $700$  °C



Рис. 5. Микрофотографии ИК-ПАН/Co-Gd,  $T = 900$  и  $1000$  °C

В образце ИК-ПАН/Fe выявлены фазы карбидов железа и аморфного углерода. На дифрактограмме ИК-ПАН/Fe,  $T = 1200$  °C наряду с увеличением интенсивности отражений от фаз карбидов железа, наблюдается сужение углеродного пика, характеризующее увеличение его кристалличности.

В композите ИК-ПАН/Co установлено наличие графитоподобной фазы, а также металлического кобальта с решеткой ГЦК. В образцах, полученных при  $T = 700 \dots 1100$  °C, пик графитоподобной фазы несимметричен, с небольшим наплывом в области углов рассеяния  $2\theta = 20 \dots 30^\circ$ . С увеличением температуры ИК-отжига до  $T = 1200$  °C пик отражения от



фазы графита приобретает симметричную форму, становится более интенсивным и узким.

Межплоскостные расстояния  $d_{002}$  графитоподобной фазы, рассчитанные по максимумам дифракционных линий, имеют немонотонный характер зависимости от температуры пиролиза. При этом в образце, полученном при  $T = 1200$  °С, значение  $d_{002}$  достигает значения 3,38 Å, характерного для кристаллического графита.

Рассчитанные методами аппроксимации и Фурье-анализа размеры ОКР для фазы графита образцов ИК-ПАН/Со представлены в таблице.

Таблица 1

Размеры ОКР фазы графита в ИК-ПАН/Со

$T, ^\circ\text{C}$	Средний арифметический размер, нм	Наивероятнейший линейный размер, нм	Средний объёмный размер, нм
700	0,95	0,58	2,56
800	0,80	0,61	2,14
900	1,01	0,61	2,70
1000	1,1	0,67	2,94
1100	1,25	0,76	3,36
1200	2,64	1,92	5

В образцах ИК-ПАН/Со-Gd, как и в образцах ИК-ПАН/Со, с ростом температуры ИК-отжига происходит уменьшение асимметрии пика графитоподобной фазы со стороны малых углов. Этот факт свидетельствует о снижении доли турбостратной структуры в процессе графитизации.

В отсутствие металла такие объекты в ИК-ПАН не наблюдаются. ИК-пиролиз ПАН приводит по данным [1] к совершенствованию графитоподобной структуры: уменьшению межплоскостных расстояний, увеличению размеров областей когерентного рассеяния кристаллитов.

Таким образом, использование различных металлов в процессе ИК-пиролиза ПАН приводит к образованию в структуре композита углеродных объектов различной морфологии. Присутствие Со ускоряет процесс совершенствования кристаллической структуры и графитизации.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 07-03-00416а.

#### **Литература**

1. Земцов, Л.М. Углеродные наноструктуры на основе ИК-пиролизованного полиакрилонитрила / Л. М. Земцов [и др.] // Высокомолекуляр. соединения. А. – 2006. – Т. 48, № 6. – С. 977–982.

**ПОРИСТЫЕ НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПИРОЛИТИЧЕСКИМ  
НАНОУГЛЕРОДОМ ИЗ ТОЛУИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА**

**В.М. Огенко, Л.В. Дубровина, О.В. Набока, С.В. Волков**

Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина,  
e-mail: lysyuk@ionc.kar.net

Карбонизацией толуилендиизоцианата в матрице из высокодисперсного кремнезема синтезированы пористые композиты, представляющие собой остов из диоксида кремния, покрытый наноструктурным углеродом. Структура и свойства материалов зависят от концентрации прекурсора карбонизации, размера и химического состава поверхности кремнезема.

В последние годы для получения углеродсодержащих материалов используют пироуглеродную модификацию пористых неорганических материалов. Сочетание углерода с неорганическими оксидами приводит к объединению их механических, текстурных и химических свойств. Это позволяет получать материалы, обладающие высокими эксплуатационными характеристиками. Активно развивается метод «Chemical vapor deposition» (CVD), заключающийся в обработке пористых материалов из  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , SiC, керамики, цеолитов и других продуктами пиролиза газообразных углеводородов. При термическом разложении полимерных и органических прекурсоров в твердой матрице на ее поверхности образуется углеродное покрытие [1–4].

Целью данной работы является изучение структуры и свойств углеродсодержащих пористых композитов, полученных карбонизацией толуилендиизоцианата в матрицах из высокодисперсного кремнезема.

Для получения пористых неорганических матриц использовали гидрофильный высокодисперсный кремнезем (BK-50,  $S_{уд} = 50 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и гидрофобный аэросил АД (поверхность частиц модифицирована метильными группами,  $S_{уд} = 175 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Прекурсором карбонизации для получения углерода служила смесь 2,4- и 2,6-толуиленизоцианатов (ТДИ) в соотношении 80:20. Для получения углеродсодержащих материалов раствор ТДИ в бензоле или этилацетате использовали в качестве дисперсионной среды для получения геля из высокодисперсного кремнезема [5] либо исходным ТДИ пропитывали предварительно полученный композит из частиц  $\text{SiO}_2$ . После сушки при комнатной температуре образцы карбонизовали при  $750 \text{ }^\circ\text{C}$  в потоке аргона.

ТДИ легко вступает в реакцию с гидроксильными группами, находящимися на поверхности частиц диоксида кремния [6]. В результате этих реакций образуются химически связанные с поверхностью кремнезема уретаны и ариленмочевины, часть из которых также химически связана с поверхностью матрицы. При карбонизации этих соединений образуется пироуглерод.

Из представленных на рис. 1 микрофотографий видно, что на структуру образовавшегося пироуглерода влияет концентрация ТДИ (табл. 1). При соотношении  $[\text{NCO}]:[\text{OH}] = 1:1$  (композит I) пироуглерод представляет собой структуры, соответствующие по размеру и форме частицам  $\text{SiO}_2$  (до 100 нм) и их агрегатам (рис. 1а). При соотношении  $[\text{NCO}]:[\text{OH}] = 5:1$  (композит II) образуются тонкие (до 5 нм) сферические сегменты диаметром до 100 нм, которые образуются, по-видимому, при карбонизации ТДИ, сконцентрированного в порах около частиц кремнезема (рис. 1б). При увеличении соотношения  $[\text{NCO}]:[\text{OH}]$  до 50:1 (композит III) образуются только структуры углерода в виде тонких (до

5 нм) сферических сегментов с диаметром до 100 нм (рис. 1в).

