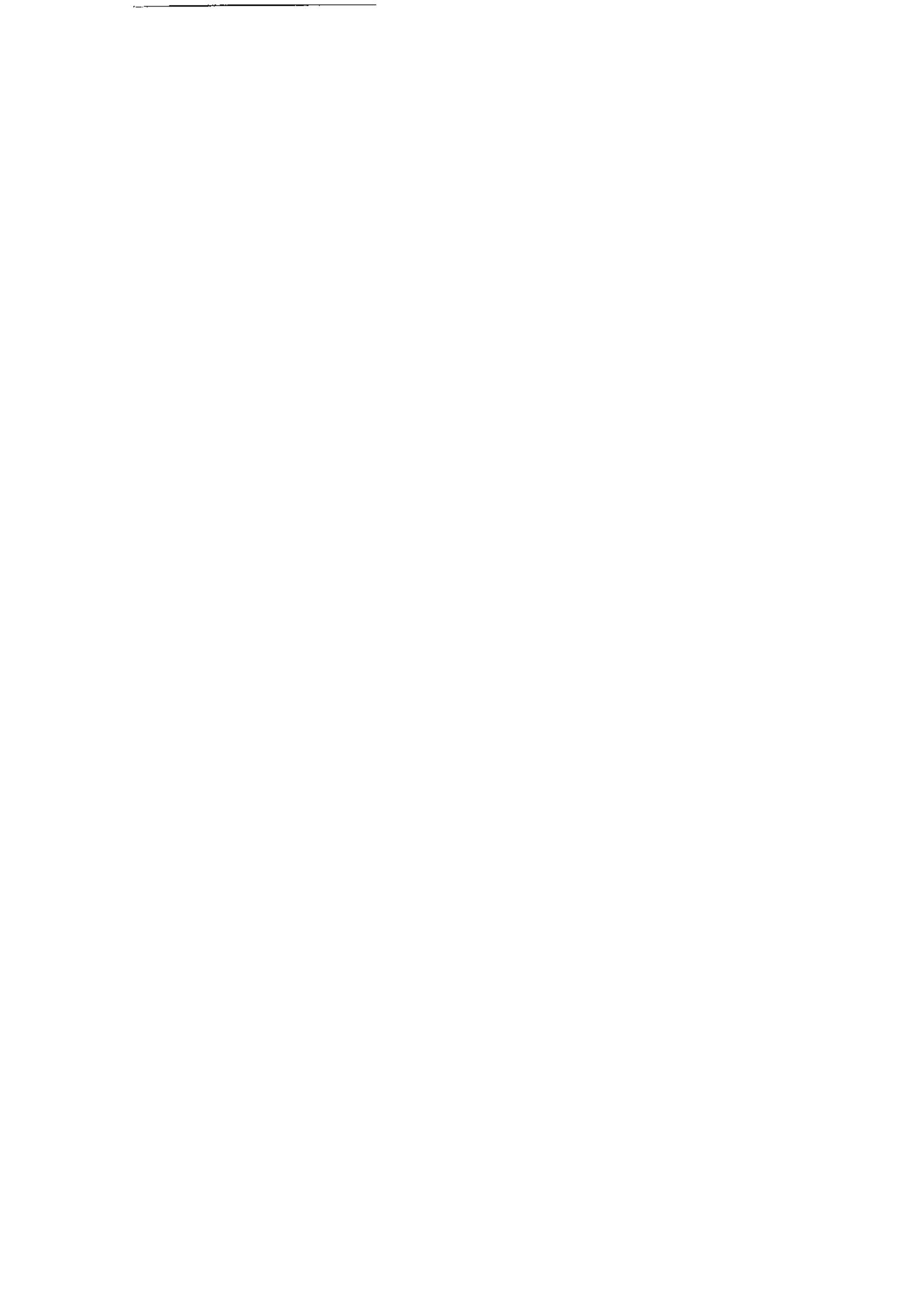


МАТЕРИАЛЫ С НАНОМЕТРОВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СТРУКТУРЫ

Сборник научных статей





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



МАТЕРИАЛЫ С НАНОМЕТРОВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ СТРУКТУРЫ

Сборник научных статей

МИНСК
«ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР БГУ»
2008

УДК 620.22
ББК 30.36
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 с нанометровыми элементами структуры :
М34 сб. науч. ст. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена ;
редкол. : П. А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. — Минск : Изд.
центр БГУ, 2008. — 177 с.
ISBN 978-985-476-666-9.

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
ББК 30.36

ISBN 978-985-476-666-9

© Институт тепло- и массообмена
НАН Беларуси, 2008

УДК 621.315.952

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРИРУЮЩИХ
ВОЗМОЖНОСТЕЙ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ
В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ**

**С.А. Жданок¹, Э.М. Шпилевский¹, Е.И. Марукович²,
В.Ю. Стеценко²**

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

² Институт технологии металлов НАН Беларуси,
г. Могилев, Беларусь, e-mail: info@itm.by

Введение

Фуллерены являются уникальными углеродными наночастицами. С их открытием в конце прошлого века материаловеды получили принципиально новые инструменты для конструирования материалов и структур и управления их свойствами. За короткое время появились тысячи публикаций как по методам синтеза фуллеренов, так и их использованию в разработке новых материалов [1--3].

Поскольку зародыши фаз расплавов имеют нанометровые размеры, то наночастицы безусловно должны влиять на процессы структурообразования при кристаллизации композиционных материалов. В настоящей работе исследовались

структурирующие возможности углеродных наночастиц в процессе кристаллизации галлия, индия, олова и алюминия.

1. Нанокристаллы в расплавах

Известно, что размеры зародышей кристаллов в расплавах имеют нанометровые значения. Поэтому исследования процессов образования, стабилизации и растворения нанокристаллов в жидких металлах и сплавах имеют большое значение, особенно для теорий модифицирования и кристаллизации.

Уменьшение равновесной температуры кристаллизации (плавления) ΔT при уменьшении радиуса нанокристалла r от $r \rightarrow \infty$ до r определяется уравнением Томсона [4]:

$$\Delta T = \frac{2\sigma M \cdot T_0}{r \cdot L}, \quad (1)$$

где M – молекулярная (атомная) масса нанокристалла;

σ – межфазное поверхностное натяжение между нанокристаллом и расплавом;

T_0 – равновесная температура кристаллизации (плавления) при $r \rightarrow \infty$;

L – молярная теплота кристаллизации (плавления).

Из классической теории кристаллизации металлов известно, что свободная энергия G_k образования зародыша радиуса r определяется следующим уравнением [5]:

$$G_k = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{L\Delta T_k \rho}{T_0 M} + 4\pi r^2 \sigma, \quad (2)$$

где ΔT_k — переохлаждение при кристаллизации.

В соответствии с классической теорией кристаллизации металлов считаем $\sigma = \text{const}$. Тогда уравнение (2) будет

иметь максимум, в соответствии с которым вводится понятие критического зародыша радиуса r_k . Значение r_k определяется из условия

$$\frac{dG_k}{dr} = 0. \quad (3)$$

Тогда из уравнения (2) получим:

$$r_k = \frac{2\sigma T_0 M}{L\Delta T_k \rho}. \quad (4)$$

Переохлаждение при кристаллизации определяется из (4):

$$\Delta T_k = \frac{2\sigma T_0 M}{r_k L \rho}. \quad (5)$$

Из уравнений (1) и (5) следует, что переохлаждение при кристаллизации критических зародышей — это, по сути, уменьшение равновесной температуры кристаллизации при уменьшении радиуса кристалла от $r \rightarrow \infty$ до r_k . Из этого следует, что процесс кристаллизации нанокристаллов зародышей металлов является равновесным, а формулы (4) и (5) применимы в основном к термодинамике равновесных нанокристаллов, т. е. к термодинамике процессов кристаллизации в относительно больших объемах металла. Установлено, что в этом (реальном) случае переохлаждение при кристаллизации жидких металлов в среднем равно 1 К [6]. При затвердевании малых капель металлов (неравновесная кристаллизация) переохлаждение составляет 77...370 °С [6, 7]. Это объясняется большой неравновесностью процессов кристаллизации нанокристаллов, для которых в этих условиях требуется значительно большее начальное переохлаждение, чем в равновесной системе [4, 8].

Исходя из экспериментальных значений переохлаждений при неравновесной кристаллизации критических зародышей $\Delta T_{нк}$ (затвердевание малых капель жидкого металла), определим их критические радиусы $r_{нк}$ по формуле (4) и сравним их с r_k при $\Delta T_k = 1$ К для разных металлов (табл. 1).

Таблица 1

Термодинамические параметры критических зародышей металлов [6, 7, 9]

Металл	T_0 , К	σ , мН/м	$\Delta T_{нк}$, К	$r_{нк}$, нм	r_k , нм
Al	934	93	195	0,82	160
Cu	1357	177	236	1,11	262
Pb	601	33	80	1,87	150
Sn	505	59	118	1,14	135

Известно, что при температуре, превышающей T_0 , радиусы сферических кристаллов Fe, Al, Cu и Pb соответственно составляют: 1,96 нм, 1,59 нм, 1,83 нм и 2,62 нм [10]. При температуре плавления диаметры кластеров металлов равны 5...15 нм [11]. Экспериментально установлено, что при скоростях охлаждения расплава $10^7 \dots 10^8$ К/с затвердевшие металлы состоят из нанокристаллов размером 10...100 нм [12]. Они, по сути, представляют собой замороженные зародыши. Из вышепредставленных данных и результатов табл. 1 следует, что классическая теория зародышеобразования дает очень заниженные радиусы критических зародышей. Из результатов табл. 1 также следует, что при $\Delta T_k = 1$ К среднее значение r_k получается в 4...40 раз выше, чем дает эксперимент. Это можно объяснить двумя причинами. Первая — критические радиусы зародышей, в соответствии с общепринятой (классической) теорией кристаллизации, определяют в неравновесных условиях, по относительно большому переохлаждению, которое является степенью неравновесности кристалли-

зующихся фаз. Вторая причина — межфазное поверхностное натяжение между нанокристаллом и расплавом (σ) принимают без учета его зависимости от радиуса нанокристалла. Вместе с тем известно, что с уменьшением его размера межфазное поверхностное натяжение на границе зародыш – расплав также уменьшается. В области малых радиусов кривизны межфазной поверхности раздела справедливо уравнение [4]:

$$\sigma = kr, \quad (6)$$

где k — коэффициент пропорциональности, зависящий от температуры и состава фаз.

Коэффициент k можно определить из уравнений (2), (3) и (6). Подставляя (6) в уравнение (2), из условия (3) получим:

$$k = \frac{L\Delta T_k \rho}{3T_0 M}. \quad (7)$$

Подставляя k в уравнение (6), получим:

$$\sigma = \frac{rL\Delta T_k \rho}{3T_0 M}. \quad (8)$$

Определим межфазное поверхностное натяжение на границе критический зародыш – расплав при $\Delta T_k = 1$ К для различных металлов с $r = r_k = 5$ нм и $r = r_k = 50$ нм [9].

Из табл. 1 и 2 следует, что уменьшение радиусов нанокристаллов металлов до значений 50...5 нм приводит к уменьшению σ в среднем в 7...70 раз. Таким образом, процесс зародышеобразования металлов и рост нанокристаллов происходит при очень малых значениях межфазного поверхностного натяжения. Для зародыша железа радиусом 5 нм значение σ в 113 раз меньше, чем аналогичное при $r \rightarrow \infty$ (табл. 1).

Рассмотрим процесс термодинамического равновесия между сферическим нанокристаллом и расплавом металла при температуре плавления. Для этого случая справедливо уравнение (1), где ΔT — снижение равновесной температуры плавления при уменьшении радиуса нанокристалла до значения r . Свободная энергия процесса плавления определяется уравнением:

$$G_n = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta g_n - 4\pi r^2 \sigma, \quad (9)$$

где Δg_n — удельная объемная свободная энергия плавления.

Она определяется уравнением [4, 5]:

$$\Delta g_n = \frac{L\Delta T_n \rho}{T_0 M}, \quad (10)$$

где ΔT_n — снижение температуры плавления.

По-прежнему считаем, что $\sigma = \text{const}$. Тогда уравнение (9) будет иметь минимум при $r = r_n$. Это означает, что нанокристаллы с $r = r_n$ имеют максимальную термодинамическую стабильность, так как их свободная энергия минимальна. Стабильный радиус нанокристалла при плавлении r_n определяется из условия:

$$\frac{dG_n}{dr} = 0. \quad (11)$$

Подставляя в (11) уравнения (9) и (10), получим:

$$r_n = \frac{2\sigma T_0 M}{L\Delta T_n \rho}. \quad (12)$$

Снижение температуры плавления при уменьшении радиуса нанокристаллов до r_n определяется следующим уравнением:

$$\Delta T_n = \frac{2\sigma T_0 M}{L r_n \rho}. \quad (13)$$

Уравнение (13) полностью соответствует уравнению (1). Следовательно, процессы кристаллизации и плавления нанокристаллов описываются одностипными уравнениями. Поэтому можно считать, что $\Delta T_k \approx \Delta T_n \approx 1$ К. Межфазное поверхностное натяжение на границе нанокристалл – расплав при плавлении по аналогии с кристаллизацией определяется из уравнения (6) и (9)–(11):

$$\sigma = \frac{L \Delta T_n r \rho}{3 T_0 M}. \quad (14)$$

Из условия $\Delta T_k \approx \Delta T_n$, уравнений (8), (14), (4) и (12) следует, что критический и стабильный радиусы нанокристаллов при кристаллизации и плавлении примерно равны. В соответствии с уравнениями (1), (5) и (13) эти процессы являются равновесными. Тогда должно быть: $\Delta G_k = \min$ и $\Delta G_n = \min$. В соответствии с классической теорией, кристаллы при $r = r_k$ имеют $\Delta G_k = \max$. Поэтому считают, что процесс кристаллизации является неравновесным и должен идти с переохлаждением. Кроме того, в соответствии с уравнениями (1), (5) и (13) ΔT_k и ΔT_n должны существенно зависеть от r и изменяться в достаточно больших пределах. На практике, в реальных условиях, при кристаллизации относительно больших масс металла ΔT_k в среднем равно 1 К, а при плавлении — $\Delta T_n = 0$ [6, 11]. Эти противоречия можно объяснить тем, что первоначально было принято необоснованное допущение $\sigma = \text{const}$. Поэтому классическая теория кристал-

лизации дает очень заниженные радиусы критических зародышей металлов, рассчитанные по формуле (4). Все это подтверждает тот факт, что при кристаллизации и плавлении нанокристаллов справедливы уравнения (6)–(8), (26). В соответствии с ними межфазное поверхностное натяжение между нанокристаллом металла и расплавом значительно ниже, чем дает классическая теория кристаллизации, что делает зародыши кристаллов более стабильным в расплаве.

Зависимость $\sigma = f(r)$ меняет классическое представление о процессах зародышеобразования, кристаллизации металлов и их плавлении. При $\sigma = kr$ функции G_k и G_n не будут иметь экстремумов. Кроме этого, подставляя в уравнение (2) значение σ из (8), а в уравнение (9) — значения (10) и (14), получим, что $G_k = 0$ и $G_n = 0$. Отсюда следует, что если изменения свободных энергий при кристаллизации и плавлении нанокристаллов равны нулю, то на их образование и расплавление не нужно затрачивать никакой свободной энергии. Это говорит о термодинамической стабильности и равновесности нанокристаллов в расплавах при кристаллизации и плавлении металлов. На практике при медленной кристаллизации больших масс металла отмечаются случаи, когда $\Delta T_k = 0$ [12]. Это также подтверждает тот факт, что $\sigma = kr$. Если $\Delta T_k = 0$ и $\Delta T_n = 0$, то из уравнений (8) и (14) следует, что $\sigma = 0$, поскольку коэффициент k , в соответствии с уравнением (7), обращается в ноль. Это означает, что наночастицы металла на границе с расплавом имеют переходный (пограничный) слой, который является частью нанокристалла. Этот слой по структуре постепенно переходит в жидкость, поэтому $\sigma = 0$. Пограничный слой с $\sigma = 0$ делает нанокристаллы термодинамически устойчивыми в расплавах. Если $\sigma = 0$, то процесс кристаллизации существенно облегчается и идет без переохлаждения. Поверхностно-активные элементы (ПАЭ)

изменяют состав пограничного слоя. В этом случае: $k > 0$ и $\sigma > 0$. Тогда из уравнения (8) следует, что $\Delta T_k > 0$, т. е. при кристаллизации металла возникает переохлаждение. Оно является следствием адсорбции ПАЭ на нанокристаллах металла в расплавах. По-видимому, $\Delta T_k = 1$ К отмечается при кристаллизации жидких металлов, в которых присутствуют такие ПАЭ как кислород и азот (реальные процессы затвердевания). При плавлении металлов адсорбция ПАЭ на нанокристаллах не происходит. Поэтому процесс плавления всегда идет при постоянной, равновесной температуре, что подтверждается экспериментально [13].

Определим термодинамическую устойчивость нанокристаллов при перегреве расплава выше температуры плавления. Условие растворения нанокристалла определяется уравнением:

$$dG_p < dG_\sigma, \quad (15)$$

где dG_p и dG_σ — изменения объемной и межфазной свободных энергий сферического нанокристалла при расплавлении его слоя толщиной dr . При небольших перегревах изменения объемной G_p и dG_σ межфазной свободных энергий при расплавлении сферического нанокристалла радиуса r определяются следующими уравнениями:

$$\begin{cases} G_p = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{L\rho}{M}, \\ G_\sigma = 4\pi r^2 \sigma. \end{cases} \quad (16)$$

Дифференцируя уравнения (16) по r и подставляя полученные значения в (15), получим:

$$\frac{rL\rho}{M} < 2\sigma. \quad (17)$$

При небольших перегревах σ слабо зависит от температуры и определяется уравнением (4). Тогда из (17) и (14) получим следующее условие растворения нанокристалла:

$$1 < \frac{2\Delta T_n}{3T_0}. \quad (18)$$

Из (18) следует, что после расплавления металла и небольшого перегрева расплава нанокристаллы сохраняют термодинамическую устойчивость и размер. Они, по-видимому, определяют структурную наследственность при затвердевании слитков.

Поскольку центром дендритного кристалла графита в чугуна является сферическое образование из скоагулированных равновесных нанокристаллов, то по аналогии принимаем, что процесс кристаллизации металлов начинается коагуляцией нанокристаллов расплава в центры кристаллизации, а заканчивается их ростом по дендритному механизму. При плавлении происходят обратные процессы: растворение дендритных кристаллов и декоагуляция центров кристаллизации. Рассмотрим термодинамику процесса коагуляция \rightarrow декоагуляция нанокристаллов при кристаллизации и плавлении металлов в отсутствие ПАЭ (кислород, азот). Принимаем, что при плавлении сферический центр кристаллизации радиуса r_1 декоагулирует на n сферических нанокристаллов радиусом r_2 . Изменение свободной энергии этого процесса $\Delta G_{\text{лк}}$ определяется следующим уравнением:

$$\Delta G_{\text{лк}} = 4\pi r_1^2 \sigma_1 - 4\pi r_2^2 \sigma_n n, \quad (19)$$

где σ_1 и σ_n — межфазные поверхностные натяжения нанокристаллов с радиусами r_1 и r_n . Значения r_1 , σ_1 и σ_n определяются следующими уравнениями:

$$\begin{cases} r_1 = r_n \sqrt[3]{n}, \\ \sigma_1 = kr_1, \\ \sigma_n = kr_n. \end{cases} \quad (20)$$

Подставляя эти значения в формулу (19), получим, что $\Delta G_{\text{дк}} = 0$. Отсюда следует, что процесс деагломерации центров кристаллизации при условиях (20) является равновесным и составляет часть процесса плавления. Считаем, что при кристаллизации n сферических нанокристаллов радиусом r_n коагулируют в сферический центр кристаллизации радиусом r_1 . Изменение свободной энергии этого процесса $\Delta G_{\text{кр}}$ определяется уравнением:

$$\Delta G_{\text{кр}} = 4\pi r_n^2 \sigma_n n - 4\pi r_1^2 \sigma_1. \quad (21)$$

Подставляя значения r_1 , σ_1 и σ_n из уравнений (20) в уравнение (21), получим, что $\Delta G_{\text{кр}} = 0$. Отсюда следует, что процесс коагуляции равновесных нанокристаллов в центр кристаллизации при условиях (20) является равновесным и составляет часть процесса кристаллизации. В ней наиболее важным фактором является интенсивность коагуляции нанокристаллов расплава, поскольку она во многом определяет дисперсность структуры слитков металла. В отсутствие ПАВ (кислород, сера, азот, водород и др.) интенсивность коагуляции нанокристаллов максимальна. В результате образуется относительно малое количество центров кристаллизации, переохлаждение минимально, а структура фаз — относительно крупная (действие избытка модификаторов — перемодифицирование). При той же скорости затвердевания присутствие относительно малого (остаточного) количества ПАВ замедляет процесс коагуляции нанокристаллов фаз, переохлаждение увеличивается. В результате дисперсность фаз повышается.

ется (действие модификатора в определенных (рабочих) концентрациях). В отсутствие модификаторов — содержание ПАВ максимально, интенсивность коагуляции нанокристаллов минимальна, число центров кристаллизации минимально, переохлаждение максимально, а структура — крупнокристаллическая. Но если скорость кристаллизации очень велика, то ПАВ не влияют на структуру сплава, так как каждый нанокристалл становится центром кристаллизации и полученная структура — высокодисперсная. Пример тому — литье закалочным затвердеванием, позволяющее получать слитки с ультрадисперсной структурой без применения модификаторов [14].

Таким образом, основным положением в теории устойчивости нанокристаллов в расплавах является то, что межфазное поверхностное натяжение на границе жидкого металла с нанокристаллом линейно зависит от его радиуса [15]. Благодаря этому, нанокристаллы становятся термодинамически устойчивыми в расплавах. Поэтому любая система «нанокристаллы – расплав» является коллоидным раствором, устойчивость которого зависит от процессов сорбции и десорбции поверхностно-активных частиц на межфазных границах. Существенное снижение межфазного поверхностного натяжения дает возможность наночастице быть центром кристаллизации [16].

2. Введение углеродных наночастиц в расплавы металлов

Получение композита из расплавов металлов, наполненных углеродными наночастицами (УНЧ), осуществлялось плавкой заготовок исходных материалов в керамическом тигле с косвенным подогревом. Диспергирование и распределение УНЧ в расплаве производилось специальным устройством.

При плавке алюминия на воздухе образуется плотный, трудно проницаемый слой окиси алюминия на поверхности расплава. Присутствие слоя окиси алюминия предотвращает химическое взаимодействие расплавленного алюминия с материалом тигля. Для уменьшения толщины слоя окисла на поверхности тигля и увеличение проницаемости этого слоя частицами наполнителя, используется тот же наполнитель. Наполнитель, состоящий из углеродных наночастиц размером 10...100 нм, имеющих высокую коагулирующую способность, образует плотный защитный слой, уменьшающий толщину оксидной пленки на зеркале расплава основного металла. Разбивание конгломерата наночастиц на поверхности расплава осуществляется механическим воздействием куполообразного диска, при опускании его в расплав и воздействием механических колебаний высокой частоты. На рис. 1 представлены структуры сплавов, вырезанных из разных частей отливки.

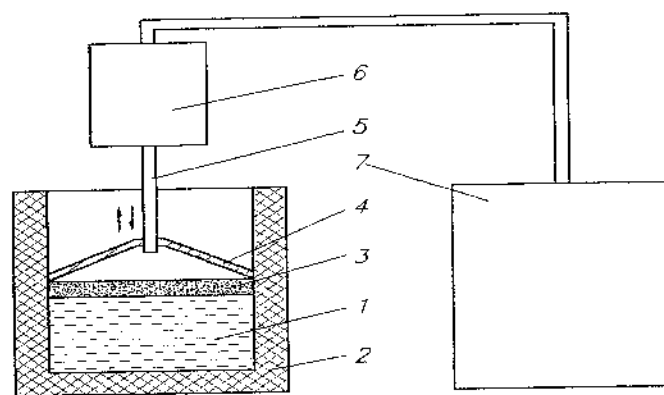


Рис. 1. Схема ультразвукового диспергирования ультрадисперсных частиц в расплавах металлов: 1 — расплав; 2 — тигель; 3 — ультрадисперсные частицы; 4 — конус; 5 — шток; 6 — преобразователь магнитострикционный; 7 — генератор ультразвуковой

Проведенные исследования выявили сложность получения композиционного материала на основе алюминия диспергированного УНТ. Выявлен ряд технологических особенностей по их получению.

3. Структурирование расплавов металлов наночастицами

Добавление углеродных наночастиц в расплавы металлов приводит к тому, что даже значительное (до 10 °С) переохлаждение не обеспечивает старт процессу кристаллизации. Например, кристаллизация расплава галлия с массовой долей введенных фуллеренов 1,0 %, а также расплава галлия с массовой долей УНТ 1,0 % произошла лишь при снижении температуры до 15 °С.

На рис. 2 представлены диаграммы нагрева и охлаждения образцов галлия (с массовой долей УНТ 1,0 %), подвергнутых перегреву в расплавленном состоянии до разных температур. Образцы, для которых получены кривые 1 и 2, имели один и тот же состав и отличались лишь температурой перегрева расплава.

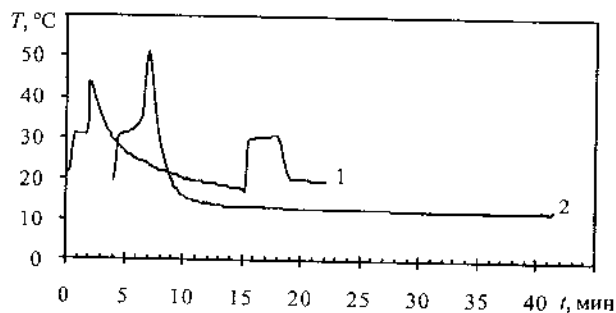


Рис. 2. Изменение температуры образцов галлия с массовой долей УНТ 1 % при нагревании и охлаждении (площадки: 1 — плавление; 2 — кристаллизация)

Диаграммы нагрева и охлаждения для Ga – 1,0 мас. % C₆₀, а также для индия, содержащего C₆₀ с массовой долей 1,0 % или УНТ с массовой долей 1,0 %, качественно аналогичны.

Температура переохлаждения расплавов зависит от степени перегрева (превышение температуры расплава, содержащего углеродные наночастицы, выше температуры плавления металла). В табл. 2 приведены значения температур переохлаждения для расплавов галлия и индия, содержащих углеродные наночастицы с массовой долей 1,0 %.

Таблица 2

Значения температур переохлаждения для расплавов галлия и индия, содержащих углеродные наночастицы с массовой долей 1 %

Металл	Наполнитель	Перегрев ΔT_r , °C	Переохлаждение ΔT_x , °C
Ga	C ₆₀	1,0	2,1
		5,0	4,0
		25,0	22
	УНТ	5,5	4,5
		25	20,5
In	C ₆₀	10	8,6
		22	2,0
	УНТ	35	8,0

Полученные результаты свидетельствуют о кластеризации расплава вследствие образования внутренних поверхностей углеродная наночастица – металлический расплав. Вокруг углеродной наночастицы образуется переходной слой, который структурирован наночастицей и отличается по своим свойствам от расплава металла. Даже при небольшой массовой доле углеродных наночастиц их количество в единице объема достаточно высоко. Так, при введении фуллерита с массовой долей 1 % в расплав галлия концентрация молекул

фуллеренов составляет $5,0 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, что соответствует расстоянию между центрами соседних молекул C_{60} 1,5...1,7 нм.

Зависимость температуры переохлаждения расплавов от температуры перегрева обусловлена распределением с введенных углеродных наночастиц по объему металла и степени их коагуляции.

Как иллюстрирует рис. 3, наблюдается существенное различие в распределениях УНТ в слитке. Наиболее высокая доля УНТ распределена в средней части слитка.

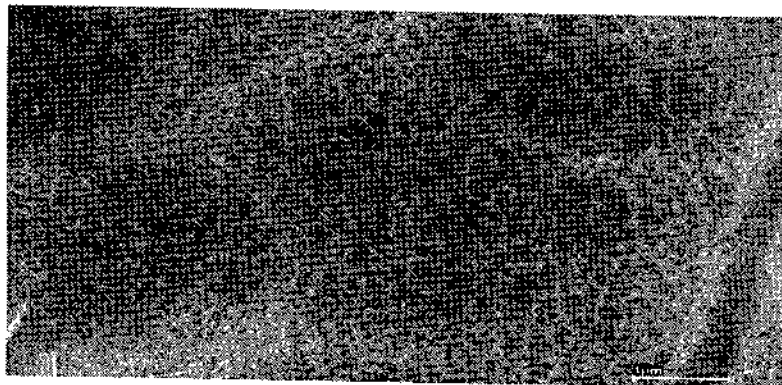


Рис. 3. Поверхность сплава галлия с углеродными трубками (массовая доля 1 %)

Наибольшая однородность в распределении УНТ в нижней части слитка. Верхняя часть слитка содержит скопления УНТ, распределение которых неравномерно.

Различие в структурах, отражающих массовую долю и равномерность распределения углеродных нанотрубок в отливке, обусловлено тем, что ультразвуковое диспергирование при двухразовой проходке по высоте не обеспечило равномерного распределения наночастиц наполнителя в металлических расплавах. В то же время полученные результаты свидетельствуют, что примененное устройство достаточно

хорошо диспергирует слипшиеся УНТ и в фронтальной части расплава обеспечивает относительно неплохую равномерность в пределах определенной зоны.

Наибольший интерес представляют нижняя и средняя зоны. В нижней зоне обеспечивается высокая однородность распределения и ультрадисперсность частиц. Средняя зона содержит повышенную массовую долю УНТ и характеризуется мелкодисперсностью зерен сплава. Такая структура представляет интерес сама по себе, кроме того, может быть использована как лигатура для введения УНТ в алюминиевые сплавы.

Для образцов с долевым составом УНТ примерно 1 % микротвердость более чем в 1,5 раза выше, чем для чистого алюминия, что подтверждает ранее полученные данные [3].

Олово, по сравнению с алюминием, имеет более низкую температуру плавления, меньшую пленку окисла, меньшую скорость распространения звука, большую плотность. Для диспергирования и равномерного распределения наполнителя в олове, как и других металлов, меняются только режимы работы устройства, например перегрев расплава, изменение мощности ультразвукового воздействия, время ультразвукового воздействия, которое может меняться с глубиной погружения в расплав.

Несмотря на более значимые различия в плотностях компонентов данного сплава (Sn + УНТ) по сравнению со сплавами Al + УНТ, перемешивание УНТ в расплаве олова осуществляется лучше, обеспечивая более равномерное распределение УНТ по объему расплава. На рис. 2 представлены структуры сплавов олова с УНТ, содержащих разные весовые доли УНТ.

Как демонстрируют приведенные на рис. 4 и 5 фотографии структуры поверхности, размер зерен слабо зависит от массовой доли углеродных нанотрубок.



Рис. 4. Поверхность сплава олова с углеродными трубками (массовая доля 1,0 %)

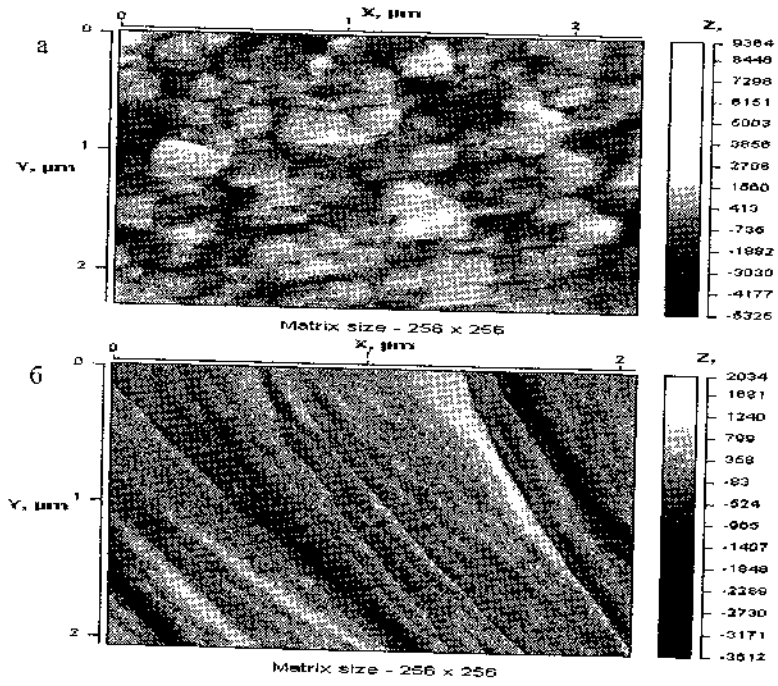


Рис. 5. Вид поверхностей композиционного материала и чистого алюминия: а — Al + 1,9 % УНТ; б — алюминий

Было установлено, что на размеры зерен α -фазы и твердость опытных образцов нанотрубки при температурах замешивания 750, 800 и 850 °С существенного влияния не оказали. Во всех случаях размер зерна алюминия был примерно одинаковым, а твердость составляла 36...41 НВ. Дифракционные максимумы алюминия и максимумы отражений, соответствующих УНТ, ясно прослеживаются на рентгенограмме, представленной на рис. 6.

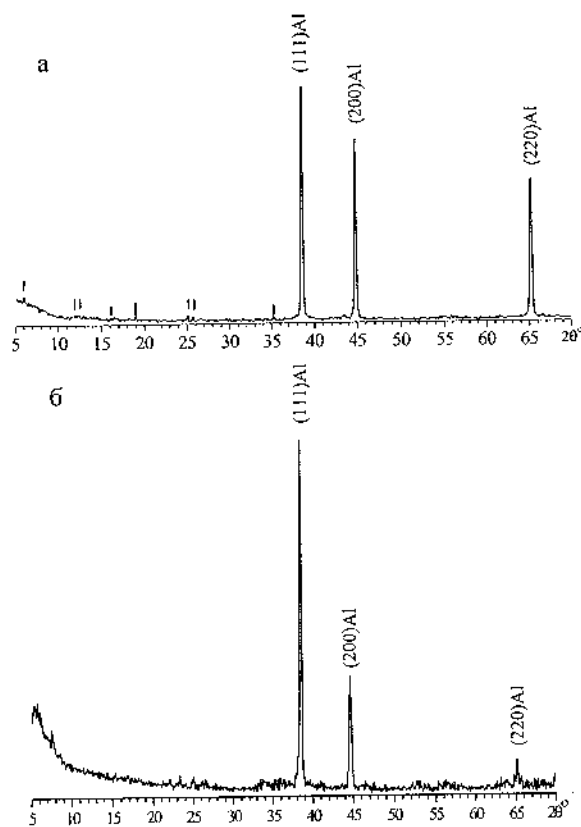


Рис. 6. Рентгенограмма композиционного материала (Al + 1,9 % УНТ) (а) и чистого алюминия (б)

Было установлено, что существенного различия по микроструктуре слитков, содержащих УНТ и без них, полученных в кокиле, охлажденном на воздухе, не обнаружено. Твердость образцов с УНТ и без них была одинаковой и составляла в среднем 26 НВ. Также не обнаружено существенного различия по микроструктуре слитков с УНТ и без них, полученных в кокиле, охлажденном на воздухе. Твердость образцов в обоих случаях составляла в среднем 37 НВ. Разность в твердости, а соответственно и в прочности, получена за счет различной скорости затвердевания алюминиевого сплава, а не содержания УНТ.

Выводы

1. Установлено, что нанокристаллы термодинамически устойчивы в расплавах металлов, благодаря существенному снижению межфазной свободной энергии.
2. Разработана методика, позволяющая металлургическим методом модифицировать металлы углеродными наночастицами.
3. Добавление фуллеренов и углеродных нанотрубок в расплав металлов создает сеть внутренних поверхностей, препятствующих росту зародышей, что приводит к окончанию кристаллизации при значениях радиусов кристаллитов меньше критического размера.

Литература

1. Шпак, А. П. Кластерные и наноструктурные материалы / А. П. Шпак, В. А. Куницкий, В. Л. Карбовский. – Киев, 2001. – 587 с.
2. 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.

