

УДК 666.764.4:621.762.01

С.А. Колесников

СОПРОТИВЛЕНИЕ ОКИСЛЕНИЮ УГЛЕРОД – УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ДИФФУЗИОННОГО ТОРМОЖЕНИЯ

(Акционерное общество «НИИГрафит»,
Госкорпорации «Росатом»)
e-mail: Skolesnikov02@mail.ru

В области контроля скорости окисления диффузионными процессами в температурном интервале от 1200 К и до температур сублимации сохраняется и значимая роль свойств углеродного вещества, его структуры и состава. Влияние природы углеродного материала на скорость окисления в диффузионном режиме изучено не достаточно. В настоящее время разрабатываются углеродные конструкционные материалы на базе новых типов прекурсоров углеродных наполнителей и матриц. Недостаточный учет особенностей структуры и состава вещества создает высокую степень риска при применении изделий из этих материалов в ответственных областях техники. Целью настоящей статьи является обобщение экспериментальных исследований определения окислительной стойкости углеродных материалов и предложение для них аппроксимационных зависимостей.

Ключевые слова: конструкционный графит, углерод-углеродные композиционные материалы, удельная скорость окисления, кристаллическая структура, каталитически активные примеси, надмолекулярная структура углеродного вещества, эмпирическая аппроксимация, диффузионный режим окисления

Углеродные конструкционные материалы (УКМ), в том числе углерод – углеродные композиционные (УУКМ), востребованы в современных высокотемпературных агрегатах. При экстремальных температурах при постепенном окислении поверхности, сопровождаемом образованием газообразных продуктов, механические характеристики в объеме материала не снижаются в течение времени, достаточного для эксплуатации изделия.

По результатам исследований механизма окисления углеродных материалов и графита [1,2] выделяют две характерные области:

- преобладание влияния кинетических параметров на скорость окисления (рабочий интервал температур, как правило, от 750 К до 1200 К);

- область ограничения скорости окисления диффузионными явлениями (температурный интервал от 1200 К и до температур сублимации углеродного вещества).

Результатом обширных исследований явилась разработка расчетных моделей прогнозирования скорости окисления в том числе и в диффузи-

онном режиме процесса [3-5]. В современных образцах техники [5-7] рабочие температуры поверхности после относительно коротких времен нагрева соответствуют диффузионному режиму процесса.

Методика [3] применяется при прогнозировании окислительного уноса углеродных узлов сопел ракетных двигателей [5,6]. Методика [5] используется для прогнозирования уноса за счет окисления ведущих кромок гиперзвуковых летательных аппаратов. Расчетные полуэмпирические методы [3,5] основаны на учете интенсивности потока газа (коэффициент массопередачи в $\text{кг}/\text{м}^2\cdot\text{с}$), окислительного потенциала рабочего газа (мольная концентрация окислителя), средней молекулярной массы окислителя (в форме ее отношения к молекулярной массе углерода), давления газа (МПа) и описания атомно-молекулярных процессов на поверхности согласно Аррениусу. Для оценки влияния различия структуры углеродных материалов на скорость окисления вводят подгочные константы, которые определяют решением обратной задачи.

Целью настоящей работы является попытка обобщения экспериментальных данных по окислению углеродных материалов с предложением аппроксимационных зависимостей, учитывающих значимую роль в настоящем процессе свойств углеродного вещества, его структуры и состава.

В работе использованы собственные и литературные результаты определения скорости окисления в лабораторных установках проточного, циркуляционно-проточного типов и лабораторного газо-динамического стенда [8,9]. Окислителями служили O_2 , CO_2 и в некоторых случаях H_2O . Окислительный потенциал во всех опытах соответствовал воздуху ($\approx 0,087$). Все испытания проведе-

ны при атмосферном давлении. Скорость потока окислителя от 1 до 200 м/с (последнее в газодинамическом стенде). При этих условиях скорость массового потока окислителя к поверхности образца находится в пределах $0,12-0,36 \text{ кг/м}^2\cdot\text{с}$. Температура образца в установках окисления определялась термопреобразователями, а в газодинамическом стенде и в высокотемпературных испытаниях в работе [2] – оптическими методами. Удельная поверхность по БЭТ образцов после испытаний не более, чем вдвое превышала исходный уровень. Все результаты получены из убыли массы образцов в процессе испытаний. Скорость окисления с учетом кажущейся плотности каждого материала рассчитана в размерности $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$.