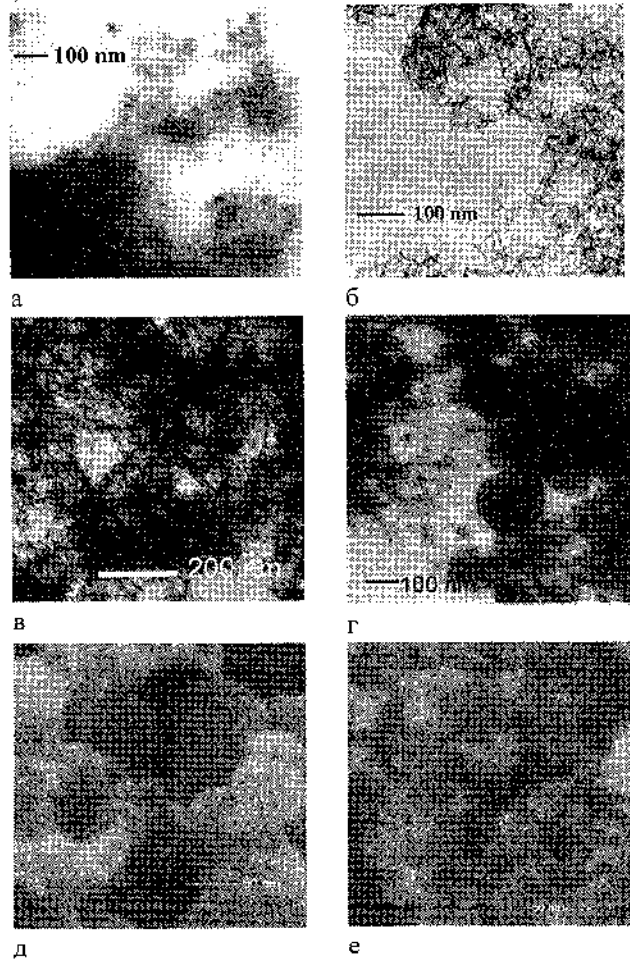


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ структур углерода, образовавшихся при карбонизации ТДИ в композитах I (а), II (б), III (в), IV (г) и внешнего вида композитов III (д), IV (е)

Замена гидрофильного кремнезема ВК-50 на гидрофобный АД (композит IV) приводит к образованию углерод-

ных структур сферической формы с размером до 200 нм и сферических сегментов (рис. 1г). Образование вышеописанных структур углерода полностью согласуется со структурой матриц из кремнезема: для композита III это размер частиц  $\text{SiO}_2$ , а для композита IV — размер агрегатов из частиц аэросила (рис. 1д, е).

Изучение состава углеродного покрытия на кремнеземе методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии в области энергий связи C1s электронов показало, что оно является сплошным, но неоднородным. Реконструированный спектр кривых C1s состоит из четырех индивидуальных пиков: пики при 284,0 эВ и 285,0 эВ относятся к атомам углерода, находящимся в группах C-C и C=C, пик при 286,2 эВ — к атомам углерода, находящимся в группах -C-NH<sub>x</sub>, а пик при 288,2...288,4 эВ — в группах (-COO) [7].

В табл. 1 приведены результаты изучения свойств полученных пористых композитов. Из таблицы видно, что композиты, полученные при введении прекурсора карбонизации вместе с дисперсионной средой, являются высокопористыми материалами, так как их кажущаяся плотность лежит в пределах 0,36...0,57 кг/см<sup>3</sup>, что в 4...5 раз меньше плотностей аморфного диоксида кремния и графита. Объемы поглощенных растворителей изменяются от 0,98 до 1,89 мл/г.

Увеличение концентрации ТДИ в композитах приводит к увеличению их кажущейся плотности и уменьшению объема поглощенных растворителей. При замене ВК-50 на АД происходит увеличение объема поглощенных растворителей (образцы III и IV), что связано не только с влиянием размера частиц  $\text{SiO}_2$  и состава их поверхности, но и с образованием углерода при карбонизации модифицирующих поверхность кремнезема метильных групп.

При получении образца V прекурсор карбонизации вводили пропиткой сухой матрицы из высокодисперсного кремнезема ВК-50. Из табл. 2 видно, что его кажущаяся

плотность составляет  $0,95 \text{ кг/см}^3$ , что намного выше, чем у остальных образцов. Органические растворители этот образец поглощает в 3...4 раза хуже, чем образцы, в которые ТДИ вводили вместе с дисперсионной средой.

Таблица 1

Свойства углеродсодержащих материалов, полученных карбонизацией ТДИ в матрице из высокодисперсного кремнезема

Ком- позит	Соотношение [NCO]:[ОН]			$d_{\text{каж}}$ , г/см <sup>3</sup>	Объём погло- щённых раство- рителей, мл/г		$\sigma_{\text{сж}}$ , кг/см <sup>2</sup>
	1:1	5:1	50:1		бензол	гексан	
I	+			0,36	1,84	1,84	8,4
II		+		0,41	1,89	1,76	33,5
III			+	0,57	0,98	1,01	
*IV			+	0,53	1,25	1,26	
V	Пропитка ТДИ			0,95	0,43	0,35	22,0

\* — соотношение [NCO]:[ОН] условно и рассчитано при допущении, что на поверхности АД вместо метильных групп находятся ОН-группы

Образцы II и V имеют достаточно высокую прочность на сжатие ( $33,5$  и  $22,0 \text{ кг/см}^2$  соответственно), поэтому их можно использовать не только в качестве сорбентов или фильтрующих материалов, но и в качестве элементов приборов или устройств.

Таким образом, карбонизацией толуилендиизоцианата в матрицах из высокодисперсного кремнезема получены композиты, представляющие собой неорганический остов, покрытый наноструктурированным углеродом. Композиты являются прочными высокопористыми материалами и характеризуются высоким поглощением органических растворителей.

### Литература

1. Алексеева, О. К. Достижения и перспективы в области создания неорганических газоразделительных мембран с углеродным разделительным слоем / О. К. Алексеева, Д. М. Амирханов // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 48, № 5. – С. 82–89.
2. Солдатов, А. П. Пироуглеродная модификация неорганических мембран / А. П. Солдатов [и др.] // Журн. физ. химии. – 2004. – Т. 78. – С. 1659–1664.
3. Огенко, В. М. Углеродсодержащие пористые материалы на основе высокодисперсного диоксида кремния / В. М. Огенко [и др.] // Неорган. материалы. – 2006. – Т. 42, № 5. – С. 575–578.
4. Комаров, В. С. Адсорбенты: вопросы теории, синтеза и структуры / В. С. Комаров. – Минск, 1997. – 287 с.
5. Айлер, Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М., 1982. – Т. 1, 2. – 1128 с.
6. Саундерс, Дж. Химия полиуретанов / Дж. Саундерс, К. Фриш. – М., 1968. – 470 с.
7. Okpalugo, T. I. T. High resolution XPS characterization of chemical functionalized MWCNTs and SWCNTs / T. I. T. Okpalugo [et al.] // Carbon. – 2005. – Vol. 43. – P. 153–161.