3. Витязь, П. А. Вещества и материалы на основе углеродных наночастиц / П. А. Витязь, С. А. Жданок, Э. М. Шпилевский // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: сб. науч. ст. – Минск, 2005. – С. 3–14.
4. Русанов, А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л., 1967.
5. Куманин, И. Б. Вопросы теории литейных процессов. Формирование отливок в процессах затвердевания и охлаждения сплава: учеб. пособие для металлург. вузов и фак. / И. Б. Куманин. – М., 1976.
6. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. – М., 1968.
7. Флемингс, М. Процессы затвердевания / М. Флемингс. – М., 1977.
8. Жуховицкий, А. А. Физико-химические основы металлургических процессов / А. А. Жуховицкий [и др.]. – М., 1973.
9. Свойства элементов: справочник: в 2 ч. / под ред. Г. В. Самсонова. – М., 1976. – Ч. 1.
10. Ершов, Г. С. Свойство металлургических расплавов и их взаимодействие в сталеплавильных процессах / Г. С. Ершов, Ю. Б. Бычков. – М., 1983.
11. Уббелоде, А. Р. Расплавленное состояние вещества / А. Р. Уббелоде. – М., 1982.
12. Салли, И. В. Кристаллизация расплавов / И. В. Салли. – Киев, 1974.
13. Гуляев, Б. Б. Теория литейных процессов / Б. Б. Гуляев. – Л., 1976.
14. Марукович, Е. И. Получение отливок из заэвтектического силумина методом литья закалочным затвердеванием / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2005. – № 2. – С. 142–144.

15. Марукович, Е. И. Устойчивость нанокристаллов в расплавах / Е. И. Марукович, В. Ю. Стеценко // Литье и металлургия. – 2007. – № 2. – С. 146–149.
16. Стеценко, В. Ю. О зародышеобразовании при затверждении металлов / В. Ю. Стеценко, Е. И. Марукович // Металлургия машиностроения. – 2007. – № 1. – С. 32–37.

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР
НА СТАЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ
ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ ПРОПАНОБУТАНОВОЙ СМЕСИ
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

**С.А. Жданок, И.Ф. Буяков, А.В. Крауклис,
К.О. Борисевич**

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: borisevich-kir@yandex.ru

Введение

Существует множество методов получения углеродных наноматериалов (УНМ), среди них наиболее известны следующие: распыление графитового электрода в электрической дуге [1], лазерная абляция графита [2], процесс химического осаждения в газовой фазе [3, 4]. Большинство способов получения углеродных наноструктур требуют создания особых условий для синтеза: низкие давления, использование катализатора, высокие температуры, что ведет к увеличению энергозатрат и снижению эффективности процесса.

В настоящей работе изложены материалы исследований процесса образования УНМ из продуктов разложения пропанобутановой смеси в низкотемпературной плазме, при этом рост структурированных форм углерода происходил на металлической поверхности в отсутствие катализатора при атмосферном давлении.

Рабочие условия

Создание подходящих энергетических условий для разложения пропанобутановой смеси и поддержания требуемой температуры на стальной стенке плазмохимического ре-

актора (ПХР) осуществлялось за счет генератора низкотемпературной плазмы (плазмотрона) электрической мощностью 25...35 кВт. Ток и напряжение изменялись в диапазонах 140...180 А и 150...200 В соответственно. В качестве плазмообразующего газа использовался воздух (расход 2...8 м³/ч). Во время всех экспериментов фиксировалась температура в различных зонах плазмохимического реактора, а также давление и расход входящих газов.

Рабочая смесь представляла собой смесь пропан-бутана с воздухом и подавалась в плазменный поток на выходе плазмотрона. Конструкция установки (рис. 1) устроена таким образом, что «факел» плазменного потока направляется непосредственно в ПХР, который представлял собой металлическую трубу с теплоизолированной вставкой из нержавеющей стали с внутренним диаметром 190 мм. Смесь сырья и воздуха (рабочая смесь) подавалась в поток воздушной плазмы сразу на выходе из анода. Типичный суммарный расход составлял 5 м³/ч, что обеспечивало производительность установки по углеродному материалу около 100...150 г/ч. Состав смеси был несколько богаче, чем требовалось для проведения законченной реакции частичного окисления (для метано-воздушной смеси $\gamma = 4$). При этом при взаимодействии с горячим потоком плазмы после протекания реакции частичного окисления образовывалась смесь, состоящая из азота, водорода, оксида углерода и непрореагировавшего углеводорода. Эта часть, разлагаясь на горячих металлических стенках вставки ПХР, формировала углеродные наноструктуры. Некоторая часть углеводородов подвергалась пиролизу, образуя частицы сажи, которые затем улавливались в закалочной скрубберной системе. В состав системы входили форсунки, создающие водяную завесу, которая «перехватывала» сажу, образуя суспензию в водяном баке установки.

Почти все эксперименты включали две стадии: предварительный разогрев ПХР на воздухе, что составляло ориентировочно 5...7 мин (до достижения температуры поверхности вставки порядка 650...700 °С), и далее рабочий режим с характерной температурой поверхности 700...850 °С.

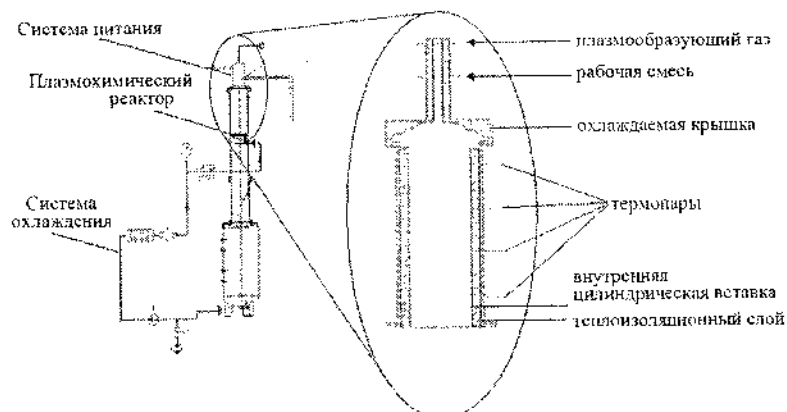


Рис. 1. Схематический рисунок установки для получения углеродных наноматериалов в низкотемпературной плазме

Сбор материала осуществлялся со стенки ПХР (в сухом виде) и из суспензии после ее выпаривания.

Результаты и обсуждение

Сбор материала для анализа осуществлялся из двух зон, как было отмечено выше. После каждого эксперимента сажеводная суспензия откачивалась в специальные отстойники, где находилась в течение определенного времени (до 24 ч), после чего подвергалась выпариванию и сушке. Конечный продукт представлял собой черно-серый порошок со средней насыпной плотностью 0,2 г/см³. Содержание структурированных форм углерода в продукте определялось с использованием просвечивающей и сканирующей электронной

микроскопии (ПЭМ и СЭМ). На рис. 2 представлены фотографии материала.

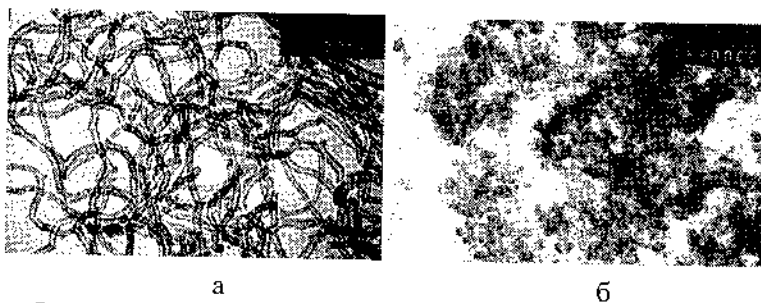


Рис. 2. ПЭМ-фотографии УНМ: а — УНМ, образующийся на стенках ПХР; б — УНМ в порошке из суспензии после сушки

Анализ микрофотографий углеродного материала, полученных при проведении многочисленных экспериментов, показал, что сухой порошок, извлеченный из суспензии, содержит в основном частицы аморфного углерода различных размеров (сажевые частицы, хлопья). Материал, собранный со стенок ПХР, содержал до 40...50 % структурированного углерода и до 30 % аморфного. Остальную часть составляли графитоподобные структуры (до 15 %) и частицы металлов и их окислов (до 5 %). Депозит, содержащий наноструктуры, подвергали специальной кислотной и термической обработке для очистки от аморфного углерода и частиц металлов. После очистки содержание структурированного углерода в таком материале достигало 70...80 %. Таким образом можно заключить, что образование углеродных наноструктур происходит на металлической железоникелевой (нержавеющая сталь) поверхности, что согласуется с гипотезой образования УНМ по карбидному циклу [5–7].

На рис. 3 представлены наиболее типичные микрофотографии материала из зоны ПХР, выполненные с помощью

сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). Как видно из фотографий, часть углеродных структур представляет собой волокна различной длины и формы с характерными диаметрами 100...200 нм и выше. Кроме того, материал содержит структуры меньших диаметров 50...70 нм, длина которых достигала 1 мкм, которые можно отнести к многостенным углеродным нанотрубкам.

Анализ распределения структуры углеродного материала по толщине слоя показал, что наиболее структурированная часть располагается вблизи металлической поверхности.

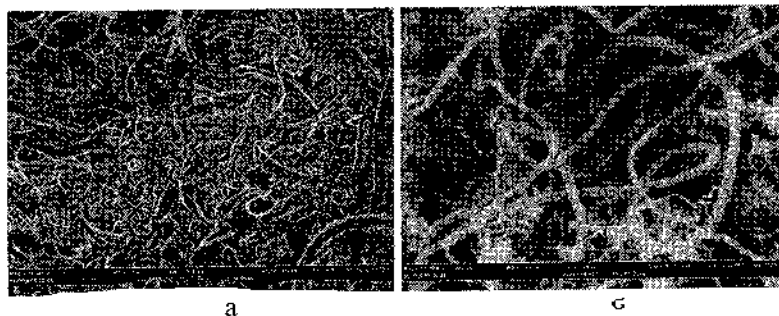


Рис. 3. СЭМ-фотографии УНМ, образующегося на стенках ПХР: а — характерный масштаб 2 мкм; б — характерный масштаб 200 нм

Заключение

Таким образом, в ходе проведенных исследований был освоен процесс получения углеродных наноструктур при разложении газообразных углеводородов в низкотемпературной плазме с производительностью по углеродному наноматериалу до 100 г/ч. Результаты экспериментов показывают, что углеродные наноструктуры образуются при температурах 600...700 °С непосредственно на стальной поверхности, которая играет роль катализатора и определяет многообразие морфологии получаемых структур.

Литература

1. Cadck, M. Optimisation of the arc-discharge production of multi-walled carbon nanotubes / M. Cadck [et al.] // Carbon. – 2002. – Vol. 40. – P. 923–928.
2. Arepalli, S. Production and measurements of individual single-wall nanotubes and small ropes of carbon / S. Arepalli [et al.] // Applied Physics Letters. – 2001. – Vol. 78, № 10. – P. 1–3.
3. Chen, P. Comparative studies on the structure and electronic properties of carbon nanotubes prepared by the catalytic pyrolysis of CH₄ and disproportionation of CO / P. Chen [et al.] // Carbon. – 2000. – Vol. 38. – P. 139–143.
4. Kiselev, N. A. Carbon micro- and nanotubes synthesized by PE-CVD technique: Tube structure and catalytic particles crystallography / N. A. Kiselev [et al.] // Carbon. – 2004. – Vol. 42. – P. 149–161.
5. Буянов, Р. А. О процессах, происходящих в металлических частицах при каталитическом разложении на них углеводородов по механизму карбидного цикла / Р. А. Буянов, В. В. Чесноков // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – № 13. – С. 37–40.
6. Bai, J. B. Growth of nanotube/nanofibre coils by CVD on an alumina substrate / J. B. Bai // Materials Lett. – 2003. – Vol. 57, № 18. – P. 2629–2633.
7. Чесноков, В. В. Закономерности формирования различных морфологических структур углерода из углеводородов на никельсодержащих катализаторах / В. В. Чесноков [и др.] // Кинетика и катализ. – 1994. – Т. 35, № 3. – С. 146–152.

**TWO PHASE HEAT TRANSFER ENHANCEMENT
IN MICROCHANNELS WITH POROUS STRUCTURES****L.L. Vasiliev**Luikov Heat & Mass Transfer Institute NAS of Belarus,
Minsk, Belarus, e-mail: Leonard_Vasiliev@rambler.ru**Introduction**

Capillary-porous coating is vacant for modern micro and optoelectronic cooling systems. Fluid transport in mini-channels covered by capillary porous structure is a coupled problem encompassing liquid evaporation from the pores, capillary flow inside the porous matrix as well as fluid transport and heat transfer. Such wicks are promising for mini/micro heat pipes and thermosyphons. The liquid films disposed under the micro structured (porous) surfaces have some advantages to compare with conventional wicks, or liquid cooling systems--the improvement of the film homogeneous distribution over the heat loaded wall and the heat transfer intensification at evaporation. The micro-channel porous coating net provides a large surface area in a given volume. The interaction of a liquid with micro and nano-structured capillary-porous medium is a challenging problem that is critical to advanced heat transfer process. Actually some interesting designs of mini heat pipes are available in literature. Recently miniature loop heat pipe (MLHP) with "noninverted" meniscus of evaporation was tested (Maziuk, 2006), which realized the same concept as it was earlier suggested in Luikov Heat and Mass transfer Institute patents on heat pipes (Vasiliev, 1981, 1982, 1994), Fig. 1.

This new approach of MLHP has a capillary-porous wick, porous membrane to separate the liquid in compensating chamber and vapor channel in the evaporator. The thin porous structure on

the heat loaded wall of the evaporator is made from high thermal conductivity material (copper sintered powder, Al_2O_3 nano particles). The length of the evaporator is critical via heat flux. Such heat pipes become convenient to apply for micro/miniature electronic and optoelectronic cooling systems (Vasiliev, 2004), because they have the internal thermal resistance of evaporator significantly lower and critical heat flux much higher than in conventional LHP evaporators with “inverted meniscus” of evaporation. Another available approach to efficient electronic components cooling is micro machined channels application (Kuznetsov, 2005). So, the objective of this work is to develop an advanced mini porous wick, or nano porous coating for MLHP and mini thermosyphons evaporators, or apply nano-fluids to improve the efficiency of the abovementioned cooling systems.

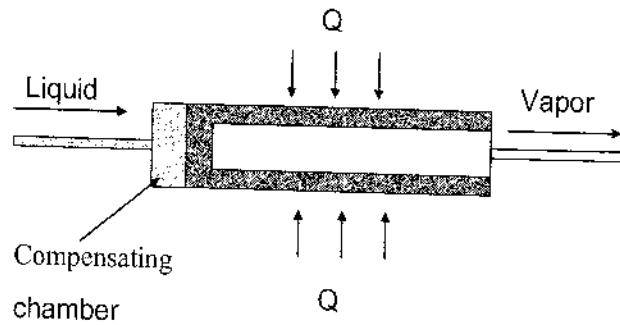


Fig. 1. Evaporator with porous membrane, capillary-porous wick and compensating chamber

Recently some experiments were carried out in the Luikov Institute, Minsk, Belarus aimed for investigation of mini/micro scale heat transfer of two-phase fluid flow at heat flux ranges $10 \dots 300 \text{ W/cm}^2$ in long mini-channels (100...300 mm) with MLHP evaporator thickness 1,5...2 mm. The general goal of such experiments was to develop a new option of MLHP technology to

be applied to cool electronic components. Since metal sintered powder wicks applied in such evaporators are generally near 50 % porous, there is a large surface area available for liquid films evaporation. Typical copper sintered powder wicks handle 50...70 W/cm², and have been tested up to 250 W/cm². Besides copper sintered powder wicks, Al₂O₃ nano particles are welcomed as heat transfer intensifier with boiling (Ojha, 2006).

The MLHP, or mini thermosyphon evaporators are cylindrical, or flat, have a small diameter, or thickness less than capillary constant of the working fluid. The typical schema of such thermosyphon evaporator, Fig. 2 show us the presence of the liquid flow along the micro-structured (porous) heat loaded wall of the evaporator. There are two modes of heat transfer in such evaporator: 1) evaporating cooling inside the pores of the wick; 2) liquid flow cooling of mini channel. In such evaporator capillary-porous structure has the optimal thermal and hydraulic conductivity to transfer the liquid in a short way from the channel through micropores inside the wick and organize the meniscus interface curvature of evaporation heat transfer on the joint space (interface) of micro and macropores. Macropores are used as channels to escape the vapor out of porous coating.

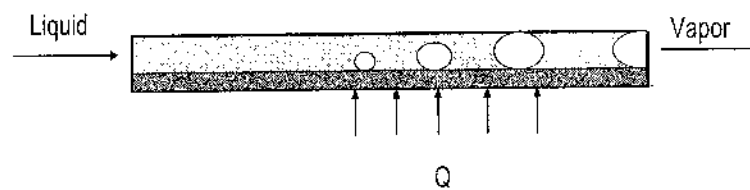


Fig. 2. Mini evaporator of thermosyphon with two ways of heat transfer — evaporating heat transfer inside porous structure and two-phase forced convection heat transfer in the channel

The flow limitation is related to momentum conservation in the fluid flow along the loop. The static pressure of the liquid col-

umn in the liquid channel is considered as the driving force at the evaporator inlet. The major pressure drop in the loop is related with the viscous pressure drop in the vapor channel. In MLHP maximum capillary pressure of the porous coating should exceed the pressure drop in micropores and macropores of capillary structure and viscous forces in the vapor channel under the nominal heat load, Fig. 4.

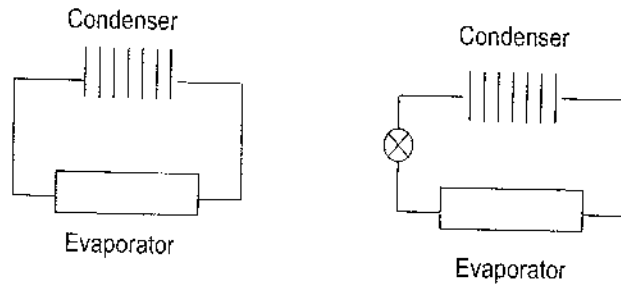


Fig. 3. Different modes of mini thermosyphon (left), or two-phase forced convection cooling system application with mechanical pump (right)

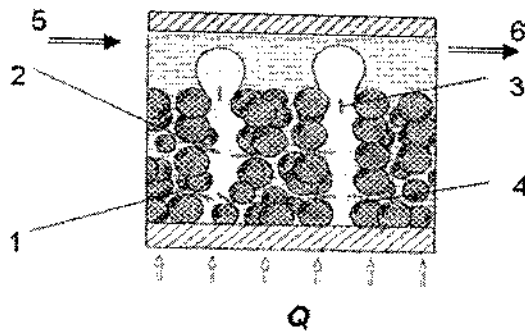


Fig. 4. Element of the MLHP evaporator: 1 — micro-pore; 2 — meniscus of evaporation; 3 — macro-pore with vapor bubble; 4 — micro (nano) particle; 5-6 — liquid flow input and output

The key component of hydrodynamics in such element of MLHP is ejection of bubbles from the macropores to the open

space and resulting dynamic pressure inside the annular channel that induce liquid influx to the annular gap. The procedure of heat and mass transfer in such evaporator is interesting to visualize to be sure in what way the vapor bubbles are interacting with liquid film in the channel. Are they serves as mini compressors to push the two-phase flow along the evaporator? For the case of visualization the transparent (glass) tube was placed over heat loaded tube with porous coating to organize the annular mini-channel, Fig. 5.

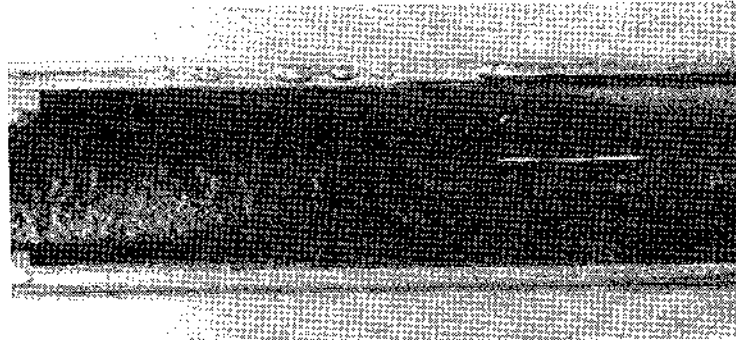


Fig. 5. Fluid flow (propane) visualization in annular mini-channel (thickness — δg), over copper tube with capillary-porous coating (thickness — δ), ($\delta = 0,3$ mm; $\delta g = 3$ mm; $q = 0,25$ kW/m²)

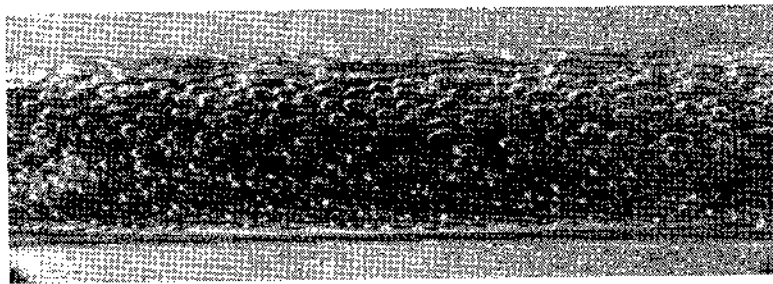


Fig. 6. Fluid flow (propane) visualization in annular mini-channel (thickness δg), and capillary-porous coating (thickness δ) over copper tube, ($\delta = 0,3$ mm; $\delta g = 3$ mm; $q = 34$ kW/m²)

Experiments were carried out on the experimental set-up, earlier described in (Vasiliev, 2004). A copper tube ($D = 20$ mm, $L = 100$ mm) with copper sintered powder coating (porosity $\sim 50\%$, particle diameter $63 \dots 100 \mu\text{m}$, thickness $0,1 \dots 0,8$ mm) was placed horizontally inside the test vessel with liquid pool. The thickness of annular mini-channel was varied from $0,1$ to 2 mm. A heat flow to copper tube was supplied by the cartridge heater. The condenser disposed above the liquid pool interface ensured the saturation temperature inside the testing chamber.

In operation of the evaporator the key components — bubbles and liquid column static pressure work in concert and ensure a proper amount of liquid flow in the channel. The liquid flow is entering from condenser to the evaporator and move along the tube with porous coating. New data were obtained for a flooded and partially flooded sample at different heights of meniscus Z between liquid and vapor zones in the annular channel. A micro scale effect took place inside the porous body and a mini-scale effect was observed in mini-channel (Ghiu, 2005).

During the experiment, when the heat flux in the evaporator is increasing, vapor accumulates in the top of the channel, Fig. 5. Due to confined space the vapor bubbles take the shape of slugs. Visual analysis, Fig. 6, and experimental data, Fig. 7, confirm the intensification of the evaporative heat transfer up to $8 \dots 10$ times to compare with propane pool boiling on the smooth horizontal tube.

Such design of the evaporator enhance heat transfer up to $2,5 \dots 3$ times ($\sim 40 \text{ kW}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$) to compare with the same copper tube placed in the liquid pool due to two-phase forced convection heat transfer inside the channel, Fig. 7, 8. The uniform bubbles ejected from macropores of the wick act as a miniature pumps allowing the liquid to move along the channel and be sucked by capillary forces of the wick.

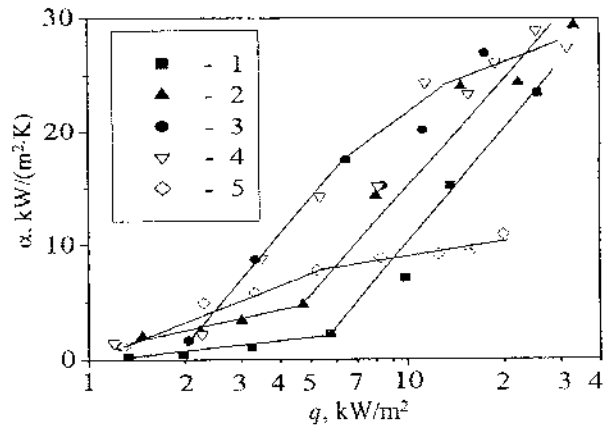


Fig. 7. Heat transfer of a copper tube with porous coating disposed in the liquid pool (curve 1) and inside the annular mini-channel with different height of liquid-vapor interface " h ": 2 — 75 mm; 3 — 20 mm; 4 — 15 mm; 5 — 10 mm

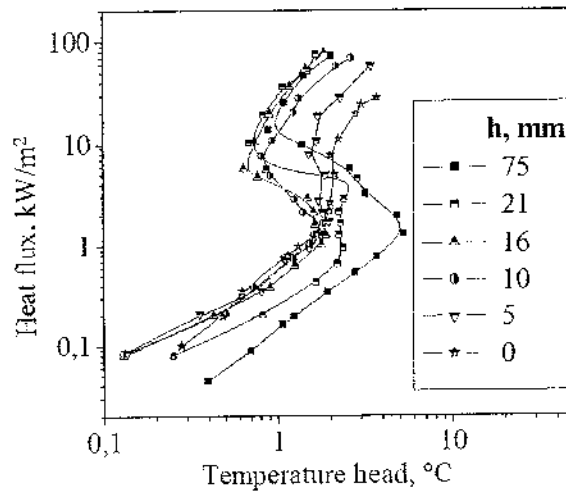


Fig. 8. Heat flux versus temperature drop ΔT between heat loaded tube and saturated vapor for different liquid interface height " h " inside the annular mini-channel: 1 — 75 mm; 2 — 21 mm; 3 — 16 mm; 4 — 10 mm; 5 — 5 mm; 6 — 0 mm

Visualization of the micro heat pipe effect inside the porous structure + two-phase forced convection in the annular mini-channel stimulated by vapor bubble generation testifies the availability of thermodynamically efficient mechanism of the semiconductor component cooling system. The meniscus of the liquid interface between micro and macropores inside the porous structure is shown on Fig. 9.

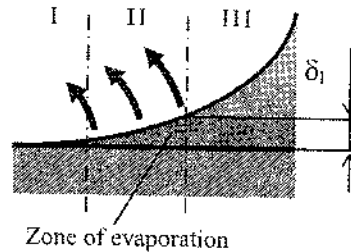


Fig. 9. Three zones of evaporation in the meniscus interface between micro and macropores

The high intensity of the vapor generation occurs in the zone II of the meniscus. A thickness of the liquid film in the zone I is close to the size of molecular sorption film and there are not favorable conditions for vaporization. In the zone III a liquid film is thick, so its thermal resistance is higher than in zone II. There are a great number of such menisci inside the volume of porous media, so the total area of evaporation is very high. The process of two phase heat transfer inside a porous body is similar to the processes available inside the micro heat pipe. For partially flooded sample we have the open type micro heat pipe phenomena. A number of active centers of vaporization (meniscus of the evaporation) rise proportionally to the heat flux increasing (Vasiliev, 2004). The increase of propane heat transfer intensity up to 1,5 times was noticed for the heat flux interval (0,1...1,5 kW/m²), when the liquid covered an upper generatrix of a sample. The increase of the heat transfer coefficient 2,5...3 times was available

when the liquid interface was at the height $h = 15$ mm (Fig. 7) to compare with completely flooded sample. Lowering the value of “ h ” down to 10 mm (interface is at the middle of tube diameter) decrease the heat transfer intensity at heat flux $q > (1,5...2)$ kW/m², due to the insufficient liquid suction to the meniscus of the evaporation. Cylindrical heat releasing tube with porous surface disposed inside the transparent coaxial glass tube with annular mini channel between includes all particularities of micro and mini-scale effects of the heat transfer. The thin porous layer not only extends the evaporating surface but also improves the capillary force suction of liquid and increases its critical heat flux. The flat transparent mini-channel is shown on Fig. 10 the heat releasing wall is covered with hydrophobic and hydrophilic (porous deposit) zones.

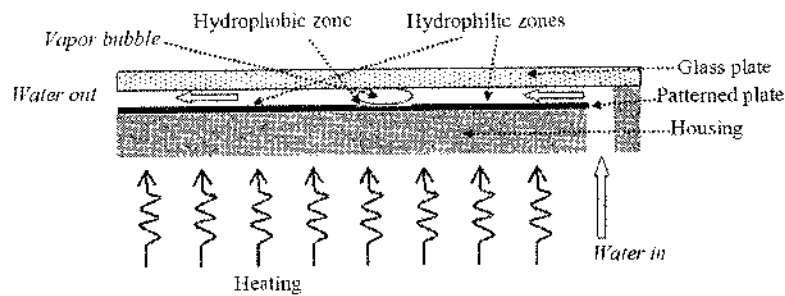


Fig. 10. Visualization of hydrodynamic and heat transfer of two-phase flows in flat transparent mini-channel

Such transparent evaporators are interesting to apply for some particular applications (evaporators of heat pipes, where the heat load to the liquid is transferred by radiation).

Photo-thermal analysis (Fig. 11) obtained from individual bubbles generated in transparent micro-evaporator show the intense heat transfer inside the mini-channel. The bubble generation not only stimulate the heat transfer, but drastically change the hydrodynamic of the two-phase flow inside the channel and can be

used as mini pump for flow circulation in the thermosyphon and pulsating heat pipe, Fig. 12.

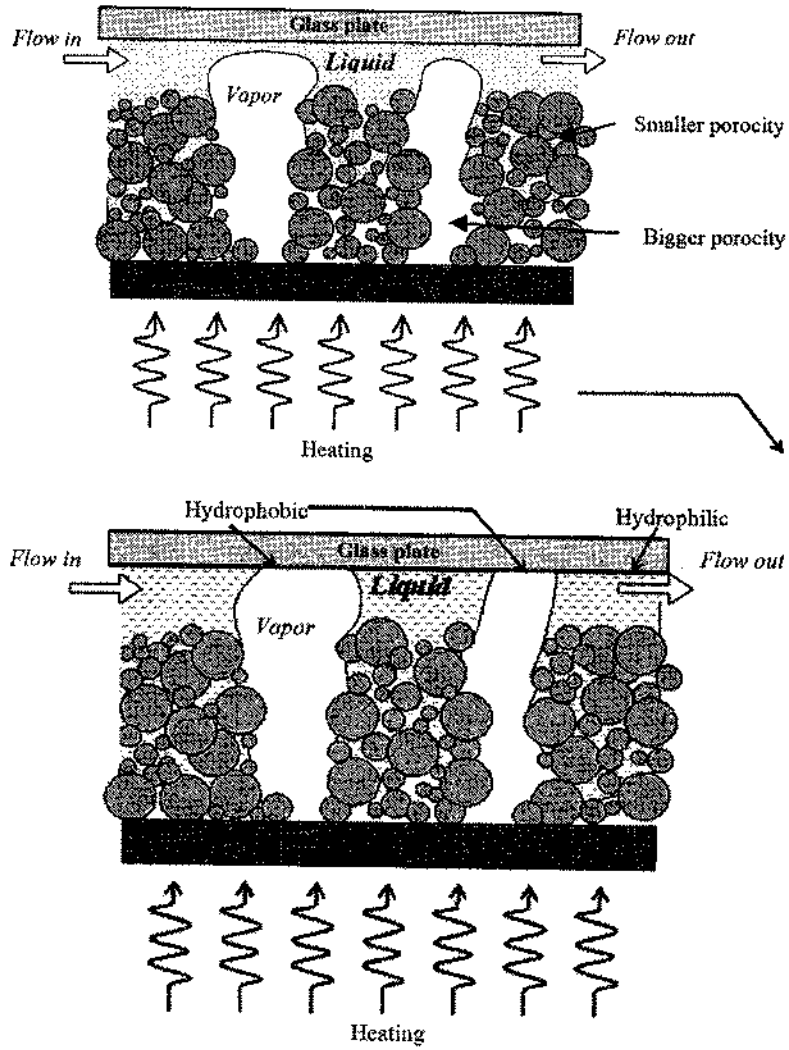


Fig. 11. Vapor generation inside the porous deposit performed applying nano-structured fluids inside the mini-channel

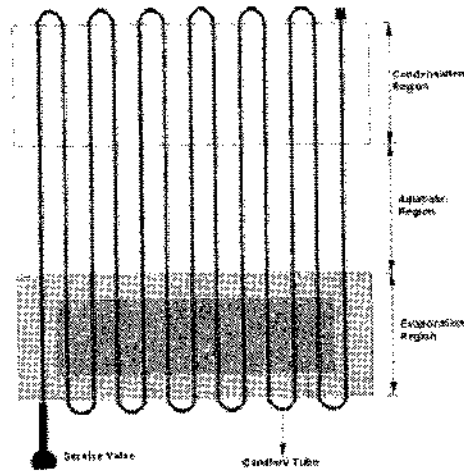


Fig. 12. Pulsating heat pipe with porous nanostructure deposit in the evaporator

Conclusions

Micro heat pipe effect inside the porous structure + two-phase forced convection in the annular and flat mini channel could be considered thermodynamically as an efficient MLHP evaporator and effective cooling device for micro and optoelectronic components.

Copper sintered powder structure with micro heat pipe phenomena stimulates the evaporative heat transfer in MLHP evaporator near 8...10 times to compare with pool boiling heat transfer inside the thermosyphon horizontal evaporator.

Addition of nanoparticles to working fluid of the MLHP evaporator decreases the boiling point (temperature) and stimulates the heat transfer intensity.

Application of transparent walls of flat mini-channel allows visualizing individual bubbles generation and hydrodynamic of two-phase flows.

The authors would like to acknowledge the funding of the INTAS Fellowship Grant for Young Scientists Ref. Nr 04-83-2885.

References

1. Maziuk, V. Miniature loop heat pipes with noninverted meniscus concept and treatment / V. Maziuk [et al.] // *Int. J. of Low Carbon Technologies*. – 2006. – Vol. 1/3. – P. 228–235.
2. Vasiliev, L. Heat Pipe, USSR Certificate on Invention № 5877310, BI.1, 1977.
3. Vasiliev, L., Kiselev, V., & Konev, S. Heat Pipe, USSR Certificate on Invention № 870900, BI.37, 1981.
4. Vasiliev, L., Konev, S., & Khrolenok, V. Heat Pipe, USSR Certificate on Invention № 920348, BI 14, 1982.
5. Vasiliev, L. Heat pipe technology in CIS countries / L. Vasiliev // *Proc. of the 4th IHPS*. – Tsukuba, 1994. – P. 12–24.
6. Vasiliev, L. Vaporization heat transfer in porous wicks of evaporators / L. Vasiliev [et al.] // *Archives of Thermodynamics*. – 2004. – Vol. 25, № 3. – P. 47–59.
7. Kuznetsov, V. Boiling heat transfer in minichannels / V. Kuznetsov [et al.] // *Microscale Heat Transfer* / S. Kakac [et al.]. – Springer, 2005. – P. 155–172.
8. Ojha, M. Reflectivity based study of pentane evaporation from a meniscus on a 1 μm thick nanoporous coating / M. Ojha // *13th International Heat Transfer Conference (13–18 August 2006, Sydney, Australia): Book of Abstracts*. – P. 279–280.
9. Ghiu, C. D. Visualization study of pool boiling from thin confined enhanced structures / C. D. Ghiu, Y. K. Joshi // *Int. J. of Heat and Mass Transfer*. – 2005. – Vol. 48. – P. 4287–4299.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТЕПЛООБМЕНА ДВУХФАЗНЫХ ПОТОКОВ В МИКРОКАНАЛАХ С ПОРИСТЫМ ПОКРЫТИЕМ

Л.Л. Васильев

Проведено исследование интенсификации теплообмена двухфазных потоков жидкости в микро-/мини-каналах с теплонагруженной стенкой с пористым покрытием. Одной из основных причин интенсификации теплообмена является эффект микротепловой трубы в пористом покрытии, стимулирующий процесс парообразования в микропорах и инициирующий взаимодействие пузырей пара с потоком жидкости в микро-/мини-канале. Визуализация процесса взаимодействия пузырей пара с пленкой жидкости в кольцевом и плоском мини-канале подтверждает выдвинутую гипотезу о интенсификации теплообмена с помощью пористых покрытий теплонагруженной стенки.

**ЭНЕРГИЯ СВЯЗИ И АЛЛОТРОПИЧЕСКИЕ
ИЗМЕНЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ЧЕТВЕРТОЙ
ПОДГРУППЫ ТАБЛИЦЫ МЕНДЕЛЕЕВА**

Л.И. Гречихин

Минский государственный высший авиационный
колледж, г. Минск, Беларусь,
e-mail: Gretchihin@yandex.ru

Введение

Четвертая подгруппа таблицы Менделеева содержит атомы углерода, кремния, германия и олова. Все эти элементы обладают широким спектром аллотропических изменений. Подробный анализ аллотропических изменений проведен для материалов на основе углерода [1, 2]. Для других элементов четвертой подгруппы таблицы Менделеева такой анализ отсутствует. Поэтому цель настоящей работы: произвести подробный анализ энергий связи для материалов на основе кремния, германия и олова и на этой основе выяснить основные технологические требования к формированию различных аллотропических состояний указанных материалов. Для решения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Произвести расчет встроенных дипольных электрических моментов, используя явление гибридизации волновых функций *s*- и *p*-состояний.
2. Выполнить расчет энергий диссоциации и уточнить межъядерные расстояния в двухатомных молекулах Si_2 , Ge_2 и Sn_2 .
3. Выполнить расчет энергий связи трехатомных молекул Si_3 , Ge_3 и Sn_3 .
4. Рассмотреть различные аллотропические состояния, возникающие вследствие следующих взаимодействий: двухатомных молекул друг с другом; трехатомных молекул с

отдельными атомами, с двухатомными и с трехатомными молекулами.