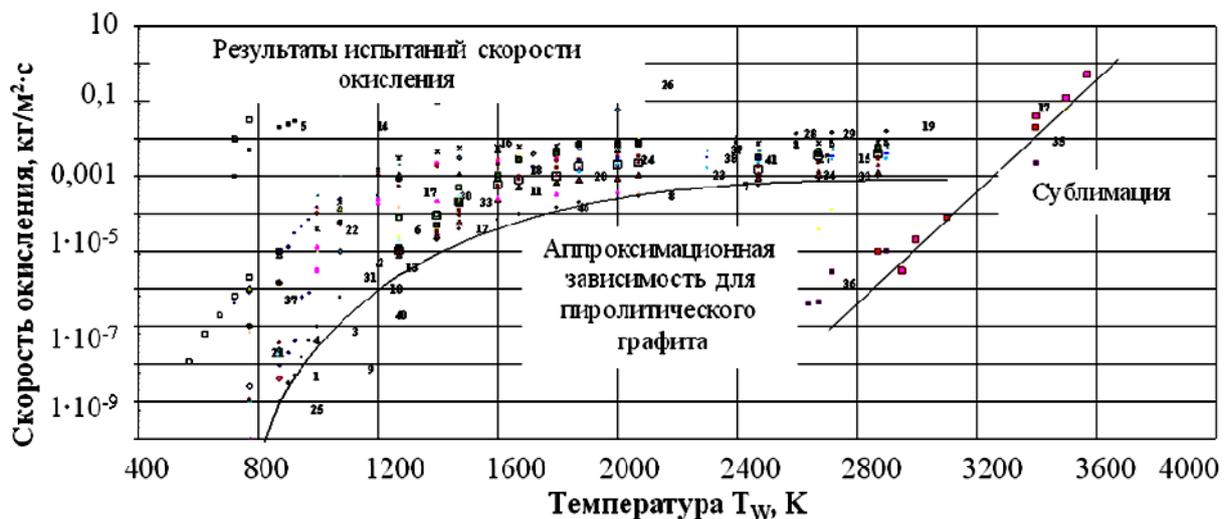


Рис. Экспериментальные результаты испытаний удельной скорости окисления (m , $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$) образцов графита и углеводородных композитов, и аппроксимационная зависимость для эталонного материала на базе пиролитического графита от температуры поверхности (T_w , К): 1 – «ГМЗ» [18, 19]; 2 – «ВПП» [13, 20]; 3 – «ГМЗ» [17]; 4 – пиролитический графит вдоль оси «а» [21]; 5 – технический графит [26]; 6 – пиролитический графит [6]; 7 – «Граурис»; 8 – пиролитический графит вдоль оси «с» [21]; 9 – пиролитический графит «УПВ-1»; 10 – «МПП-8» [21]; 11 – «ВПП-1000» [21]; 12 – «ВПП-2800» [21]; 13 – «СУ-2000» [21]; 14 – «АГ-1500 Б-83» [23]; 15 – УУКМ [24]; 16 – «ГР-28» [2]; 17 – «ГМЗ» [31]; 18 – УУКМ «ТКМ-1000»; 19 – УУКМ «ТКМ-2800 12 % ПУ»; 20 – УУКМ «ТКМ-2800 90 % ПУ»; 21 – УУКМ «КУП ВМ ПУ»; 22 – УУКМ 2Д ПУ [27]; 23 – «Десна Т-1»; 24 – «Десна-4»; 25 – «МПП-7(1)»; 26 – «КМ-ВМ-2Д»; 27 – Технический графит [28]; 28 – УУКМ 3Д ПУ [27]; 29 – «ГР 14» окисление воздухом [2]; 30 – «ГР 14» окисление CO_2 [2]; 31 – «ГР 14» окисление H_2O [2]; 32 – «В-1» [30]; 33 – «УПВ-1» окисление в направлении «с» [20]; 34 – «НИГРАН» [17]; 35 – «В-1» [25]; 36 – «ППГ» [22]; 37 – «ЭГ-0» [31]; 38 – «ЭГ-0-ПУ» [31]; 39 – «ПУ-1000» [31]; 40 – сублимация графита [25]; 41 – сублимация графита [29]; 42 – аппроксимация по выражению (2)

Fig. Experimental results of tests of specific rate of oxidation (m , $\text{kg/m}^2\cdot\text{s}$) of samples of graphite and carbon-carbon composites and an approximation dependence to reference material on the basis of pyrolytic graphite on surface temperature (T_w , K): 1 – "GMZ" [18, 19]; 2 – "WPP" [13, 20]; 3 – "GMZ" [17]; 4 – pyrolytic graphite along the axis of the "a" [21]; 5 – technical graphite [26]; 6 – pyrolytic graphite [6]; 7 – "Grauris"; 8 – pyrolytic graphite along an axis "c" [21]; 9 – pyrolytic graphite "UPW-1"; 10 – "MPG-8" [21]; 11 – "WPP-1000" [21]; 12 – "WPP-2800" [21]; 13 – "SY-2000" [21]; 14 – "AG-1500 B-83" [23]; 15 – UUKM [24]; 16 – "GR-28" [2]; 17 – "GMZ" [31]; 18 – UUKM "TKM-1000"; 19 – UUKM "TKM-2800 12 % PU"; 20 – UUKM "TKM-2800 90 % PU"; 21 – UUKM KUP-VM-PU; 22 – UUKM 2D PU [27]; 23 – "Desna T-1"; 24 – "Desna-4"; 25 – "MPG-7 (1)"; 26 – "KM-VM-2D"; 27 – technical graphite [28]; 28 – UUKM 3D PU [27]; 29 – GR-14 air oxidation [2]; 30 – GR-14 oxidation with CO_2 [2]; 31 – GR-14 oxidation with H_2O [2]; 32 – W-1 [30]; 33 – "UPW-1" oxidation in the direction "c" [20]; 34 – "NIGRAN" [17]; 35 – "W-1" [25]; 36 – "PPG" [22]; 37 – "EG-0" [31]; 38 – "EG-0-PU" [31]; 39 – "PU-1000" [31]; 40 – sublimation of graphite [25]; 41 – sublimation of graphite [29]; 42 – approximation for the expression (2)