**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПЛЁНОК ФУЛЛЕРЕНОВ,  
ДОПИРОВАННЫХ АТОМАМИ МЕТАЛЛА**

**О.П. Дмитренко<sup>1</sup>, Н.П. Кулиш<sup>1</sup>, В.И. Попенко<sup>1</sup>,  
М.А. Заболотный<sup>1</sup>, Н.М. Белый<sup>1</sup>, Ю.И. Прилуцкий<sup>1</sup>,  
Э.М. Шпилевский<sup>2</sup>, В.В. Шланацкая<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Киевский национальный университет  
имени Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

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

<sup>3</sup> Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины, г. Киев, Украина

**Введение**

Соединения фуллеренов  $C_{60}$  с металлами обладают рядом уникальных свойств, в том числе и высокотемпературной сверхпроводимостью [1, 2], которые не наблюдаются в чистых фуллеритах. Учитывая высокие значения энергии сродства к электронам молекул фуллеренов, допирование металлов может существенно влиять на межмолекулярные взаимодействия, при которых фуллериды уже не могут рассматриваться лишь как органические молекулярные кристаллы [4–6]. Известно, что легирование металлами способствует их полимеризации [7]. Однако в отличие от ее реализации при освещении или высоких давлениях, когда образуются ромбическая, тетрагональная либо ромбоэдрическая одно-, двухмерные кристаллические структуры, механизмы осуществления полимеризации не изучены. Более того, допирование различными металлами не ограничивается природой их взаимодействия с атомами углерода, определяющей возможность карбидообразования, а также зависит от наличия  $\pi$ -сопряженных связей в фуллеренах, что влияет на их электронную структуру.

Следует также обратить внимание на то, что фуллерены используются в качестве сенсбилизаторов органических полупроводниковых полимерных материалов, играя роль фоточувствительных центров. Они демонстрируют эффективное поглощение света с передачей возбуждения  $\pi$ -электронов экситонного либо солитонного характера комплексам с переносом заряда, в образовании которых вместе с молекулами полимерной матрицы сами принимают участие. Такое образование комплексов между донорной частью молекул матрицы и фуллеренами также обусловлено высокой энергией сродства к электронам последних, которая существенно превышает ее значение для внутримолекулярного органического акцептора [8]. При этом важно, чтобы фуллерены при создании комплексов с переносом заряда не только обеспечивали перенос энергии электронных возбуждений, но и транспорт электронов. Последнее возможно при введении кроме фуллеренов металлических примесей. Допирование фуллеритов в зависимости от типа атомов способствует формированию различных кристаллических фаз, структура которых и механизмы образования изучены недостаточно [9 – 10].

В данной работе исследованы изменения колебательной и электронной структуры фуллеритов, допированных атомами меди и титана в зависимости от их концентрации. Выбор металлов определялся их возможностями к образованию карбидных фаз, связанными взаимодействием атомов металлов с молекулами фуллеренов.

#### **Методика эксперимента**

Образцы были изготовлены в виде плёнок толщиной 100 нм, которые наносились на подложку Si(100). Плёнки осаждались в результате вакуумной конденсации атомов металлов и фуллеренов с различных источников, температура нагревания которых регулировалась в зависимости от условий сублимации молекул и испарения атомов. Скорость оса-

ждения обеих компонент зависела от выбора концентрации каждой из составляющих плёнок.

В последующем образцы с медью отжигались при высоком вакууме при температуре 473 К в течение 10 и 20 ч.

Изучение колебательных спектров допированных фуллеритов осуществлялось при изучении спектров рамановского рассеяния при комнатной температуре в диапазоне частот колебательных мод молекул. Возбуждение рамановских спектров проводилось при использовании одной из линий аргонового лазера с длиной волны 514,5 нм.

Электронная структура фуллеритов с металлами исследовалась путем определения оптических параметров, в том числе оптической проводимости, методом спектральной эллипсометрии.

### **Результаты и их обсуждение**

В зависимости от типа и доли атомов металла в фуллерите их оптические свойства изменяются. В первую очередь это проявляется в поведении электронных спектров, наблюдаемых при изучении межзонных переходов. Действительно, если сопоставить спектры оптической проводимости для фуллеритов  $C_{60}$  с некарбидообразующими атомами меди и атомами титана, способными создавать карбиды (рис. 1), то можно заметить различную структуру и положение полос оптической проводимости  $\sigma(E)$ , которые заметно отличаются от поведения аналогичных спектров для чистых фуллеритов  $C_{60}$ .

Самые большие отличия сосредоточены в пределах межзонных переходов 1-1 (HOMO-LUMO). Особенностью изменений электронной структуры является возникновение в пределах запрещенной зоны (~2,4 эВ) одной либо нескольких полос  $\sigma(E)$ . С ростом концентрации атомов меди от 5 до 8 ат.% эти полосы смещаются в сторону меньших энергий. При энергиях фотона в ультрафиолетовом диапазоне полосы, соответствующие переходам 1-1', 1-2', 2-1' (~4,90 эВ), размы-

ваются, а оптическая проводимость возрастает. Видно, что при легировании атомами титана имеет место два пика  $\sigma(E)$  как для 10, так и для 15 ат.%, причем их величина больше, чем при допировании атомами меди. С увеличением содержания атомов титана полуширина пиков уменьшается, их величина растет, а положение смещается в сторону меньших энергий.

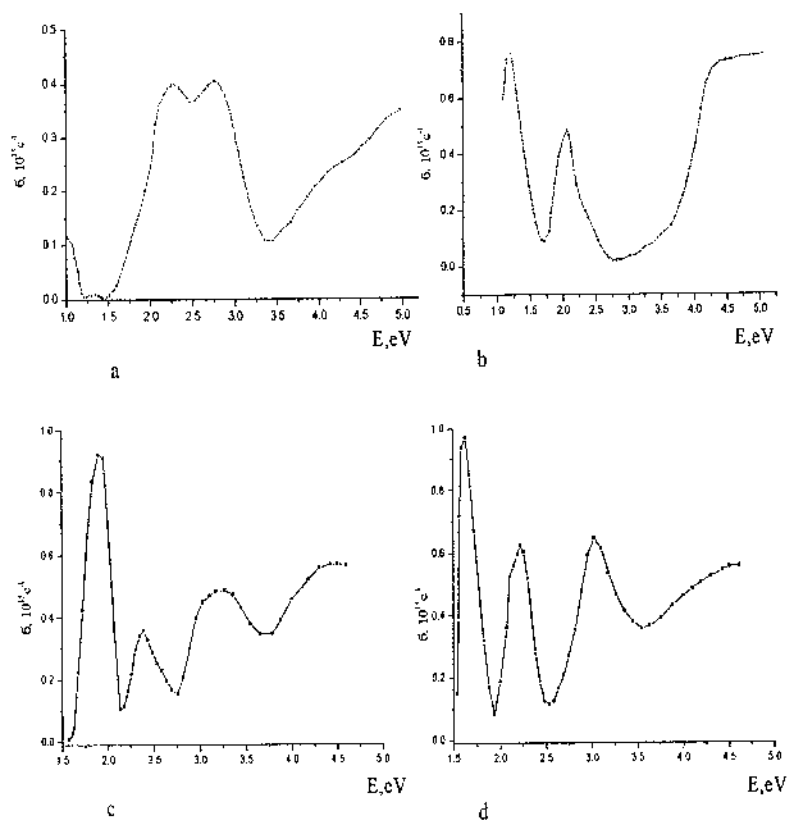


Рис. 1. Спектры оптической проводимости фуллерита  $C_{60}$ , допированного атомами меди (а — 5 ат.% Cu; б — 8 ат.% Cu) и титана (с — 10 ат.% Ti; д — 15 ат.% Ti)

Следует отметить перестройку спектров  $\sigma(E)$  даже при низких концентрациях атомов меди (5 ат.%) в случае длительного отжига образцов при температуре 473 К.