5. Сформулировать основные требования к технологиям получения материалов в различных аллотропических состояниях кремния, германия и олова.

Дипольные электрические моменты атомов четвертой подгруппы таблицы Менделеева

Атомы четвертой подгруппы таблицы Менделеева содержат на внешней оболочке по два электрона в s - и p -состояниях (ns^2np^2 , где $n = 2, 3, 4 \dots$ — главное квантовое число), p -электроны обладают вытянутой орбитой, а s -электроны — сферически симметричной орбитой. Состояния s - и p -электронов перемешиваются, и результирующая волновая функция является гибридной (суперпозиционной), а само явление перемешивания волновых функций различных электронных состояний получило название гибридизация. Ранее полагали, что явление гибридизации не оказывает существенного влияния на формирование различных типов связей в конденсированном состоянии. Но оказалось, это не так.

Явление гибридизации приводит к возникновению встроенных электрических моментов у многих атомных систем. Впервые на это обратил внимание Ч. Коулсон [3], который определил смещение электронной плотности от сферически симметричного для углерода ($0,865 a_0$, $a_0 = 0,529 \cdot 10^{-10}$ м). Такому смещению соответствует встроенный электрический момент $7,33 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. Аналогичный расчет был выполнен для атома кислорода, для которого дипольный электрический момент составил $5,37 \cdot 10^{-30}$ Кл · м. В работах [1, 2] предложено определять не среднее смещение зарядового распределения, а его среднеквадратичное значение. Результаты расчетов дипольного электрического момента приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Дипольные электрические моменты
атомов четвертой подгруппы таблицы Менделеева**

Материал	$P_{\text{д}}, \text{ Кл} \cdot \text{ м} \cdot 10^{30}$
C	4,62
Si	3,20
Ge	5,80
Sn	6,95

Приведенные в табл. 1 дипольные электрические моменты уточнены по значению энергий диссоциации и температуры плавления соответствующих двухатомных молекул и конденсированного состояния. Для углерода дипольный электрический момент оказался меньше, чем это было определено Коулсоном (~ в 1,5 раза).

**Энергия диссоциации двухатомных молекул атомов
четвертой подгруппы таблицы Менделеева**

При образовании двухатомных молекул из атомов четвертой подгруппы таблицы Менделеева следует расположить встроенные дипольные электрические моменты так, чтобы квантовомеханический расчет энергий диссоциации совпал с экспериментальным значением. Оказалось, что дипольные электрические моменты атомов в двухатомной молекуле следует расположить навстречу друг другу. При таком расположении дипольных электрических моментов взаимодействия «электрон – диполь» и «диполь – диполь» ослабляют результирующую энергию связи, которая определяется следующим образом:

$$E_{\text{рез}} = -E_{\text{ков}} - E_{\text{ион}} + E_{\text{с-д}} + E_{\text{д-д}}. \quad (1)$$

Здесь $E_{\text{ков}}$, $E_{\text{ион}}$, $E_{\text{с-д}}$ и $E_{\text{д-д}}$ — энергии взаимодействия ковалентной, ионной, электрон-дипольной и диполь-дипольной связи. Методика расчета всех перечисленных

энергий связи приведена в [4]. Полученные результаты сведены в табл. 2.

Таблица 2

Формирование энергий диссоциации двухатомных молекул четвертой группы таблицы Менделеева

Параметры	Молекулы			
	C ₂	Si ₂	Ge ₂	Sn ₂
$E_{\text{ков}}$, эВ	-7,062	-5,214	-4,545	-4,217
$E_{\text{ион}}$, эВ	-2,391	-2,463	-0,655	-0,564
$E_{\text{е-д}}$, эВ	+1,355	+0,606	+1,917	+2,108
$E_{\text{л-д}}$, эВ	+1,895	+3,698	+0,559	+0,662
$E_{\text{рез}}$, эВ	6,203	3,403	2,800	2,010
$r_{\text{е}}$, Å	1,242	1,830	1,891	2,025

С ростом температуры энергия связи возрастает на $4k_B T$ для электрон-дипольной и диполь-дипольной связям и падает на $k_B T$ для ковалентной и ионной связям. С падением температуры уменьшаются расстояние между атомами и энергия теплового движения, что приводит к росту энергий связи электрон-дипольного и диполь-дипольного взаимодействия. В результате энергия ковалентной и ионной связей достаточно быстро падает, и при сравнительно низких температурах двухатомные молекулы распадаются на отдельные атомы.

Энергия диссоциации трехатомных молекул. При взаимодействии атома с двухатомной молекулой образуется трехатомная молекула. В нормальных условиях для молекул C₃, Si₃, Ge₃ и Sn₃ энергии связи соответственно равны 6,827, 1,08, 0,165 и 0,162 эВ. Разрыв энергии связи между атомом и двухатомной молекулой определяет температуру плавления, а взаимодействие этих молекул друг с другом формирует алмазную структуру. При температуре плавления происходит распад на отдельные атомы и двухатомные молекулы. По-

этому в жидком состоянии взаимодействуют двухатомные молекулы друг с другом и с отдельными атомами. Возможные варианты расположения двухатомных молекул и атомов друг относительно друга приведены на рис. 1. В состоянии *а* образуется нитевидная структура. Например, энергия бинарной связи для олова равна 0,025 эВ. Такая структура уже при нормальной температуре распадается на отдельные молекулы. В состоянии *б* двухатомные молекулы связаны между собой бинарной связью с энергией 0,389 эВ. Поэтому чешуйчатая структура при высоких и низких температурах в основном присуща веществам, которые состоят из атомов четвертой подгруппы таблицы Менделеева. Например, для углерода — это графит.

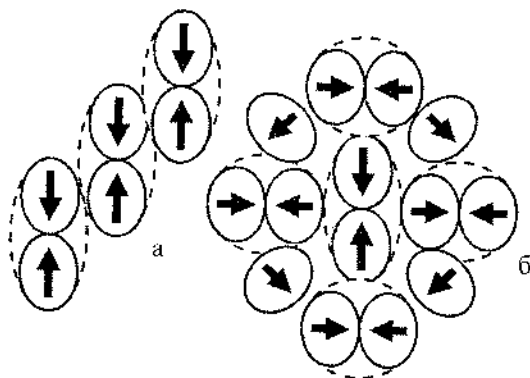


Рис. 1. Схема расположений двухатомных молекул и отдельных атомов друг относительно друга: *а* — нитевидная структура; *б* — чешуйчатая структура

Взаимодействие трехатомных молекул друг с другом формируют алмазную структуру. Алмазная структура при высоких температурах (температура плавления) распадается вследствие разрыва связи атомов с двухатомными молекулами, а при низких температурах распад происходит вследствие разрыва связи между атомами внутри двухатомных мо-

лекул. Константа прямой химической реакции распада не падает, а возрастает с понижением температуры. Это определяет динамику распада алмазных структур веществ, состоящих из атомов четвертой подгруппы таблицы Менделеева при низких температурах.

Таким образом, проведенный энергетический анализ атомарных и конденсированных структур атомов четвертой подгруппы таблицы Менделеева при различных температурах свидетельствует о том, что фуллерены, нанотрубки и алмазы присущи только углероду, а остальные атомы и конденсированные среды этой подгруппы обладают преимущественно алмазной структурой, которая при низких температурах распадается на отдельные атомы, образуя гранцентрированную и гексагональную структуры, которые возникают вследствие коллективного взаимодействия отдельных атомов друг с другом. Упрочнение этих структур путем внедрения других атомов в межкластерные пустоты позволит получать новые необычные свойства таких материалов.

Литература

1. Гречихин, Л. И. Общие принципы формирования конструкционных материалов на основе углерода / Л. И. Гречихин // *Материалы. Технологии. Инструменты*. – 2006. – Т. 11, № 3. – С. 41–45.
2. Гречихин, Л. И. Малая гибридизация и аллотропические изменения / Л. И. Гречихин // *Прогресивні технології і машини будування: міжнар. зб. наук. праць*. – Донецьк, 2006. – Вып. 32. – С. 92–99.
3. Коулсон, Ч. Валентность / Ч. Коулсон. – М., 1965. – 426 с.
4. Гречихин, Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий. Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства / Л. И. Гречихин. – Минск, 2004. – 393 с.

**ДИНАМИКА КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФАЗЫ
В ЭРОЗИОННОМ ФАКЕЛЕ СЕРЕБРА ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ НА НИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
МАЛОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ**

В.К. Гончаров, К.В. Козадаев, М.В. Пузырев

НИУ Институт прикладных физических проблем

им. А.Н. Севченко БГУ, г. Минск, Беларусь,

e-mail: kozadaeff@mail.ru

В настоящее время необычайную актуальность приобрели вопросы применения лазерных технологий для формирования наноразмерных структур.

В данной работе рассматриваются некоторые аспекты формирования жидкокапельной фазы серебра при его лазерной эрозии высокоинтенсивными импульсами малой длительности.

В настоящем исследовании была использована установка на базе стандартного неодимового лазера ГОС 1001. Установка позволяла получать моноимпульсы лазерного излучения с длительностью импульса ~ 200 нс, энергия в импульсе 2...5 Дж в режиме модулирования добротности. Временная форма импульса приведена на рис. 1.

Контроль параметров конденсированной фазы металлов производился с помощью методики лазерного зондирования, основанной на зависимости параметров поглощения и рассеивания частиц от их размеров (более подробно данная методика описана в [1]).

Принципиальная схема экспериментальной установки приведена на рис. 2.

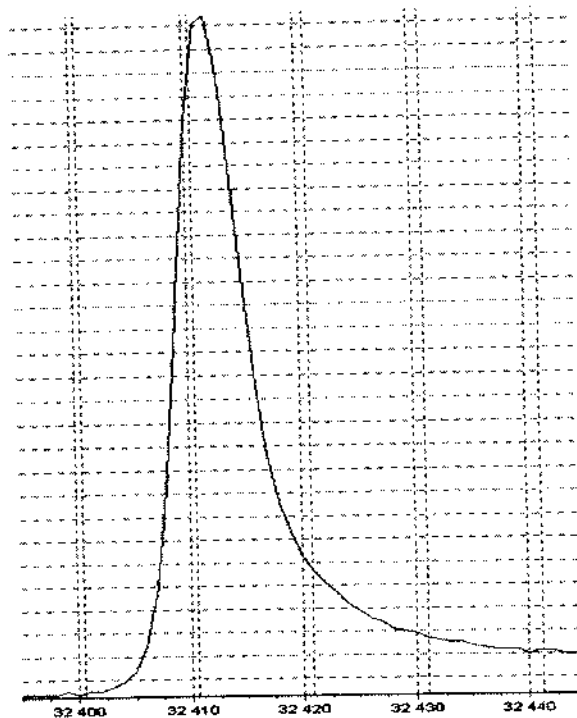


Рис. 1. Временная форма воздействующего импульса лазерного излучения. Один канал соответствует 25 нс

Вращающаяся призма 2 неодимового лазера формирует воздействующий импульс лазерного излучения, который фокусируется с помощью подвижной линзы 7 в пятно требуемого размера на поверхности металлической мишени 13. В результате образуется эрозионный лазерный факел 14, состоящий из газов и жидкокапельной фазы металла, с которой взаимодействует излучение рубинового зондирующего лазера 18–20. Зондирующее излучение имеет пиковую структуру (режим свободной генерации), что позволяет обеспечить временное разрешение.

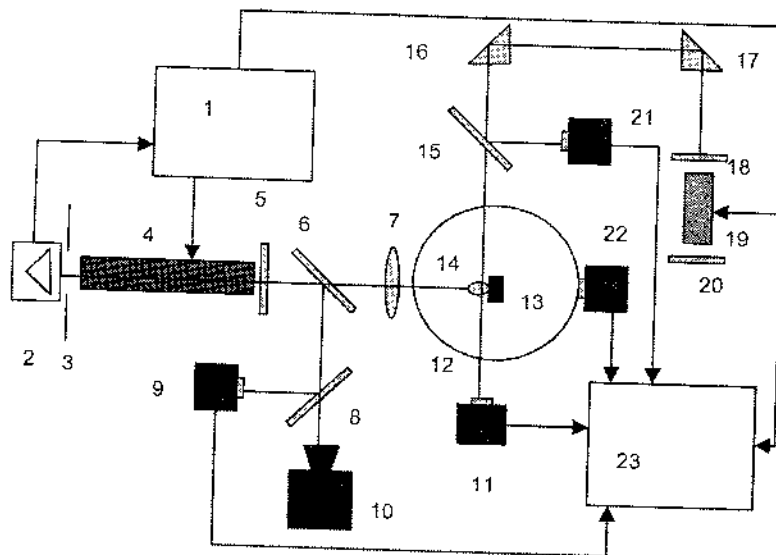


Рис. 2. Схема установки: 1 — система синхронизации; 2 — вращающаяся призма полного внутреннего отражения с возможностью самозапуска; 3 — диафрагма; 4 — рабочее тело неодимового лазера с лампами накачки; 5 — полупрозрачное зеркало; 6, 8 и 15 — ответвляющие плоскопараллельные кварцевые пластинки; 7 — подвижная линза, фокусирующая воздействующее излучение на поверхности мишени; 9, 11, 21, 22 — фотодетекторы; 10 — калориметр; 12 — интегрирующая сфера; 13 — мишень; 14 — эрозивный лазерный факел; 16, 17 — поворотные призмы; 18–20 — лазер, генерирующий зондирующее излучение в режиме свободной генерации на длине волны 693 нм; 23 — компьютер с блоком АЦП

На рис. 3 приведена временная зависимость диаметра серебряных частиц, образующихся при фокусировке лазерного излучения с указанными параметрами в пятно с диаметром 1 мм. Числовая концентрация данных частиц в среднем составила $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Эксперименты показали наличие жидко-

капельной фазы металла в эрозионном лазерном факеле, как и в случае воздействия длительных импульсов (500 мкс и более [2]). Основное отличие формирования частиц конденсированной фазы при воздействии на серебро коротких импульсов лазерного излучения заключается в том, что частицы металла появляются значительно позже (~100...150 мкс) окончания лазерного импульса на данной высоте зондирования.

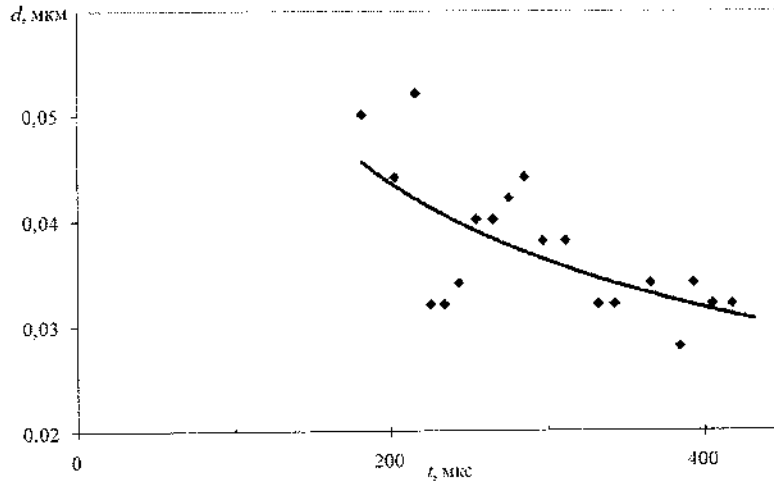


Рис. 3. Временная зависимость диаметра частиц конденсированной фазы серебра. За $t = 0$ принят момент начала лазерного воздействия. Высота зондирования 1 мм над поверхностью мишени

При зондировании эрозионного лазерного факела серебра на высоте 3 мм (рис. 4) жидкокапельная фаза металла появляется с задержкой ~200 мкс относительно конца времени воздействия лазерного импульса. Таким образом, приближительная скорость движения конденсированной фазы составляет ~20...40 м/с (судя по началу появления частиц относительно времени воздействия).

Как видно из обоих рисунков, на протяжении всего времени зондирования размеры частиц конденсированной фазы серебра, образованные за счет лазерной эрозии, изменяются достаточно слабо. В этом состоит основное отличие данного режима эрозии от лазерной эрозии металлов при воздействии длительных импульсов, где частицы формируются на протяжении всего времени воздействия. В этом случае их первоначальные размеры претерпевают значительные изменения за счет таких процессов, как доиспарение, дробление и др., при взаимодействии образовавшихся частиц жидкокапельной фазы металла с воздействующим лазерным излучением [2].

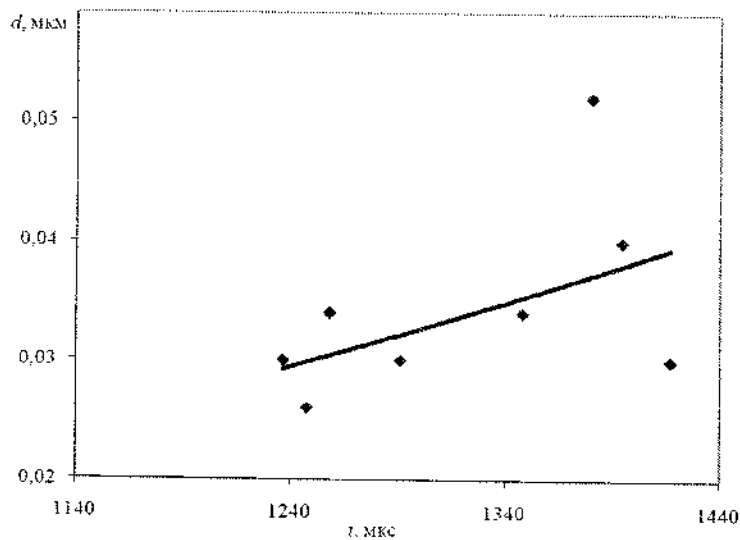


Рис. 4. Временная зависимость диаметра частиц конденсированной фазы серебра. За $t = 0$ принят момент начала лазерного воздействия. Высота зондирования 3 мм над поверхностью мишени

Также следует отметить, что диаметры образовавшихся частиц конденсированной фазы серебра лежат в нанометро-

вом диапазоне (30...50 нм), что позволяет применять данный режим лазерной эрозии для формирования различных субстратов, содержащих наноразмерные частицы металла.

Литература

1. Бык, А. П. Автоматизированный комплекс для изучения временных процессов взаимодействия импульсного лазерного излучения умеренной интенсивности с веществом / А. П. Бык [и др.]. – М., 1986. – № 38. – 34 с. – (Препринт / Физ. ин-т АН СССР).
 2. Гончаров, В. К. Роль частиц материала мишени в динамике лазерного эрозионного факела / В. К. Гончаров // ИФЖ. – 1992. – Т. 62, № 5. – С. 665–684.
-

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФУЛЛЕРИДА $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$
МЕТОДОМ ЭПР**

А.Г. Солдатов¹, Н. Гускос², Э.М. Шпилевский³

¹Объединенный институт физики твердого тела
и полупроводников НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: soldatov@ifftp.bas-net.by

²Solid State Physics, Department of Physics, University of
Athens, Panepistimiopolis, 15 784 Zografos, Athens,
Greece, e-mail: ngouskos@phys.uoa.gr

³Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: shpilevsky@itmo.by

Введение

Основанные на фуллеренах соединения вызывают непрекращающийся интерес из-за их уникальных электронных, магнитных и биологических свойств [1, 2]. Применение фуллеренов и их производных в медицине изучалось в работе [3], где авторы пришли к выводу, что существует возможность применения данных соединений в качестве антираковых препаратов и антибактериальных агентов. С. Фиорито с соавторами [4] показал, что высокоочищенные углеродные фуллерены не стимулируют выделения монооксида азота клетками макрофагов мышей, их распознавание клетками макрофагов человека очень низкое, и они обладают очень низкой токсичностью к данным клеткам. Производные ферроцена, в частности соли ферроцена, проявляют противоопухолевую активность [5, 6]. Авторы [7] предложили возможный механизм действия этих веществ на опухолевую ткань, который может быть представлен как одноэлектронное окисления ферроцена до соли ферроцена Fe^+X^- . Такие соли имеют от-

носителем низкий потенциал восстановления, подходящий для прохождения биологических процессов, что, в свою очередь, может приводить не только к подавлению жизнедеятельности клеток, но ее стимулированию. В настоящей работе при исследовании методом ЭПР $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$ обнаружены анионы C_{60}^- и катионы ферроцена. Обсуждается роль катиона ферроцена в биологической активности $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$.

Методика эксперимента

Выращивание монокристаллов VfF_n осуществлялось по методике [8] при медленном испарении растворителя из раствора смесей фуллерена C_{60} и ферроцена в соотношении 1:2 в бензоле при 300 К. Спектры ЭПР снимались на спектрометре Bruker 500D. Измерения проводились в температурном диапазоне 4...290 К с использованием проточного криостата Oxford Instrument и стандартной системы продувки горячим воздухом.

Измерения ЭПР, проведенные на образцах $C_{60}(FeCp_2)_2$ в диапазоне температур (110...290 К).

Результаты исследования и их обсуждение

Результаты исследования представлены на рис. 1. Анализ формы зависимостей показывает легкую асимметрию резонансных линий, отличающуюся от функции Лоренца, что подтверждает присутствие слабой анизотропии. Кроме того, можно видеть достаточно широкий резонансный фон очень малой амплитуды. Такие спектры характерны для многих солей с анионом C_{60}^- и, следовательно, слабого зарядового взаимодействия C_{60} с ферроценом, что свидетельствует о возможном присутствии по крайней мере малых количеств катионов ферроцена [9]. Спектры ЭПР ионов C_{60}^- (рис. 2) показывают существенную анизотропию при $T < 40$ К, отра-

жающую замораживание молекулярного вращения и статическое искажение локальной симметрии фуллера, также характерное для других солей с анионом C_{60}^- .

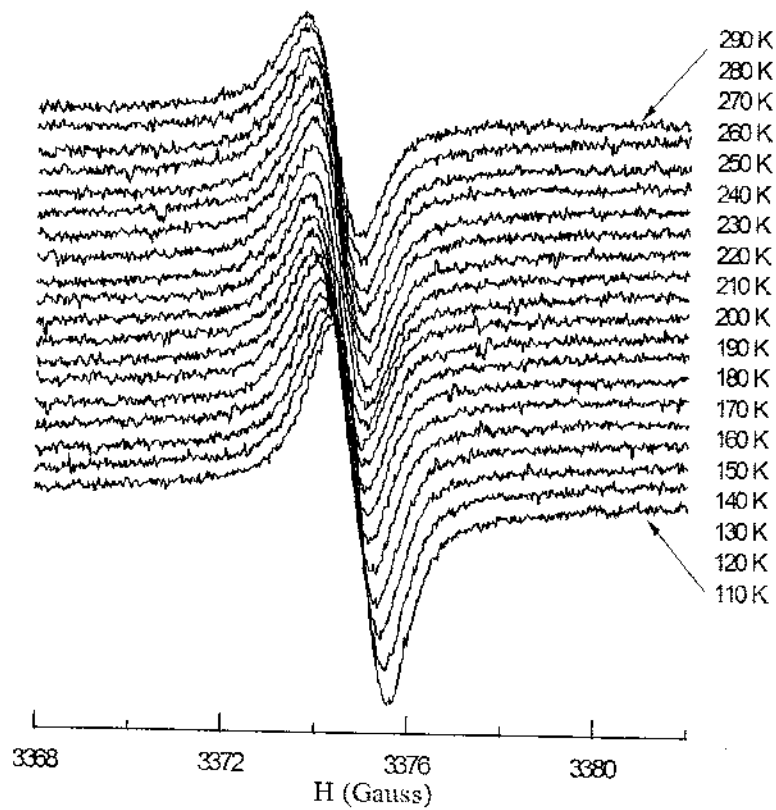


Рис. 1. Температурная зависимость спектра ЭПР $C_{60} \cdot 2(FeCr_2)$ в диапазоне 110...290 К ($\nu \approx 9,46$ ГГц)

При низких температурах центральная линия спектра ЭПР резко возрастает, в то время как дополнительные слабая и крайняя резонансные линии становятся разрешимыми по обеим сторонам резонанса (рис. 3, з).

Такие спектры ЭПР подтверждают наличие ионов Fe^{3+} в различной локальной симметрии либо присутствие иона ферроцена, что более вероятно. Также ЭПР исследования выявили очень малые количества анионов $\text{C}_{60}\text{OC}_{60}$ [8], что может приводить к образованию соли ферроцена $(\text{FeCp}_2)^+(\text{C}_{60}\text{OC}_{60})^-$ из-за окисления кислородом.

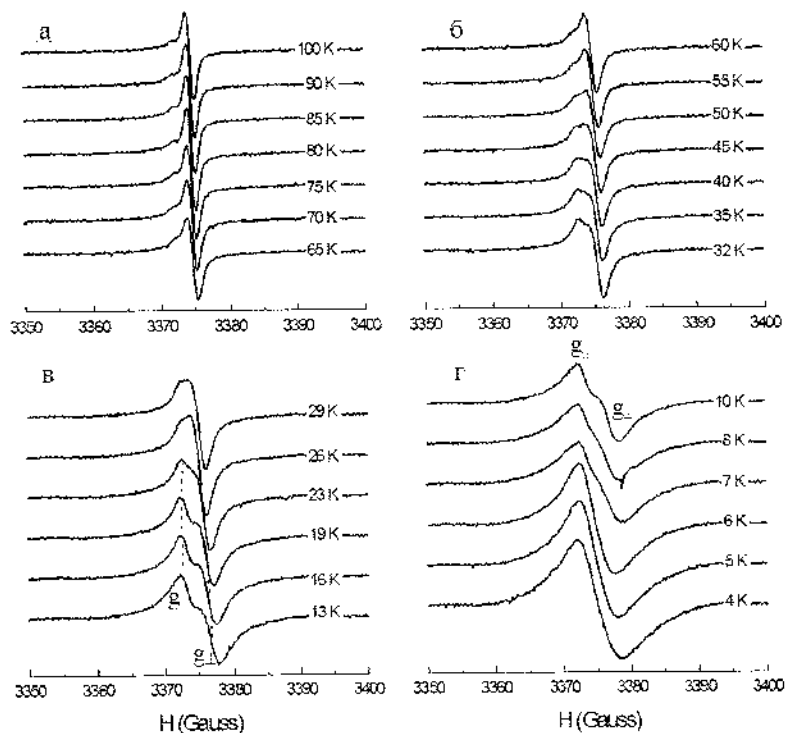


Рис. 2. Спектры ЭПР $\text{C}_{60} \cdot 2(\text{FeCp}_2)$ при разных температурах ниже 100 К ($\nu \approx 9,46$ ГГц)

Таким образом, после проведения ЭПР-исследований выявлено присутствие ионов Fe^+ в соединении $\text{C}_{60} \cdot (\text{FeCp}_2)_2$. Наиболее вероятной причиной биологической активности

соединений $C_{60}(MeCr_2)_2$ и их производных является присутствие в них ионов металлоцена.

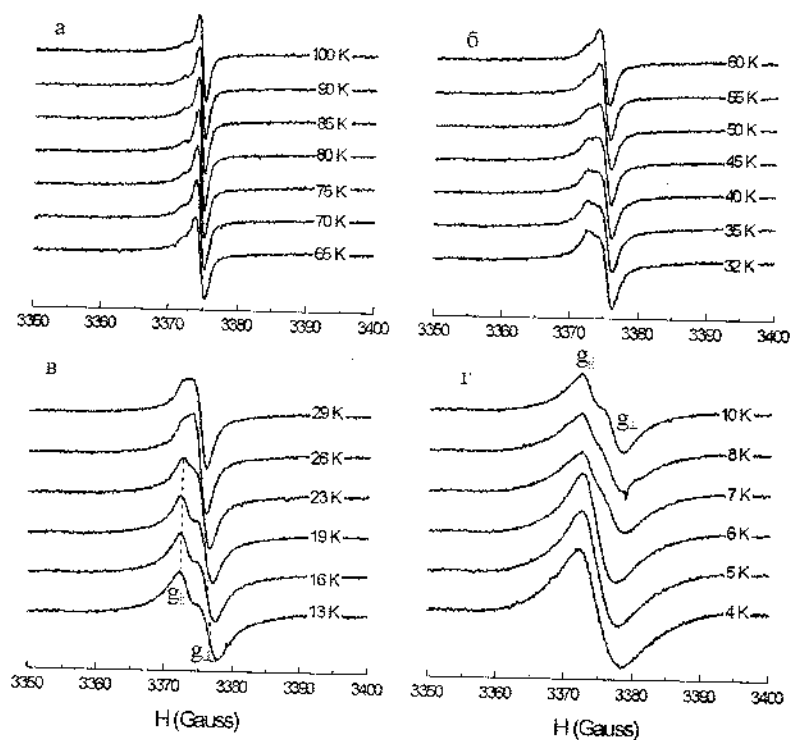


Рис. 3. Спектры ЭПР $C_{60} \cdot 2(FeCr_2)$ при различных температурных режимах ниже 100 К ($\nu \approx 9,46$ ГГц). Пунктирная линия показывает сигнал иона $C_{60}^{\cdot -}$

Работа выполнена при поддержке ГКПНИ НАН Беларуси «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 1.17.

Литература

1. Reed, C. A. Discrete Fulleride Anions and Fullerenium Cations / C. A. Reed, R. D. Bolskar // Chem. Rev. – 2000. – Vol. 100, № 3. – P. 1075–1120.

2. Soldatov, A. G. Crystallization of the fullerene C₆₀ and ferrocene derivatives from a solution / A. G. Soldatov [et al.] // Carbon Nanoparticles in Condensed Matter. – Minsk, 2006. – P. 285–291.
3. Tadahiko, M. Application of fullerene to the medical treatment / M. Tadahiko // Farumashia. – 2004. – Vol. 40, № 11. – P. 1023–1027.
4. Fiorito, S. Effects of fullerenes and single-wall carbon nanotubes on murine and human macrophages / S. Fiorito [et al.] // Carbon. – 2006. – Vol. 44, № 6. – P. 1100–1105.
5. Kopf-Maier, P. Ferroceniumsätze – die ersten tumorhemmenden Eisenverbindungen / P. Kopf-Maier, H. Kopf, E. W. Neuse // Angew. Chem. – 1984. – Vol. 96, № 6. – P. 446–447.
6. Kopf-Maier, P. Ferricenium complexes: A new type of water-soluble antitumor agent / P. Kopf-Maier, H. Kopf, E. W. Neuse // J. Cancer Res. Clin. Oncol. – 1984. – Vol. 108, № 3. – P. 336–340.
7. Babin, V. N. Antitumor activity of metallocenes / V. N. Babin [et al.] // Mendeleev Chem. J. – 1995. – Vol. 39, № 2. – P. 17–23.
8. Crane, J. D. Preparation and characterisation of C₆₀(ferrocene)₂ / J. D. Crane [et al.] // J. Chem. Soc., Chem. Commun. – 1992. – P. 1764–1765.
9. Guskos, N. Spin dynamics and charge transfer in C₆₀ · 2ferrocene studied by electron spin resonance / N. Guskos [et al.] // J. Non-cryst. Solids. – 2008. – Vol. 354, № 35–39. – P. 4334–4337.

**ФОТОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛЕНОК GaAs И CdSe,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУЛЛЕРИТАМИ**

**Г.Я. Колбасов, В.М. Огенко, И.А. Русецкий, О.В. Набока,
И.А. Слободянюк**

Институт общей и неорганической химии
им. В.И. Вернадского НАН Украины, г. Киев, Украина,
e-mail: kolbasov@ionc.kiev.ua

Для использования в качестве электродов электрохимических преобразователей солнечной энергии перспективными являются полупроводниковые материалы, имеющие высокое значение коэффициента поглощения света в видимой области спектра, в частности GaAs и CdSe. Для повышения эффективности преобразования энергии солнечного света могут быть использованы различные методы модифицирования поверхности полупроводников, например осаждение наночастиц металлов и проводящих полимеров, создание на их основе полупроводниковых наногетероструктур и других наноструктурных систем. Нами исследовались эпитаксиальные пленки n-GaAs толщиной ~1 мкм, химически осажденные на монокристаллическую GaAs-подложку, а также электроды на основе наночастиц CdSe. Пленки CdSe получали путем пульверизации суспензии мелко дисперсных порошков CdSe и CdCl₂ на Ti-подложку и последующего их спекания в инертной атмосфере при 600...650 °С в течении 15...30 мин. Размер кристаллитов в пленке CdSe после рекристаллизации составлял 1...2 мкм.

Для модифицирования поверхности был использован бензольный экстракт фуллеренов, полученный дуговым методом. Из исследований масс-спектров получено, что в рас-

творе находились преимущественно фуллерены C_{60} , C_{70} , C_{84} [1]. Для модифицирования CdSe высушенный экстракт сублимировали на охлаждаемую CdSe-подложку в вакууме при $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Модифицирование GaAs фуллеритами производили путем единичного нанесения капель разбавленного экстракта на обезжиренную поверхность. Удаление растворителя проводили в режиме быстрой сушки на воздухе в течение 1...2 мин. Наноструктурированную поверхность полупроводников изучали методами АСМ (рис. 1) с помощью NanoScope IIIa Dimension 3000TM (Digital Instruments, подразделение Veeco Corp.) и СЭМ (ULTRA 55 FESEM (Carl Zeiss)). Установлено, что при высушивании растворителя образуются преимущественно кристаллы размером до 15 нм и незначительное количество кристаллов размером 50...500 нм, характеризующихся пластинчатой формой и отстоящих друг от друга на 500...1000 нм.

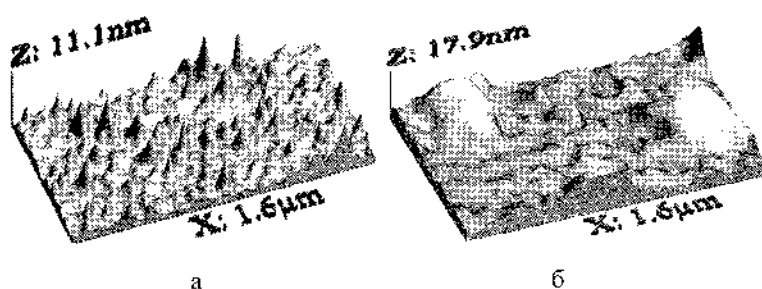


Рис. 1. Микрофотография (АСМ) поверхности арсенида галлия: а — чистая поверхность; б — поверхность, модифицированная фуллеритами

Спектральные зависимости фотоэлектрохимического тока измеряли на установке, в состав которой входили монохроматор МДР-2, а источником света являлась ксеноновая лампа ДКСШ-500 со стабилизированным током разряда. Количество квантов света, падающих на электрод, определяли

при помощи термоэлектрического преобразователя РТН-10С. Для изучения кинетики релаксации фотопотенциала использовали импульсный азотный лазер ЛГИ-21 ($\lambda = 0,337$ мкм, $P_n = 1300$ Вт/см², $\tau_n = 15$ нс). Временное разрешение измерительной установки составляло 50 нс.

Фоточувствительность электродов определялась в полисульфидном растворе, в котором изучаемые электроды относительно стабильны [2]. На рис. 2 показаны вольтамперные характеристики электродов при освещении. Видно, что модифицирование поверхности фуллеритами приводило к увеличению фоточувствительности электродов.

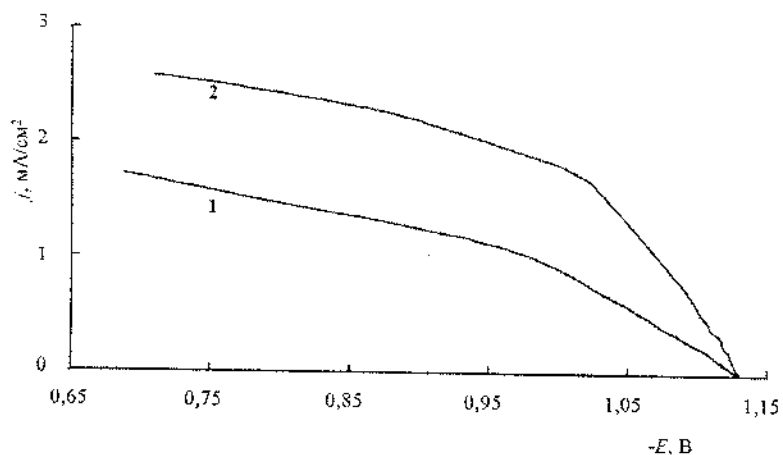


Рис. 2. Зависимость фототока j от потенциала E для исходного CdSe-электрода (1) и модифицированного фуллеритами (2) в растворе 1M Na₂S + 1M NaOH + 1M S. Мощность освещения 44 мВт/см². Потенциал E измерен относительно хлорсеребряного электрода сравнения

Модифицирование фуллеритами также приводило к увеличению квантового выхода фотоэлектрохимического тока в широкой спектральной области (рис. 3).