Результаты приведены на рисунке в виде зависимости скорости окисления (в $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$) от температуры образца (T_w , К). Полученные собственные результаты испытаний выделены полу-

жирным шрифтом. Материалы «ТКМ» (изотропный углерод-углеродный композит), «Граурис» (двумерно армированный углерод-углеродный композит на основе углеродной ткани из виско-

зы), «КУП-ВМ-ПУ» (двумерно армированный углерод-углеродный композит на основе углеродных волокон из полиакрилонитрила), «УПВ-1» (анизотропный пиролитический графит) и «ПУ» (пиролитический углерод ортоторопной структуры) получены с применением пиролитических технологий с газовыми прекурсорами [16]. Объемно армированные углеродным волокном из полиакрилонитрила углерод-углеродные материалы «Десна Т-1», «Десна-4» [10-12], а также двухмерно армированный «КМ-ВМ-2Д» получали с применением изостатической карбонизации из жидких углеводородов – каменноугольных пеков. Конструкционные графиты МПГ, ВПП, В-1, ППГ, ГМЗ, ЭГ-0, НИГРАН и ГР-14 получали на основе каменноугольных пеков и порошков углеродных коксов.

Все исследованные конструкционные материалы обладали плотностью более 1,75...1,8 г/см³, а размеры основного объема пор не превышали 3...5 мкм, что уменьшает вклад внутренней поверхности порового объема в искажение результатов.

Как видно различие скорости окисления при равных температурах процесса может составить до порядка величины в диффузионном режиме и несколько порядков величины в кинетическом режиме. Однако, общая тенденция результатов неизменна.

Аппроксимационную зависимость скорости окисления от температуры провели по нижней границе полученных результатов. В широком интервале температур эта зависимость совпадает со скоростью окисления пиролитического графита в потоке окислителя направленном перпендикулярно поверхности его осаждения (кристаллографическая ось «с»). Зависимость с коэффициентом парной корреляции R²=0,9992 может быть представлена в виде:

$$\dot{m} = \frac{\Omega}{T_w^n} \exp\left(-\frac{41000}{RT_w}\right), \quad (1)$$

где n – из экспериментальных данных аппроксимируется выражением $n=0,0003T_w+0,01334$; Ω – оператор, означающий, что окисление конструкционных графитов и УУКМ при температуре ниже 750...800 К отсутствует (при $T_w < 750...800$ К $\dot{m}=0$).

$$\Omega=855,27 \ln T_w - 5674$$

Комплекс $\Omega/(T_w)^n$, вероятно, отражает механизмы диффузии окисляющего газа в поровом пространстве и в пограничном слое к поверхности окисления. Относительное замедление возрастания числителя по мере роста температуры может быть связано с уменьшением глубины фронта

окисления в объеме углеродного материала. Традиционно это описывается относительным уменьшением энергии активации по мере повышения температуры выше ≈ 950 К. Относительное возрастание величины знаменателя комплекса по мере роста температуры может быть связано с изменением механизма диффузии окислителя в пограничном слое.

В выражении (1) общий облик зависимости базируется на экспоненциальном выражении по Аррениусу, что означает сохранение роли кинетических механизмов горения до температур сублимации. Такой подход обоснован в фундаментальных работах Е.С. Головиной [2], приоритет которых признан в настоящее время, как в отечественных, так и в современных зарубежных работах по разработке углеродных материалов для ракетной техники.

По представленным результатам испытаний и литературным данным выделяем влияние структурных особенностей и состава на окислительную стойкость конструкционных УГМ и УУКМ.

1. Известно [13,19,22], что две группы углеродных атомов в кристаллите находятся в резко различающихся энергетических условиях – sp_2 и sp_3 гибридизация. Это приводит и различию уровней поверхностной энергии, соответственно $\sim 0,3$ и $\sim 1,9$ МДж/моль, химической и физической активности.

В анизотропном пиролитическом графите скорость окисления в кристаллографическом направлении «а» (вдоль графенового слоя) в 8...9 раз превосходит скорость окисления в поперечном направлении – «с» (по нормали к поверхности графенового слоя) [20,21].