Эти преобразования спектров относятся в первую очередь к межзонным переходам за пределами энергетической щели. На рис. 2 показано, что полоса  $\sigma(E)$ , которую можно отнести к переходам 1-0,5', 0,5-1' (3,05 эВ), смещается и формируется полоса НОМО-LUMO (~3,8 эВ). В то же время с переходом к большим энергиям бомбардирующих фотонов величина  $\sigma(E)$  падает.

Более катастрофическое уменьшение оптической проводимости возникает при увеличении времени отжига до 20 ч. При этом полосы  $\sigma(E)$ , которые соответствуют межзонным переходам, исчезают. Следует отметить, что подобная тенденция при аналогичном отжиге наблюдается также для чистых фуллеритов, хотя она проявляется в меньшей мере [4, 6, 12]. Очевидно, что значительное превращение  $\sigma(E)$  обусловлено взаимодействием молекул  $C_{60}$  и атомов Си с кислородом, который препятствует заполнению электронами s-состояний фуллеренов, что и приводит к резкому падению оптической проводимости [6]. Однако для чистых фуллеритов такое падение наблюдается лишь при высоких значениях энергии, в то время как внедрение атомов меди способствует уменьшению  $\sigma(E)$  во всём интервале энергий зоны проводимости. Можно предположить, что возрастание концентрации кислорода приводит к окислению примесей, при котором уменьшается переход электронов от атомов металла к молекулам, поскольку кислород по отношению к другим компонентам образца является акцептором электронов.

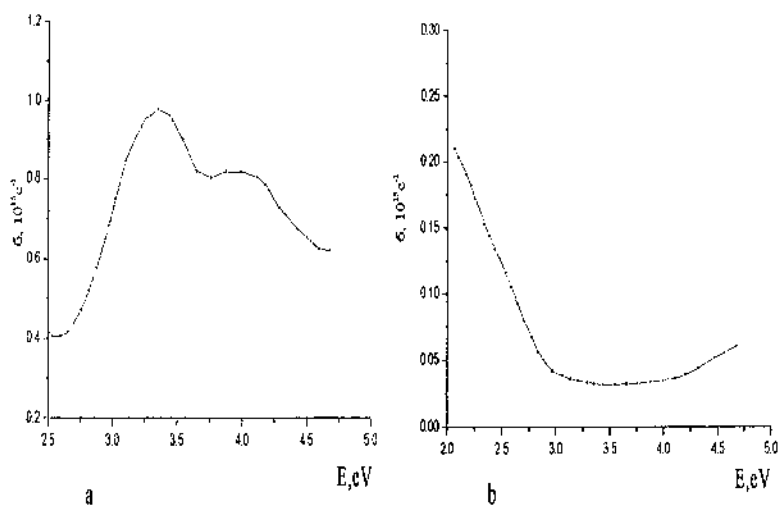


Рис. 2. Спектры оптической проводимости фуллерита  $\text{C}_{60}$ , допированного атомами меди (5 ат.%), для различных времен отжига: а — 10 ч; б — 20 ч. Температура отжига 473 К

Таким образом, допирование металлами, а также окисление при отжиге фуллеритов приводят к радикальным изменениям их электронной структуры, которые должны способствовать возникновению дополнительных механизмов межмолекулярного взаимодействия, обусловленного обменом зарядов между  $\pi$ -оболочкой фуллеренов и примесями.

#### Заключение

Допирование фуллеритов  $\text{C}_{60}$  атомами металлов приводит к перестройке спектров оптической проводимости и комбинационного рассеяния. Имеет место аналогия в этих превращениях спектров, которая состоит в появлении дополнительных полос, их смещении и расширении. Однако оба типа

спектров существенно отличаются для Cu и Ti и зависят от их содержания.

#### Литература

1. Rosseinsky, M. J. Superconductivity at 28 K in  $Rb_xC_{60}$  / M. J. Rosseinsky [et al.] // Phys. Rev. Lett. – 1991. – Vol. 66, № 21. – P. 2830–2832.
2. Локтев, В. М. К вопросу о механизме сверхпроводимости в легированном фуллерите  $A_xC_{60}$  / В. М. Локтев, Э. А. Пашицкий // ЖЭТФ. – 1993. – Т. 103, № 2. – С. 594–603.
3. Dmytrenko, O. P. Raman spectra and structure of thin Cu- $C_{60}$  films / O. P. Dmytrenko [et al.] // Thin Sol. Films. – 2004. – Vol. 459. – P. 254–257.
4. Dmytrenko, O. P. The connection between optical properties and electron structure of Cu- $C_{60}$  single-layer films / O. P. Dmytrenko [et al.] // Funct. Mater. – 2003. – Vol. 10, № 3. – P. 521–524.
5. Dmytrenko, O. P. Structure and photoluminescence of single-emulsion  $C_{60}$  and Cu- $C_{60}$  films / O. P. Dmytrenko [et al.] // Fullerenes, nanotubes, carbon nanostruct. – 2004. – Vol. 12, № 1. – P. 317–323.
6. Дмитренко, О.П. Электронная структура и оптическая проводимость твердых фуллеренов / О. П. Дмитренко, Н. П. Кулиш, Т. Д. Шатний // Металлофизика: новейшие технологии. – 2004. – Т. 26, № 7. – С. 867–885.
7. Макарова, Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т. Л. Макарова // ФТП. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 257–293.
8. Шулев, В.А. Лазерно-индуцированные процессы в нанокompозитах с фуллеренами и нанотрубками в ИК-области спектра / В. А. Шулев, А. К. Филиппов, Н. В. Каманина // Письма в ЖТФ. – 2006. – Т. 32, № 16. – С. 10–17.

9. Ohno, T. R. Metal-overlayer formation on  $C_{60}$  for Ti, Cr, Au, La and In: Dependence on metal- $C_{60}$  bonding / T. R. Ohno [et al.] // Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, № 4. – P. 2389–2393.
10. Шпилевский, Э. М. Структура, фазовый состав и механические напряжения в плёнках медь-фуллерен / Э. М. Шпилевский [и др.] // Алмазные плёнки и плёнки родственных материалов. – Харьков, 2003. – С. 265–269.
11. Баран, Л. В. Структурно-фазовые превращения в плёнках олово-фуллерит / Л. В. Баран, Г. П. Окатова, В. А. Ухов // ФТТ. – 2006. – Т. 48, № 7. – С. 1336–1339.
12. Дмитренко, О. П. Радиационные повреждения и оптические свойства твердых плёнок  $C_{60}$  с медью / О. П. Дмитренко [и др.] // Металлофизика: новейшие технологии. – 2004. – Т. 26, № 8. – С. 1051–1061.