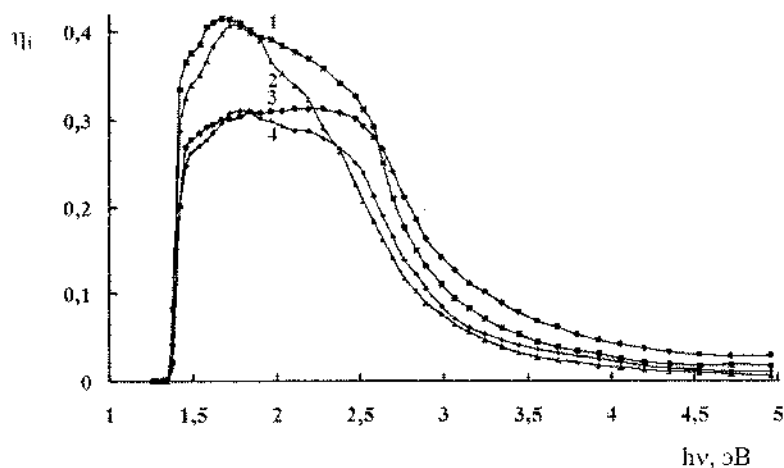


Рис. 3. Зависимость квантового выхода фотоэлектрохимического тока η_i от энергии квантов света $h\nu$ в растворе 1 н КСl для исходного GaAs-электрода (2, 4) и для модифицированного фуллеритами (1, 3). Потенциалы: 1, 2 — 0 В; 3, 4 — 0,2 В

Для анализа полученных результатов воспользуемся теорией переноса фотосгенерированных носителей заряда через межфазную границу раздела полупроводник – электролит [2] с учетом того фактора, что суммарный фототок через межфазную границу раздела состоит из тока неосновных носителей заряда (дырочного фототока $i_p(\lambda)$) для GaAs *n*-типа проводимости) и тока основных носителей заряда (электронного фототока $i_c(\lambda)$):

$$i(\lambda) = i_p(\lambda) - i_c(\lambda), \quad (1)$$

где спектральную зависимость величины i_c можно определить выражением [2]:

$$i_c = \frac{e\Phi K}{K + eF_s/kT} \left[1 + \frac{eF_s D_n}{kT(S_n + k_s^c)} \right]^{-1}. \quad (2)$$

Здесь Φ — интенсивность света; F_s — электрическое поле на поверхности полупроводника; D_n — диффузионная длина электронов; K — коэффициент поглощения света полупроводником, зависящий от длины волны света λ ; k_s — скорость катодной реакции; S_n — скорость поверхностной рекомбинации электронов. Как следует из выражения (2), i_c зависит как от скорости катодной реакции k_s^c , так и от скорости поверхностной рекомбинации электронов S_n .

Частицы фуллеритов, нанесенные на поверхность GaAs, усиливали его электрокаталитическую активность в реакции выделения водорода. После нанесения фуллеритов потенциал выделения водорода уменьшился. Влияние осажденных фуллеритов на характер зависимости $\eta_c(\lambda)$ сводилось к небольшому увеличению фотокаталитической активности поверхности и уменьшению скорости поверхностной рекомбинации электронов S_n , т. е. изменению плотности поверхностных электронных состояний.

Для изучения рекомбинационных процессов (рис. 4) исследовалась кинетика релаксации фотопотенциала E_ϕ после освещения полупроводников импульсным азотным лазером. Найдено, что кинетика спада фотопотенциала $E_\phi(\tau)$ зависла от состояния поверхности GaAs. При измерении кинетики процесса релаксации наблюдались 2 участка (рис. 4) на $(E_\phi - \tau)$ — зависимости ($\tau_{1/2} \leq 300$ нс и $\tau_{1/2} \geq 40$ мкс), характеризующие «быстрые» и «медленные» центры рекомбинации на GaAs-электроре. Модифицирование поверхности фуллеритами приводило к уменьшению потерь фотогенерированных носителей заряда на рекомбинацию, что проявлялось в увеличении характеристического времени «быстрой» и «медленной» релаксации и возрастании амплитуды фотопотенциала.

ла, т. е. повышении fotocувствительности электрода. Мы получили, что время медленной релаксации фотопотенциала также зависит от наличия фуллеренов на поверхности полупроводника, однако эта зависимость более слабая, чем для участка быстрой релаксации. Таким образом, кинетика релаксации поверхностной фото э.д.с. подтверждает данные о влиянии поверхностной рекомбинации на величину фототока.

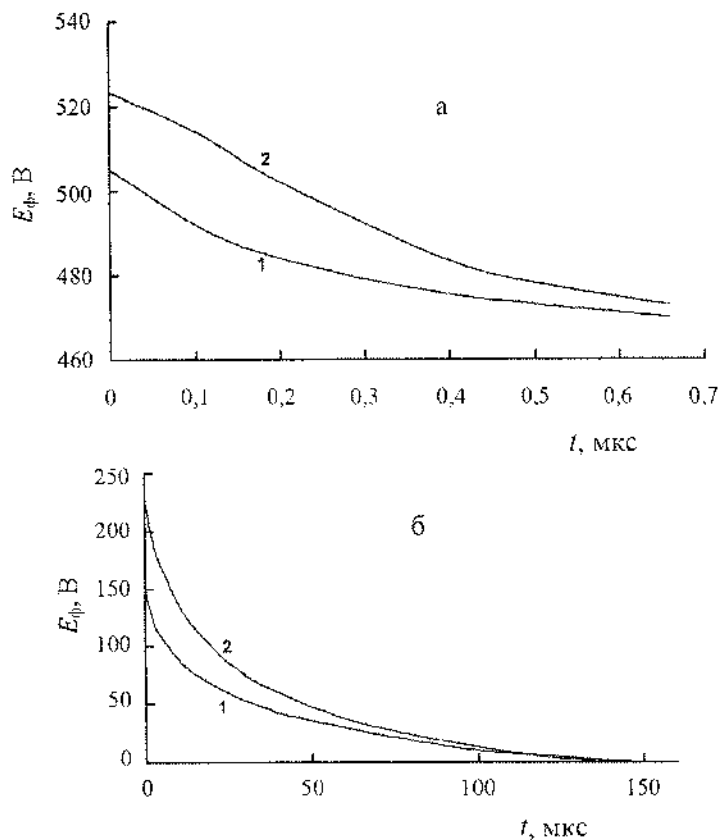


Рис. 4. Релаксация фотопотенциала на GaAs-электроде (а — быстрая; б — медленная) в растворе 1 н КСl (1) и после модифицирования поверхности фуллеритами (2)

Полученные результаты можно объяснить как взаимодействием фуллеренов с медленными центрами рекомбинации, так и рядом фотохимических реакций, протекающих под воздействием УФ-излучения. Так, известно, что при взаимодействии фуллерена C_{60} с поверхностью n -GaAs происходит небольшой перенос заряда к C_{60} ($\leq 0,02$ электрона на молекулу [3]). Возможно, такое смещение способно инактивировать медленные центры рекомбинации, предположительно являющиеся заряженными. Кроме того, локально образуясь при УФ-облучении фотополимеры фуллеренов могут существенно влиять на электротранспортные процессы вследствие проявления отличных от исходных фуллеренов свойств [4].

Литература

1. Голдун, О. В. Образование пространственных структур из растворов фуллеренов в области трехфазного контакта / О. В. Голдун, Л. С. Волковинская, В. М. Огенько // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 1. – С. 15–19.
2. Колбасов, Г. Я. Процессы фотостимулированного переноса заряда в системе полупроводник – электролит / Г. Я. Колбасов, А. В. Горыдынский. – Киев, 1993. – 192 с.
3. Ohno, T. R. C_{60} bonding and energy-level alignment on metal and semiconductor surfaces / T. R. Ohno [et al.] // Phys. Rev. B. – 1991. – Vol. 44, № 24. – P. 13747–13755.
4. Onoe, J. The electron transport properties of photo- and electron-beam-irradiated C_{60} films / J. Onoe [et al.] // J. of Physics and Chemistry of Solids. – 2004. – Vol. 65. – P. 343–348.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ
НАНОМАТЕРИАЛОВ ИЗ ИОННЫХ РАСПЛАВОВ**

И.А. Новоселова, С.В. Волков

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

На сегодняшний день существует ряд способов получения углеродных наноматериалов (УНМ). Особенно широко используются и описаны в литературе следующие методы: дуговой разряд, плазменное химическое осаждение и каталитический пиролиз углеводородов [1]. В отличие от указанных методов число публикаций по электролитическому синтезу УНМ составляет лишь малую часть общих публикаций по их получению и характеристике. В 1995 г. английские исследователи W. Nsu и др. [2] впервые опубликовали результаты по новому электрохимическому методу получения углеродных нанотрубок (УНТ). Специфика этого метода заключается в электровыделении одновалентного (Li, Na, K) или двухвалентного (Sn, Bi, Pb) металла из расплавленных хлоридов на графитовом катоде (используются разные марки графита) с последующим образованием УНТ в результате взаимодействия осаждаемого металла с материалом катода [3]. Во время электролиза происходит эрозия углеродного катода, а электролитическими продуктами является смесь УНТ и большого количества углеродных частиц разной структуры и дисперсности (остатки графитового катода). Как правило, электролитические УНТ имеют изогнутую форму и являются многостенными. В последующие годы в разных лабораториях мира проводились исследования по совершенствованию этого и

разработке других вариантов электролитического метода [4–15]. В табл. приведены краткие характеристики этих методов и получаемых углеродных продуктов.

Таблица

**Характеристика электролитических методов синтеза УНМ
из солевых расплавов и их продуктов**

Метод	Состав ванны	$T, ^\circ\text{C}$	Продукты	Лит.
1. Интеркаляция щелочного металла в графитовый катод; анод — графит	1. LiCl	610...900	МУНТ*, аморфный углерод, Li в	[2–6]
	2. NaCl	850	МУНТ	[7, 8]
	3. Na, K Cl- MgCl ₂	810 750	ОУНТ*, МУНТ* УНТ, Mg в УНТ	[9] [10]
	4. Na, K Cl; катод — ТРГ*	500	МУНТ ($\varnothing 5 \dots 400$ нм) волокна ($\varnothing 20 \dots 50$ нм) C ₆₀ ; C ₇₀ МУНТ ($\varnothing 50 \dots 70$ нм)	[11]
	5. Li, K Cl			
2. Электровосстановление CO ₃ ²⁻ катод-СУ; анод — СУ; катод — Pt, Mo; анод — графит	1. Li ₂ CO ₃ – – CO ₂ (5 атм)	750	УНТ (нет характеристики)	[12]
	2. Na ₂ CO ₃ – (x) Li ₂ CO ₃ – – BaCO ₃	700	УНТ (5...20 нм); связки трубок	[10]
3. Электровосстановление CO ₂ катод — Pt; анод — СУ*	1. Na, K ClCO ₂ (10 атм.)	750...850	УНТ ($\varnothing 5 \dots 200$ нм), связки трубок, наноFe в УНТ;	[13, 14]
	2. Na, K, Cs ClCO ₂ (15 атм.)	550	волокна ультрадисперсный аморфный углерод, нано-Pt в углероде	[15]

* ТРГ — терморасширенный графит; СУ — стеклоуглерод; \varnothing — внешний диаметр трубок; МУНТ и ОУНТ — многостенные и одностенные УНТ.

Преимуществами электролитического метода синтеза являются: аппаратная простота, возможность контроля синтеза режимами электролиза, низкие энергетические затраты на электролиз, использование дешевых расходных материалов, возможность управления структурой и морфологией продукта, а также легирования каркасной углеродной фазы во время синтеза путем оптимизации условий электролиза и состава ванны.

В настоящей работе предпринята попытка создания физико-химических основ электролитического метода синтеза УНМ из солевых расплавов. Был проведен сравнительный анализ механизмов, параметров и условий каждого варианта синтеза, их влияния на особенности генерации, структуру и морфологию углеродных наноструктур. Основное внимание посвящено третьему варианту синтеза, который разрабатывается авторами.

Все электролитические методы имеют кажущееся подобие:

- 1) реакционная среда — солевые расплавы;
- 2) метод деструкции прекурсора (исходное углеродное или углеродсодержащее вещество) — электродные процессы на межфазной границе катод/жидкая фаза;
- 3) углеродный продукт диспергируется в объеме солевой фазы.

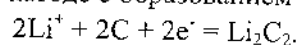
Однако механизмы генерации УНМ в этих методах принципиально разные.

На сегодняшний день для первого варианта синтеза УНТ предложены два механизма.

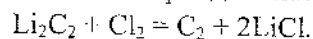
Механизм интеркаляции предложен группой из Кембриджа [4–6] и развивается в работах других лабораторий [8–11]. Так как УНТ собирали из застывшей солевой фазы, а выход УНТ сильно зависел от токов и температуры электролиза, авторы предположили, что под действием высокого отрицательного потенциала ион щелочного металла (M^+) интеркалирует в графитовую решетку, где позже восстанавливает-

ся *in situ*. Из-за того что радиус атома металла больше радиуса его иона, щелочной металл, образовавшийся *in situ*, расширяет графитовую решетку, и чем больше количество металла, тем больше он создает напряжения для создания фрагментов новой кристаллической решетки. Фрагменты решетки на основе соединения углерода типа M_xC_y могут всдряться в расплавленную соль и без защиты графеновой решетки претерпевать процессы интер- и/или интра-фрагментальной рекомбинации, что приводит к образованию различных углеродных наночастиц (в том числе и УНТ) в электролите. Вопрос о том, где происходит формирование УНТ — на поверхности графитового катода или в объеме электролита — до сих пор остается дискуссионным.

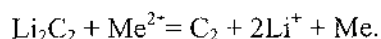
Карбидный механизм разработан другой группой ученых из Великобритании [2, 3], которые предположили, что образование УНТ начинается с восстановления катиона лития на графитовом катоде с образованием карбида лития, т. е.



Позже они постулировали, что при условиях эксперимента, может происходить разрушение карбида на металлический литий и УНТ. Этот постулат очень похож на постинтеркаляционные стадии механизма интеркаляции, предложенного в Кембридже, в котором графитовые интеркаляционные соединения типа M_xC_y ($x \leq y \leq 2$) включают не только простой карбид 2:2, но и соединения с более сложной стехиометрией. Как предположено в [3], химическое окисление карбида, т. е. химический реверс предыдущей электродной реакции за счет окислителя, приводит к регенерации или графитизации. Это возможно двумя путями. *Первый путь:* часть хлора, образующегося на аноде, проходит через расплавленную соль и окисляет карбид согласно уравнению:



Второй путь: окислителем может быть катион переходного металла в смешанном расплаве ($\text{LiCl} + \text{MeCl}_2$) и по реакции регенерируется не только углерод, но и переходный металл:



В случае окислителя хлора регенерированный углерод может образовывать полость (выемку) вокруг Li_2C_2 . Эта проводящая полость затем действует как среда, переносящая электрон для дальнейшего окисления Li_2C_2 внутри углеродной полости за счет восстановления либо хлора, либо катиона переходного металла вне полости. Как только углеродная полость образовалась, Li_2C_2 вытесняется из полости, образуя свежую поверхность Li_2C_2 для дальнейшей регенерации углерода, таким способом стимулируя рост трубок.

Рассматриваемый вариант синтеза имеет ряд недостатков: (1) эрозия и разрушение графитового катода; (2) накопление продуктов электролиза: хлора (анод), щелочного металла (катод) и УНМ (катод) в ванне. Это создает серьезные проблемы для стабильного и непрерывного проведения электролиза.

Второй и третий варианты электролитического синтеза, представленные в таблице 1, можно рассматривать как подвиды одного метода. В нем конденсированная фаза углерода генерируется на металлическом катоде из жидкой фазы, содержащей растворимые оксисоединения углерода (CO_3^{2-} или CO_2) в результате катодных реакций. Преимущество выделения углерода из его диоксида по сравнению с карбонат-анионом состоит в том, что при электролизе карбонатов в ванне аккумулируются оксиды металлов, что приводит к изменению ее состава и, следовательно, к нестабильности.

Вольтамперометрические исследования, проведенные в расплавах Na , KCl и Na , K , CsCl под избыточным давлением диоксида углерода от 1 до 15 атм. на Pt , Au и Cu индика-

торных электродах в температурном интервале 550...850 °С, показали двустадийное протекание катодного разряда диоксида углерода [13, 14]. Установлено, что разряд CO₂ происходит по ЕСЕ (electrochemical-chemical-electrochemical) механизму. В случае платинового электрода он осложнен сплавообразованием. Установлено, что катодный осадок, выделяющийся при потенциалах второй волны, является смесью аморфного углерода и кристаллического графита. При этом для всех исследованных плотностей тока в катодном осадке обнаружены углеродные нанотрубки. Показана возможность получения МУНТ с объемной долей до 40 % в катодном продукте. УНТ имеют изогнутую форму и часто собраны в пучки. Почти все трубки частично заполнены солью электролита. Выявлена зависимость выхода нанотрубок от параметров и режимов электролиза. В ряде образцов обнаружена наноразмерная металлическая фаза (платина и фаза аустенита), расположенная как внутри, так и на поверхности наноструктурированных углеродных фаз. Происхождение металлической фазы — (1) остаточные примеси стального реактора (γ -Fe) и (2) материал катода (Pt). Максимальное содержание трубок в общем объеме углеродного продукта обнаружено в образцах, где зафиксирована фаза аустенита. Можно предположить, что и в разрабатываемом электролитическом методе металлическая фаза выступает в качестве катализатора углеродных нанотрубок.

Литература

1. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, № 1. – С. 41–59.
2. Hsu, W. K. Condensed-phase nanotubes / W. K. Hsu [et al.] // Nature. – 1995. – Vol. 377. – P. 687–689.

3. Hsu, W. K. Electrochemical production of low-melting metal nanowires / W. K. Hsu [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 1999. – Vol. 301, № 1–2. – P. 159–166.
4. Dimitrov, A. T. A feasibility study of scaling-up the electrolytic production of carbon nanotubes in molten salts / A. T. Dimitrov [et al.] // Electrochim. Acta. – 2002. – Vol. 48, № 1. – P. 91–102.
5. Xu, Q. Electrochemical investigation of lithium intercalation into graphite from molten lithium chloride / Q. Xu [et al.] // J. Electroanal. Chem. – 2002. – Vol. 530, № 1–2. – P. 16–22.
6. Chen, G. Z. Recent Development in Electrolytic Formation of Carbon Nanotubes in Molten Salts / G. Z. Chen, D. J. Fray // J. of Mining and Metallurgy. – 2003. – Vol. 39, № (1–2) B. – P. 309–342.
7. Bai, J. B. Synthesis of SWNT and MWNT by molten salt (NaCl) method / J. B. Bai [et al.] // Chem. Phys. Lett. – 2002. – Vol. 365, № 1–2. – P. 184–188.
8. Borisenko, N. Electrochemical study of the electrodeposition and intercalation of sodium into graphite as the first step of carbon nano-tudes formation / N. Borisenko, J. Sytchev, G. Kaptay // J. of Mining and Metallurgy. – 2003. – Vol. 39, № (1–2) B. – P. 369–381.
9. Yaghmee, M. S. Some aspects of the electrochemical formation of carbon micro-tubes from molten chlorides / M. S. Yaghmee [et al.] // J. of Mining and Metallurgy. – 2003. – Vol. 39, № (1–2) B. – P. 343–352.
10. Панов, Э. В. Солевые расплавы как среды для синтеза наночастиц углерода / Э. В. Панов [и др.] // Вісн. Харк. нац. ун-та. Хімія. – 2005. – № 648, вип. 12. – С. 81–83.
11. Алексеев, Н. И. Углеродные наноструктуры в промышленном электролитическом производстве щелочных металлов / Н. И. Алексеев [и др.] // Журн. техн. физики. – 2006. – Т. 76, вып. 2. – С. 132–134.

12. Devyatkin, S. V. Electrochemical Synthesis of Carbon Nanotubes in Molten Carbonates / S. V. Devyatkin // Proceedings of the 7th Int. Symposium on Molten salts Chemistry & Technology. – Toulouse, France, 2005. – Vol. 1. – P. 515–517.
13. Oliynyk, N. F. High-temperature electrochemical synthesis of carbon nano-tubes in ionic melts / N. F. Oliynyk, I. A. Novoselova, S. V. Volkov // Abstr. of the 55-th Annual Meeting of Int. Soc. of Electrochem. – Thessaloniki, Greece, Sept. 19–24, 2004. – P. 1297.
14. Novoselova, I. A. Electrolytic production of carbon nanotubes in chloride-oxide melts under carbon dioxide pressure / I. A. Novoselova, N. F. Oliynyk, S. V. Volkov // In book: Hydrogen Materials and Chemistry of Carbon Nanomaterials / T. N. Veziroglu [et al.] (eds). – Springer-Verlag, Berlin, 2007. – P. 459–465.

**ПАРАМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ
ФУЛЛЕРЕНОВ И КОБАЛЬТА**

**Н.Г. Внукова^{1,2}, Э.А. Петраковская¹, Г.А. Глущенко^{1,2},
И.В. Осипова^{1,2}, Г.Н. Чурилов^{1,2}**

¹ Институт физики им. Л.В. Киреевского СО РАН,
г. Красноярск, Россия, e-mail: churilov@iph.krasn.ru

² Красноярский государственный технический
университет, г. Красноярск, Россия

Введение

Как показали многочисленные исследования, свойства веществ зависят от размера частиц, кристаллитов и т. д. Электронный магнитный резонанс является одним из наиболее информативных методов исследования магнитных материалов, поскольку позволяет зарегистрировать изменение электронной структуры вещества при уменьшении размера частиц [1].

Методы получения и исследования

Синтез композиционных наночастиц выполнялся в потоке углеродно-гелиевой плазмы при атмосферном давлении. Генерация плазмы осуществлялась в ВЧ разряде между двумя графитовыми электродами [2]. Для получения образцов 1 и 2 нижний электрод был выполнен в виде стержня с осевым отверстием, заполненным порошком карбонильного железа марки ОСЧ (размер частиц до 70 мкм). Испаренный углерод и железо конденсировались в виде фуллеренсодержащего углеродного конденсата, который сначала подвергался экстракции бензолом (образец 1), а затем обрабатывался пиридином (образец 2). В обоих случаях экстракция выполнялась в аппарате Сокслета. Бензол выпаривался при нормальных условиях, а пиридин удалялся перегонкой на песчаной бане до

образования порошков. При получении образцов № 3 и № 4 нижний электрод заполнялся смесью порошков вышеописанного железа, металлического кобальта и графита марки ОСЧ. Углеродный конденсат обрабатывался бензолом (образец 3), экстрагировался в аппарате Сокслета и выпаривался при нормальных условиях до образования порошка (образец 4).

Структура и состав образцов исследовались методами электронного магнитного резонанса (ЭМР) (спектрометр SE/X-2544) и спектрального флуоресцентного анализа (спектрометр S4 Pioneer).

Описание результатов

Методом ЭПР для образца 1 зарегистрированы узкая линия фуллеренового радикала $g = 2,0017$ [3] и линии, которые можно отнести к линиям наночастиц оксидов железа (рис. 1).

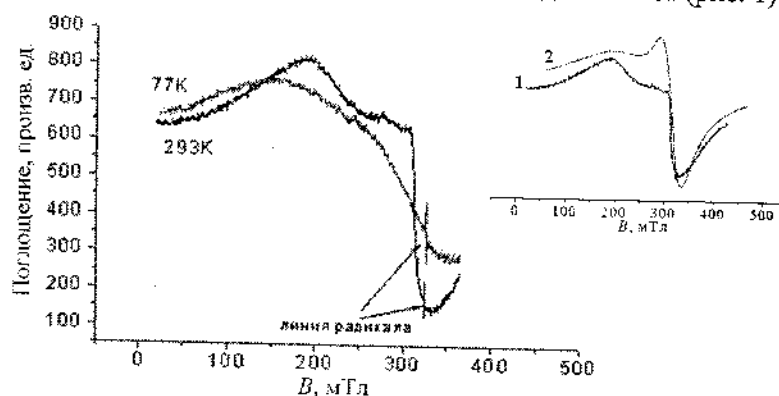


Рис. 1. ЭПР-спектры образца 1. Вставка демонстрирует ЭПР-спектры образца 1, растворенного в C_6H_6 и отфильтрованного (1), растворенного в CCl_4 и отфильтрованного (2)

На рис. 2 представлен ЭПР-спектр образца 2, содержащий кроме линии радикала фуллерита линию $g = 2,06$,

$\Delta H = 11$ мТл, характерную для металлических частиц с размером до 2 нм. Что касается температурной зависимости поглощения СВЧ-энергии образца 2, то следует отметить, что интенсивность линии увеличивается при незначительном увеличении ширины линии и близка к зависимости, характерной для локализованных электронов металла [4].

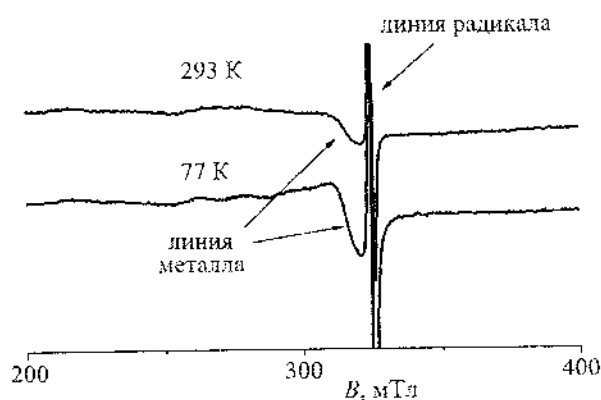


Рис. 2. ЭПР-спектр образца 2

Мы предполагаем, что образец 2 представляет собой частицы железа размером 1...2 нм. Было установлено, что в течение длительного времени частицы сохраняют свои характеристики, что говорит о наличии покрывающего слоя. Следует отметить, что в наночастицах образца 2 не проявляется магнетизм атомов железа, а присутствует только парамагнетизм электронов проводимости, подобно нормальным металлам.

Следует отметить, что в Q-диапазоне линия резонанса по форме близка к линии Дайсона для массивного металла. Причиной этого, по-видимому, является уменьшение почти в 4 раза толщины скин-слоя, а также уменьшение длины свободного пробега электрона и критического размера частиц. Таким образом, свойства частиц железа становятся более близкими к массивному металлу.

Элементарный рентгенофлуоресцентный анализ образца 3 зарегистрировал наличие кобальта и железа (10,5 % и 18 % соответственно). ЭПР-спектр образца 3 представлен на рис. 3.

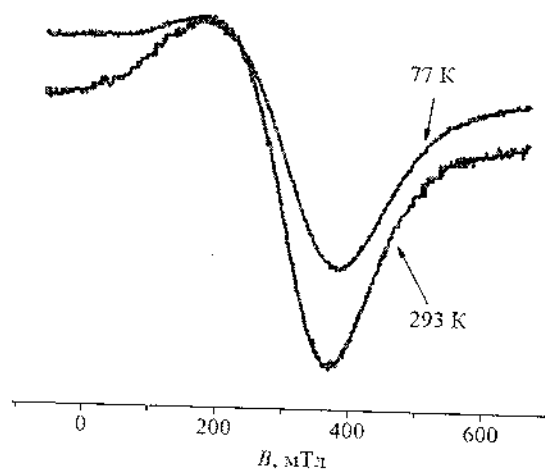


Рис. 3. ЭПР-спектр образца 3

При комнатной температуре в образце 3 линия сужается и резонанс смещается в большие поля. Мы предполагаем, что отличие связано со сложным составом частиц: при комнатной температуре железо играет определяющую роль, обеспечивая уменьшение ширины линии и g -фактора. При низкой температуре возрастает вклад Co в резонансное поглощение. В табл. представлены параметры ЭПР-спектров образцов 3 и 4.

Исходя из рис. 4 и данных табл., можно предположить, что железо в образце 4 ближе к поверхности частицы, так как именно поверхность имеет дефектную структуру. Поскольку тот факт, что различные аналитические функции необходимо использовать при моделировании спектра, можно связать с разницей магнитных структур: однородные бездефектные ферромагнетики имеют резонансную линию, близкую к ло-

ренцовой форме, наличие дефектов уширяет центральную часть и преобразует линию в форму Гаусса.

Таблица

Параметры ЭПР-спектров образцов 3 и 4

Образец	Температура	g-фактор		Ширина линии, мТл		Отношение I_1/I_2
		I_1	I_2	I_1	I_2	
3	293К	2,13	2,9	140	150	1
Гаусс + Гаусс	77К	2,13	3,2	140	200	0,7
4	293К	2,2	3,98	146	146	3,0
Гаусс + Лоренц	77К	2,16	3,9	158	177	2
Поверхностная линия	293 К	2,2		36		5,6
	77 К	2,5		40		12

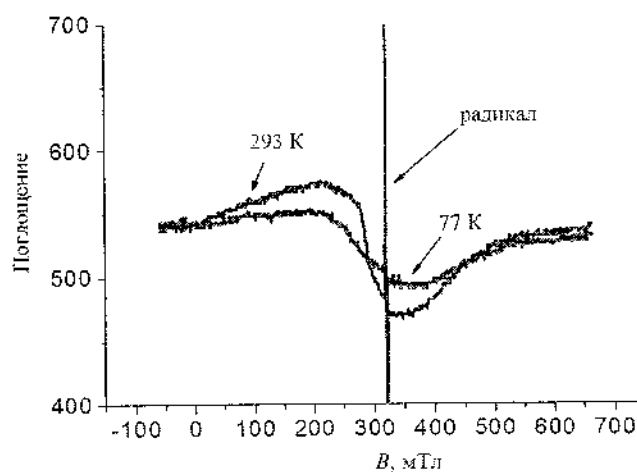


Рис. 4. ЭПР-спектр образца 4

Из сопоставления параметров ЭМП-спектров образца 1 и образца 4 мы можем сделать предположение, что частицы кобальта покрыты оксидом железа. Атомы железа в плазме, вероятно, конгломерируются меньше, чем кобальт, а затем осаждаются на кобальтовые частицы, соединяясь с кислородом.

Следует отметить, что температурное поведение суммарной линии ЭМР образца 4 по ширине и интенсивности близко к суперпарамагнитному, в отличие от образца 3. Для линий, полученных в результате моделирования, такого соответствия не наблюдается. Однако можно с большой вероятностью утверждать, что в образце 4, с учетом метода его получения, частицы имеют меньший размер.

Выводы

Таким образом, приведенные результаты плазмохимического синтеза и исследования методом электромагнитного резонанса наночастиц на основе железа и кобальта и оксидов железа в матрице фуллерита позволили установить, что полученные материалы обладают суперпарамагнитными свойствами. Полученные металлические наночастицы железа в матрице фуллерита размером не более 2 нм, магнитные свойства которых обеспечиваются электронами проводимости, перешедшими в локализованное состояние. Изучение таких материалов следует продолжить до более детального выяснения природы их поведения.

Литература

1. Губин, С. П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / С. П. Губин [и др.] // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, вып. 6. – С. 539–574.
2. Чурилов, Г. Н. Плазменный синтез фуллеренов / Г. Н. Чурилов // ПТЭ. – 2000. – № 1. – С. 5–10.
3. Kukolich, S. D. EPR spectra of C_{60} anion and cation radicals / S. D. Kukolich, D. R. Huffman // Chem. Phys. Lett. – 1991. – Vol. 182. – P. 263.
4. Huang, W.-C. Spin-glass properties of metallic nanoparticles conducted by quantum size effects / W.-C. Huang, J.-T. Lue // Phys. Rev. – 1999. – Vol. 59, № 1. – P. 69–72.

**ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИЙ ОЛИГОМЕР
С ПОЛИМЕРИЗАЦИОННО-СПОСОБНЫМИ
ФРАГМЕНТАМИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ
ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩЕГО
ПОЛИЭФИРУРЕТАНОВОГО ПОКРЫТИЯ**

**Н.Ф. Джавадов¹, Д.В. Щур², М.М. Ахмедов¹,
Р.С. Алиев¹, С.Ю. Загинайченко²**

¹ Опытнo-промышленный завод ИНХП НАН
Азербайджана, г. Баку, Азербайджан

² Институт проблем материаловедения НАН Украины,
г. Киев, Украина

Бурное развитие современной техники требует создания новых материалов, обладающих заранее заданным комплексом свойств и работающих в различных условиях.

Известно, что среди полимерных материалов, применяемых в качестве антикоррозионной защиты металлов и оборудования, широкое распространение получили эпоксидноосновные и полиуретановые покрытия. Следует отметить, что каждый из названных классов полимерных материалов имеет как преимущества физико-механических и технических характеристик, так и ряд недостатков.

Эпоксидные полимеры и антикоррозионные покрытия на их основе отличаются высокой термостойкостью, адгезией к металлам, атмосферостойкостью, относительной твердостью и т. д., но обладают большой хрупкостью, не влагостойки.

Полиуретановые покрытия отличаются высокой ударопрочностью, прочностью на разрыв, химической стойкостью, стойкостью и эластичностью, но имеют меньшую атмосферостойкость.

Высокая химическая стойкость полиуретановых материалов, сочетающаяся с отличными физико-механическими показателями, обеспечивает их широкое применение для антикоррозионной защиты. Специфика уретановых полимеров позволяет направленно регулировать факторы, определяющие защитные свойства покрытий. К таким факторам относятся значение поверхностной энергии электрического заряда, химическая устойчивость и физическая структура полимерных пленок, адгезия покрытий к материалу подложки.

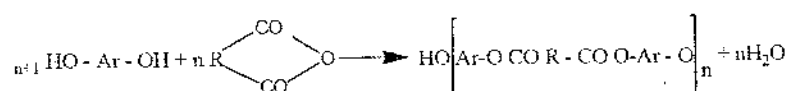
Основным исходным компонентом для получения полиуретановых материалов являются как сложные, так и простые полиэфиры с концевыми гидроксильными группами.

Наша цель заключалась в том, чтобы исследовать и разработать технологию получения жирно-ароматического сложно-простого полиэфира с концевыми гидроксильными группами, пригодного для использования при разработке полиэфируретанового покрытия.

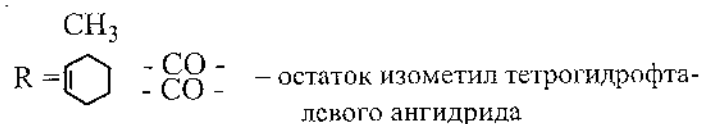
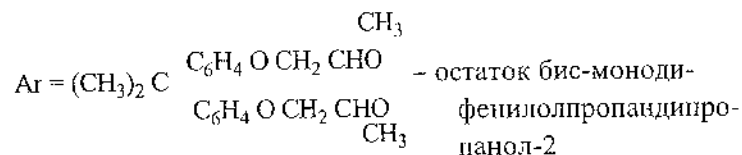
В этом направлении нами были проведены научно-исследовательские и практические работы, в результате которых был разработан способ получения и технология производства жирно-ароматического сложно-простого полиэфирдиола с концевыми гидроксильными группами для использования при получении фуллеренсодержащего полиэфируретанового покрытия.

При разработке названного полиэфира в качестве основных исходных продуктов был применен жирно-ароматический простой моноэфир с концевыми гидроксильными группами, так называемый бис-монодифенилолпропан диоксидипропанол-2, разработанный нами (Алиев Р. С. и другие, авт. свид. № 95 0708 от 14.04.1982) и изометилтетрагидрофталевого ангидрида.

Реакцию образования бис-монодифенилолпропанди-оксидипропанол-2 тетрагидрофталата схематически можно представить так:



Здесь



$$n = 2, 3, 4$$

Реакция проводилась путем прямой этерификации первого компонента со вторым при пониженном давлении (350 мм рт. ст.) в среде инертного растворителя (толуола или ксилола) в присутствии каталитического количества серной кислоты.

В результате получается полиэфируретановый материал, который обладает высокими физико-механическими и адгезионнопрочностными характеристиками, превосходящими значения известных полиуретановых покрытий (табл.).

Кроме этого, в качестве ингредиента при разработке фуллеренсодержащей полиэфируретановой композиции были использованы компоненты фуллера и фуллеренсодержащий материал, который очень хорошо смешивается с опытным полиэфирдиолом и при разбавлении полиэфирной

пасты ароматическим растворителем полученный раствор долгое время не расслаивается.

Таблица

Физико-механические и адгезионно-прочностные характеристики разработанных покрытий

Название показателей	Без фуллерена	Количество фуллерена по примерам	
		№ 2 0,25	№ 3 0,30
1. Жизнеспособность композиции, ч	2,5...3	2,5...3	2,5...3
2. Время отверждения, - первичное, ч - полное отверждение, ч	3...4 18...20	3...4 18...20	3...4 18...20
3. Относительная твердость	0,50	0,65	0,70
4. Ударопрочность, кг/см	44	50	50
5. Разрывная прочность, кг/см ²	250	285...290	300
6. Относительное удлинение, %	0	0	0
7. Адгезия в баллах	1,5	1	1
8. Эластичность, мм	1,6	1	1
9. Укрывистость, г/м ²	90	80	75
10. Химическая стойкость к щелочам и кислотам (10 % р-р)	Не меняется	Не меняется	Не меняется
11. Стойкость к нефтепродуктам	Стойкая	Стойкая	Стойкая
12. Водопоглощение за 1000 ч, %	0,02...0,03	0,00	0,00
13. Термостойкость, °С	-35...290	-40...320	-40...350

Используемый для получения полиэфирной пасты фуллерен, увеличивающий гидрофобность покрытий, представляет собой широко распространенный продукт, являющийся замкнутым кластером с высокой симметрией C₆₀, C₇₀, C₁₂₀ или их смесей.