Все другие виды углеродных материалов в силу их технологических особенностей представляют собой смешанные статистические наборы кристаллических структур. При совершенствовании кристаллической структуры углеродных материалов относительная доля углеродных атомов с sp_2 гибридизацией существенно снижается. Степень совершенствования кристаллитов УГМ и УУКМ оценивают измерением среднего междуслового расстояния в кристаллите (d_{002}). Общепринятой количественной мерой этого процесса принята степень графитации $g, \%$. В указанном выше модельном газогенераторе нами испытаны образцы углерод - углеродного композиционного материала «Десна Т-1» с различной предельной температурой технологической обработки с последующим измерением плотности, пористости и степени графитации. В итоге с высокой степенью достоверности установлена только зависимость константы скорости окисления (K , кг/м²·с) от кри-

сталлографического состояния углеродного вещества в форме экспоненциального выражения

$$K=9,812\exp^{-0,0184g} \quad (2)$$

при коэффициенте парной корреляции $R^2=0,8372$ и $N=12$.

В промышленной практике эффективным и доступным методом оценки степени завершения кристаллических превращений даже в цеховых условиях при высокотемпературной обработке углеродных материалов принято измерение удельного электросопротивления (ρ в мкОм·м). Как известно, удельное электрическое сопротивление углеродных материалов находится в явной зависимости от степени графитирования углеродного вещества. Испытаниями образцов из материала МПГ-8 в модельном газодинамическом стенде (коэффициент парной корреляции $R^2=0,8103$ и $N=16$) найдена зависимость относительной скорости уноса в $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$, по сравнению с эталоном (УПВ-1 направление «с»), от удельного электрического сопротивления в экспоненциальной форме (3).

$$\dot{m} = \left[\dot{m} \right]_{\text{эталон}} \frac{\exp^{0,0933\rho_{\text{промышленный образец}}}}{\exp^{0,0933\rho_{\text{эталон}}}}, \quad (3)$$

где $[\dot{m}]_{\text{эталон}}$ для определенного температурного интервала испытаний принимаем из выражения (1). Для эталонного материала – пиролитического графита этот показатель имеет уровень $\rho \sim 5$ мкОм·м.

В документации промышленных конструктивных графитов, марок МПГ, В-1 и ГМЗ, а также их иностранных аналогов АТГ, G-90 и других, предназначенных к эксплуатации в рабочих поверхностях сопел ракетных двигателей, нормируется удельное электрическое сопротивление, как характеристика степени совершенства кристаллической структуры. В технической документации этот параметр ограничен значением 12 мкОм·м. На этапе формирования предпочтений из ранее не апробированных промышленных материалов можно руководствоваться выражением (3).

2. Следующим этапом анализа возможной вариации окислительной стойкости УКМ и УУКМ является оценка степени влияния разупорядочения структурных фрагментов (кристаллитов) на сопротивление окислению. При изотропном размещении кристаллитов в объеме материала окислитель в целом с большей скоростью прореагирует с углеродным веществом из-за доступности атомов с sp_2 гибридизацией [1]. В лабораторной практике при ранжировании кристаллографической изотропности определяют параметр текстуры, который оценивается как $\sin^2\Psi$ угла разориентации нормалей к плоскости «с».

В технической практике количественной характеристикой степени разупорядочения макро-

структуры углеродных материалов принимается мера связности (коэффициент связности) [14]. В промышленных условиях доступной методической практики не сложно оценивать коэффициент связности измерением и последующим сопоставлением истинной ($\gamma_{\text{ист.}}$) и кристаллической ($\gamma_{\text{крист.}}$) плотности [15].

Экспериментальные результаты, полученные в циркуляционно-проточной установке [16], показали экспоненциальную зависимость скорости окисления от показателя связности в виде $\gamma_{\text{истинная}}/\gamma_{\text{кристаллическая}}$. В итоге можно руководствоваться при отбраковке новых материалов зависимостью скорости окисления в $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$ от коэффициента связности, найденного из уровней кажущейся и истинной плотности.

$$\left[\dot{m} \right]_{\text{пром. материал}} = \left[\dot{m} \right]_{\text{эталон}} \frac{\exp^{-12,514 \left(\frac{\gamma_{\text{пром. материал истинная}}}{\gamma_{\text{пром. материал крист.}}} \right)}}{\exp^{-12,514 \left(\frac{\gamma_{\text{эталон истинная}}}{\gamma_{\text{эталон крист.}}} \right)}} \quad (4)$$

При этом плотность кристалла пиролитического графита максимальна из всех промышленных видов искусственных углеродных материалов и составляет $\sim 2,235$ г/см³.