## К ВОПРОСУ О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ МЕСТЕ ФФС СРЕДИ ДРУГИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.М. Горячев, Н.И. Симан, Л.И. Фиялка

Институт проблем материаловедения НАН Украины,  
г. Киев, Украина

Известно значительное количество полиморфных модификаций углерода, в которых он может или мог бы существовать в природе [1, 2]. Основные виды известных модификаций приведены в табл. 1. Там же приведены основные признаки, отличающие эти модификации: координационные числа первого и второго ближайшего окружения ( $K_1$ ,  $K_2$ ) и энергия атомизации этих модификаций ( $E_{AT}$ ). Последняя рассчитывалась нами методом ГОЛКАО в рамках приближений многокластерной модели (МК) [3].

Таблица 1

**Внутренние параметры углеродных модификаций**

Модификация	Координация		$E_{AT}$ , эВ/атом
Сажа (аморфная)	$K_1 = 1$	$K_2 = 0$	4,35
Карбин (цепочечный)	$K_1 = 2$	$K_2 = 2$	5,30
Графин (слоистый)	$K_1 = 3$	$K_2 = 6$	5,55
Фуллерены (сферическ.)	$K_1 = 3$	$K_2 = 8$	5,90
Нанотрубки (цилиндр)	$K_1 = 3$	$K_2 = 9$	6,70
Графит (пластинчатый)	$K_1 = 3$	$K_2 = 9$	6,80
Алмаз (объемный)	$K_1 = 4$	$K_2 = 8$	8,50

Данные таблицы позволили рассчитать в координатах  $P - T$  – дисперсность положение каждой из приведённых модификаций углерода. Методика расчета приводилась нами в [4, 5]. Заключалась она в следующем:

Был рассчитан комплекс энергетических характеристик различных модификаций углерода. Полученные результаты сопоставлены с экспериментальными и теоретическими данными по аналогичным и родственным характеристикам [2, 5, 6]. Исходя из результатов расчета энергетических электронных спектров, рассчитаны энергии атомизации  $E_{AT}$  приведённых выше модификаций углерода, представленные в той же таблице.

Далее исследовалось влияние на энергетические характеристики углеродных модификаций их дисперсности. Рассматривалась композитная смесь двух модификаций, например фуллера и графита.

Согласно экспериментальным данным, с увеличением дисперсности компонент композита их энергия межатомного взаимодействия уменьшается. Мы предполагаем, что это происходит из-за влияния поверхностных состояний частиц, обладающих более слабым взаимодействием с основным объемом композита. Модельно ориентированное развитие этого качественного предположения приводит к следующим зависимостям энергии атомизации композита от толщины поверхностных слоев его компонент  $\delta$ :

$$[E_{AT}/E_A - 1] = (2\delta)^2 (E_\Phi/E_A) (1/r)^2 + 2\delta (E_\Phi/E_A + 1) (1/r). \quad (1)$$

Здесь  $r$  — размер частиц графита — фазы «А»;  $E_{AT}$ ,  $E_A$ ,  $E_\Phi$  — энергии атомизации композита, графита, фуллера соответственно.

Далее  $E_\Phi$  и  $\delta$  определяются из системы линейных уравнений:

$$r_i \times [E_{AT}/E_A - 1] = A \times (1/r) + B, \quad (2)$$

где  $A = (2\delta)^2 (E_\Phi/E_A)$ ,  $B = 2\delta (E_\Phi/E_A + 1)$ .

Из приведённых соотношений следует решение поставленной задачи:

$$\left. \begin{aligned} E_{\phi} &= E_{\lambda} \times \left( (B^2 / A - 2) \pm ((B^2 / A - 2)^2 - 4)^{1/2} \times 0,5 \right), \\ \delta &= B / (2 \times (E_{\phi} / E_{\lambda} + 1)). \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

В табл. 2 приведены результаты расчета влияния размера частиц на энергию атомизации двух компонент композитов на основе графита с 50 % фуллерена  $C_{60}$ .

Исходя из энергии атомизации исследуемых объектов различной дисперсности определялись их термодинамические функции:

$$\Delta H_T = -E_a + \int C_p dT;$$

$$\Delta S_T = \int (C_p / T) dT;$$

$$\Phi_T = \Delta H_T - T \Delta S_T.$$

$$C_p = 8,3 \cdot 10^{16} k T^2 / \theta_D^2 (1,5 - T / \theta_D) \text{ для } T < \theta_D,$$

$$\theta_D = 2,75 \cdot 10^6 (E_a / A)^{0,5} \cdot \hbar / (d \cdot k).$$

Здесь  $C_p$ , Дж/(моль·К) — удельная теплоемкость при постоянном давлении,

$\theta_D$ , К — температура Дебая;

$A$  — атомная масса в атомных единицах;

$d$ , см — среднее расстояние между атомами;

$k = 1,38 \cdot 10^{-16}$  эрг/К — постоянная Больцмана;

$\hbar = 1,05 \cdot 10^{-27}$  эрг·с — постоянная Планка.

Влияние размера частиц на энергетические характеристики композита

Размер частиц, $r$ , мм	Энергии атомизации, эВ/атом	
	графита	фуллерена
0,2	6,80	5,90
0,1	5,20	4,40
0,05	4,50	3,85
0,02	4,20	3,60
0,01	4,00	3,30
$\delta$ , мм	0,004	0,004

С учетом влияния на термодинамику дисперсности и соотношения Клапейрона – Клаузиуса

$$dP/dT = \Delta H / (T\Delta V)$$

были выведены зависимости « $P - T$  – дисперсность» для исследуемой системы. Изменение объема  $\Delta V$  определялось из данных о двух координационных сферах в графите и фуллерене  $C_{60}$ . Эти зависимости представлены на рис. 1.