Полученный полиэфирдиол имеет нижеследующие физико-химические показатели:

- молекулярная масса: 1330...1335 а.е.м.;

- вязкость при 20...25 °С по ВЗ-4: 128...135 с;
- кислотное число: 1,4...1,6 мг КОН/г;
- гидроксильное число: 2,7...2,8 % (отн. КОН);
- температура вспышки в открытом тигле: 330...350 °С.

С целью нахождения оптимальных количеств компонентов, входящих в состав композиции, были проведены научно-исследовательские и практические работы, изучены и определены предельные значения оптимальных количеств каждого компонента в отдельности.

Таким образом, в результате проведенных исследований найдено, что для получения фуллеренсодержащей полиэфируретановой основы покрытия с высокими физико-механическими показателями необходимо брать исходные компоненты в нижеследующем соотношении:

- гидроксилсодержащий полиэфирдиол – бис-монодифенилолпропандиокси-дипропанол-2 тетрагидрофталат с концевыми гидроксильными группами — 100 масс. ч.;
- фуллерен — 20...22 масс. ч.;
- растворитель (ароматический углеводород) — 5...8 масс. ч.;
- отвердитель — дифенилметандиизоцианат — 20...22 масс. ч.

Соблюдая последовательность добавления, компоненты хорошо перемешивают, наносят на субстрат, и после отверждения получается блестящая глянцевая поверхность покрытия, обладающая высокими физико-механическими показателями эрозионностойкого материала.

Предлагаемое покрытие может быть использовано в различных отраслях современной техники в качестве коррозионностойкого изоляционного материала для защиты от коррозии внутренней поверхности технологического оборудования и аппаратов, эксплуатируемых на нефтегазоперерабатывающих заводах, подземных коммуникаций компрессорных станций, морских судов и подводных лодок, гидро-

технических сооружений, воздушных транспортных средств, а также деревянных объектов в качестве биостойких, термостойких, морозостойких покрытий, которые эксплуатируются при температурных пределах от $-45 \dots -50$ °С до $350 \dots 360$ °С в различных коррозионноактивных условиях.

**ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ ИСХОДНОЙ
ШИХТЫ НА СОСТОЯНИЕ НАНОСТРУКТУРНОГО
КОМПОЗИТА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ СВЕРХТВЕРДОЙ
УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ НА ОСНОВЕ
ЖЕЛЕЗО/НАНОУГЛЕРОДНЫЕ ДОБАВКИ**

**Н.А. Свидуневич¹, В.С. Урбанович², Г.П. Окатова¹,
Д.В. Куис¹, В.С. Ойченко³**

¹ Белорусский государственный технологический университет, г. Минск, Беларусь, e-mail: gpro@mail.ru

² Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, г. Минск, Беларусь,
e-mail: urban@iftp.bas-net.by

³ Физико-технический институт РАН, г. Санкт-Петербург, Россия, e-mail: oichenko@infos.ru

Начиная с 2000 г. кафедрой МиТМ БГТУ проводятся работы в направлении создания новых материалов с использованием фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов. В 2005–2007 гг. работы сконцентрировались на создании композитного материала на основе Fe–C инструментального назначения с использованием нанотехнологий и наноуглеродных добавок. В работе изучалась возможность замены дорогостоящих фуллеренов, используемых в работах ИМЕТ РАН, ТИСНУМ, Россия [1, 2], на более дешевые наноуглеродные материалы.

Образцы готовились из порошков карбонильного железа и ряда наноуглеродных материалов в соотношении Fe + (3; 5; 10) масс. % C (всего 12 вариантов шихты) с использованием технологии интенсивной высокотемпературной пластической деформации под высоким давлением.

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

В результате проведения комплекса работ были получены опытные образцы нанокompозитов (НКМ) на основе железа с добавками фуллеренсодержащей сажи и многостенных нанотрубок (МНТ) с необычным для Fe-C-материалов структурным состоянием.

В каждом из образцов оно особенное по структуре и свойствам. Выявлено образование сверхтвердой фазы с микротвердостью > 30 ГПа (рис. 1). Такую фазу содержат все образцы. Размеры, форма и количество сверхтвердой фазы различны. Микротвердость остальных фаз находится в пределах $5 \dots 11$ ГПа. Микрорентгеноспектральным анализом EDX установлено, что сверхтвердая фаза содержит только углерод. Исследованием методами конверсионной мессбауэровской спектроскопии и рентгеновской дифракции установлен фазовый состав нанокompозита, который представляет собой сложную смесь соединений — большого количества твердых растворов железа с углеродом, карбидов железа и аморфного соединения железа с углеродом.

α -Fe всех образцов имеет наноструктурное состояние — размер кристаллитов ~ 10 нм.

Цель данной публикации — пути оптимизации структурного состояния и свойств полученного композиционного материала на основе железа и наноуглеродных добавок.

Экспериментальная часть

В результате анализа состояния ранее [3–5] полученных образцов НКМ по структуре и свойствам были сделаны выводы:

- количество, морфология, размеры и распределение

сверхтвердой фазы далеки от оптимального состояния, на части образцов этой фазы очень мало;

- на части образцов серая сверхтвердая фаза не имеет микротвердости ~ 30 ГПа; что согласуется с результатами опубликованных работ о влиянии важного технологического параметра — температуры синтеза;
- в структуре части образцов имеется большое количество свободного графита, высокая пористость, большой разброс значений плотности 5,86...7,36.

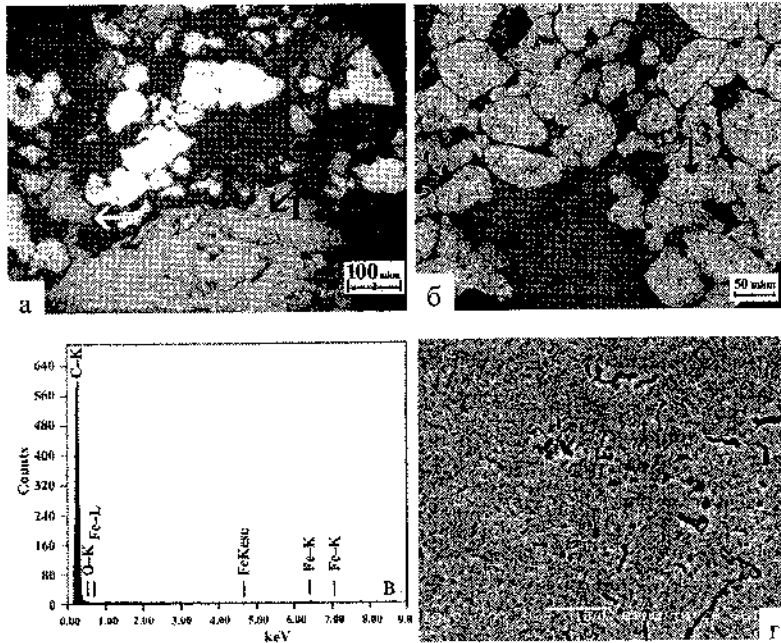


Рис. 1. Микроструктура в СЭМ образца Ф-7, синтезированного из 90 масс. % Fe + 10 масс. % МНТ неочищенных, шихта III, мощность $W = 2,5$ кВт, время спекания 120 с (а, б); данные микрорентгеноспектрального анализа EDX серой частицы (в); тонкая структура в СЭМ частиц (г)

С целью оптимизации структурного состояния и свойств полученного композиционного материала была проведена работа по уточнению состава образцов и оптимизации технологических параметров, особенно в части препарирования шихты и уточнения фактической температуры синтеза.

Для уточнения фактической температуры синтеза была разработана методика нагружения – калибровки образцов и определены оптимальные температуры и время изготовления образцов. При разработке этой методики для спекания применили прессовую установку ДО 137 А с использованием устройства высокого давления АД типа «трапеции» В. Б. Шишло [6].

Режимы спекания (температура и время) изготовления образцов выбирались в соответствии с данными, полученными при разработке методики нагружения – калибровки.

В целях оптимизации технологических параметров в части препарирования шихты для получения оптимальной структуры образцов — по количеству, морфологии, размерам, распределению сверхтвердой фазы и уровню ее микротвердости — проведена работа по гомогенизации шихты.

Для максимальной гомогенизации смесей многокомпонентных порошковых материалов были разработаны и изготовлены экспериментальные образцы микроаттриторов на базе высокоскоростного станка «Vort ВТМ-13» (рис. 2, а) — Микроаттритор-1, -2, -3б, -3м.

Микроаттритор-1 — пластмассовый, оказался слишком малым для таких объемов шихты и непрочным — не годился для работы с угловой скоростью вращения 2600 об/мин. Микроаттритор-2 оказался неудачным из-за смесителя типа шнека — создавались зоны застоя шихты.

Микроаттритор-3 был изготовлен для шихты объемом на 5 образцов с доработанным смесителем (без округлений — для обеспечения отсутствия зон застоя). Микроаттри-

тор-36 (рис. 2, б) — большой, для наноуглеродных материалов с большим удельным объемом — фуллереновая сажа.

Микроатритор-3 м — малый для смесей с нанотрубками, фуллеренами, УДА и т. п. (наноуглеродные материалы с малым удельным объемом), рис. 2, в.

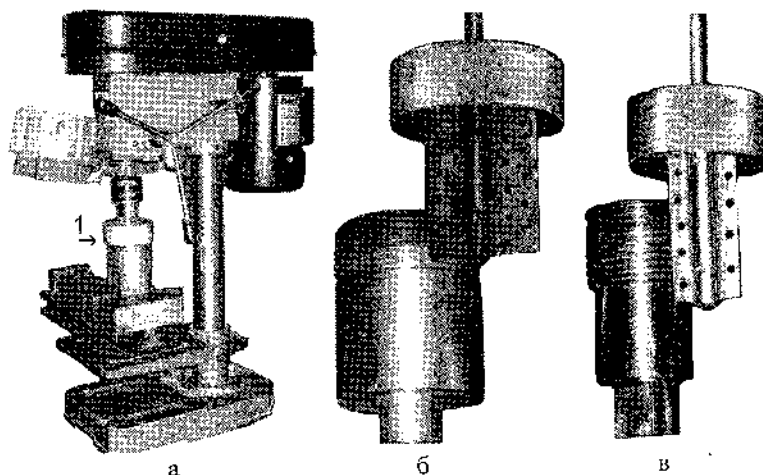


Рис. 2. Высокоскоростной станок и Микроатриторы для гомогенизации смесей шихты: а — высокоскоростной станок «VorT BTM-13» — 2600 об/мин с установленным Микроатритором-36 (по стрелке 1); б — Микроатритор-36; в — Микроатритор-3м

Были опробованы 3 варианта подготовки шихты, направленные на повышение ее гомогенности.

Вариант 1. Углеродные составляющие шихты диспергируются ультразвуком в ацетоне в течение 30 мин; сушка шихты в печи при температуре 100 °С.

Вариант 2. Шихта готовится в зависимости от объема углеродной составляющей перемешиванием в Микроатриторе-36 или -3 м. Среда — ацетон, который добавляется до консистенции «сметаны» средней густоты. Время перемеши-

вания 30 мин. Уменьшение количества добавляемого ацетона позволило избежать операции сушки шихты при температуре 100 °С. В результате была получена очень однородная шихта в виде густой суспензии с практически испарившимся ацетоном, который окончательно удалялся непродолжительной выдержкой на воздухе.

Вариант 3. Вначале шихта готовится по варианту 2, а затем с целью еще большего повышения гомогенности и устранения расслоения шихты по удельному весу выполняются операции — размол шихты в агатовой ступке и протирание через сито.

Изготовление образцов выполнялось поэтапно — технология подготовки шихты и режимы спекания корректировались по результатам исследования предыдущей партии.

Результаты и обсуждение

В результате проведения всех мероприятий по оптимизации технологии были изготовлены образцы НКМ из шихты (табл.):

- X — шихта Fe + 10 масс. % фуллереновой сажи готовилась обработкой ультразвуком по варианту 1 (образцы Ф37–Ф40);
- X-2 — шихта Fe + 10 масс. % фуллереновой сажи готовилась по варианту 2 (образцы X-2-1–X-2-3);
- XIV — шихта Fe + 10 масс. % многостенных нанотрубок готовилась по варианту 3 (образцы XIV-1–XIV-3).

Из этих образцов после оптимизации лучшими по микротвердости оказались образцы 1 и 2 шихты XIV с многостенными нанотрубками. Максимальная микротвердость (более 30 ГПа) и однородная микроструктура (рис. 1) были достигнуты на образце Ф-7 также из шихты с многостенными нанотрубками.

С учетом оценки оптимального уровня «упругой» твердости [1] — уровень >10 ГПа, хорошие показатели микротвердости и структуры имеет образец Ф-39 (рис. 3, а) с «упругой»

твердостью 14...21 ГПа из шихты X с фуллереновой сажей. Часть отпечатков была с растрескиванием, что связано с обнаруженным в образцах шихты X — Ф37 и Ф38 окислением.

Таблица

Составы изготовленных образцов железа с углеродосодержащими добавками (10 %), данные по режимам прессования, спекания и результатам измерения плотности

№ шихты	Вид наноуглеродной добавки	№ образцов	Режимы прессования и спекания			Плотность образцов, ρ , г/см ³
			P , ГПа	W , кВт	t , с	
X	Фуллереновая сажа ФТИ ¹	37...40	4,0	1,2...1,48	90...120	5,5...6,8
X-2	Фуллереновая сажа ФТИ ¹	X-2-1 X-2-2 X-2-3	4,0	1,4	120...180	6,50...6,56
XIV	Многостенные нанотрубки очищенные – ИТМО, Минск	XIV-1 XIV-2 XIV-3	4,0	1,4	90...150	5,94...6,46

¹ООО «НПК «НеоТекПродукт»», ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия

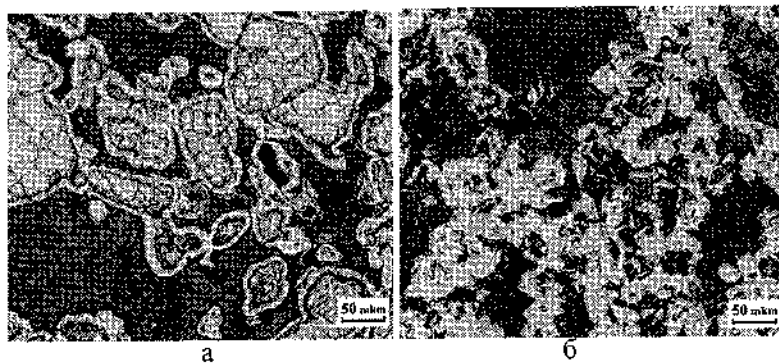


Рис. 3. Микроструктура образцов, изготовленных после оптимизации технологии: а — образец Ф-39, шихта X. Микротвердость частиц серой фазы 14...21 ГПа; б — образец XIV-2, шихта XIV. Микротвердость частиц серой фазы 26...98 ГПа

Полученные частицы сверхтвердой фазы в образцах XIV-1, XIV-2 шихты XIV близки к оптимальному состоянию по количеству, морфологии, размерам, распределению (рис. 3, б) и уровню микротвердости — в пределах от 26...98 ГПа «упругой» твердости и матрицей с микротвердостью 7,6...9,8 ГПа.

Заключение

Проведен критический анализ структуры и свойств полученных ранее образцов наноструктурного композита на основе Fe – C с нанокремнекислотными добавками, на основе которого были уточнены составы шихты, изготовлены экспериментальные Микроаттриторы, разработана методика приготовления гомогенных смесей, разработана конструкция реакционной ячейки и оптимизированы технологические параметры, обеспечивающие однородные условия спекания.

В результате по оптимизированной технологии и уточненным составам получены высокоплотные образцы композита с частицами сверхтвердой фазы, близкими к оптимальному состоянию по количеству, морфологии, размерам, распределению и уровню микротвердости.

Полученный наноструктурный композит Fe – C при использовании многостенных нанотрубок и фуллеренсодержащей сажи позволяет надеяться на применение его в качестве наноструктурированного безвольфрамового материала нового поколения для особо стойких инструментов.

Литература

1. Drozdova, E. I. Effect of the composition of initial fullerites on the structure and properties of nanocrystalline carbon phase formed in metallic matrix under pressure / E. I. Drozdova [et al.] // 8th Biennial International Workshop in Russia

- Fullerenes and atomic clusters book of abstracts IWFACT'2007, 2–6 July, 2007, St. Petersburg. – St. Petersburg, 2007. – P. 95.
2. Сверхтвердый материал и способ его получения: пат. 2096321 Рос. Федерации, кл. С 01 В 31/06 / В. Г. Бланк, С. Г. Буга, М. Ю. Попов. – № 32; заявл. 16.11.94; опубл. 20.11.97.
 3. Свидуневич, Н. А. Композиты на основе Fe с добавками фуллереновой сажи и нанотрубок с нанокристаллическими элементами структуры и частицами сверхтвердого углерода / Н. А. Свидуневич, Г. П. Окатова, В. С. Урбанович // Углерод: фундаментальные проблемы науки: тез. докл. 4-й междунар. конф., Москва, 26–28 окт. 2005 г. – М., 2005. – С. 40.
 4. Корнеева, Ю. В., Исследование композитов на основе Fe с добавлением фуллеренов C₆₀ / Ю. В. Корнеева [и др.] // Углеродные наноструктуры: сб. науч. тр. Междунар. симп. «Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах», Минск, 20–23 июня 2006 г. – Минск, 2006. – С. 349–357.
 5. Okatova, G. P. Composites on basis Fe with additives nanocarbon materials / G. P. Okatova [et al.] // 8th Biennial International Workshop in Russia Fullerenes and atomic clusters book of abstracts IWFACT'2007, 2–6 July, 2007, St. Petersburg. – St. Petersburg, 2007. – P. 235.
 6. Устройство для создания высокого давления: пат. 1392 Респ. Беларусь, В 01 J 3/06 / В. Б. Шипило. – Приоритет 8.07.1994.
-

**ПОВЕРХНОСТНОЕ УСИЛЕНИЕ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА
В ОБРАЗЦАХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**С.А. Филатов, Е.В. Батырёв, А.А. Гункевич,
Г.С. Кучинский**

Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь, e-mail: z-b@tut.by

Введение

Исследование технологий получения углеродных наноматериалов требует использования эффективных методов анализа состава полученных образцов углеродных смесей. Одним из наиболее мощных инструментов является спектроскопия комбинационного рассеяния, однако и спектральные методы не могут гарантировать стопроцентной точности при определении в пробе многостенных углеродных нанотрубок, поскольку линии в спектре, характерные для МУНТ, присутствуют также и в спектрах углеродных волокон и некоторых модификаций графита.

Аналитические возможности метода спектроскопии комбинационного рассеяния ограничивает, в частности, низкое отношение мощности рассеянного излучения по сравнению с мощностью возбуждающего ($1 \cdot 10^{-7}$) [1]. На практике сигнал КР достаточно сложно выделить из-за шумов детектора и на фоне более сильной люминесценции. Однако в некоторых случаях можно получить усиление сигнала комбинационного рассеяния от образца, в частности, подобное усиление наблюдается при получении спектра комбинационного рассеяния образцов, распределенных на металлической поверхности Au, Ag, Cu, Pt и др. Это явление получило название гигантского комбинационного рассеяния (ГКР), для объяснения которого чаще всего привлекают два основных механизма.

Электромагнитный механизм ГКР объясняется тем, что интенсивность рассеянного света определяется не только свойствами самой молекулы, но и интенсивностью возбуждающего излучения, т. е. напряженностью поля возбуждающей электромагнитной волны. В случае когда молекула находится на поверхности металла, локальные поля, действующие на молекулу, могут на несколько порядков отличаться от полей, действующих на свободную молекулу. Даже в случае нормального падения плоской волны на абсолютно гладкую поверхность вследствие интерференции падающей и отраженной волн возникает стоячая волна с удвоенно напряженностью поля. В случае наличия неровностей на поверхности ее влияние на локальное электромагнитное поле становится более сложным и зависит от размеров неровностей и диэлектрической проницаемости вещества поверхности. В некоторых случаях для наноразмерных частиц металлов либо поверхностей с наноразмерными шероховатостями получаемое за счет данного эффекта усиление комбинационного рассеяния света зависит от длины волны возбуждающего излучения и может достигать пяти-шести порядков в резонансном случае [2]. В большинстве случаев естественных поверхностей этот эффект значительно слабее, однако и его влияние существенно увеличивает интенсивность комбинационного рассеяния. Также в усилении комбинационного рассеяния принимает участие эффект увеличения напряженности поля вблизи участков поверхности с большой кривизной, хорошо известный из электростатики. Этот эффект, в отличие от описанного выше, не зависит от частоты падающего света.

Адсорбционно-химический механизм усиления обусловлен тем, что молекула, адсорбированная на поверхность металла, образует с ней комплекс, в котором, по сравнению с исходной молекулой, происходит изменение электронных энергетических уровней и возникает дополнительный энер-

гетический уровень, связанный с обменом зарядом между молекулой и проводником. Принципиальная схема электронных уровней такого комплекса и переходов при комбинационном рассеянии приведена на рис. 1.

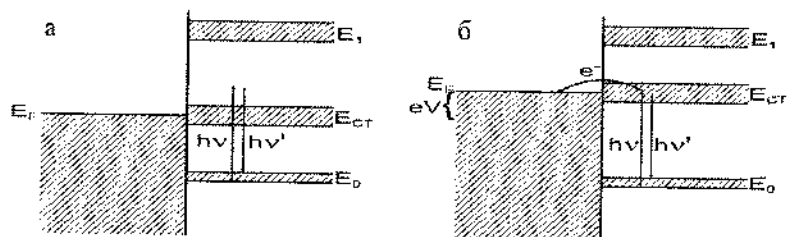


Рис. 1. Схема энергетических уровней комплекса, возникающего при адсорбции молекулы на поверхность металла: а — нерезонансное комбинационное рассеяние; б — резонансное комбинационное рассеяние

Положение дополнительного энергетического уровня определяется положением энергии Ферми в металле. В случае, изображенном на рис. 1, а, энергия возбуждающего фотона $h\nu$ больше расстояния между основным электронным состоянием молекулы E_0 и дополнительным уровнем $E_{ст}$. В данном случае комбинационное рассеяние света происходит так же, как и в свободной молекуле. В случае, показанном на рис. 1, б, к проводнику приложено напряжение V , в результате чего произошло смещение уровня $E_{ст}$ и переход, вызываемый падающим фотоном $h\nu$, происходит с уровня E_0 на уровень $E_{ст}$, что приводит к появлению резонансного комбинационного рассеяния, интенсивность которого значительно выше по сравнению с нерезонансным случаем.

Методика исследований

Для исследования влияния поверхностного усиления комбинационного рассеяния света на КР-спектры углерод-

ных наноматериалов снимались спектры комбинационного рассеяния образцов углеродных наноматериалов на различных неструктурированных подложках.

Экспериментальная установка представляет собой инфракрасный Фурье-спектрометр «Nexus» фирмы «Thermo Electron Corporation» с приставкой комбинационного рассеяния света. В приставке установлен твердотельный лазер с диодной накачкой. Длина волны лазера $\lambda = 1064 \text{ см}^{-1}$.

В качестве подложек использовались предметное стекло, неструктурированные металлические пластинки из стали и серебра, а также пластинка с золотым покрытием. На подложки наносился раствор фуллерена C_{60} в толуоле. Также было проведено измерение спектров комбинационного рассеяния образцов с содержанием многостенных углеродных нанотрубок на стали и серебре, полученных путем нанесения суспензии углеродной смеси на подложки. Для каждого образца снималось пять спектров комбинационного рассеяния. Для образцов фуллерена C_{60} два крайних результата отбрасывались и находилось среднее значение интенсивности линии с частотой $\nu = 1467 \text{ см}^{-1}$. Также было проведено измерение спектров КР для образцов C_{60} на стекле и стали по всему диаметру высохших капель раствора через 0,25 мм с последующим суммированием всех полученных спектров для каждого образца. Для образцов с содержанием МУНТ на стали и серебре были найдены усредненные спектры.

Кроме того, были измерены коэффициенты отражения подложек на длине волны возбуждающего излучения.

Результаты и обсуждение

Усредненные спектры КР образцов, содержащих многостенные углеродные нанотрубки, представлены на рис. 2. Из рисунка видно, что спектр образца, нанесенного на серебряную подложку, интенсивнее спектра того же образца, на-

несенного на подложку из стали. Однако в связи с большим разбросом результатов для спектров, снятых в различных точках образца, итоговый результат можно рассматривать лишь как качественное подтверждение наличия поверхностного усиления КР.

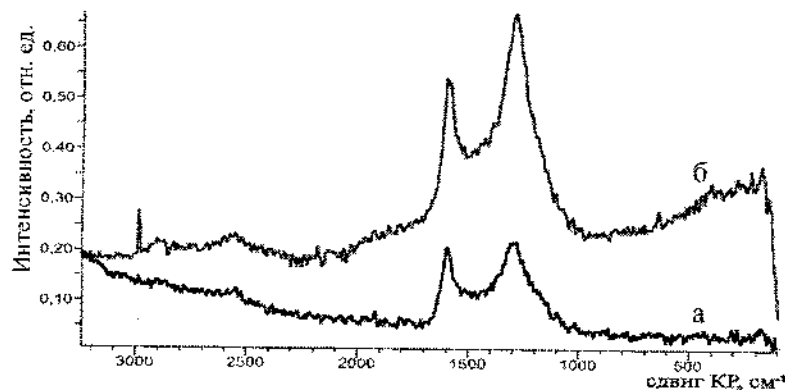


Рис. 2. Спектры КР образца, содержащего МУНТ на подложках: а — сталь; б — серебро

На рис. 3 приведены характерные спектры КР, полученные от образцов C_{60} на различных подложках. Результаты измерения среднего значения интенсивности линии $\nu = 1467 \text{ см}^{-1}$, нормированные на среднюю интенсивность КР на стеклянной подложке, и коэффициента отражения подложек представлены в табл.

На рис. 4 показана зависимость интенсивности комбинационного рассеяния от величины $(k + 1)^2$, где k — коэффициент отражения подложек.

Из табл. и рис. 4 видно, что с увеличением коэффициента отражения растет пропорционально $(k + 1)^2$ интенсивность комбинационного рассеяния, причем, как видно из рис. 4, зависимость эта близка к линейной с учетом большого разброса значений интенсивности.

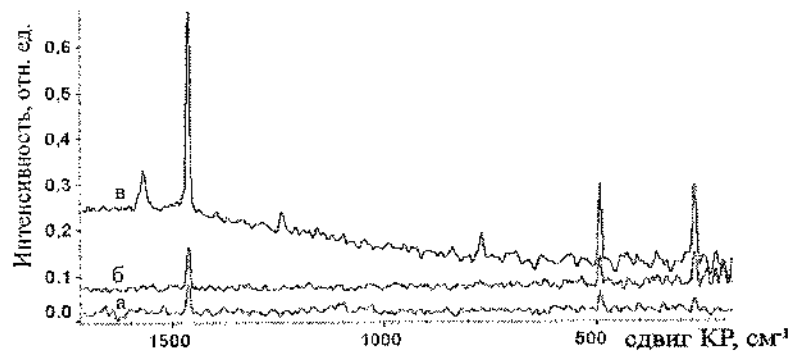


Рис. 3. Спектры КР образцов C_{60} на подложках: а — стекло; б — сталь; в — золото

Таблица

Материал подложки	Стекло	Сталь	Серебро	Золото
$I_{кр}$, отн. ед. (среднее по 3 точкам)	1,0	1,6	1,7	3,6
$I_{кр}$, отн. ед. (суммарное по диаметру)	3,4	7,9	—	—
Коэффициент отражения, k	0	0,5	—	1,0

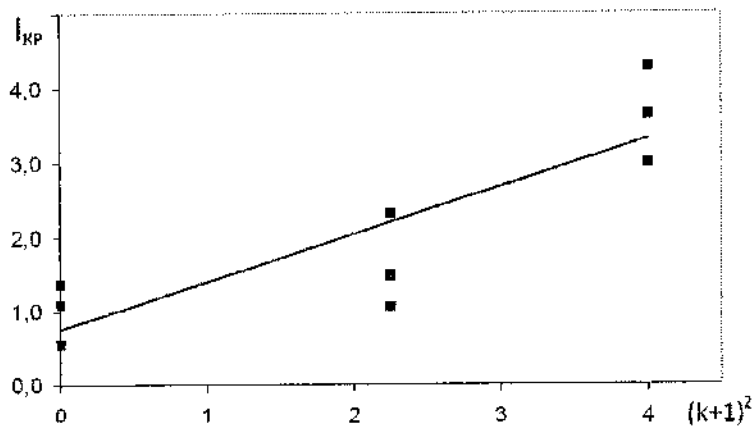


Рис. 4. Зависимость $I_{кр}$ от $(k+1)^2$

Таким образом, установлены усиление комбинационного рассеяния света углеродными наноматериалами и зависимость усиления от коэффициента отражения подложки. Полученные значения поверхностного усиления не превышают теоретического максимума усиления за счет интерференции падающей и отраженной волн, что говорит об электромагнитном механизме усиления и, вероятно, отсутствии усиления комбинационного рассеяния, обусловленного адсорбционно-химическим механизмом и возникновением поверхностных плазмонов. Для определения влияния поверхностных плазмонов и искажения поля на локальных неровностях подложек на усиление комбинационного рассеяния необходимо более детальное изучение комбинационного рассеяния света образцами на различных, в том числе и наноструктурированных, подложках.

Литература

1. Andrews, D. L. Rayleigh scattering and Raman effect, theory / D. L. Andrews // *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* / ed. by J. C. Lindon, G. E. Tranter, J. L. Holmes. – Academic Press, 2000. – P. 1993–2000.
2. Moskovits, M. Surface-enhanced Raman spectroscopy: a brief retrospective / M. Moskovits // *J. Raman Spectrosc.* – 2005. – Vol. 36. – P. 485–496.
3. Liu, F. M. Additional SERS enhancement induced by the electrochemical hydrogen evolution / F. M. Liu [et al.] // *Proceedings of the International Symposium on Progress in Surface Raman Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* — 2000.
4. Brolo, A. G. Surface-enhanced Raman scattering (SERS) from a silver electrode modified with oxazine 720 / A. G. Brolo, A. C. Sanderson // *Can. J. Chem.* – 2004. – Vol. 82. – P. 1474–1480.

**НАНОАЛМАЗНЫЕ ПОРОШКИ.
НЕТРАДИЦИОННЫЕ ОБЛАСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ**

**Г.П. Богатырёва, М.А. Маринич, Г.А. Базалий,
О.В. Лещенко**

Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина,
e-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

Введение

В настоящее время в мире возрос интерес к нанодисперсным порошкам, среди которых особое место занимают нанодисперсные порошки алмаза, получаемые методом детонационного синтеза. Объектом нашего исследования явились порошки алмаза, синтезированные украинской фирмой «АЛИТ» путем детонации взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, и порошки поликристаллические наноструктурные на их основе [1]. Физико-химические свойства как исходных, так и поликристаллических нанодисперсных алмазных порошков зависят от химических свойств их поверхности. Многочисленные исследования физико-химических свойств поверхности нанодисперсных алмазов показали, что они обладают уникальной адсорбционной активностью [2–4]. В свою очередь, химическая природа поверхности и ее адсорбционные свойства составляют основу различных каталитических процессов.

Целью настоящей работы являлось изучение окислительных каталитических свойств нанодисперсных алмазных порошков и поликристаллов на их основе и выяснение роли химии поверхности в механизме этих процессов. С этой целью была выбрана типичная реакция окислительного катали-

за — газофазное окисление монооксида углерода (CO) до двуоксида углерода (CO₂).

Методика эксперимента

Объектом исследования являлись исходные, модифицированные и промотированные алмазные порошки и поликристаллы на их основе. Модифицирование поверхности этих материалов осуществлялось путем газофазной, термохимической и электрохимической обработок. Промотирование поверхности образцов осуществлялось палладием. Термохимическая обработка алмазных порошков и поликристаллов на их основе осуществлялась путем отжига в атмосфере аргона с последующей химической очисткой. Электрохимическая обработка проводилась в 0,1 н растворе соляной кислоты с добавлением пероксида водорода. Промотирование палладием осуществлялось методом химической пропитки по специальной технологии. Каталитическая активность алмазов в реакции окисления CO в CO₂ изучалась в установке проточного типа с хроматографическим определением продуктов реакции. Опыты проводились с использованием газовой смеси, содержащей 2 % CO, 20 % кислорода, 78 % гелия. Метрой каталитической активности служила температура 100 % перехода CO в CO₂.

Масс-спектры и термодесорбционные спектры воды, атомарного и молекулярного кислорода были получены с помощью масс-спектрометра МИ 1201 в интервале температур 20...600 °C [5].

Результаты и обсуждение

Основными факторами, определяющими состояние поверхности нанодисперсных алмазных порошков и поликристаллов на их основе, являются соотношения кислородсодержащих веществ и функциональных групп. Создание алмазных

катализаторов заключалось в осуществлении многоступенчатых специальных обработок алмазных поверхностей, так называемых модификаций, а также нанесение микроколичеств палладия (0,001 %), позволяющих регулировать соотношение кислородсодержащих веществ и функциональных групп.

Исследования показали, что нанодисперсные порошки являются катализаторами окислительных процессов. На исходной наноалмазной поверхности процесс окисления CO в CO₂ начинается при 230 °С. Максимальный переход CO в CO₂ осуществляется при 300 °С и составляет 80 %. При электрохимическом модифицировании поверхности начало процесса окисления CO в CO₂ сдвигается с 230 до 80 °С и составляет 30...40 % (рис. 1, кривая 2).

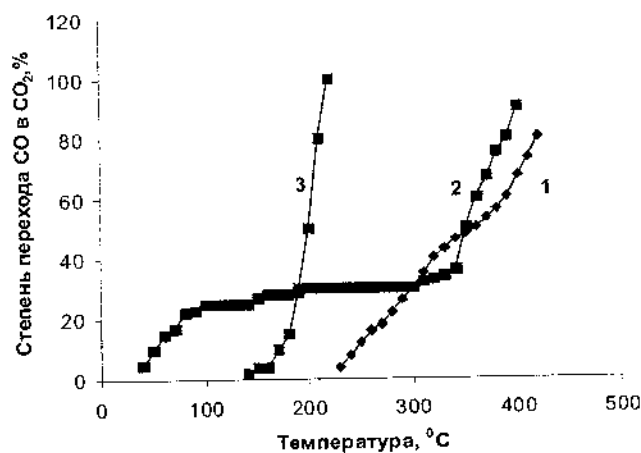


Рис. 1. Зависимости степени перехода CO в CO₂ от температуры на нанодисперсных алмазных порошках: 1 — исходных; 2 — подвергнутых электрохимической обработке; 3 — промотированных палладием

Сдвиг начала окисления CO в CO₂ связан с тем, что после электрохимической обработки поверхность была насы-

цена кислородсодержащими функциональными группами, катализирующими процесс окисления. Однако, поскольку степень перехода при 80 °С составляла всего 30...40 %, а для полного окисления необходимо было провести сдвиг процесса до 280 °С, было сделано предположение о том, что полученные функциональные группы непосредственно участвуют в окислении, а когда их ресурс исчерпан, окисление прекращается. Более эффективным методом повышения каталитической активности является промотирование поверхности микроколичеством палладия. На рис. 1 приведены кривая окисления СО в СО₂ в зависимости от температуры для алмазов, промотированных палладием (кривая 3). Как следует из приведенного рисунка, окисление СО в СО₂ осуществляется уже при 180 °С.

О повышении каталитической активности поверхности частиц наноалмазов за счет увеличения количества кислородсодержащих функциональных групп свидетельствует и расположение прямого и обратного хода кривых окисления СО в СО₂ (рис. 2). Из кривых следует, что исходная поверхность нанопорошков алмаза пассивна и в процессе нагрева на воздухе происходит ее активация, о чем свидетельствует более высокое расположение кривой обратного хода.