3. Гетерогенное молекулярно-кинетическое взаимодействие с окислителем протекает при активном участии координационно активных примесей в окисляемой поверхности. Еще в работе [1] по результатам электронно-микроскопических исследований с достаточно большим разрешением показано формирование относительно глубоких каверн в углеродной поверхности анизотропного пиролитического графита в местах присутствия примесей металлов переходных групп. Из исследованных нами материалов экстремальным случаем является графит, пропитанный бронзой (рис.1, позиция 14). Проведенное нами с применением лабораторной установки проточного типа исследование скорости окисления (\dot{m} , $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$) воздухом от содержания суммы зольных примесей (С) в интервале их содержания от 0,04 до 0,45 массовых % для конструктивных графитов типа МПГ-7 и МИГ-1 при температуре ~ 600 °С позволило установить зависимость

$$\dot{m}=21,717C^{0,4088} \quad (5)$$

с коэффициентом парной корреляции 0,8977. Число испытанных образцов с различным уровнем содержания зольных примесей $N=11$.

На лабораторном газодинамическом стенде так же установлена близкая по форме степенная зависимость скорости уноса (\dot{m} , $\text{кг/м}^2\cdot\text{с}$) от массовых % титана в форме

$$\dot{m}=0,0429C^{0,465} \quad (6)$$

при $R^2=0,934$ и $N=15$.

В последнем эксперименте примеси титана вводили искусственно после предварительной газохимической очистки графита в среде хлора при температурах графитации.

Авторами [13] установлено, что условия испытаний на лабораторном газодинамическом стенде достоверно представляют эксплуатационную среду модельных и натуральных двигателей ракетного топлива. На основании изложенного, описание закономерностей влияния на скорость окисления углеродных материалов содержания зольных примесей в первом приближении и в натуральных условиях для практических целей возможно в виде

$$\dot{m} = \left[\dot{m}_{\text{эталон}} \right] \left(\frac{C_{\text{промышленный}}}{C_{\text{эталон}}} \right)^{0,465}, \quad (7)$$

где $[\dot{m}]_{\text{эталон}}$ – скорость окисления эталонного углеродного материала, например, пиролитического графита в условиях испытания (выражение 1);

\dot{m} – скорость окисления в тех же условиях испытываемого вновь предлагаемого изготовителем промышленного образца; $C_{\text{промышленный}}$ – соответственно, содержание примесных элементов (общая зольность, весовые %), $C_{\text{эталон}}$ – содержание примесных элементов (зольность) пиролитического графита $\sim 0,02\%$ массовых.

4. Объединяя выражения (3), (4) и (7), для практического ранжирования ожидаемой работоспособности вновь разработанных или заново воспроизводимых в новых промышленных условиях, на новом оборудовании или на основе нового вида сырья углеродных материалов различной природы можно применить выражение

$$\dot{m}_{\text{хх}} = \dot{m}_{\text{пг}} \cdot K_{\text{зольности}} \times K_{\text{кристаллич. структуры}} \cdot K_{\text{связности кристаллитов}} \quad (8)$$

где K – правые части выражений (3), (4) и (7), характеризующие кратность повышения скорости окисления по сравнению с эталонным материалом.

При часто встречающейся на практике вариации зольности от 0,02 до 0,4%, удельного электросопротивления от 12 до 25 мкОм·м и истинной плотности от 1,9 до 2,1 г/см³ кратность снижения окислительной стойкости поверхности, например, при 1400 К из выражений (9)–(11) может составить, соответственно, в $\sim 11,75 \cdot \sim 6,46 \times \sim 3,08 \sim 233$ раза, по сравнению с пиролитическим графитом при потоке окислителя перпендикулярно направлению поверхности «с».

Аппроксимационное выражение (1) и комплекс выражений (3), (4), (7) можно рекомендовать для оценки ожидаемой скорости окисления углеродных материалов в условиях эксплуатации, где преобладает диффузионный режим окисления. При этом необходимо учесть уровни коэффициен-

та массопередачи, величины средней молекулярной массы окислителя, давления среды и ее окислительного потенциала.

ВЫВОДЫ

Пиролитический графит марки УПВ-1 или УУКМ на его основе как промышленно производимые углеродные вещества по структуре, составу и свойствам, наиболее близки к монокристаллу графита, могут быть приняты в качестве эталонного материала с минимальной скоростью окисления во всем интервале рабочих температур технической эксплуатации от 800 до 3700 К.

В техническом интервале рабочих температур применения (до проявления интенсивных процессов сублимации) от 800 до 3300 К при относительно низких скоростях потока окисляющей среды (до 200 м/с) эталонная зависимость скорости окисления от температуры поверхности с достаточной для технических задач степенью точности может быть аппроксимирована единым выражением на базе уравнения Аррениуса. Уровень энергии активации процесса может быть принят единым ~ 41000 кал/моль (170 кДж/моль) для всех видов материалов в исследуемом интервале температур.