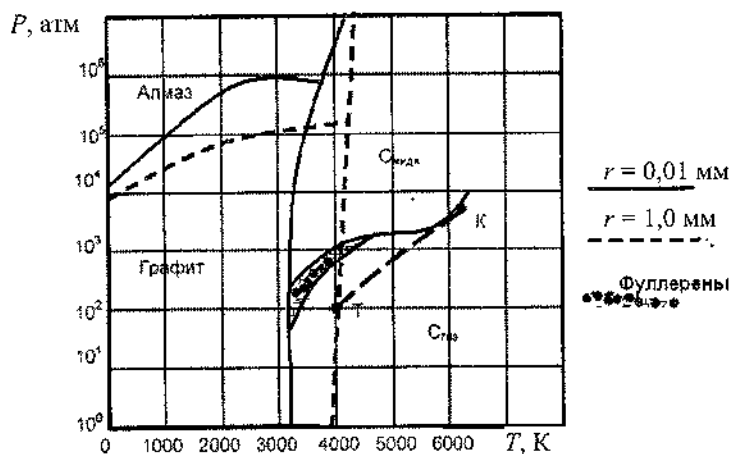


Рис. 1. Фазовая диаграмма « $P - T$ » для двух типов дисперсности компонент. Т — тройная точка, К — критическая точка

Из полученных данных видно, что термодинамически устойчивое место фуллерена  $C_{60}$  в координатах  $P - T$  в треугольнике между графитом, жидким и газообразным углеродом. При увеличении дисперсности площадь фуллеренового треугольника, по-видимому, будет расширяться.

#### Литература

1. Хайманн, Р. Б. Аллотропия углерода / Р. Б. Хайманн, С. Е. Евсюков // Природа. — 2003. — № 8. — С. 11.
2. Сладков, А. М. Алмаз, графит, карбин — аллотропные формы углерода / А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев // Природа. — 1969. — № 5. — С. 37–44.
3. Горячев, Ю. М. Расчет электронного спектра соединений переходных металлов методом ГОЛКАО / Ю. М. Горячев, Б. А. Ковенская, Г. В. Самсонов // J. Science of Sintering. — 1978. — Vol. 10, spes. Issue. — P. 83–89.

4. Goryachev, Y. M. Surface, contact and reaction energies of fullerenes and nanotubes / Y. M. Goryachev [et al.] // IHMS: сб. – 1997. – 5 с.
5. Горячев, Ю. М. Водород в гидриде титана и метод ГОЛКАО / Ю. М. Горячев [и др.] // Сб. – Киев, 2000. – С. 85–89.
6. Горячев, Ю. М. Термоэлектрические свойства композитных полупроводников различных степеней и вариантов дисперсности составляющих их фаз / Ю. М. Горячев [и др.] // Современное материаловедение: достижения и проблемы: тр. междунар. конф., Киев, 26–30 сент. 2005 г. – Киев, 2005. – С. 2.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНОЙ  
КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЧАСТИЦЫ  
ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА**

**Р.М. Богомолов, Д.Г. Громаковский, И.Д. Ибатуллин,  
С.М. Крылов, С.В. Шигин**

Самарский государственный технический университет,  
г. Самара, Россия, e-mail: inbug@vbm.samara.ru,  
pnms3@mail.ru

Механическое взаимодействие частиц фторированного графита  $(CF_x)_n$  с поверхностями трения имеют в исходном состоянии наноскопический масштабный уровень.

Фторированный графит представляет собой порошок ( $\Phi_{\text{ср}} \approx 1 \dots 5$  мкм) от белого до темно-серого цвета, что определяет концентрация фтора, внесенного в структуру графита ( $\eta_{\text{max}} \approx 56\%$ ). При 56 %-ной концентрации фтора цвет порошка белый.

Основной эффект, обеспечивающий положительный результат введения частиц фторированного графита в смазочные среды, заключается в их физико-химическом взаимодействии с поверхностями трения. При фторировании графита [1, 2] атомы фтора взаимодействуют с межслойными связями графита, что увеличивает их размеры в диапазоне значений от 3,5 Å (графит) до 11 Å  $((CF_x)_n)$  и повышает их сдвиговую податливость.

При трении, вследствие отмеченного, частицы  $(CF_x)_n$  быстро разрушаются, а на свободных поверхностях сдвига формируются электроотрицательные радикалы фтора, активно реагирующие с металлическими поверхностями и образующие на них эластичный слой фторидов металла, отличающийся от обычной окисленной поверхности своими свойствами. Такие поверхности становятся более гладкими,

выдерживают большее число циклов нагружения до наступления выкрашивания, хемосорбируют смазку и отгаликуют воду — источник водорода, разъедающего поверхность.

Энергия активации пластической деформации поверхностей после приработки в маслах, содержащих  $(CF_x)_n$ , например, на стали 40Х, возрастает с 40 до 90 кДж/моль. Иллюстрация таких поверхностей приведена на рис. 1.

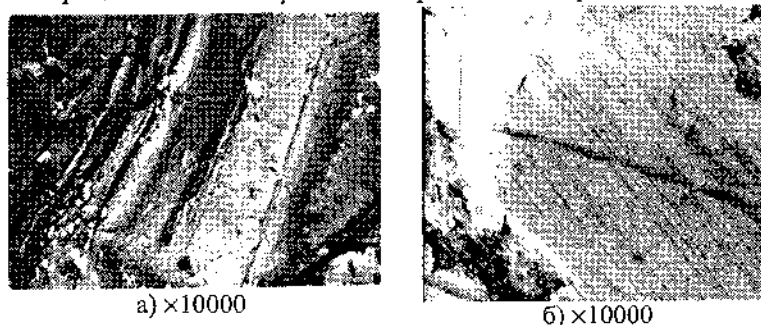


Рис. 1. Рабочий рельеф поверхностей: а — при трении в масле МС-8п; б — в том же масле с добавкой  $(CF_x)_n$

Таким образом, трение поверхностей в смазочных жидкостях, содержащих частицы фторированного графита, является не только способом повышения износостойкости трущихся поверхностей, но также повышает ее адгезионные свойства, что использовано при разработке технологии мультисмазки.

Необходимость дополнительных технических решений для повышения адгезионных свойств поверхностей трения смазки обусловлена тем, что при низком уровне адгезии интенсивное динамическое нагружение быстро разрушает смазочный слой и связи смазки с металлическими поверхностями, что усиливает их изнашивание и контактную усталость.

В этих целях при мультисмазке создают дополнительный источник усиления адгезионного контакта смазки с металлической поверхностью путем введения промежуточного подслоя между металлической поверхностью и смазкой.



Оказалось, что наилучшими свойствами материала промежуточного слоя обладают кремнийорганические жидкости олигодиметилсилоксана различной вязкости, например жидкость ПМС-600000, выпускаемая в России по ТУ 6-02-737-78.

Технология мультисмазки предполагает нанесение на приработанную с  $(CF_x)_n$ , тщательно промытую и просушенную поверхность трения тонкого слоя кремнийорганической жидкости (например, марки ПМС-600000). Толщина слоя жидкости — 3...10 мкм. После сборки производят прокрутку подшипников (30 с) без смазки для равномерного распределения жидкости по поверхности скольжения или качения.

После образования подслоя в зону трения вводят смазочное масло или консистентную смазку.

Оценка эффективности технологии мультислойной композиции с использованием частиц фторированного графита проведена при лабораторных, стендовых и натурных испытаниях.