Большой информативный материал позволяют получить термодесорбционные спектры. На рис. 3 сопоставлены термодесорбционные спектры паров воды (а) и атомарного кислорода (б) на исходных (кривая 1) и промотированных палладием порошках (кривая 2). Из рисунков следует, что промотирование поверхности палладием значительно увеличило количество адсорбированной воды. То, что вода десорбируется с поверхности наноалмазного порошка при температуре 75 °С, свидетельствует о ее физической адсорбции. Количество атомарного кислорода на поверхности промотированного алмаза также возросло. Все это подтверждает непо-

средственное каталитическое влияние кислородсодержащего функционального покрова на процесс окисления CO в CO₂.

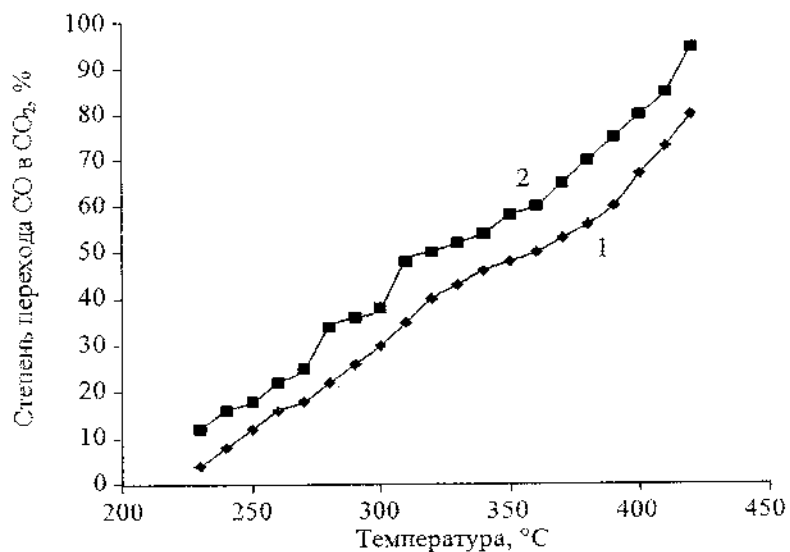


Рис. 2. Прямой (1) и обратный ход (2) кривых окисления CO в CO₂ на исходных нанодисперсных алмазных порошках

Необходимо отметить, что существенное влияние на кинетику каталитического окисления играют соотношения различных форм кислорода, находящихся на алмазной поверхности.

Поскольку атомарный кислород ответственен за процесс каталитического окисления углерода, был разработан критерий оценки каталитического окисления CO. Из термодесорбционных спектров определялись значения интенсивностей атомарного (I_1) и молекулярного (I_2) кислорода. Поскольку обе эти значения были получены в относительных единицах, то критерий K представлял собой их отношение в безразмерных единицах. Критерии определены для форм физической (K_1) и химической (K_2) адсорбции. В таблице при-

ведены значения критериев K_1 и K_2 в зависимости от вида обработки алмазных порошков. Критерии рассчитаны: K_1 при температуре 100 °С и K_2 — при 400 °С. Из данных, приведенных в табл., видно, что чем выше значения K_1 и K_2 , тем выше каталитическая активность окисления СО. Информативным методом оценки механизма окислительного процесса является сопоставление эффективных энергий активации (E) процесса окисления СО на исходных, модифицированных и промотированных алмазных порошках. Расчет E проведен по уравнению Аррениуса [6] при температуре 100 °С.

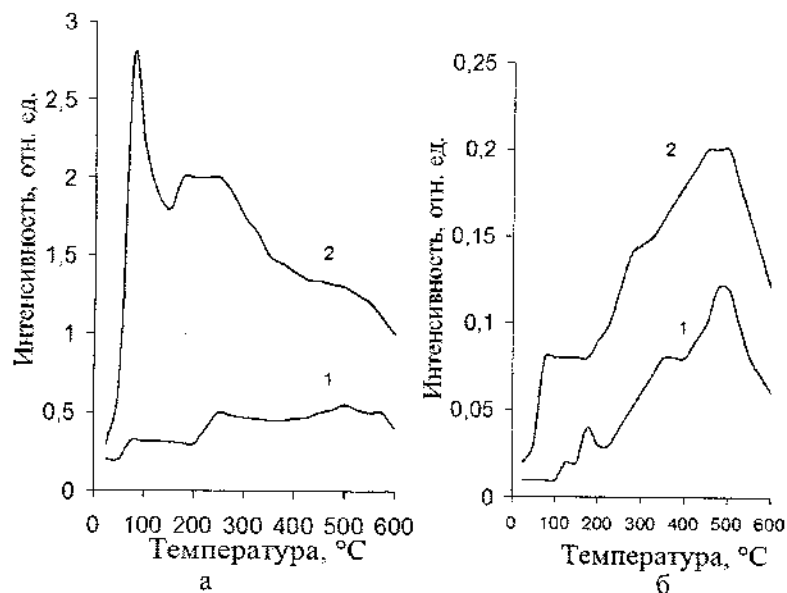


Рис. 3. Термодесорбционные спектры паров воды (а) и атомарного кислорода (б) на исходных (1) и промотированных палладием (2) наноалмазных порошках

Из табл. следует, что минимальное значение энергии активации удастся получить при электрохимической обработке и промотировании поверхности палладием.

Значения критериев K_1 , K_2 и эффективной энергии активации
наноалмазных порошков

Вид модифицирования	Критерии		E , кДж/моль
	K_1	K_2	
1. Исходная поверхность	10	3	192,7
2. Термохимическая	20	41	119,5
3. Электрохимическая	24	84	95
4. Промотированная палладием	36	70	87,7

Выводы

1. Изучен процесс каталитического окисления СО в СО₂ на исходной, модифицированной и промотированной палладием поверхности наноалмазных порошков.
2. Установлено, что электрохимическое модифицирование поверхности позволило сдвинуть начало процесса окисления СО в СО₂ с 230 до 80 °С за счет насыщения поверхности кислородсодержащими функциональными группами.
3. Промотирование поверхности наноалмазных порошков микроколичеством палладия позволило снизить температуру окисления СО в СО₂ до 180 °С.
4. Показано непосредственное каталитическое влияние кислородсодержащего функционального покрова на процесс окисления СО в СО₂.
5. Предложено использование специальных критериев для оценки каталитической активности модифицирования поверхности наноалмазных порошков.

Литература

1. Богатырёва, Г. П. Физико-химические свойства нанопорошков алмазов / Г. П. Богатырёва [и др.] // Структура и свойства СТМ, методы исследования. – Киев, 2004. – С. 112–126.

2. Bogatyreva, G. P. Diamond an adsorbent of a new type / G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich // *Diamond Relat. Mater.* – 2000. – Vol. 9, № 12. – P. 2002–2005.
3. Богатырёва, Г. П. Адсорбционные и каталитические процессы на поверхности нанодисперсных алмазов / Г. П. Богатырёва [и др.] // *Сверхтвердые материалы.* – 2001. – № 6. – С. 10–15.
4. Богатырёва, Г. П. Поверхностные и электрохимические свойства наноалмаза динамического синтеза / Г. П. Богатырёва [и др.] // *Сверхтвердые материалы.* – 1999. – № 6. – С. 42–46.
5. Богатырёва, Г. П. Каталитические свойства Pd, Pd-Ag, Ag, нанесенных на алмазные субмикрочастицы / Г. П. Богатырёва [и др.] // *Сверхтвердые материалы.* – 2000. – № 2. – С. 65–72.
6. Киреев, В. А. Краткий курс физической химии / В. А. Киреев. – М., 1970. – 638 с.

**УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ И СПЛАВЫ
МЕТАЛЛОВ В СВЕТЕ ПРОБЛЕМ ВОДОРОДНОЙ
ЭНЕРГЕТИКИ****А.Л. Шилов, Л.Н. Падурец**Институт общей и неорганической химии РАН,
г. Москва, Россия, e-mail: ashilov@rambler.ru

Гидриды металлов, сплавов и интерметаллических соединений уже полвека исследуются и применяются как обратимые аккумуляторы водорода в самых разных областях науки и техники [1–3]. Начиная с последних лет XX в. в этом качестве стали рассматриваться и углеродные наноматериалы (активированный графит, графитовые волокна, нанотрубки, фуллерены и др.) [4–6]. Зачастую эти два обширных класса материалов сравниваются между собой именно с точки зрения возможностей хранения водорода для целей водородной энергетики [7, 8]. Возникает вопрос, насколько оправданно и перспективно подобное сравнение.

Сразу следует оговориться, что упомянутое сравнение часто производится с оглядкой на цели водородной программы департамента энергетики США (DOE), согласно которой материалы для транспортных приложений должны удовлетворять следующим критериям: массовое содержание водорода не ниже 6,6 %, объемное — не ниже 63 г/л [7]. Напомним, что для жидкого водорода (критическая температура 33 К) весовое содержание (без учета массы контейнера) равно, естественно, 100 %, объемное — 70 г/л. Но с физической точки зрения вышеуказанное требование, мягко говоря, трудновыполнимо, если не сказать абсурдно (см. ниже). Кроме того, проблема аккумуляирования (хранения) водорода

отнюдь не замыкается на вопросах экологически чистого транспорта.

Мы кратко рассмотрим некоторые характеристики гидридообразующих металлических систем и углеродных наноматериалов. Берем на себя смелость сказать, что «детскую болезнь» чрезмерных ожиданий, сенсационных экспериментальных результатов и фантастических гипотез физикохимия металлгидридов в целом уже преодолела.

Гидриды металлов, их сплавов и интерметаллических соединений являются фазами внедрения, в которых атомы водорода размещаются в междоузлиях металлической матрицы, увеличивая ее объем на 15...25 %. Вопросы физической адсорбции молекулярного водорода для этих веществ неактуальны, ибо площадь их удельной поверхности составляет, как правило, всего 0,5...1,0 м²/г (механоактивация сплавов, зачастую увеличивающая их удельную поверхность, провоцирует образование термодинамически нестабильных соединений, использование которых на практике недопустимо). Свойствами аккумуляторов водорода эти соединения обладают в силу того, что процесс образования гидридных фаз протекает как фазовый переход первого рода, т. е. ниже некоторой критической точки при данной температуре поглощение и выделение большей части водорода происходит при постоянном давлении. Параметры поглощения и выделения водорода различаются незначительно, за исключением первого цикла гидрирования, который обычно требует применения более жестких условий (давления и/или температуры). Существенно, что свойства гидридов могут быть изменены в широком диапазоне путем легирования металла (сплава). Некоторые характеристики «базовых» гидридов приведены в табл.

Характеристики гидридов

Гидрид	Содержание водорода		Температура выделения большой части H ₂ (1 атм), К	Теплота десорбции, кДж/моль H ₂
	массовое, %	объемное, г/л		
TiH ₂	4,0	150	916	167
VH ₂	3,7	165	286	40
LaNi ₅ H _{6,5}	1,5	101	289	31
TiFeH ₂	1,8	100	255	27,5
TiMn _{1,5} H _{2,5}	1,9	96	248	28
ZrCr ₂ H ₄	2,0	116	500	46
Mg ₂ NiH ₄	3,8	98	523	64

Максимальное физически возможное объемное содержание водорода в металлах (в силу эффекта т. н. Н-Н блокирования) равно 172 г/л [2, 3]. Реально на сегодняшний день (для дигидридной фазы ванадия и некоторых сплавов на его основе) получено значение 160...165 г/л (при массовой доле водорода 3,6...3,7 %). Максимальное массовое содержание водорода для гидридов на основе переходных металлов III-V групп и их сплавов не превышает 3...4 %, а реально используемое — 2...2,5 % (на фоне этого несколько неожиданно выглядит заявление о поглощении сплавами Ti-Al-Ni до 5 мас. % H). Гидрид MgH₂ содержит 7,6 мас. % H, но он нетехнологичен как в получении, так и в эксплуатации. Композиты же и сплавы на его основе способны обратимо сорбировать около 5 мас. % H при невысоком его объемном содержании [9]. Вышесказанное очерчивает те реальные пределы, на которые можно рассчитывать при практическом применении металлогидридов.

Теоретический расчет упругодинамических характеристик гидридов Ti, Zr, Hf привел ее авторов к фантастическому выводу о возможности существования при 873 К и

1 тыс. атм. таких гидридов, как $TiH_{3,4}$, $ZrH_{5,3}$, $HfH_{6,5}$. Более того, допускается возможность образования $ZrH_{2,4}$ и $HfH_{3,0}$ уже при атмосферном давлении и 873 К. Эффект Н–Н блокирования, не допускающего для соответствующих металлов образования гидридов, более богатых водородом, нежели MH_2 [2–3], авторы просто игнорируют. Но они даже не задаются вопросом, как можно разместить такое количество атомов водорода в металлической матрице, имеющей лишь 3 междоузлия на атом металла. Для них «проблема сводится к изысканию метода фиксации таких состояний при нормальных условиях».

Для углеродных наноматериалов ныне достоверно известны два типа взаимодействия с водородом. Первый — физическая адсорбция молекулярного водорода (одно- и многостенные нанотрубки, углеродные волокна, активированный уголь [4, 5]). Адсорбция большей части водорода протекает обратимо при температурах 77...300 К и давлении водорода до 100...150 атм. Наиболее надежные воспроизводимые данные отвечают содержанию водорода 3...4,5 вес. % (объемное содержание до 30...35 г/л) при 77 К и 0,5...1 вес. % при 293 К. Показано, что при равных прочих условиях поглощение водорода прямо пропорционально площади поверхности углеродного адсорбента, причем коэффициент пропорциональности при данной температуре примерно постоянен относительно к природе адсорбента [10]. Поскольку максимальная удельная поверхность для адсорбентов, построенных на основе фрагментов графитовой плоскости, равна $2630 \text{ м}^2/\text{г}$ (при двухсторонней адсорбции), оценка максимальной адсорбции для 77 К дает 5 мас. %, для 293 К — 1,06 мас. % [10].

Второй тип взаимодействия — хемосорбция водорода (в ряде случаев — ступенчатая) с образованием ковалентных С–Н связей (реакция осуществляется при $T = 550...800 \text{ К}$ и давлении водорода до 150 атм.). В первую очередь такой тип

взаимодействия характерен для фуллеренов. Однако оказалось, что при температурах 620...720 К и давлении водорода 40...70 тыс. атм. подобным образом ведут себя также углеродные нановолокна, нанотрубки и графит [6]. Полученные соединения с отношением С/Н, доходящим до 1 (7,7 мас. % водорода) характеризуются увеличенным на 40 % расстоянием между графитовыми слоями и высокой термостойкостью: большая часть водорода выделяется выше 770...830 К. Естественно, что физическая адсорбция водорода в этих соединениях практически не наблюдается (в интервале 77...293 К из них десорбируется от 0,2 до 0,5 мас. % водорода).

В некоторых работах, тем не менее, заявлены значительно более высокие значения величины сорбции водорода углеродными наноматериалами — 8...12 мас. %, иногда и выше (см. табл. 1 в обзоре [4]). Если исключить весьма вероятные экспериментальные и методологические ошибки, остается единственно возможное объяснение этому — полимолекулярная адсорбция или капиллярная конденсация [4, 11]. Однако физических (энергетических) посылок к этому все же не имеется. Отмечалось, что в соответствующих расчетных работах выдвигались неадекватные предположения, требующие превышения плотности молекул водорода в адсорбционном слое в 1,5...2 раза выше таковой для жидкого водорода; кроме того, эти работы содержали либо неверные посылки, либо логические ошибки [10]. Заметим, что и экспериментальных подтверждений (характер газовой выделения, типичный для фазовых переходов первого рода) обсуждаемому явлению доселе не предъявлено. Таким образом, об ожижении водорода при его взаимодействии с углеродными наноматериалами говорить пока не приходится. Иное дело, что открытые нанотрубки, обладающие капиллярными свойствами [5], могут потенциально быть рассмотрены как материалы, перспективные для устройств хранения жидкого водорода.

Итак, мы можем заключить, что сопоставление металлических и наноуглеродных материалов как сорбентов водорода методологически бессмысленно, даже если отвлечься от различий в механизмах взаимодействия этих материалов с водородом. Десорбция водорода в соответствующих системах протекает по существенно различным сценариям, огражая разные типы физико-химических процессов. Металлогидридные системы по сути своей являются аккумуляторами водорода, в то время как о водородсодержащих наноуглеродных материалах можно говорить как об источниках водорода — либо «баллонного» типа (физическая адсорбция), либо «химического» типа (образование и разрыв C–H связей). Тем самым рассмотренные системы заведомо не являются конкурентными, но могут эффективно дополнять друг друга в конкретных технических приложениях [7, 8].

Литература

1. Шилов, А. Л. Аккумуляторы водорода / А. Л. Шилов // Большая рос. энцикл. – М., 2005. – Т. 1.
2. Кост, М. Е. Водород в металлах: сколько? / М. Е. Кост, Л. Н. Падурец, А. Л. Шилов // Координац. химия. – Т. 23, № 6. – 1997. – С. 422–426.
3. Shilov, A. L. Volumetric effects and chemical bonding in hydrides of transition metals and their alloys / A. L. Shilov, L. N. Padurcts // Russ. J. Inorg. Chem. – 2004. – Vol. 49. – Suppl. 1. – P. S45–S56.
4. Нечаев, Ю. С. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами / Ю. С. Нечаев, О. К. Алексеева // Успехи химии. – Т. 73, № 12. – 2004. – С. 1308–1337.
5. Дьячков, П. П. Углеродные нанотрубки. Строение, свойства, применения / П. П. Дьячков. – М., 2006.

6. Башкин, И. О. Термостабильные соединения водорода на базе углеродных нанотрубок и нановолокон, полученные под высоким давлением / И. О. Башкин [и др.] // Письма в ЖЭТФ. – Т. 79, № 5. – 2004. – С. 280–285.
7. Яртысь, В. А. Обзор методов хранения водорода / В. А. Яртысь, М. В. Лотоцкий // VIII Int. Conf. «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials», Sudak, Ukraine, 14–20 Sept. 2003. – Kiev, 2003. – P. 1108–1109.
8. Лотоцкий, М. В. Улучшенные композитные материалы для хранения водорода на основе наноразмерного углерода и металлгидридов / М. В. Лотоцкий, Д. В. Щур, В. К. Пищук // IX Int. Conf. «Hydrogen Materials Science & Chemistry of Carbon Nanomaterials», Sevastopol, Ukraine, 5–11 Sept. 2005. – Kiev, 2005. – P. 866–867.
9. Borisov, D. N. Interaction of Mg-REM-Ni alloys with hydrogen / D. N. Borisov [et al.] // NATO Security through Science Series – A: Chemistry and Biology. Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials. Springer, 2007. – P. 541–545.
10. Богданов, А. А. Еще раз о предельной физической адсорбции водорода в углеродных материалах / А. А. Богданов // Физические проблемы водородной энергетики: II Рос. конф., С.-Петербург, 21–23 нояб. 2005 г. – СПб., 2005. – С. 5–7.
11. Нечаев, Ю. С. Об интеркаляции водорода в углеродные наноструктуры и снилловер-эффекте в связи с проблемой хранения водорода на борту автомобиля / Ю. С. Нечаев, О. К. Алексеева // Физические проблемы водородной энергетики: IV Рос. конф., С.-Петербург, 26–28 нояб. 2007 г. – СПб., 2007. – С. 12–15.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ,
СФОРМИРОВАННЫХ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ
ПОВЕРХНОСТИ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ**

**С. А. Жданок¹, С.В. Горбатов¹, Ф.В. Плевако¹,
К.Ф. Плевако, Е.М. Приходько¹, А.А. Михайлов¹,
С.В. Шушков¹, В.П. Киреенко²**

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

² Командно-инженерный институт МЧС Республики
Беларусь, г. Гомель, Беларусь

Введение

Для выращивания углеродных нанотрубок (УНТ) осаждением из плазмы применяются подложки из металлов подгруппы железа [1]. Эффективность роста можно увеличить созданием на поверхности массивов из каталитических частиц нанометрового размера [2].

Целью работы было изучение основных закономерностей в процессе создания массивов нанокатализаторов на металлической поверхности с помощью плазменного воздействия барьерным разрядом при атмосферном давлении, а также исследование процесса синтеза УНТ на полученных структурах.

Условия проведения экспериментов

Для получения на поверхности подложек каталитических наночастиц использовался реактор барьерного разряда (БР) атмосферного давления с плоской геометрией электродов [3].

Применялись подложки из никеля Ni, нихрома (55...78 % Ni, 15...23 % Cr, 1,5 % Mn, остальное — Fe), пер-

маллоя 79НМ (80 % Ni, 4 % Mo, 15 % Fe), меди (Cu), алюминия (Al). В качестве исходных веществ для получения каталитических наночастиц использовались ферроцен $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ и сорбат кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$. Ферроцен возгонялся нагревом до 150...170 °С и выносился на подложку за счет быстрого потока несущего газа азота N_2 , время доставки составляло ~0,2 с. Одновременно подложка обрабатывалась барьерным разрядом. Сорбат кобальта заранее наносился на поверхность подложки из спиртового раствора, и после высушивания подложка также обрабатывалась барьерным разрядом.

Обработка в барьерном разряде проводилась в две стадии с обеих сторон образцов. Расход азота составлял 2 л/мин. Энерговклад при частоте следования импульсов 10 кГц оценивался значением до 10 Вт. Полученные подложки исследовались на сканирующем электронном и на атомно-силовом микроскопах.

Эффективность роста УНТ проверялась на стенде высоковольтного разряда постоянного тока, где производилось осаждение углеродных материалов, содержащих УНТ, из смеси метан CH_4 : воздух (коэффициент избытка горючего $\gamma \sim 4$).

Плазмотрон устанавливался вертикально, причем за выходной частью был пристыкован стакан для сбора углеродсодержащего материала. Поскольку условия осаждения изменяются по мере удаления от плазмотрона, то образцы для сравнения подвешивались попарно — металлическая подложка и рядом такая же, но с нанесенным нанокатализатором.

Для анализа эффекта распыления электродов плазмотрон применялся в различных конструктивных вариантах:

- с катодом из инвара (36 % Ni, 64 % Fe), анод и стакан для сбора УНТ были изготовлены из нержавеющей стали;
- медные катод, анод и стакан для сбора УНТ;
- катод из графита, анод и стакан для сбора УНТ медные.

После осаждения проводилось взвешивание образцов и расчет количества образовавшихся материалов, анализ взятых образцов на просвечивающем и сканирующем электронных микроскопах с определением процента содержащихся УНТ в депозите.

Получение каталитических наночастиц

На поверхности подложек после осаждения из плазмы БР продуктов разложения ферроцена наблюдаются наноразмерные структуры (рис. 1). После разложения сорбата кобальта также образуются частицы нанометрового размера (рис. 2).

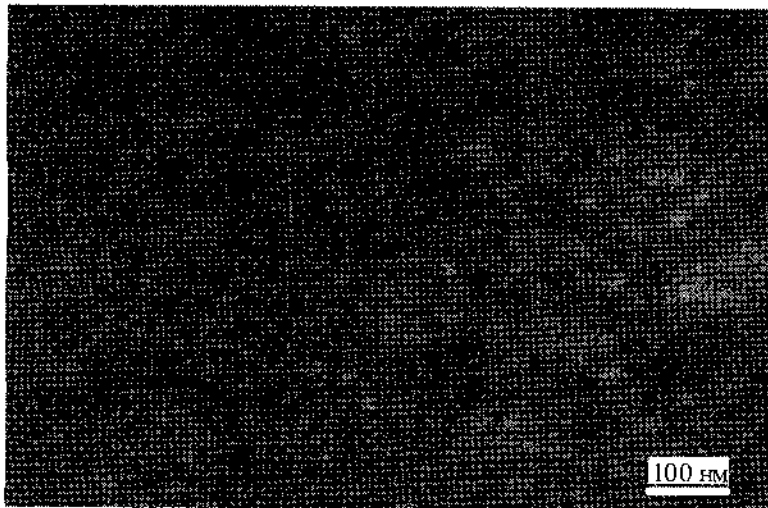


Рис. 1. Поверхность подложки из никеля, обработанной в барьерном разряде при подаче ферроцена

Исследование с помощью атомно-силового микроскопа подтверждает наномасштабную структуру рельефа поверхности, покрытой каталитическими частицами (рис. 3).

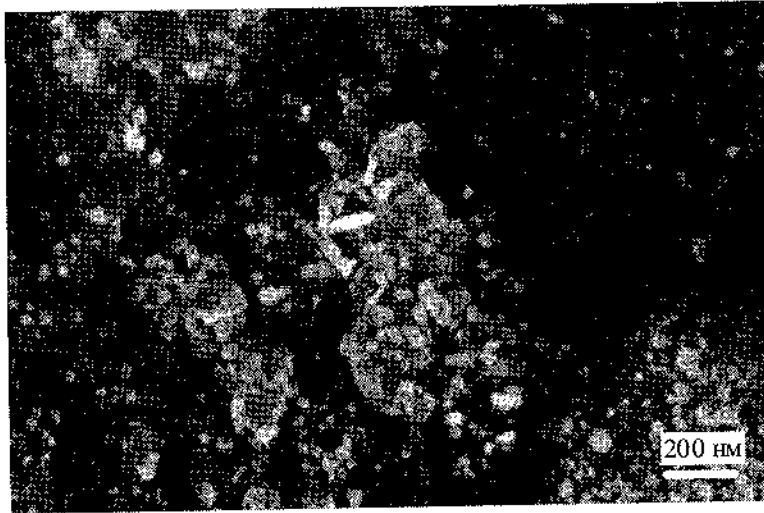


Рис. 2. Поверхность подложки из никеля, обработанной в барьерном разряде после нанесения сорбата кобальта

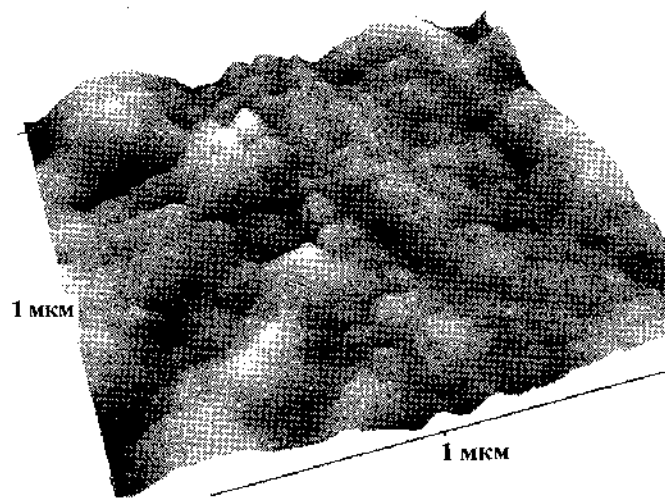


Рис. 3 АСМ-изображение поверхности фольги из никеля, обработанной в барьерном разряде 1 мин при подаче смеси азота и ферроцена

Осаждение УНТ-содержащего материала

В экспериментах с инваровым катодом получается активно осаждение углеродного материала на различных образцах, например, на никелевом образце до $0,45 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^2$, на стенке стакана из нержавеющей стали $1,6 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^2$. Однако при этом часть УНТ образуется на каталитических частицах распыленных с катода.

Чтобы исключить влияние эффекта распыления катода, был установлен катод из меди, анод и стенка реактора также были выполнены медными. Было обнаружено, что при этом, например, на никеле с катализатором из прекурсора — ферроцена выход материала вырос в 1,4 раза. Содержание УНТ в материале обычно составляло 40...60 % (рис. 4).



Рис. 4. Структура УНТ-содержащего материала, выращенного на никелевой фольге при использовании ферроцена в качестве каталитического прекурсора

В серии экспериментов с графитовым катодом влияние от предварительного нанесения каталитических частиц на подложку просматривается еще более отчетливо. Выход материала на никеле без обработки составил $0,88 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^2$, в то

время как на никеле, обработанном с ферроценом, выход вырос в 1,8 раза ($1,62 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$) (рис. 5).

Наибольшее удельное количество УНТ-содержащего материала было получено в эксперименте при медных электродах плазмотрона, на подложке с нанесенным катализатором из сорбата кобальта, и достигало значения $2 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$ (рис. 6).

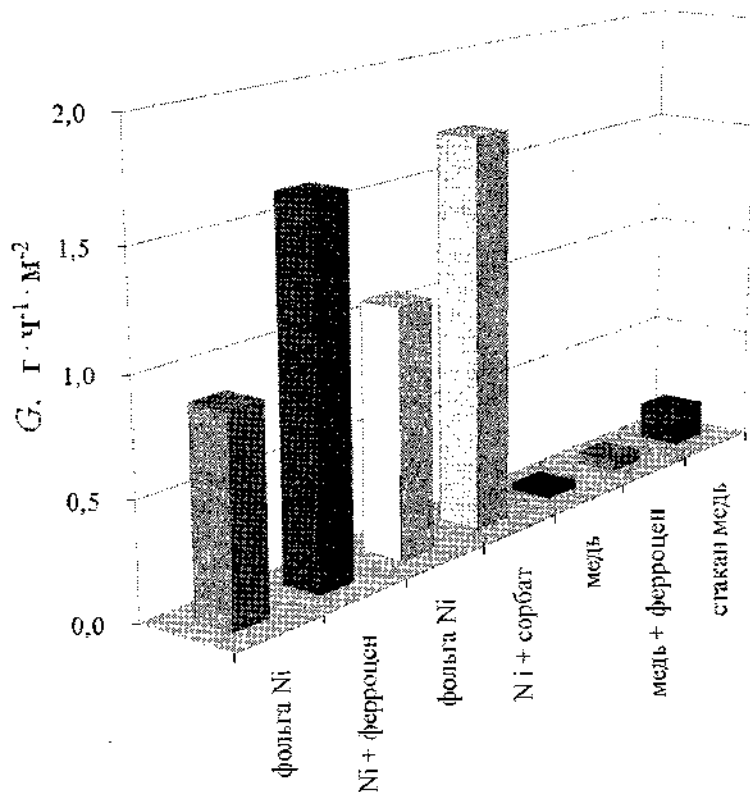


Рис. 5. Удельный выход (G) УНТ-содержащего материала, полученный на металлических подложках и на подложках с нанесенным катализатором при применении плазмотрона с графитовым катодом и медным анодом

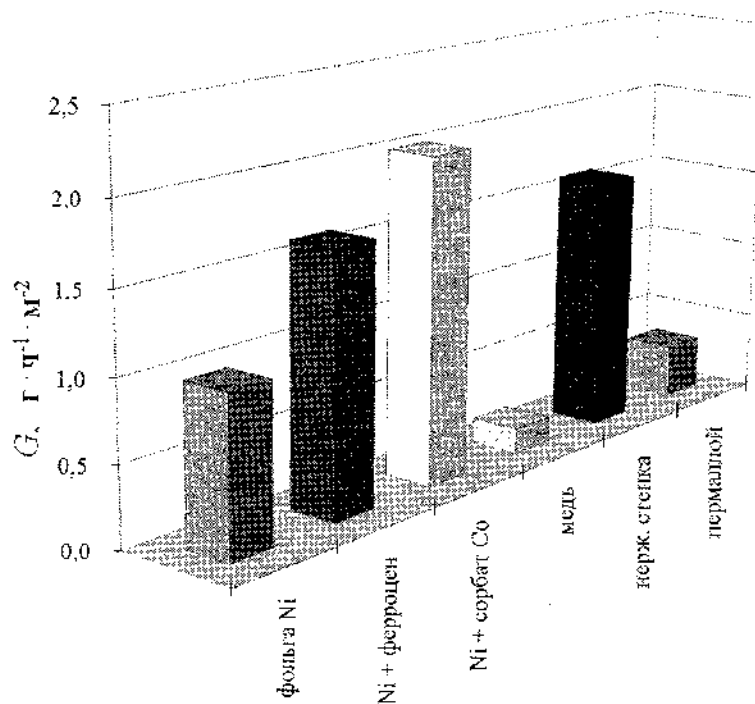


Рис. 6. Максимальный удельный выход (G) УНТ-содержащего материала, полученный в экспериментах на металлических подложках и на подложках с нанесенным катализатором

Заключение

При разложении сорбата кобальта $\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2)_2$ или ферроцена $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ плазмой барьерного разряда на поверхности металлических подложек образуются наноразмерные каталитические частицы.

При дальнейшем выращивании нанотрубок на этих катализаторах выход УНТ-содержащего материала увеличивается для сорбат-кобальтового прекурсора на 60 % по сравнению с фольгой Ni.

нию с чисто металлической поверхностью, а в случае ферроцена — на 85 %.

Максимальное значение выхода материала, полученное в экспериментах, составило $2 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{м}^{-2}$.

Литература

1. Zhdanok, S. A. Catalytic synthesis of carbon nanotubes in pulsed barrier discharge plasma / S. A. Zhdanok [et al.] // *J. of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2007. – Vol. 80, № 6. – P. 1111–1115.
 2. Раков, Э. Г. Нанотрубки и фуллерены / Э. Г. Раков. – М., 2006. – 376 с.
 3. Жданок, С. А. Низкотемпературный плазмохимический синтез углеродных нанотрубок на никелевых рисунках, полученных методом фотокаталитической литографии / С. А. Жданок [и др.] // *ИФЖ*. – 2008. – Т. 81, № 2. – С. 203–205.
-

**ПОЛУЧЕНИЕ РАСТВОРОВ УГЛЕРОДНЫХ
НАНОТРУБОК ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ
РАЗРЯДОМ В ВОДЕ И ПРОБЛЕМА ИХ ХИМИЧЕСКОЙ
ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ**

**В.В. Баркалин¹, А.Г. Солдатов², А.С. Красько¹,
П.А. Жучек¹, А.С. Чашинский¹, С.В. Григорьев¹,
В. Горанов³**

¹ Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь, e-mail: barkaline@bntu.by

² Научно-практический центр НАН Беларуси по
материаловедению, г. Минск, Беларусь,
e-mail: soldatov@ifftp.bas-net.by

³ Центральная научно-исследовательская лаборатория
Белорусского государственного медицинского
университета, г. Минск, Беларусь,
e-mail: vgoranov@mail.ru

Обсуждается получение водных растворов углеродных нанотрубок (УНТ) для биологических применений. Разработан двухстадийный процесс растворения массивов УНТ в деионизованной воде воздействием импульсного искрового и коронного разрядов частотой 1...50 Гц и амплитудой до 50 кВ. Получаемые растворы обладают сложным магнитооптическим эффектом и свойствами магнитных жидкостей. Предварительные биомедицинские исследования показали отсутствие цитотоксических эффектов растворов *in vivo*. Рассматриваются возможные схемы функционализации УНТ в растворе и их применения в химических и биосенсорах.

Существенной частью возможных применений УНТ в биомедицинских разработках является их получение в хими-

чески чистой форме для последующей контролируемой функционализации. Наиболее прямой способ получения таких УНТ — разработка физических способов растворения образцов с УНТ в воде без использования химических реагентов.

В работе [1] был предложен процесс растворения неупорядоченных сростков УНТ в импульсном стриммерном разряде в воде. Длительность импульсов составляла 0,5 мкс, амплитуда — 40 кВ. Растворение (250 мкг/мл для многостенных и 100 мкг/мл для одностенных УНТ) происходит благодаря образованию в разряде достаточного количества гидроксильных радикалов, реагирующих с поверхностью УНТ.

Разработана и изготовлена установка для получения водных растворов углеродных нанотрубок в импульсном стриммерном разряде. Для получения высоковольтного импульса используется специально разработанный генератор импульсного напряжения (ГИН). Отличительной особенностью данной генератора является то, что имеется возможность плавного регулирования амплитуды и частоты следования импульсов в процессе проведения эксперимента. Примерные параметры импульса $U_{\max} \leq 51$ кВ, длительность импульса $\tau_{\text{и}} = 1 \dots 20$ мкс, частота следования импульсов $f = 1 \dots 50$ Гц.

Исходные образцы представляют собой порошок плотных массивов УНТ, полученных в процессе химического парофазного осаждения *p*-ксилола в атмосфере аргона на подложки с использованием летучего катализатора ферроцена [2], и содержат цементит Fe_3C (массовая доля — до 15 %). Это означает, что вплоть до почти 500 °С массивы УНТ обладают ферромагнитными свойствами. Исходные образцы массивов представлены на рис. 1. Присутствие цементита подтверждается рентгеноструктурным анализом (рис. 2). Наличие УНТ показывают рефлексы в диапазоне углов $2\theta = 10 \dots 30^\circ$. На рис. 3 отчетливо видны отдельно лежащие УНТ, осажденные из водного раствора.