Степень увеличения скорости окисления коммерческих промышленных конструкционных графитов и углерод – углеродных КМ от эталонного уровня пиролитического графита может быть оценена и спрогнозирована при предварительном измерении кажущейся плотности по ГОСТ 2409-95, истинной плотности по ГОСТ 2211-65, рентгенографической плотности (практическая плотность кристалла), например, по методике АО «НИИГрафит» [17], зольности по ГОСТ 22692-77 и удельного электрического сопротивления по ГОСТ 23776-70.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. М.: «Мир». 1969. 366 с.;
Chemical and physical properties of carbon. / Ed. by F. Walker. M.: Mir. 1969. 366 p. (in Russian).
2. Головина Е.С. Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат. 1983. 176 с.;
Golovina E.S. High-temperature combustion and gasification of carbon. M.: Energoatomizdat. 1983. 176 p. (in Russian).
3. Бояринцев В.И., Звягин Ю.В. // Техника высоких температур. 1975. Т. 13. № 5. С. 1045–1051;
Boyarintsev V.I., Zvyagin Yu.V. // Tekhnika Vysokikh Temperatur. 1975. V. 13. N 5 P. 1045-1051 (in Russian).
4. Савенков А.В., Тихонов А.А., Петрикевич Б.Б. Особенности разрушения УУКМ при взаимодействии с высокоэнтальпийными химически активными газовыми потоками. // Сб. тр. 2-ой Междунар. научн. конф. «Ракетно-космическая техника: фундаментальные и прикладные