Так, например, при стендовых испытаниях подшипников качения переднеприводных моделей автомобилей ВАЗ было установлено, что за время испытания (60 мин) подшипник практически не нагревался. Его температура оставалась на уровне комнатной ( $\approx 20^\circ C$ ). Момент трения снижался на 17,6 %. Уровень шума и вибраций снижался до 3,0 дБ. Пятно износа уменьшалось на 30 % и более\*.

При испытаниях мультисмазки на Самарском подшипниковом заводе группа быстроходных электрошпинделей в подшипниках качения отработала более двух ресурсов.

При натурных испытаниях газотурбинных авиадвигателей (СНТК им. Н.Д. Кузнецова в г. Самаре) была подтверждена возможность обкатки двигателей после сборки в ди-

---

\* Установлено при испытаниях на четырехшариковой машине трения по ГОСТ 9490-75.

зельном топливе с добавкой частиц карбонофторида с массовой долей 1...3 % вместо моторного масла (МС8-П).

На четырехшариковой машине также проведены сравнительные испытания автомобильного моторного масла М5<sub>3</sub>/10Г<sub>2</sub> с фторсодержащими присадками ряда фирм и применении мультисмазки. Результаты испытаний приведены на рис. 2.

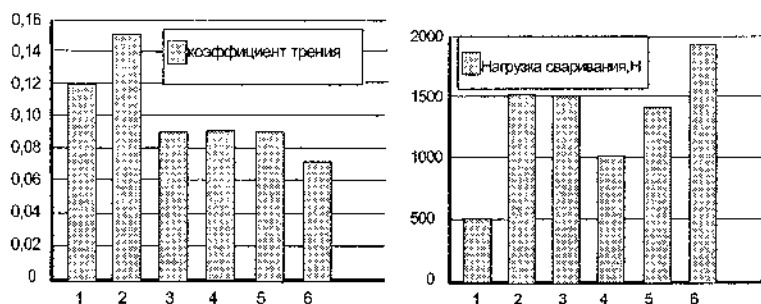


Рис. 2. 1 — Моторное масло М5<sub>3</sub>/10Г<sub>2</sub> без присадок; 2 — присадка «LM» фирмы «Ликви Моли»; 3 — присадка «WM» фирмы «Внус»; 4 — присадка «SLA-1» фирмы «Ачесон»; 5 — присадка «SLA-3» фирмы «Ачесон»; 6 — мультисмазка

Фторированный графит предполагает два варианта применения. В пластичную смазку частицы фторированного графита вводят через базовое масло, предварительно смачивая и ПАВ. При введении частиц в масла используют ПАВ перед их добавкой в рабочий раствор.

Комплексное применение технологии мультисмазки допускает совмещение ряда технологических и триботехнических мероприятий. Так, например, мероприятия для повышения долговечности опор шарошечных буровых долот включали: нанесение серебряного покрытия и регулярного рельефа на втулки и шайбы, активацию поверхностей трения на шарошке и цапфе с помощью фторированного графита, введение промежуточного слоя кремнийорганической жид-

кости между металлической поверхностью и смазкой, а также использование новой смазки — «Томфлон СК250».

Стендовые испытания для оценки эффективности этих мероприятий проводили по двум схемам (рис. 3, 4).

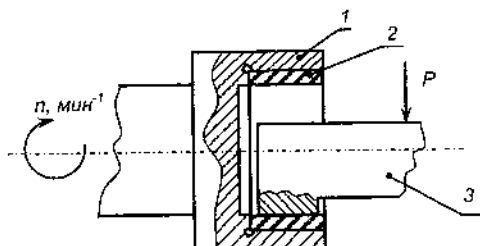


Рис. 3. Схема испытания внутренней поверхности втулки:  
1 — корпус оправки; 2 — втулка; 3 — конгробразец

К показателям эффективности способа мультислойной смазки были отнесены: износ, момент трения, нагрузка схватывания, наблюдаемая на поверхностях втулок и шайб, изготовленных из конструкционной бронзы БКБ-2, и др.

На первом этапе испытаний была оценена эффективность смазок с наиболее высокими техническими показателями фирм «Shell», «Molykote», «SKF», «Esso», «Castrol», «Mobil», «LUBSON», «Spectroil», «TEXACO», «АЗМОЛ», «ПЛАСМА» и других в сравнении с применяемой смазкой «Долотол-М» и смазкой «Томфлон СК-250».

Наиболее высокое качество было установлено на смазке, применяемой в долотах американской фирмы «Smit», наиболее низкие показатели — на смазке «Долотол-М». Например, износостойкость втулок при использовании смазки фирмы «Smit» в 2,5 и более раза выше, чем на смазке «Долотол-М».

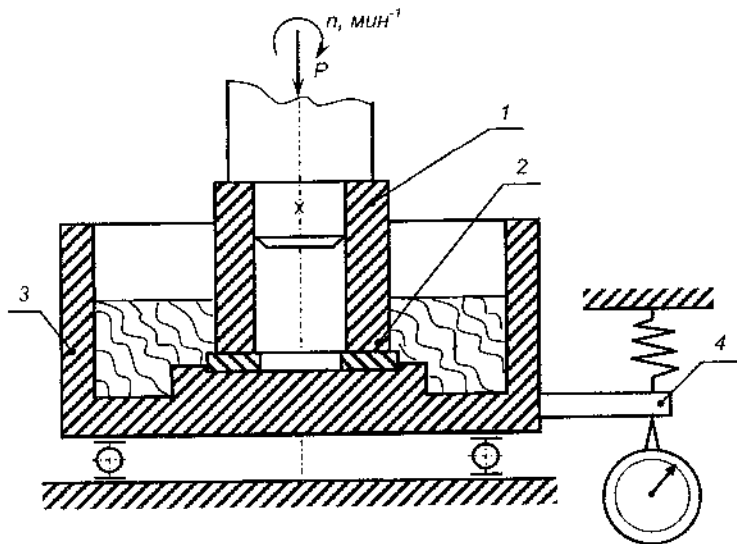


Рис. 4. Схема испытания опорных шайб: 1 — образец цапфы; 2 — испытываемая шайба; 3 — ванна для смазки; 4 — устройство для измерения момента трения

Оценка относительной износостойкости втулок при мультисмазке приведена на рис. 5, шайб — на рис. 6.

К настоящему времени получены также первые результаты испытания буровых долот с использованием способа мультисмазки опор в полевых условиях при бурении.

Полученные данные подтверждают высокую эффективность способа мультисмазки, отобранной марки смазки «Томфлон СК-250» и принятых конструкторско-технологических мероприятий.

Практически, долговечность испытанных опор буровых долот ОАО «Волгабурмаш» повышена до уровня аналогичных марок долот США и КНР.