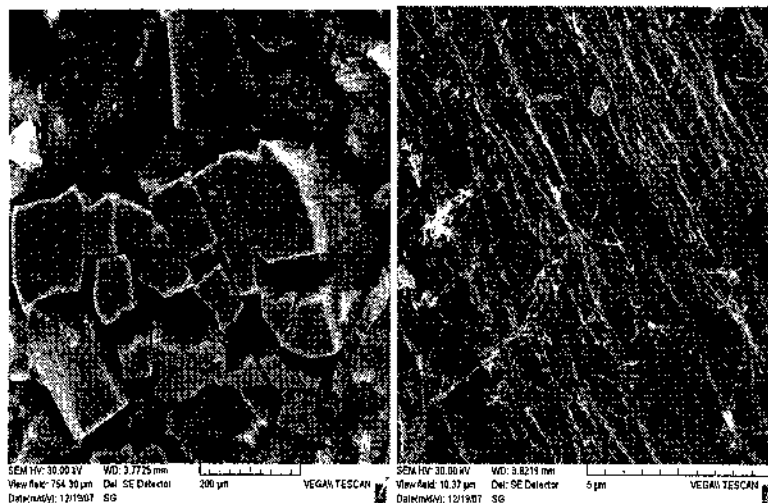


Рис. 1. Исходный порошок с УНТ при различном увеличении (сканирующий электронный микроскоп БНТУ)

Проведено исследование полученного раствора в поляризованном свете с помощью спектрофотометра MC-311 фирмы PROSCAN Special Instruments. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны представлена на рис. 4.

Магнитные свойства УНТ не утрачиваются в процессе растворения и фильтрации, что подтверждается образованием пятна растворенного вещества на внутренней стенке сосуда под влиянием поля постоянного магнита.

Полученные растворы демонстрируют сложное магнитооптическое поведение и сходны в своей динамике с магнитными жидкостями. Магнитооптический эффект изучался в поляризованном свете, причем вектор напряженности электрического поля в волне ориентировался приблизительно параллельно магнитному полю постоянного магнита. Результаты этого эксперимента представлены на рис. 5.

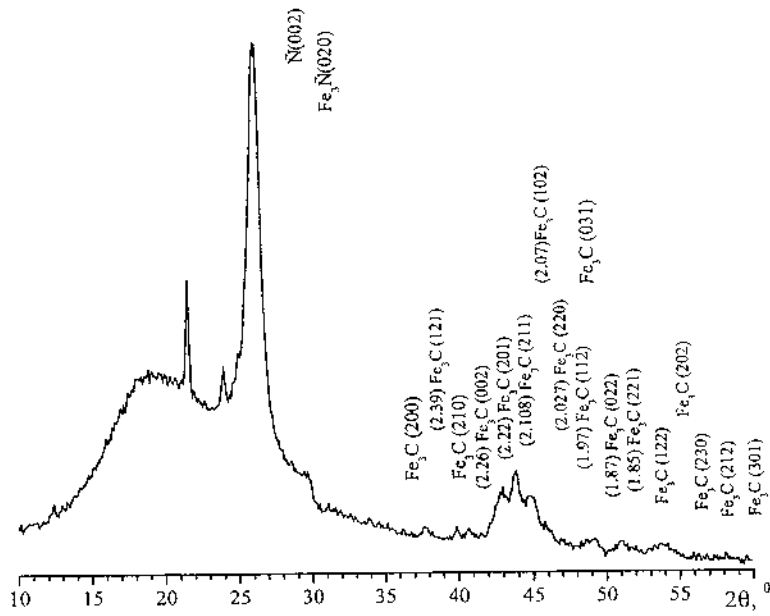


Рис. 2. Дифрактограмма исходного образца

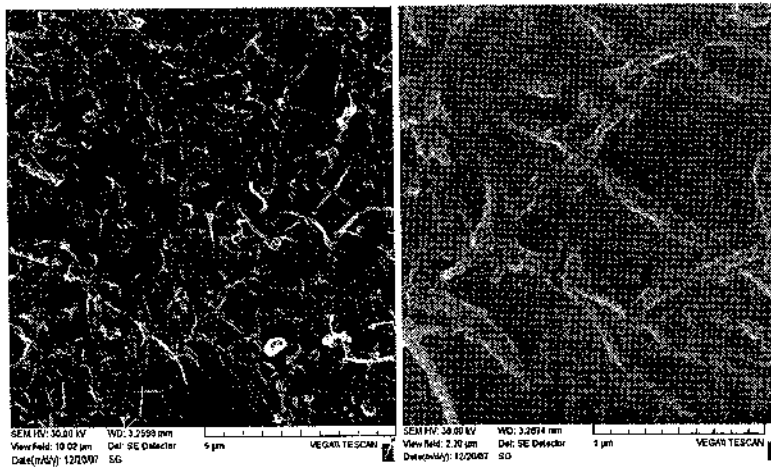


Рис. 3. Нанотрубки, осажденные из водного раствора

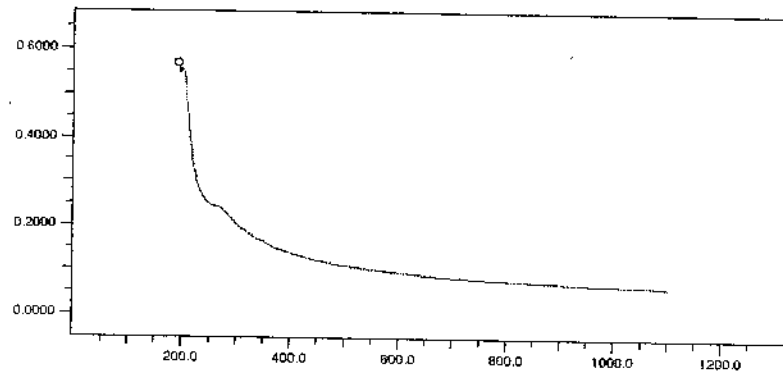


Рис. 4. Оптическая плотность раствора УНТ в зависимости от длины волны поляризованного света. Нулевая линия соответствует деионизованной воде. Линия поглощения в окрестности 270 нм соответствует возбуждению 6-членных углеродных колец структуры УНТ

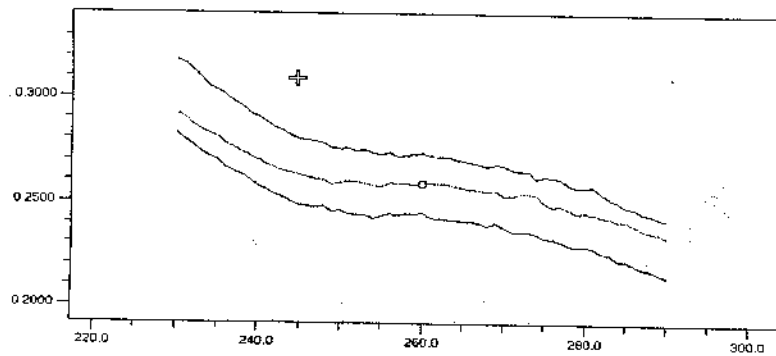


Рис. 5. Магнитооптический эффект в растворе УНТ. Верхняя линия — оптическая плотность раствора в отсутствие магнитного поля. Средняя линия — то же при наличии магнитного поля, параллельного электрическому полю волны. Нижняя линия показывает уменьшение поглощения после удаления магнитного поля вследствие самоорганизации магнитных моментов растворенных УНТ

Предварительные биомедицинские исследования, проведенные в МГМИ, показали отсутствие какого-либо цитотоксического эффекта полученных растворов *in vivo*. Изучение пролиферации первичных хондроцитов *in vitro* показало нормальное развитие клеточной структуры в растворе с содержанием УНТ.

Функционализация УНТ обычно проводится через присоединение различных радикалов по двойной связи нанотрубок, атомы углерода которых в месте присоединения меняют свое состояние гибридизации с sp^2 на sp^3 .

В качестве радикалов химической функционализации УНТ в растворах предлагается использовать карбоксильные ($-COOH$), карбонильные ($-CO$) или гидроксильные ($-OH$) группы, которые при этом могут являться частью более сложных молекулярных структур. В зависимости от условий и природы окислительного агента могут также образовываться группы $-NO_2$, $-OH$, $-H$, $=O$ [3]. Были выполнены квантово-механические вычисления взаимодействия группы $-O-C_nH_{2n+1}$ с поверхностью УНТ, связь УНТ- $O-C_nH_{2n+1}$ локализована в центре модельного кластера, содержащего 96 атомов поверхности УНТ, граничащих со связью. Для локализации влияния гибридизированного дефекта к соседнему со связью атому углерода присоединялся атом водорода. Создание добавочной связи вызывает уменьшение энергии системы на 66,04 ккал/моль.

Затем исследована функционализация УНТ карбоксильными группами $-COOH$. Полученные геометрические параметры связи УНТ- $COOH$ представлены в табл. Следует отметить изменение параметров этой группы при присоединении к УНТ. Данные полуэмпирических расчетов с использованием силового поля PM3 удовлетворительно согласуются с *ab initio* вычислениями методом функционала электронной плотности [4].

Присоединение $-\text{COOH}$ группы приводит к локальной деформации стенки трубки, вызываемой появлением sp^3 -гибридизационного дефекта (рис. 6, а). Изменение электронной плотности (рис. 6, б) показывает образование ковалентной связи.

Образующаяся химическая связь радикалов-модификаторов с нанотрубками весьма прочна, что не всегда желательно с точки зрения десорбции газовых молекул и восстановления активности чувствительного слоя сенсоров. В этой связи представляет интерес модификация нанотрубок за счет физической адсорбции достаточно больших молекул, энергия связи которых с УНТ превышает 20 ккал/моль (~ 1 эВ).

Таблица

Структура карбоксильной группы $-\text{COOH}$ на поверхности УНТ

Связь	Длина, нм	Связь	Угол, град.
$\text{C}_{\text{tube}}-\text{C}$	0,154	$\text{C}_{\text{tube}}-\text{C}-\text{O}$	116,4
$\text{C}=\text{O}$	0,122	$\text{C}_{\text{tube}}-\text{C}=\text{O}$	128,0
$\text{C}-\text{O}$	0,135	$\text{C}-\text{O}-\text{H}$	109,5
$\text{O}-\text{H}$	0,095	—	—

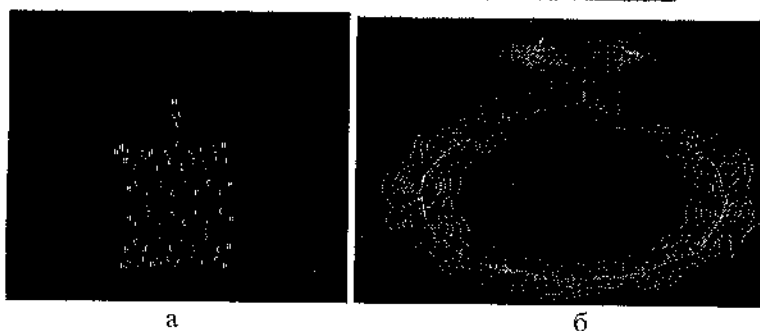


Рис. 6. Карбоксильная группа (а) и контурная схема электронной плотности в функционализированной УНТ (б)

Работа выполнена при поддержке Программы «Нанотех», задания 4.19 и 1.17.

Литература

1. Imasaka, K. Preparation of water-soluble carbon nanotubes using a pulsed streamer discharge in water / K. Imasaka [et al.] // *Nanotechnology*. – 2006. – Vol. 17, № 14. – P. 3421–3428.
2. Labunov, V. A. Controlled synthesis, localization and electric field orienting of carbon nanotubes / V. A. Labunov, B. G. Shulitski, E. L. Prudnikova // *Metal, installation, tools*. – 2005. – May–Aug. – P. 20–22.
3. Shelimov, K. B. Purification of single-wall carbon nanotubes by ultrasonically assisted filtration / K. B. Shelimov [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 1998. – Vol. 282, № 5–6. – P. 429–434.
4. Allinger, N. L. HyperChem Release 7 for Windows / N. L. Allinger // Hypercube, Inc., Publication HC70-00-01-00, January, 2002.

**УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА УГЛЕРОДНОГО
НАНОМАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО
В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ**

И.Ф. Буюков, А.В. Крауклис, И.С. Крылов

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

Опыт получения углеродного наноматериала в количествах, пригодных для промышленного или полупромышленного использования, показывает, что чаще всего состав углеродного наноматериала морфологически сложен и представляет собой смесь различных структурированных форм углерода: нанотрубки, нановолокна, аморфный углерод, частицы графита и т. д. При этом массовая доля каждого из компонентов зависит от способа получения материала и конкретных параметров процесса. Это обстоятельство затрудняет разработку надежных, воспроизводимых технологий применения УНМ в композиционных материалах различного рода.

В настоящей работе описывается один из способов обработки УНМ, получаемого на установке с генератором низкотемпературной плазмы, с целью уменьшения распределения по размерам частиц.

Исходный углеродный наноматериал (в дальнейшем — УНМ) получался на установке, подробно описанной в [1], представляющей собой генератор низкотемпературной плазмы, на выход которого подавалась смесь газообразного углеводорода (природный газ или пропан-бутан) и воздуха. Собираемый депозит обрабатывался в соляной кислоте, отжигался на воздухе при температуре 450 °С и измельчался на шаровой мельнице. После такой обработки материал содержал 40...50 % углеродных нанотрубок, 20...30 % углеродных

нановолокон и около 30 % аморфного углерода и частиц графита. На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения исходного материала.



Рис. 1. ПЭМ-изображения исходного материала

УНМ подвергали обработке по следующей методике. Высыпали 100 мг УНМ в стакан объемом 250 мл и наливали 150 мл дистиллированной воды. Затем полученную смесь обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 25 мин. При этом образовывалась устойчивая суспензия, а на поверхности воды появлялась конденсированная пленка из всплывшего материала (рис. 2).

После этого конденсированная пленка собиралась шпателем в чашку Петри с дистиллированной водой, выпаривалась в сушильном шкафу и взвешивалась на аналитических весах. Затем повторялся цикл: ультразвуковая обработка и все остальные операции. Оставшаяся суспензия высушивалась в сушильном шкафу (150 °С). После 23 циклов масса

материала из суспензии составила 35 мг, а масса собранной конденсированной пленки — 56 мг.

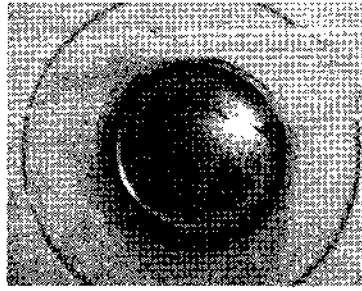


Рис. 2. Образовавшаяся на поверхности воды пленка

На рис. 3 приведен график зависимости массовой доли УНМ, оставшегося после снятия пленки, от количества циклов обработки. Из графика видно, что после девятнадцатого цикла обработки масса изменяется незначительно.

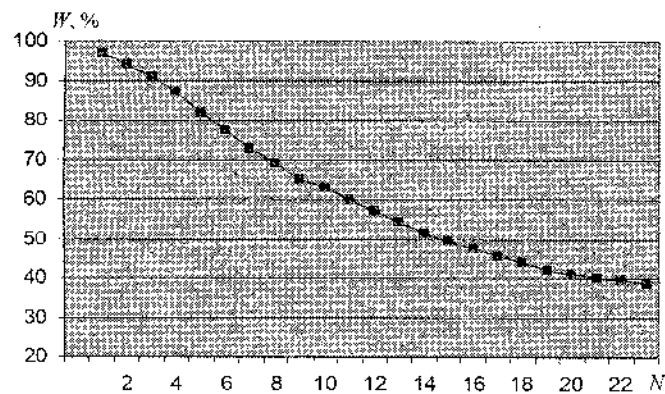


Рис. 3. Зависимость массовой доли (W) УНМ, оставшегося после снятия пленки, от количества циклов обработки (N)

Анализ полученных образцов проводился на просвечивающем электронном микроскопе JEM 100 CX после 23 цикла. На рис. 4, 5 приведены образцы фотографий.

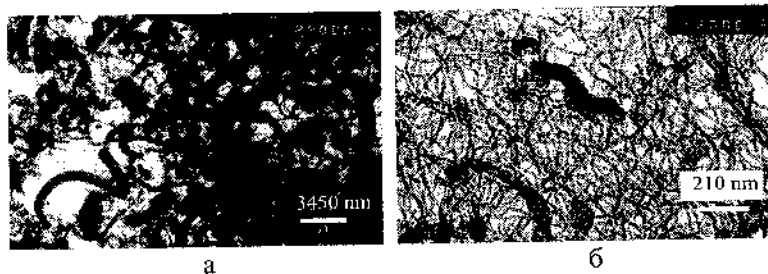


Рис. 4. ПЭМ-изображения конденсированной пленки:
 а — частицы графита и волокна, увеличение 2900;
 б — сплетение углеродных нанотрубок, увеличение 48 000

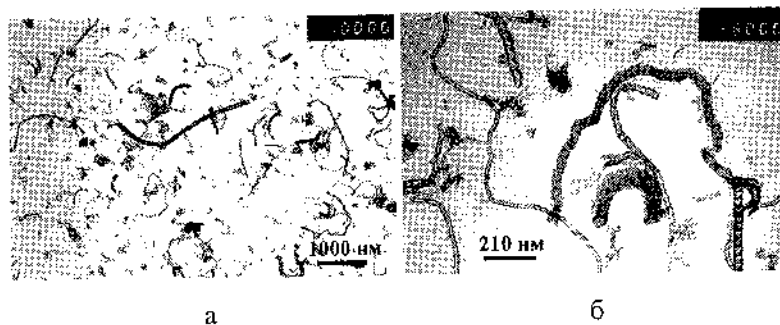


Рис. 5. ПЭМ-изображения материала из суспензии:
 а — отдельные углеродные нанотрубки, увеличение 10 000;
 б — отдельные углеродные нанотрубки, увеличение 48 000

Согласно второму началу термодинамики, в замкнутых системах, у которых $T = \text{const}$ и $V = \text{const}$, самопроизвольно будут протекать такие процессы, которые сопровождаются убылью свободной энергии. Дисперсная система углерод – дистиллированная вода находится в устойчивом равновесии в том случае, когда ее свободная энергия имеет как можно меньшее значение в данных условиях. Суммарная межфазная энергия на границе раздела фаз углерод – дистиллированная вода $W'_{\text{ув}}$ равна:

$$W'_{\text{ув}} = \sigma_{\text{ув}} \cdot S_{\text{ув}},$$

где $\sigma_{\text{ув}}$ — удельная свободная энергия на границе углерод — дистиллированная вода; $S_{\text{ув}}$ — суммарная поверхность раздела фаз.

Согласно принципу минимума свободной энергии, значение $W_{\text{ув}}$ будет стремиться к минимуму. Выражение (1) показывает, что это может достигаться двумя путями: как путем уменьшения поверхности раздела фаз, так и за счет понижения свободной межфазной энергии на границе углерод — дистиллированная вода.

Тенденция к уменьшению площади поверхности раздела фаз проявляется в процессе самоукрупнения коллоидных частиц: мелкие частицы слипаются в более крупные. Число частиц становится меньше, и их суммарная поверхность при этом убывает. Подобный процесс в действительности легко возникает в коллоидных системах и носит название коагуляция.

В коллоидной системе заложены и противоположные тенденции — к самоупрочнению, стабилизации. Большая суммарная площадь поверхности углеродной фазы резко повышает ее адсорбционную способность. Углеродные частицы адсорбируют вещества, уменьшающие свободную энергию на границе раздела фаз, а устойчивость системы углерод — дистиллированная вода повышается.

Устойчивая дисперсная система углерод — дистиллированная вода будет стремиться повысить свою адсорбционную способность за счет выведения из дисперсной системы частиц с меньшей адсорбционной способностью. В данном случае к таким частицам относятся: крупные частицы графита и аморфного углерода, сплетения трубок и волокон. В суспензии остаются отдельные углеродные нанотрубки, что и подтверждается электронной микроскопией (рис. 4, 5).

Образование конденсированной пленки связано с тем, что частицы углерода, попадая в поверхностный слой, уменьшают поверхностное натяжение на границе раздела фаз

воздух – вода, что способствует накоплению частиц углерода в поверхностном слое. В результате концентрация углерода в суспензии односторонне сместится: создастся разность концентраций между поверхностным слоем и остальным объемом суспензии. Это, в свою очередь, усилит осмотические силы, стремящиеся выровнять концентрацию по всему объему суспензии. Таким образом, имеют место два взаимно противоположных процесса, протекающие одновременно:

- процесс адсорбции, приводящий, согласно принципу минимума свободной энергии, к накоплению углерода в поверхностном слое;
- процесс десорбции, вызываемый осмотическим выравниванием концентрации углерода во всем объеме суспензии.

В результате устанавливается адсорбционное равновесие, характеризующееся определенным распределением частиц углерода между поверхностным слоем и объемом суспензии.

В конденсированной пленке тангенциально действующие силы между частицами УНМ велики, поэтому они слипаются и образуют крупные конденсированные «острова», в которых тепловое движение частиц сильно затруднено. В таких «островах» частицы обычно ориентируются параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности воды, образуя своеобразный «частокол».

Для подтверждения гипотезы об образовании пленки 200 мг УНМ смешивалось с 150 мл дистиллированной воды и добавлялось поверхностно активное вещество. Известно, что поверхностно активное вещество — додецилсульфат натрия $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ — при концентрации в водном растворе 10 ммоль/л при 20 °С понижает поверхностное натяжение воды на границе раздела фаз вода – воздух с $72,8 \cdot 10^{-7}$ до $30 \cdot 10^{-7}$ Дж/см² [2]. При обработке в ультразвуковой ванне

смеси воды, УНМ и додецилсульфата натрия в течение 25 мин конденсированная пленка на поверхности воды не образуется.

На рис. 6 представлена диаграмма массовой доли частиц с различными диаметрами в конденсированной пленке по данным микроскопических исследований. Как видно из диаграммы, в конденсированной пленке содержатся в основном частицы с размерами 10...40 мкм.

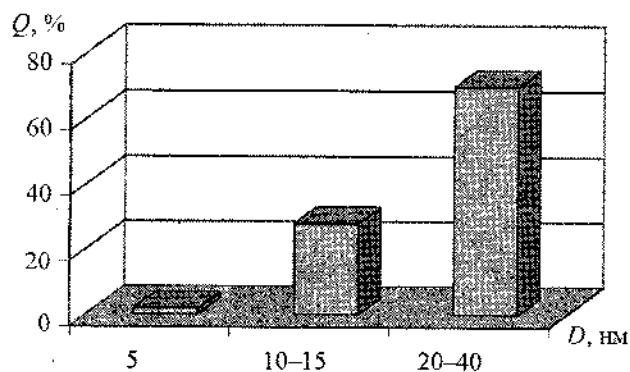


Рис. 6. Массовая доля (Q) частиц с различным диаметром (D) в конденсированной пленке

Из приведенных на рис. 7 результатов электронномикроскопических исследований следует, что большая часть углеродных нанотрубок имеет диаметр 50...150 нм.

Изображенная на рис. 8 диаграмма массовой доли углеродных нанотрубок с различными длинами (L) в материале из суспензии, по данным микроскопических исследований, показывает, что характерная длина углеродных трубок составляет 1...5 мкм.

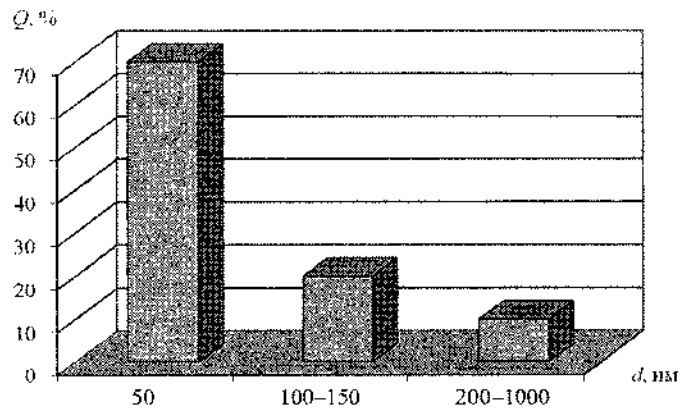


Рис. 7. Массовая доля (Q) углеродных нанотрубок с различными диаметрами (d) в материале из суспензии

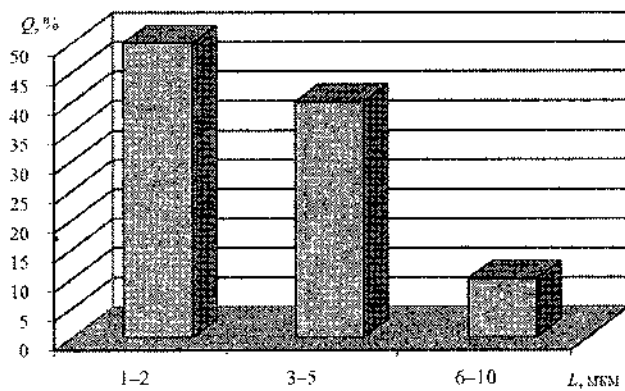


Рис. 8. Массовая доля (Q) углеродных нанотрубок с различной длиной (L) в материале из суспензии

Выводы

1. Разработанная методика ультразвуковой обработки позволяет разделять углеродный наноматериал на отдельные углеродные нанотрубки и микрообъекты (крупные

частицы графита и аморфного углерода, сплетения трубок и волокон) с диаметром 5...40 мкм.

2. Сплетения углеродных нанотрубок при обработке в ультразвуковой ванне не распадаются на отдельные нанотрубки.

Литература

1. Zhdanok, S. A. Formation of Carbon Nanomaterials Under the Conditions Formed by Atmospheric Pressure High-Voltage Plasma / S. A. Zhdanok [et al.] // Minsk International Colloquium on Physics of Shock Waves, Combustion, Detonation and Non-Equilibrium Processes, MIC-2005, Minsk, HMTI, 2005. – Minsk, 2005. – P. 142–146.
2. Shinoda, K. Colloidal Surfactants. Some physicochemical properties / K. Shinoda [et al.]. – N. Y.; London, 1963. – P. 76.

ВЛИЯНИЕ РАДИАЦИОННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ ПОЛИСТИРОЛА, СОДЕРЖАЩЕГО УГЛЕРОДНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ

Э.М. Шпилевский¹, М.Э. Шпилевский¹, Л.И. Сальников²

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

² Объединенный институт энергетических и ядерных исследований «Сосны» НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

Введение

В последние годы интенсивно исследуется влияние добавок наноматериалов на свойства полимерных матриц с целью создания нанокомпозитов. Включение фуллеренов и углеродных нанотрубок (УНТ) в состав полимеров расширяет возможность модификации их свойств [1, 2]. Поэтому исследования влияния внешних воздействий на физико-химические свойства структур, содержащих углеродные наночастицы, являются актуальными и перспективными.

В настоящей работе рассмотрено воздействие пучков электронов ($E = 7$ МэВ) и гамма-квантов на структуру образцов чистого полистирола (ПС), полистирол-фуллерен C_{60} (ПС- C_{60}) и ПС-УНТ.

1. Методики эксперимента

Пленочные образцы чистого полистирола (ПС) и образцы ПС- C_{60} , ПС-УНТ были разделены на три группы. Одна группа подвергалась облучению гамма-квантами на установке УГУ-420, другая — пучком ускоренных электронов на линейном ускорителе электронов УЭЛВ-10-10, третья группа была контрольной.

При облучении образцов на линейном ускорителе УЭЛВ-10-10 установленное значение энергии электронов составляло около 7 МэВ, длительность импульса — 5 нс, частота следования — 300 Гц. Плотность тока в пучке описывается гауссовой кривой, полуширина пучка на полувывсоте составляет 3 см, полный ток был равен 850 мкА. На выходе из ускорителя с помощью электромагнита сканирующего устройства пучок разворачивался в линию, перпендикулярную направлению движения конвейера. Длина этой линии составляла около 60 см, установленная частота сканирования — 5 Гц.

Площадь образцов составляла около 1 см^2 , поэтому даже 6 образцов перекрывали лишь незначительную долю поверхности, сканируемой пучком. Толщина образцов, выложенных на поддоне в один слой, также была пренебрежимо мала (0,2...0,7 мм) по сравнению с пробегом электронов в образце, поэтому распределение плотности поглощенной дозы как по поверхности, так и по толщине образца можно считать равномерным.

Поглощенная доза измерялась с помощью государственных стандартных образцов поглощенной дозы СО ПД(Ф)Р – 5/50, имеющих метрологический паспорт и выпускаемых ФГУП «ВНИИФТРИ» Госстандарта РФ. Изменение оптической плотности облученных пленок по отношению к опорной (необлученной) измерялся с помощью спектрофотометра СФ-26, и по прилагаемым к дозиметру формулам (таблицам) переводился в поглощенную дозу. Рабочий диапазон этих средств измерений дозы составляет 5...50 кГр для электронного и фотонного излучений.

Измеренная с помощью этих дозиметров поглощенная доза составила 22,5 кГр за один проход под пучком для указанных выше условий облучения и, соответственно, 45 кГр за 2 прохода.

Источником излучения гамма-квантов являлся ^{60}Co с мощностью облучения 1,3 Гр/с. Дозиметрию проводили с по-

мощью стандартных образцов на спектрофотометре по изменению окраски. Измеренная доза составляла 10, 25, 50 и 100 кГр.

Изучение структуры композиционных материалов на основе углеродных наночастиц и полимерной матрицы производилось методом растровой электронной микроскопии полистирола (ПС) и полистирола, модифицированного фуллеренами C_{60} и УНТ. Для изучения структуры использовался растровый электронный микроскоп «LEO 1420VP». Съемки производились при ускоряющих напряжениях 20...80 кэВ.

Исследовались исходные образцы и образцы, прошедшие облучение ускоренными электронами и гамма-квантами. Сколы поверхности получались для образцов, охлажденных жидким азотом. Для электронной микроскопии на все образцы в вакууме наносился тончайший слой золота (островки размером 50...70 Å).

Коэффициенты отражения пленок измерялись с помощью лазерного стокс-поляриметра [3] при разных углах наблюдения. Источником зондирующего излучения служил гелий-неоновый лазер (ЛГ-126), генерирующий излучение с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм.

2. Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 и 2 представлены РЭМ изображения поверхностей (латеральной и излома) пленки чистого полистирола.

Выявляемый на латеральных снимках рельеф обусловлен технологией получения пленок, отливаемых на полированное стекло. Виды поперечных сколов указывают на наличие пор в объеме пленки полистирола. Размеры пор составляют от 1 до 10 мкм.

На рис. 3 и 4 представлены РЭМ-изображения поверхностей (латеральной и излома) пленки полистирола, содержащей 1 % фуллерена C_{60} .

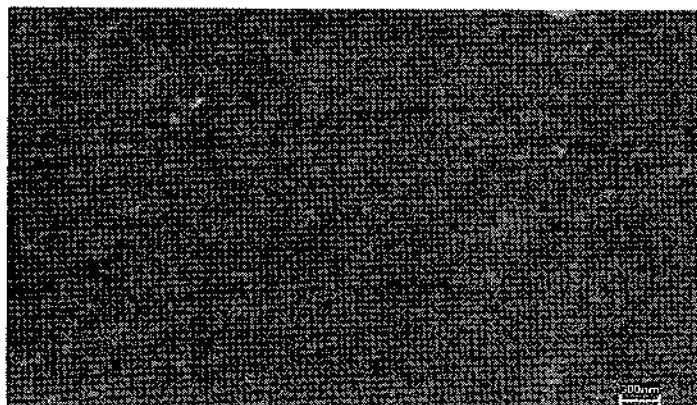


Рис. 1. Поверхность пленки чистого полистирола



Рис. 2. Поверхность поперечного излома пленки чистого полистирола

Электронно-микроскопические исследования слоев чистого полистирола и полистирола, модифицированного фуллеренами, показали, что фуллерены, помещенные в матрицу полистирола, вызывают ее структурирование. Обнаружены различия радиационного воздействия на структуру чистого и модифицированного углеродными наночастицами полистирола. На рис. 5 и 6 представлены РЭМ-изображения поверхностей изломов пленки полистирола, содержащей 1 % фуллерена C_{60} и подвергнутой радиационным воздействиям.

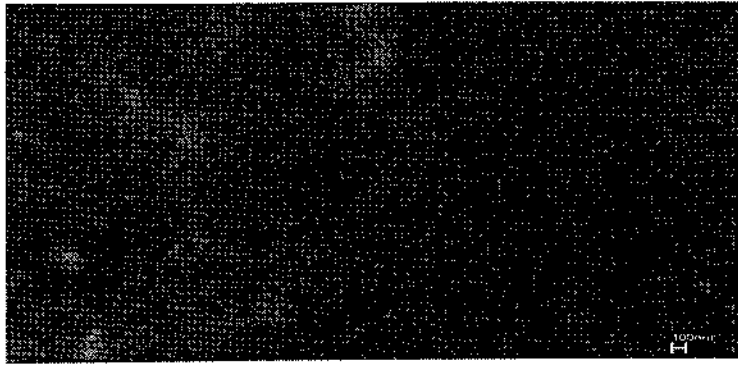


Рис. 3. Поверхность ПС + 1 % C₆₀



Рис. 4. Поверхность ПС + 1 % C₆₀. Скол

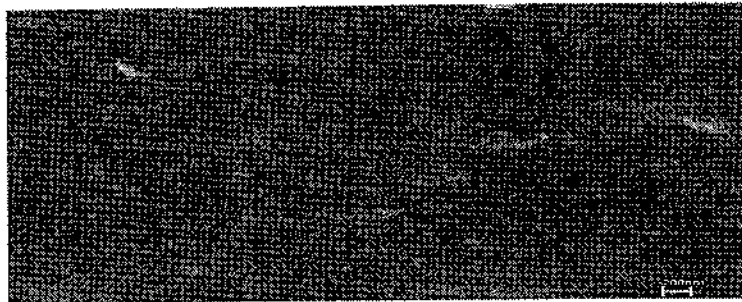


Рис. 5. Поверхность ПС + 1 % C₆₀. Скол. После облучения
электронами (доза 45 кГр)

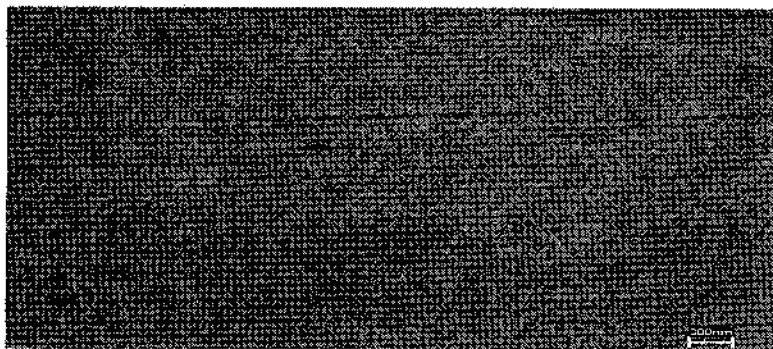


Рис. 6. Поверхность ПС + 1 % C_{60} . Скол. После облучения гамма-квантами (доза 45 кГр)

Воздействие ускоренными электронами оказывает более существенное влияние на структуру полистирола. При высоком разрешении (рис. 5) заметны линейные образования, возможно, созданные треками электронов.

Ранее [4] нами установлено, что введение углеродных наночастиц в матрицу полиэтилена высокого давления приводит к изменению физико-механических свойств материала, что обусловлено как вкладом компонента композиционного материала, так и надмолекулярным структурированием матрицы.

Под воздействием потоков высокоэнергетического излучения существенно изменяются коэффициенты отражения пленок и степень дполяризации пленок чистого полистирола и полистирола с добавками фуллеренов C_{60} или УНТ.

Рис. 7 иллюстрирует зависимость коэффициента отражения пленок ПС– C_{60} от угла наблюдения.

Наблюдается уменьшение коэффициента отражения с увеличением угла наблюдения при азимуте поляризации падающего излучения 0° и 90° (рис. 7, а).

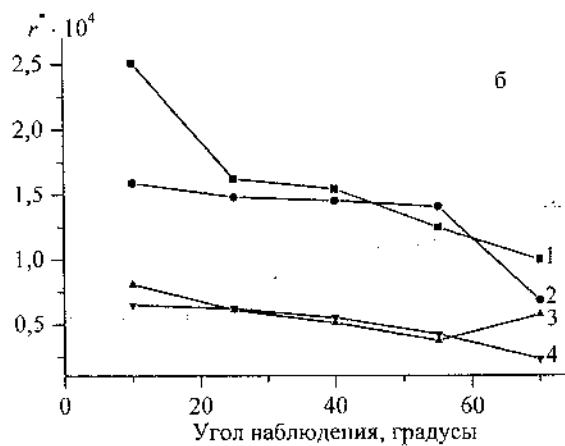
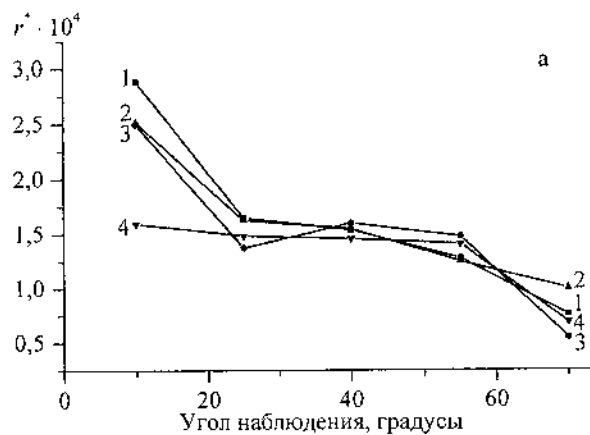


Рис. 7. Зависимость коэффициента отражения пленок от угла наблюдения при азимуте падающего излучения 0° :
 а — PS и PS-C₆₀: 1 — пленка PS; 2 — пленка PS-C₆₀ до облучения; 3 — пленка PS-C₆₀, облученная электронами; 4 — пленка PS-C₆₀, облученная электронами (азимут падающего излучения 90°); б — PS и PS-UHT: 1 — пленка PS до облучения; 2 — пленка PS, облученная электронами; 3 — пленка PS-UHT до облучения; 4 — пленка PS-UHT, облученная электронами

Влияние введенных углеродных нанотрубок и фуллеренов на полистирол различное: коэффициент отражения пленок ПС–УНТ при нулевом азимуте поляризации уменьшается, а ПС–C₆₀ — увеличивается. Сравнение экспериментальных результатов показывает, что коэффициенты отражения для пленок, модифицированных УНТ, в несколько раз меньше, чем соответствующие коэффициенты чистых пленок из полистирола. Такие изменения обусловлены структурированием углеродными наночастицами прилежащих к ним областей матрицы.