- проблемы». М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2005. С. 165–175;
- Savenkov A.V., Tikhonov A.A., Petrikevich B.B.** Features of the destruction of the UUKM with high-enthalpy reactive gas flows. // Proceedings of 2 Int. Sci. Conf space-rocket hardware. Fundamental and applied problems M.: Izd-vo MG TU im. N.E. Bauman. 2005. P. 165–175 (in Russian).
5. **Горский В.В., Ватолина Е.Г., Рещ В.Г.** // Инженерный журнал: наука и инновации. 2013. № 7(19) (<http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/aero/839.html>); **Gorsky V.V., Vatolina E.G., Resh V.G.** // Inzhenernyi Zhurn. Nauka I innovatsii. 2013. N 7(19) (<http://engjournal.ru/catalog/mathmodel/aero/839.html>) (in Russian).
 6. Материалы и покрытия в экстремальных условиях. Взгляд в будущее: В 3-х т. Т. 1. Прогнозирование и анализ экстремальных воздействий / Под ред. С.В. Резника. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2002. С. 66–107; **Materials and coatings in extreme conditions. Looking ahead: in 3 vol. V. 1. Prediction and analysis of extreme impacts / ed. by S. C. Reznik. M.: Izd-vo MG TU im. N.E. Bauman. 2002. P. 66–107 (in Russian).**
 7. Advanced Hypersonic Weapon (http://ru.wikipedia.org/wiki/Advanced_Hypersonic_Weapon).
 8. **Проценко А.К., Колесников С.А.** Окисление углеродных материалов в диффузионной области. // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Трoвант. 2012. С. 387–390; **Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** Oxidation of carbon materials in the diffusion area. // Proceedings of 8 Int. Conf. «Carbon: fundamental problems of science, material science, technology». Troitsk: Trovant. 2012. P. 387–390 (in Russian).
 9. **Сергеев В.М., Бовина Т.А., Звягин Ю.В.** Экспериментальное исследование эрозионной стойкости углеграфитовых материалов в высокотемпературном окислительном потоке. // Сб. матер. IV Всесоюз. конф. «Горение твердого топлива». Новосибирск: Наука. 1974. Т. 2. С. 3–8; **Sergeev V.M., Bovina T.A., Zvyagin Yu.V.** Experimental study of erosion resistance of graphite materials in high temperature oxidative flow. // Proceedings of IV All-Russia Conf. Burning of solid fuel. Novosibirsk: Nauka. 1974. V. 2. P. 3–8 (in Russian).
 10. УУКМ марок «Десна-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д и «Десна Т-1» (<http://www.Niigrafit.ru>); UUKM brands of «Desna-4», КМ-ВМ-4Д, КМ-ВМ-2Д and "Desna T-1" (<http://www.Niigrafit.ru>) (in Russian).
 11. **Соколов А.И., Проценко А.К., Колесников С.А.** // Новые пром. технологии. 2009. № 3. С. 29–32; **Sokolov A.I., Protsenko A.K., Kolesnikov S.A.** // Novye Promyshlennye Tekhnologii. 2009. N 3. P. 29–32 (in Russian).
 12. **Додин В.П., Клейман В.Л., Крымский И.М.** Применение композиционных материалов типа 4КМС-Л в разработках КБ им. акад. В.П. Макеева (<http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html>); **Dodin V.P., Kleiman V.L., Krimski I.M.** Application of composite materials of 4KMS-L type in the KB of Academician V.P. Makeev (<http://makeyev.msk.ru/pub/msys/1994/compozit.html>) (in Russian).
 13. **Островский В.С., Виргильев Ю.С., Костиков В.И., Шипков Н.Н.** Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. С. 29; **Ostrovski V.S., Virgil'ev Yu.S., Kostikov V.I., Shipkov N.N.** Artificial graphite. M.: Metallurgy. 1986. P. 29 (in Russian).
 14. **Котосонов А.С.** // Доклады АН СССР. 1982. Т. 262. № 1. С. 133–135;
 15. **Котосонов А.С.** Соотношение между структурой и физическими свойствами углеродных материалов. // Сб. тез. докл. 8-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Троицк: Трoвант. 2012. С. 265–267; **Kotosonov A.S.** Relationship between structure and physical properties of carbon materials. // Proceedings of 8 Int. Conf. «Carbon: fundamental problems of science, material science, technology». Troitsk: Trovant. 2012. P. 265–267 (in Russian).
 16. **Елисеев Ю.С., Крымов В.В., Колесников С.А., Васильев Ю.Н.** Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. М.: Изд-во МВТУ им. Н.Э. Баумана. 2007. 368 с.; **Eliseev Yu.S., Krymov V.V., Kolesnikov S.A., Vasiliev Yu.N.** Nonmetallic composite materials in the design and manufacture of aircraft gas turbine engines. M.: izd-vo MV TU im. N.J. Bauman. 2007. 368 p. (in Russian).
 17. **Нагорный В.Г., Котосонов А.С., Островский В.С., Дымов Б.К., Лутков А.И., Ануфриев Ю.П., Барабанов В.Н., Белогорский В.Д., Кутейников А.Ф., Виргильев Ю.С., Соккер Г.А.** Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник. / Под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. С. 267; **Nagorni V.G., Kotosonov A.S., Ostrovsky V.S., Dymov B.K., Lutkov A.I., Anufriev Yu.P., Barabanov V.N., Belogorskiy V.D., Kuteynikov A.F., Virgiliev Yu.S., Sokker G.A.** The properties of structural materials based on carbon. / Ed. by V.P. Sosedov. M.: Metallurgy. 1975. P. 267 (in Russian).
 18. **Островский В.С., Смолякова В.К.** // Химия тв. топлива. 1976. № 4. С. 103–105; **Ostrovski V.S., Smolyakova V.K.** // Khimiya Tverdogo Topлива. 1976. N 4. P. 103–105 (in Russian).
 19. **Чередник Е.М., Смирнов Ю.Е., Нагорный В.Г., Островский В.С.** // Химия тв. топлива. 1979. № 4. С. 29–33; **Cherednik E.M., Smirnov Yu.E., Nagorni V.G., Ostrovsky V.S.** // Khimiya Tverdogo Topлива. 1979. N 4. P. 29–33 (in Russian).
 20. **Емяшев А.В.** Некоторые закономерности получения пиролитических покрытий на графите. Жаростойкие и теплостойкие покрытия. // Сб. тр. 4-го всесоюзного совещания по жаростойким покрытиям. Л.: Наука. 1969. С. 345–351; **Emyashev A.V.** Some regularities of pyrolytic coating on graphite. Heat-resistant and heat-resistant surface. // Proceedings of 4 All-Russia Meeting on heat-resistant materials. L.: Nauka. 1969. P. 345–351 (in Russian).
 21. **Волков Г.М.** // Теоретическая и экспериментальная химия. 1969. Т. 5. № 1. С. 66–69; **Volkov G.M.** // Teoreticheskaya i Experimentalnaya Khimiya. 1969. V. 5. N 1. P. 66–69 (in Russian).
 22. **Елчин В.И., Яворский И.А.** Экспериментальное исследование выгорания углерода в модельных порах. // Сб. матер. IV Всесоюз. конф. «Горение твердого топлива». Новосибирск: Наука. 1974. Т. 3. С. 195–207; **Elchin V.I., Yaworski I.A.** Experimental study of carbon burning into model pores. // Proceedings of IV All-Russia Conf. Burning of solid fuel. Novosibirsk: Nauka. 1974. V. 3. P. 195–207 (in Russian).
 23. **Васильев Ю.Н., Емельянова В.М.** // Конструкционные материалы на основе графита. М.: Металлургия. 1970. Т. 5. С. 150–158;