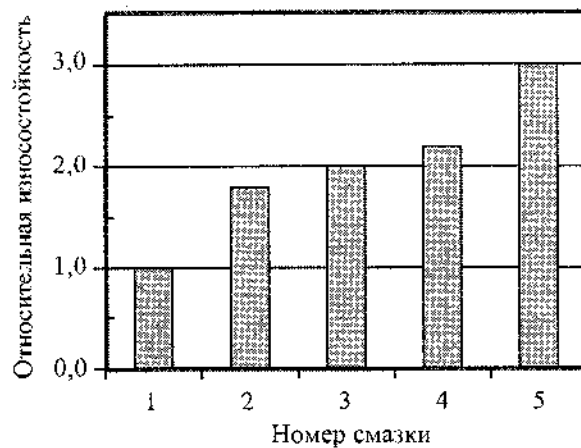


Рис. 5. Относительная износостойкость втулок буровых долот модели R866: 1 — при смазке «Долотол-М»; 2 — смазка «Долотол-М» при наличии серебряного покрытия и регулярного рельефа; 3 — серебряное покрытие, регулярный рельеф, подслоя жидкости ПМС-600000 при смазке «Томфлон СК-250»; 4 — тоже, что и п. 3, но со смазкой из долот фирмы «Smit»; 5 — на серебряном покрытии с рельефом применена мультисмазка: приработка с фторированным графитом; подслоя жидкости ПМС и смазка «Томфлон СК-250»

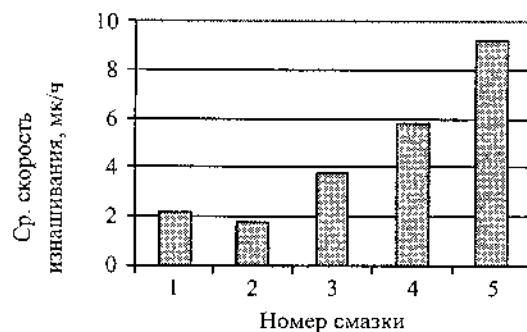


Рис. 6. Относительная скорость изнашивания опорных шайб долот модели R866: 1 — на шайбах с серебряным покрытием и регулярным рельефом при смазке фирмы «Smit»; 2 — серебряное покрытие, регулярный рельеф и мультисмазка — приработка с  $(CF_x)_n$ ; подслоя ПМС-600000; смазка — «Томфлон СК-250»; 3 — мероприятия по п. 2 при смазке «Долотол-М»; 4 — мероприятия по п. 2 без  $(CF_x)_n$  при смазке «Долотол-М»; 5 — серебряное покрытие, регулярный рельеф, смазка «Долотол-М» без приработки в КФ и подслоя ПМС

### Литература

1. Громаковский, Д. Г. Повышение долговечности узлов трения путем применения карбонофторидов / Д. Г. Громаковский, Н. Д. Кузнецов, Ю. Б. Куценко // Вестн. машиностроения. — 1987. — № 8. — С. 3–37.
2. Громаковский, Д. Г. Нанотехнологии. Упрочнение поверхностных слоев методом диффузионного молекулярного армирования / Д. Г. Громаковский [и др.] // Актуальные проблемы трибологии: сб. трудов Междунар. науч.-техн. конф. — М., Т. 2. — С. 95–106.

## Содержание

<i>Н.Л. Дмитрук, О.Ю. Борковская, Л.А. Матвеева, С.В. Мамыкин, Д.А. Науменко.</i> Фотоэлектрические свойства микрорельефных гетеропереходов металл-полупроводник с промежуточным слоем фуллерена C <sub>60</sub> .....	3
<i>Э.М. Шпилевский, В.С. Павлович, Е.В. Левшунова.</i> Спектрально-люминесцентные свойства фуллерена C <sub>60</sub> в полистироле и гексане.....	10
<i>Э.Р. Бадаמיшина, М.П. Гафурова.</i> Влияние допированного фуллерена C <sub>60</sub> на свойства полимеров.....	17
<i>Е.Г. Атовмян, Э.Р. Бадаמיшина, А.А. Гришук, В.П. Лодыгина, Я.И. Эстрин.</i> Функционализация углеродных наночастиц.....	25
<i>Б.В. Спицын, А.Е. Алексенко, Н.В. Серебрякова, А.П. Дементьев.</i> Поверхностная и объёмная модификация детонационного наноалмаза.....	30
<i>И.М. Неклюдов, Б.В. Борц, И.Г. Марченко.</i> Интеркаляция фуллеритов атомами металлов, распыленных пучками заряженных частиц.....	39
<i>В.В. Зверев, В.И. Коваленко, О.Г. Синяшин.</i> Взаимосвязь между структурой моноаддуктов и стабильностью бисаддуктов фуллерена C <sub>60</sub> .....	47
<i>Э.М. Шпилевский, А.А. Хмыль, М.Э. Шпилевский.</i> Металлфуллереновые материалы, полученные методами дугового электрического разряда и гальваники.....	53
<i>С.В. Адашкевич, В.Ф. Стельмах, В.П. Стригуцкий, Л.В. Стригуцкий, Г.Г. Федорук.</i> Об особенностях спектров ЭПР углеродсодержащих материалов	

с системой сопряженных связей при высоких уровнях СВЧ-мощности .....	60
<i>С.В. Адашкевич, В.Ф. Стельмах, Г.Г. Федорук.</i>	
Модель спаривания в системе локализованных электронов в полупроводниковых материалах .....	65
<i>С.Д. Куц, Н.С. Куюнко, Б.П. Тарасов. Углеродные наноматериалы как носители катализаторов гидрирования .....</i>	
	69
<i>К.А. Багдасарова, Г.П. Карпачева, Э.Л. Дзидзигури, Е.Н. Сидорова, Л.М. Земцов. Углеродные наночастицы в структуре ИК-пиролизованного полиакрилонитрила.....</i>	
	76
<i>В.М. Огенок, Л.В. Дубровина, О.В. Набока, С.В. Волков. Пористые неорганические композиты, модифицированные пиролитическим наноуглеродом из толуилендиизоцианата.....</i>	
	82
<i>О.П. Дмитренко, Н.П. Кулиш, В.И. Попенко, М.А. Заболотный, Н.М. Белый, Ю.И. Прилуцкий, Э.М. Шпилевский, В.В. Шлапацкая. Полимеризация плёнок фуллеренов, допированных атомами металла.....</i>	
	88
<i>Ю.М. Горячев, Н.И. Симан, Л.И. Фиалка. К вопросу о термодинамическом месте ФФС среди других углеродных материалов .....</i>	
	96
<i>Р.М. Богомолов, Д.Г. Громаковский, И.Д. Ибатуллин, С.М. Крылов, С.В. Шигин. Исследование мультислойной композиции, содержащей частицы фторированного графита.....</i>	
	102



Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ, СТРУКТУРИРОВАННЫЕ  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

Сборник научных статей

Ответственный за выпуск *Т. Е. Янчук*  
Корректор *О. С. Ярмак*  
Компьютерная верстка *М. Э. Шилевского*

Подписано в печать 02.09.2008. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.  
Гарнитура Таймс. Ризография. Усл. печ. л. 6,74. Уч.-изд. л. 5,02.  
Тираж 250 экз. Зак. 875.

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.