Облучение ускоренными электронами и гамма-квантами пленок полистирола и полистирола, модифицированного углеродными наночастицами, вызывает качественно различные изменения свойств образцов разного типа: коэффициент двунаправленного отражения горизонтального и вертикального азимута образцов ПС–УНТ и полистирола уменьшается, а пленок ПС–C₆₀ повышается.

Различие в характере изменения свойств образцов разного типа, предположительно, обусловлено двумя факторами: во-первых, разной долей структурированных и неструктурированных областей полистирола, во-вторых, различием воздействия ускоренных электронов на области, имеющие разную структуру.

Потоки высокоэнергетического излучения создают чрезвычайно высокие концентрации дефектов, переводят атомы и молекулы в возбужденные состояния, что выводит систему из равновесного состояния, вызывает высокие механические напряжения, создают новые условия для массопереноса и других физико-химических процессов.

Выводы

1. Электронно-микроскопические исследования слоев чистого полистирола и полистирола, модифицированного фул-

леренами и углеродными нанотрубками, показали, что фуллерены и углеродные нанотрубки, помещенные в матрицу полистирола, вызывают ее структурирование.

2. Обнаружены различия радиационного воздействия на структуру чистого и модифицированного углеродными наночастицами полистирола.

Работа выполнена при поддержке ГПФОИ «Высоко-энергетические, ядерные и радиационные технологии» (задание 4.13).

Литература

1. Giacalone, F. Fullerene polymers: synthesis and properties / F. Giacalone, N. Martin // Chem. Rev. - 2006. - Vol. 106, № 12. - P. 5136–5190.
 2. Бирюлин, Ю. Ф. Некоторые физические свойства и элементный состав пленок звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов / Ю. Ф. Бирюлин [и др.] // ФТТ. - 2000. - Т. 42, № 10. - С. 1904–1910.
 3. Снопко, В. Н. Поляризационные характеристики оптического излучения и методы их измерения / В. Н. Снопко. - Минск, 1992. - 336 с.
 4. Шпилевский, Э. М. Механические и трибологические свойства полиэтилена высокого давления, модифицированного фуллеренами / Э. М. Шпилевский, Г. Шилагарди, Г. С. Ахремкова // Фуллерены и фуллереноподобные структуры. - Минск, 2005. - С. 218–228.
-

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАУЧНЫХ ДОСТИЖЕНИЙ
В ОБЛАСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ
В УЧЕБНОМ ПРОЦЕССЕ**

Р.В. Рудович¹, Э.М. Шпилевский²

¹ СШ № 3, г. Столбцы Минской обл., Беларусь

² Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: eshpilevsky@gambler.ru

Введение

В последние десятилетия в школьной образовательной системе большинства стран мира наблюдается снижение интереса учащихся к учебе и, как следствие, снижение качества образования [1–3]. Поэтому повышение познавательной активности учащихся общеобразовательных школ видится как эффективный способ улучшения качества образования. Проблема активизации интереса учащихся к изучаемому предмету (в том числе к физике) занимает важное место в педагогической и методической литературе [4, 5]. Традиционно для повышения познавательной активности учащихся учителя на своих уроках привлекают дополнительный материал, вызывающий интерес научной новизной и практической значимостью, ожидаемыми перспективами.

Наноматериалы и нанотехнологии — новое направление науки, техники, о котором говорят и пишут (к сожалению, не всегда толково), на которое возлагают надежды и ученые, и производственники: физики, химики, биологи, врачи и т. д. Высокий уровень интереса к этому направлению науки и техники в обществе, в том числе в ученической и студенческой среде, послужил основанием для использования этой тематики в целях активизации интереса к физиче-

ским и физико-химическим процессам, определяющим развитие промышленности, медицины, средств связи, быта и даже мировоззрения.

Некоторые ученики уже начиная с 7-го класса серьезно и ответственно изучают физику не только на уроках, но посещают кружки и факультативные занятия. Поддержание интереса только к новой информации недостаточно. Необходимо разнообразить формы занятий, при этом дать возможность на занятиях самим учащимся принимать деятельное участие.

В представленной работе приведены примеры различных форм посильных для соответствующего уровня заданий, которые опробованы авторами в учебном процессе со школьниками, лицеистами и студентами.

1. Подготовка рефератов

Практика показала, что с написанием рефератов справляется широкий круг обучаемых (от учащихся 7-х классов до студентов 3-го курса), добровольно выбравших такое задание. Разумеется, подбор литературных источников для каждого уровня подготовки должен быть свой.

Так, например, уже после изучения с учащимися 7-го класса темы «Основные понятия молекулярной теории строения вещества» школьникам предлагается подготовить рефераты по одной из предлагаемых тем:

- Ученые, открывшие фуллерены;
- Как открыли фуллерены;
- Формы существования углерода в природе;
- Природные и искусственные алмазы;
- Фуллерены и фуллериты;
- Фуллеренсодержащие материалы и их свойства.

Подготовка рефератов и выступление учащихся с докладами практикуется с учащимися и при изучении последующих тем и разделов физики. К примеру, при изучении темы

«Трение. Силы трения» учащимся предлагается подобрать материал и подготовить реферат по одной из следующих тем:

- Использование фуллеренсодержащих материалов для уменьшения силы трения;
- Возможности использования композиционных материалов на основе аллотропных форм углерода;
- Использование материалов с фуллереновым покрытием для изготовления подвижных протезов.

Подготовка рефератов практически по всем этим темам применяется и в последующих (8–11-х) классах.

Например, учащиеся 8-х классов при изучении темы «Проводники, полупроводники и диэлектрики» готовят доклады либо рефераты по темам:

- Использование фуллеренсодержащих материалов для производства полупроводников;
- Углеродная нанотрубка — уникальный элемент электроники будущего;
- Биологическое действие препаратов на основе фуллерена.

Учащиеся 9-х классов при изучении главы «Строение атома и ядра» готовят рефераты по теме.

Для учащихся старших классов предлагаются более сложные темы. Например: «Углеродные нанотрубки: синтез, свойства, применение», «Углерод в современном материаловедении», «Углеродные наноматериалы», «Углеродные нанотрубки: синтез, свойства, применение», «Углеродные наноматериалы».

Необходимо отметить, что далеко не все учащиеся с большим желанием и интересом готовят рефераты: в классе из тридцати учащихся рефераты подготавливают 10–15 человек. В свою очередь, некоторых из них больше всего интересует отметка за выполненную работу, некоторые воспринимают предложение учителя подобрать материал и оформить работу

как должную необходимость. Однако есть и такие школьники, которых эта тема заинтересовывает по-настоящему и надолго.

2. Построение моделей, составление толкового словаря

Кроме подготовки рефератов некоторые школьники с желанием изготовили модели молекул фуллеренов и углеродных нанотрубок. Учащиеся кружка с интересом решают также экспериментальные задачи.

Примеры экспериментальных задач:

1. Выбрав масштаб, построить (из проволоки или картона) модель молекулы фуллерена C_{60} .
2. Выбрав масштаб, построить (из проволоки или картона) модель молекулы фуллерена C_{70} (C_{80} , C_{84}).
3. Выбрав масштаб, построить (из проволоки или картона) модели одностенных углеродных нанотрубок типа «зигзаг» и «седло».

Источниками информации для большинства школьников являются некоторые сайты Интернета и сборники докладов Международных симпозиумов и конференций, что расширяет их кругозор, учит находить нужные данные не только в школьных учебниках.

Все эти и другие применяемые методы повышения познавательной активности учащихся дают определенные положительные результаты. Так, только за последние восемь лет работы автора публикации учителем физики в СШ № 3 студентами физико-технических специальностей различных вузов Республики Беларусь стали почти пятьдесят его учеников.

3. Доклады и дискуссии, мысленный эксперимент

Практически все родители школьников с удивлением и интересом узнают об открытии, получении и использовании

новых материалов, фуллеренсодержащих материалов с уникальными свойствами. Поскольку для изучения некоторых свойств фуллеренов используется атомно-силовой микроскоп, то и этот недавно появившийся уникальный инструмент также заинтересовывает не только школьников, но и их родителей. Интерес к изучению нового материала у многих школьников и их родителей впоследствии перерастает в общее семейное увлечение, и родители с удовольствием участвуют и помогают своим детям искать необходимые материалы по исследуемым темам.

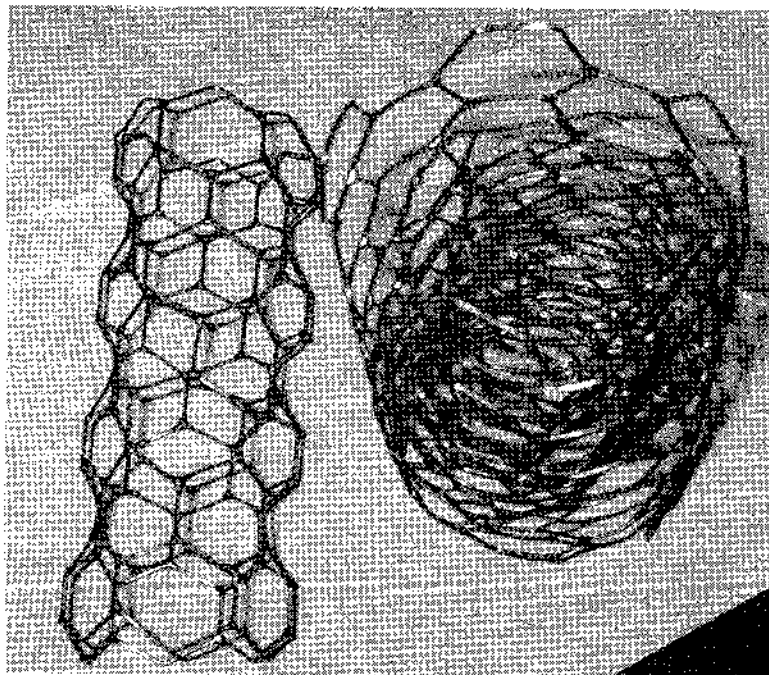


Рис. 1. Модели одностенной и многостенной углеродных трубок

4. Решение задач

Наряду с подготовкой рефератов решение задач позволяет учащимся не только самостоятельно убедиться в том, какую пользу сулит человечеству в недалеком будущем активное применение фуллеренов и фуллереноподобных структур, но и способствует значительному повышению познавательной активности школьников.

Учащиеся 11-х классов, кроме подготовки рефератов по различным направлениям фуллереновой тематики, решают также задачи на расчет энергии связи молекул и другие.

Примеры расчетных задач:

1. Рассчитать удельную площадь поверхности (в $\text{м}^2/\text{г}$) различных молекул фуллеренов (C_{60} , C_{70} , C_{84}).
2. Рассчитать удельную площадь поверхности (в $\text{м}^2/\text{г}$) одностенных УНТ разного диаметра.
3. Рассчитать удельную площадь поверхности (в $\text{м}^2/\text{г}$) многостенных УНТ разного диаметра и разным количеством стенок ($n = 2, 3, 4, 5$).
4. Рассчитать удельную площадь поверхности (в $\text{м}^2/\text{г}$) теморасширенного графита с разным количеством графеновых плоскостей ($n = 1, 2, 3, 4, 5$).

По рассматриваемой фуллереновой проблематике нами разработан и применяется на практике при изучении школьниками физики ряд задач. Вот некоторые из них:

- Определите массу пяти молей фуллерена C_{60} .
- Модифицирование поверхностей трущихся пар фуллеренами позволяет снизить коэффициент сухого трения скольжения до 40 % с одновременным повышением износостойкости трущихся пар. Предложите возможные варианты использования этого эффекта в окружающей жизни.
- Использование фуллеренов в качестве присадок к смазочным маслам позволяет значительно повысить износо-

устойчивость пар трения в машинах и механизмах, а также получить экономию топлива за счет уменьшения силы трения в двигателях до 20 %. Оцените возможную экономию топлива и энергии в целом при использовании этого эффекта на железнодорожном транспорте страны.

Если в подготовке рефератов, выступлениях по их обсуждению, моделировании участвуют далеко не все школьники, то решение задач не обходит стороной ни одного учащегося.

Выводы

1. Использование научных достижений в области углеродных наноматериалов в учебном процессе вызывает неподдельный интерес у большинства учащихся и активизирует их деятельное участие на уроках и в кружках.
2. Применение различных форм, побуждающих личные действия учащихся (поиск информации, подготовка рефератов, решение расчетных и экспериментальных задач, построение моделей, составление словаря понятий), позволяет раскрыть индивидуальные склонности и заинтересовать практически каждого школьника.
3. Практика использования научных достижений в области углеродных наноматериалов в учебном процессе показала, что различные формы заданий вызывают у школьников чувство сопричастности к научным достижениям: возникали вопросы, работала фантазия, в личные размышления и коллективные споры учащихся вовлекались взрослые (учителя, родители, старшеклассники, родственники).
4. Современные научные достижения позволяют учителю расширить формы активизации познавательной деятельности учащихся и повысить их интерес к предмету.

Литература

1. Алферов, Ж. И. Образование для России XXI века / Ж. И. Алферов, В. А. Садовничий // Образование, которое мы можем потерять. – М., 2003. – С. 83–90.
2. Пока еще не слишком поздно: доклад национальной комиссии США по преподаванию математики и естественных наук в XXI веке // Образование, которое мы можем потерять. – М., 2003. – С. 205–286.
3. Жданок, С. А. Некоторые причины отставания уровня подготовки научных и инженерных кадров от требований высоких технологий / С. А. Жданок, Э. М. Шпилевский // Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования, промышленность: сб. тр. – СПб., 2008. – С. 315–317.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ
ХАРАКТЕРИСТИК ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ**

**Э.М. Шпилевский¹, С.И. Петренко², П.Г. Кужир²,
Г. Шилагарди³**

¹ Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН
Беларуси, г. Минск, Беларусь,
e-mail: eshpilevsky@gambler.ru

² Белорусский национальный технический университет,
г. Минск, Беларусь

³ Монгольский национальный университет, г. Улан-
Батор, Монголия, e-mail: GShilagardi@yahoo.com

Введение

В последнее время широкое применение в различных областях техники получили полимеры. К полимерам относятся многие органические вещества, как естественные (крахмал, клетчатка, хлопок, шерсть, кожа, каучук и др.), так и искусственные (полиэтилен, полистирол, плексиглас и др.), которые являются продуктами химической переработки нефти, природных газов, каменного угля, горючих сланцев.

Основные преимущества полимеров перед другими материалами: легкость и большая удельная прочность.

Полимеры имеют весьма ценные механические свойства, сочетающие большую прочность с высокой эластичностью, некоторые полимеры выдерживают растяжение в 5...10 раз превышающее их первоначальную длину. Но надо отметить, что эластичность полимеров проявляется только в определенном интервале температур, ниже которого они становятся твердыми и хрупкими, а выше — пластичными.

Цель данной работы: экспериментальное определение характеристик композитов на основе полимеров, структурированных многослойными углеродными нанотрубками.

1. Особенности полимеров

Все разнообразие физических свойств полимеров объясняется следующими характерными особенностями их молекул: 1) молекулы полимеров обладают очень большой молекулярной массой (от 5000...15000 до нескольких миллионов); 2) молекулы имеют цепочное строение, что приводит к большой гибкости молекул, длина молекул достигает нескольких микрометров; 3) для макромолекул линейных полимеров характерно последовательное повторение вдоль полимерной цепи одной и той же структурной группы, т. е. звена или химической единицы цепи.

Химическое взаимодействие между звеньями цепи значительно сильнее, чем взаимодействие между цепями, т. е. чем межмолекулярное взаимодействие. На рис. 1 показана для примера схема строения (а) и модель молекулы синтетического каучука, состоящей из дивинильных групп C_4H_6 . Химическая формула молекулы $(C_4H_6)_n$, где n — показатель степени полимеризации, в данном случае порядка 3000.

В зависимости от формы и строения макромолекул полимеры могут быть линейными, разветвленными, сетчатыми (рис. 2).

Между звеньями макромолекул и между атомами в звеньях имеет место ковалентный характер связи. Связь между макромолекулами в жидком или твердом полимере в большинстве случаев имеет полярный характер и осуществляется слабыми силами ван-дер-Ваальса. Возможны и другие виды связи. Однако во всех случаях характерные свойства полимеров реализуются только тогда, когда силы межмо-

лекулярного взаимодействия остаются значительно меньше сил внутримолекулярного взаимодействия.

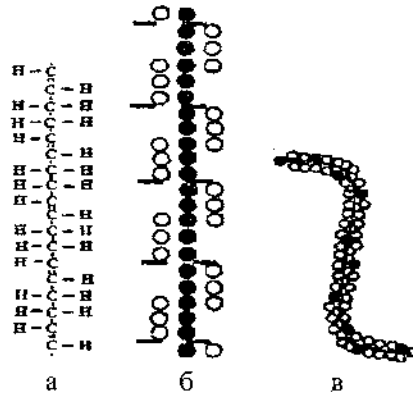


Рис. 1. Схема строения (а) и модели молекулы синтетического каучука (б, в) (черные шарики — атомы углерода; белые — водорода)

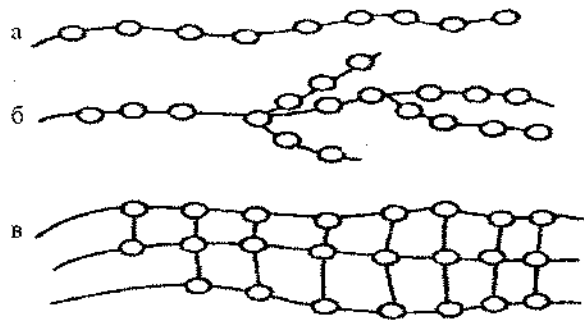


Рис. 2. Схема строения макромолекул полимеров: а — линейные; б — разветвленные; в — сетчатые

В зависимости от времени воздействия и скорости изменения внешних условий введена следующая классификация состояний полимеров:

1. *Фазовые состояния*, различающиеся характером структуры: аморфные, кристаллические и жидкокристаллические.

2. *Агрегатные состояния*, характеризующие способность тела сохранять форму и объем.

Для полимеров характерны только твердое и жидкое агрегатные состояния. В газообразном состоянии полимеры не существуют, так как у них высокая температура кипения, а температура разложения значительно ниже температуры кипения, т. е. все состояния полимеров — конденсированные.

3. *Релаксационные состояния*. Релаксационным называется процесс перехода из неравновесного состояния в равновесное, который протекает во времени при взаимодействии на систему силового поля.

Возможны три типа конденсированных состояний полимеров: кристаллическое, жидкое, стеклообразное. Для аморфных полимеров возможно еще одно (четвертое) состояние — высокоэластичное. Оно характеризуется сильной обратимой деформацией (например, резина высокоэластична). Аморфные полимеры (некристаллизующиеся и аморфные частично-кристаллизующиеся) имеют три вида релаксационных состояний, зависящих от температуры и давления:

- а) *стеклообразное состояние* — механически твердое, структурно жидкое;
- б) *высокоэластичное состояние* характеризуется огромными обратимыми деформациями, обусловленными разворачиванием (клубков макромолекул) без проскальзывания;
- в) *вязкотекучее состояние* — механически и структурно жидкое, в котором макромолекулы перемещаются друг относительно друга как целое.

Для полимеров характерны три типа механического разрушения: хрупкое, пластическое и высокоэластичное.

Процесс хрупкого разрушения описывается уравнением Гриффитса:

$$\sigma_k = k(E\gamma/l)^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

где σ_k — критическое растягивающее напряжение; k — безразмерный геометрический фактор ($k \approx 1$); E — модуль Юнга; γ — энергия, необходимая для образования единицы площади поверхности разрушения; l — длина дефекта.

2. Деформационные свойства полимеров

Деформационные свойства полимеров изучает наука реология (реология — наука о деформациях и текучести вещества). Основная задача реологии — вывод реологических уравнений состояния, т. е. определение зависимости между напряжениями, деформациями и их изменением во времени. Двумя крайними по деформационному поведению типами являются идеально-упругое тело, при деформации которого не происходит диссипации (рассеяния) энергии, и так называемая вязкая ньютоновская жидкость.

Предельным реологическим уравнением состояния упругого тела является закон Гука:

$$\sigma = E\varepsilon, \quad (2)$$

где $\sigma = F/S$ — напряжение (т. е. сила на единицу площади), в частности — растягивающее одноосное растяжение, $\varepsilon = \Delta l/l$ — относительная деформация, E — модуль Юнга (модуль упругости).

Для вязкой жидкости реологическим уравнением состояния является закон Ньютона:

$$\sigma = \eta \dot{\varepsilon}, \quad (3)$$

где σ — касательное напряжение, η — коэффициент вязкости (вязкость), $\dot{\epsilon}$ — скорость деформации сдвига (здесь точка над ϵ означает производную по времени от относительной деформации).

Рассмотрим подробнее виды деформаций. Различают упругую, высокоэластичную и пластическую (необратимую) деформации.

При *упругой деформации* тело полностью восстанавливает исходную форму сразу после снятия нагрузки.

Высокоэластическая деформация характерна только для полимеров и возникает при изменении конформации (формы) гибких макромолекул за счет перемещения отдельных участков макромолекул.

Вынужденная высокоэластическая деформация возникает у полимеров в твердом стеклообразном и кристаллических состояниях; она может достигать сотни процентов и сохраняется после прекращения действия силы. Вынужденная высокоэластическая деформация отличается от пластической, так как при нагревании до температуры стеклования или набухания полимера она полностью уничтожается.

Пластическая деформация обусловлена необратимыми перемещениями макромолекул или их комплексов.

При исследовании материалов рассматривают различные типы деформаций: одноосное и двуосное растяжение и сжатие, всестороннее сжатие, изгиб, сдвиг, кручение, вдавливание и др. и различают виды нагрузок: постоянная нагрузка, нагрузка с нелинейным ростом, циклическая нагрузка, удар и т. д. При рассмотрении надо учитывать как молекулярный, так и надмолекулярный механизмы деформирования, т. е. учитывать свойства макромолекул, их взаимное расположение и условия испытания. В экспериментах широко используется термомеханический метод исследования деформаций. Типичная термомеханическая кривая, т. е. зави-

симось деформации от температуры при небольшой постоянной силе, для полимера правильной формы представлена на рис. 3.

Температурные интервалы I — стеклообразное состояние (высокий модуль упругости), II — вязкоэластичное состояние (большие обратимые деформации и малый модуль упругости), III — вязкотекучее состояние (необратимые пластические деформации).

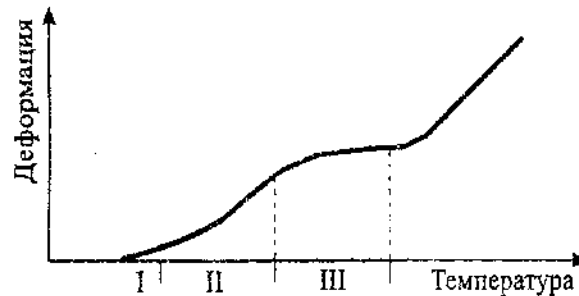


Рис. 3. Зависимость деформации от температуры при небольшой постоянной силе для полимера правильной формы

Как уже отмечалось, представление о мгновенноупругих и высокоэластичных деформациях представляет собой идеализацию, так как деформирование реальных полимеров сопровождается диссипативными эффектами, при которых часть работы внешних сил необратимо рассеивается в виде тепла.

Для реальных полимеров характерно сочетание свойств упругости и вязкости. В одних случаях полимеры ведут себя как упругие тела, в других — как вязкие жидкости.

Для описания процессов релаксации в полимерах рассматривают механические модели, представляющие собой набор пружин и демпферов, символизирующих собой упругость и вязкость. *Демпфер* (амортизатор) — это жесткое тело

правильной формы, погруженное в вязкую ньютоновскую жидкость. При последовательном соединении любых элементов модели действующая сила одинакова во всех элементах, а общая деформация равна сумме деформаций в каждом из элементов.

При параллельном соединении элементов общая деформация в них одинакова, а напряжение равно сумме напряжений в каждом из элементов.

Свойство жидких тел сопротивляться необратимому изменению формы называется *вязкостью*. Вязкое сопротивление приводит к необратимому выделению тепла при деформации. Вязкость характеризуется *коэффициентом вязкости*, а величина, ей обратная, называется *текучестью*. Полимерные жидкости, проявляющие наряду с текучестью упругость формы, называются *упруговязкими*.

Традиционно физика изучается в виде лекционного курса, лабораторного практикума и практических занятий. Лекционный курс является основным, но не менее важны лабораторные занятия, на которых происходит углубленное проникновение в суть явлений, студенты приобретают навыки работы с приборами, учатся проводить самостоятельные исследования. Между тем круг лабораторных работ не всегда расширяется достаточно быстро и, как следствие, физическая сторона многих явлений изучается «меловым способом».

Одним из наиболее ярких научных направлений последнего десятилетия является физика и химия фуллеренов. Открытия фуллеренов, углеродных нанотрубок и создания на их основе наноструктур и разнообразных наноматериалов требует внесение изменений в учебные программы курсов физики и химии. Во многих учебных заведениях уже читаются лекции по физике этих углеродных материалов. В то же время почти нет публикаций о постановке лабораторных работ по данной тематике.

Для лучшего усвоения курса «Физика углеродных материалов», который будет полезен инженерам-технологам, конструкторам, научным работникам, повышающим квалификацию в области материаловедения, а также студентам вузов, специализирующимся в области материаловедения, мы предлагаем лабораторную работу по изучению внутреннего фотоэффекта в фуллеритах, а также серию лабораторных работ по определению физико-механических свойств композиционных материалов с углеродными наполнителями. Для этой цели лучше всего использовать метод динамического индентирования, который основан на нанесении испытательного удара бойком по изделию, регистрация процесса взаимодействия изделия с индентором во время удара и последующей компьютерной обработке полученных данных по специально разработанным алгоритмам. Результатом одного измерения является комплекс механических характеристик материала: твердость, модуль упругости, предел прочности, жесткость, коэффициент вязкости. Характерными особенностями метода являются: возможность контроля механических характеристик непосредственно изделия без изготовления специальных образцов, локальность области контроля и практически неповреждаемость поверхности изделия.

Для этой цели мы используем прибор IMPULSE-1R, который выдает готовую зависимость основных параметров в виде графиков.

Основой для расчетов всех графиков и зависимостей является функция зависимости скорости индентора от времени (рис. 1). С помощью дифференцирования этой функции можно получить значения ускорения в любой момент времени $a(t) = \frac{dV(t)}{dt}$. Умножив ускорения на массу индентора, мы можем получить значение контактной силы $P(t) = ma(t)$ (рис. 2). Контактная сила даст представление о твердости ма-

териала $H = \frac{1}{\pi D} \frac{dP}{d\alpha}$, где D — диаметр сферы наконечника индентора, α — глубина внедрения индентора. Проинтегрировав зависимость скорости от времени, получим значение глубины вдавливания индентора в изделие $\alpha(t) = \int_0^t V(t) dt$.

В момент времени, когда перемещение α достигает максимума, полную энергию системы, равную потенциальной, можно определить из формулы $W_{II} = \frac{c\alpha_{\max}^2}{2}$. Из закона сохранения энергии, эта энергия равна кинетической энергии до удара $\frac{c\alpha_{\max}^2}{2} = \frac{mV_0^2}{2}$. Откуда коэффициент жесткости можно выразить формулой $c = \frac{mV_0^2}{\alpha_{\max}^2}$. Учитывая, что для вязкоупругих материалов $c = \frac{16}{15} E \sqrt{R} \alpha_{\max}^2$, где R — радиус сферы наконечника индентора, можно рассчитать модуль Юнга E , а используя формулу Герца для контактной силы

$$P = \frac{4}{3} \frac{E}{(1-\nu^2)} \sqrt{R} \alpha^{3/2},$$

рассчитать коэффициент Пуассона. Так как вязкость является следствием потери энергии по причине трения индентора с внутренними частями материала, она рассчитывается из отношения начальной и конечной энергии индентора. Формулу для расчета вязкости можно представить в виде:

$$\eta = \frac{mV_0}{\alpha_{\max}} \ln \frac{V_0^2}{V_0^2 - V^2}.$$

Результаты экспериментов показали, что армирование полимеров углеродными нанотрубками увеличивает модуль Юнга этих материалов в 1,5...2 раза и уменьшает коэффициент вязкости в 2,5...3 раза в зависимости от объемной доли (10...20 %) нанотрубок.

3. Экспериментальная часть

Для экспериментального определения физико-механических характеристик исследуемых материалов удобно использовать ИВУС-1, применение которого исключает проведения испытаний на стандартных разрывных машинах и не требует изготовления специальных образцов. Принцип работы прибора довольно прост. Исследуемый образец подвергается воздействию индентора, который наносит удар малой энергии. После этого с материала начинают считываться характеристики взаимодействия, по которым определяют качество и прочность образца. Для определения физико-химических характеристик исследуемого материала необходимо регистрировать параметры движения индентора непосредственно при его внедрении в исследуемый материал. В блок-схему измерительного канала входят датчики, являющиеся преобразователями механических параметров удара в электрические сигналы и измерительная аппаратура, позволяющая регистрировать эти сигналы. Современный компьютеризированный метод и реализующая его аппаратура позволяет в течение нескольких секунд получить информацию не только о твердости, но также о вязкости, жесткости, модуле упругости исследуемого образца.

Задание

1. Используя прибор ИВУС-1, определить твердость, модуль Юнга, жесткость, коэффициент вязкости полисти-

рола, структурированного многослойными углеродными нанотрубками.

2. Построить график зависимости модуля Юнга композитов на основе полимеров от процентного содержания нанотрубок.
3. Используя прибор импульс-2М, определить твердость и модуль Юнга стальных образцов.
4. Сравнить результаты измерений для полимеров и стали, сделать выводы.

Контрольные вопросы

1. Какова структура молекулы фуллера C_{60} ?
2. Назовите несколько способов получения молекул фуллеренов.
3. В чем состоит суть методов получения углеродных нанотрубок лазерным испарением и химическим осаждением?
4. Чем объясняется высокая упругость нанотрубок?
5. Исходя из какого графика определяется твердость исследуемых материалов?
6. Объясните принцип действия прибора ИВУС-1.
7. В чем преимущество метода динамического индентирования перед стандартными методами определения твердости?
8. Что такое вязкость материала и как рассчитать коэффициент вязкости в данной работе?

Литература

1. Сергеев, Г. Б. Нанохимия / Г. Б. Сергеев. – М., 2003. – С. 220–253.
2. Раков, Э. Г. Методы получения углеродных нанотрубок / Э. Г. Раков // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 41–59.
3. Крень, А. П. Определение вязкоупругих параметров резин методом динамического индентирования с использо-

- ванием нелинейной модели деформирования / А. П. Крень // Каучук и резина. – 2004. – № 6. – С. 19–23.
4. Шпилевский, Э. М. Механические свойства покрытий на основе углеродных наполнителей / Э. М. Шпилевский [и др.] // Фуллерены и фуллереноподобные структуры в конденсированных средах: сб. материалов III Междунар. симп., Минск, 22–25 июня 2004 г. – Минск, 2004. – С. 190–192.

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Жданок С.А., Шпилевский Э.М., Марукович Е.И., Стеценко В.Ю.</i> Изучение структурирующих возможностей углеродных наночастиц в металлургическом процессе	3
<i>Жданок С.А., Бужков И.Ф., Крауклис А.В., Борисевич К.О.</i> Получение углеродных наноструктур на стальной поверхности при разложении пропанобутановой смеси в низкотемпературной плазме	25
<i>Vasiliev L.L.</i> Two phase heat transfer enhancement in microchannels with porous structures	31
<i>Гречихин Л.И.</i> Энергия связи и аллотропические изменения материалов четвертой подгруппы таблицы Менделеева.....	44
<i>Гончаров В.К., Козадаев К.В., Пузырев М.В.</i> Динамика конденсированной фазы в эрозионном факеле серебра при воздействии на них лазерных импульсов малой длительности	50
<i>Солдатов А.Г., Гускос Н., Шпилевский Э.М.</i> Исследование фуллерида $C_{60}(Fe(C_5H_5)_2)_2$ методом ЭИР	56
<i>Колбасов Г.Я., Озенко В.М., Русецкий И.Л., Набока О.В., Слободянюк И.А.</i> Фотоэлектрохимические свойства пленок GaAs и CdSe, модифицированных фуллеритами	62
<i>Новоселова И.А., Волков С.В.</i> Физико-химические основы электрохимического синтеза углеродных наноматериалов из ионных расплавов	69

<i>Внукова Н.Г., Петраковская Э.А., Глуценко Г.А., Осипова И.В., Чурилов Г.Н.</i> Парамагнитные свойства композиционных наночастиц на основе фуллеренов и кобальта.....	77
<i>Джавадов Н.Ф., Щур Д.В., Ахмедов М.М., Алиев Р.С., Загинайченко С.Ю.</i> Жирно-ароматический олигомер с полимеризационно-способными фрагментами для получения фуллеренсодержащего полиэфирурестанового покрытия	83
<i>Свидинович Н.А., Урбанович В.С., Окатова Г.П., Куис Д.В., Ойченко В.С.</i> Влияние технологии подготовки исходной шихты на состояние наноструктурного композита с включениями сверхтвердой углеродной фазы на основе железо/наноуглеродные добавки	89
<i>Филатов С.А., Батырёв Е.В., Гункевич А.А., Кучинский Г.С.</i> Поверхностное усиление комбинационного рассеяния света в образцах углеродных наноматериалов	98
<i>Богатырёва Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А., Леценко О.В.</i> Наноалмазные порошки. Нетрадиционные области их применения.....	105
<i>Шилов А.Л., Падурец Л.И.</i> Углеродные наноматериалы и сплавы металлов в свете проблем водородной энергетики.....	113

<p><i>Жданок С. А., Горбатов С.В., Плевако Ф.В., Плевако К.Ф., Приходько Е.М., Михайлов А.А., Шушков С.В., Киреенко В.И.</i> Синтез углеродных нанотрубок с использованием каталитических частиц, сформированных на металлической поверхности в барьерном разряде</p>	120
<p><i>Баркалин В.В., Солдатов А.Г., Красько А.С., Жучек П.А., Чащинский А.С., Григорьев С.В., Горанов В.</i> Получение растворов углеродных нанотрубок импульсным электрическим разрядом в воде и проблема их химической функционализации</p>	128
<p><i>Буяков И.Ф., Крауклис А.В., Крылов И.С.</i> Ультразвуковая обработка углеродного наноматериала, полученного в низкотемпературной плазме</p>	136
<p><i>Шпилевский Э.М., Шпилевский М.Э., Сальников Л.И.</i> Влияние радиационного воздействия на структуру полистирола, содержащего углеродные наночастицы.....</p>	145
<p><i>Рудович Р.В., Шпилевский Э.М.</i> Использование научных достижений в области углеродных наноматериалов в учебном процессе</p>	154
<p><i>Шпилевский Э.М., Петренко С.И., Кужир П.Г., Шилагарди Г.</i> Определение физико-механических характеристик полимерных материалов методом динамического инденитирования</p>	162

Научное издание

**МАТЕРИАЛЫ
С НАНОМЕТРОВЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ
СТРУКТУРЫ**

Сборник научных статей

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

Подписано в печать 12.12.2008. Формат 60×84/16. Бумага офсетная.
Гарнитура Таймс. Ризография. Усл. печ. л. 10,46. Уч.-изд. л. 6,16.
Тираж 300 экз. Заказ 1338.

Республиканское унитарное предприятие
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛИ № 02330/0131748 от 01.04.2004.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, г. Минск.

Отпечатано с оригинала-макета заказчика
в Республиканском унитарном предприятии
«Издательский центр Белорусского государственного университета».
ЛП № 02330/0056850 от 30.04.2004.
Ул. Красноармейская, 6, 220030, г. Минск.