- Vasilev Yu.N., Emelyanova V.M.** // Structural materials based on graphite. M.: Metallurgy. 1970. V. 5. P. 150–158 (in Russian).
24. **Marshall T.D., Pawelko R.J., Anderl R.A., Smolik G.R., Merrill B.J., Moore R.L., Petti D.A.** Oxygen Reactivity of a Carbon Fiber Composite. September 2002. 22nd Symposium on Fusion Technology (<http://www.inl.gov/technicalpublications/Documents/3394823.pdf>).
25. **Мармер Э.Н.** Материалы для высокотемпературных вакуумных установок. М.: Физматлитб. 2007. 152 с.; **Marmer E.N.** Materials for high-temperature vacuum installations. M.: Fizmatlitb. 2007. 152 p. (in Russian).
26. **Satyendra P. Nandi, Lo R., Fiscer J.** Rate of Reaction of Oxygen and Steam with Char/Coke (http://www.anl.gov/PCS/acsfuel/preprint%20archive/Files/20_3_CHICA-GO_08-75_0088.pdf).
27. **Lutra K.L.** // Carbon. 1989. V. 26. N 2. P. 217–224.
28. **Smith L.W.** The Combustion Rates of Coals Chars: A Review // Nineteenth Symposium (International) on Combustion / The Combustion Institute, 1982. P. 1045-1065.
29. **Котельников Р.Б., Башлыков С.Н., Галиакбаров З.Г., Каштанов А.И.** Особо тугоплавкие элементы и соединения. М.: Metallurgiya. 1968. С. 35;
- Kotelnikov R.B., Bashlykov S.N., Galiakbarov S.G., Kashtanov A.I.** Special refractory elements and compounds. M.: Metallurgy. 1968. P. 35 (in Russian).
30. **Гремячкин В.М., Дудкин В.А., Рухин В.Б.** Исследование процессов окисления углерода в высокотемпературной печи. // Физико-химическая кинетика в газовой динамике (<http://chemphys.edu.ru/article/101/>); **Gremyackin V.M., Dudkin V.A., Rukhin V.B.** Research of processes of oxidation of carbon in high-temperature furnace. // Physico-chemical kinetics in gas dynamics (<http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2008-09-01-018.pdf>) (in Russian).
31. **Бавер А.И., Денисов И.Г., Дубинский Ю.Н., Яворский И.А., Маланов М.Д.** Исследование некоторых свойств анизотропного модифицированного углеграфитового материала. // Сб. матер. IV Всесоюз. конф. «Горение твердого топлива». Новосибирск: Наука. 1974. Т. 3. С. 261–266; **Bawer A.I., Denisov I.G., Dubinsky Yu.N., Yavorski I.A., Malanov M.D.** Study of some properties of the anisotropic modified carbon-graphite material. // Proceedings of IV All-Russia Conf. Burning of solid fuel. Novosibirsk: Nauka. 1974. V. 3. P. 261–266 (in Russian).

УДК: 54.022: 544.23: 546.26

А.Д. Рудь*, И.М. Кирьян*, А.М. Лахник*, Л.З. Богуславский**

ЛОКАЛЬНАЯ АТОМНАЯ СТРУКТУРА РАЗУПОРЯДОЧЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(*Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины,

**Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины)

e-mail: rud@imp.kiev.ua, nike503@mail.ru, lakhnik@imp.kiev.ua, defr@iip.com.ua

С использованием методов рентгеновской дифракции, обратного Монте-Карло и анализа Вороного-Делоне установлены количественные характеристики параметров локальной структуры неупорядоченных углеродных материалов, полученных с помощью высокоэнергетической механоактивационной обработки графита в шаровых мельницах и высокочастотной электроразрядной обработки газообразных углеводородов. Полиэдры Вороного синтезированных материалов характеризуются широким распределением топологических и метрических характеристик с преобладанием пятиугольных граней, свойственных аморфным структурам.

Ключевые слова: аморфный углерод, средний порядок, локальная атомная структура, коэффициент сферичности, обратный метод Монте-Карло, полиэдры Вороного

ВВЕДЕНИЕ

Углерод длительное время привлекает интерес исследователей своими уникальными свойствами, связанными со способностью его атомов образовывать различные аллотропные формы – алмаз, графит, карбин, – в которых атомы находятся в состоянии sp^3 -, sp^2 -, sp -гибридизации, соответственно. Наряду с основными аллотропными формами, имеется ряд смешанных, характеризующихся вкладом всех типов гибридизации в различных комбинациях. К таким формам относится и аморфный углерод (АУ), который является наименее изученной аллотропной формой [1]. Существует довольно обширный ряд работ по исследованию структурного состояния АУ [2], однако до сих пор практически отсутствуют исследования, в которых найдены характерные конфигурации, свойственные структуре АУ, и изучено их пространственное расположение. Необходимым условием такого анализа является наличие списка координат атомов, полученного на основе экспериментальных данных. Для решения подобных структурных задач используется обратный метод Монте-Карло (ОМК) [3], который базируется на процедуре, предложенной Метрополисом. Наличие списка координат атомов позволяет применить для анализа неупорядоченных структур метод Вороного-Делоне [4]. Цель данной работы

состоит в установлении локальной структуры разупорядоченных углеродных наноматериалов с определением количественных характеристик их ближнего и среднего порядка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе проведен сравнительный анализ структурного состояния спектрально чистого графита (№1) и углеродных наноматериалов (УНМ), полученных методами механоактивационной (МА) обработки графита (№2) и высокочастотной электроразрядной обработки (ВЧ ЭРО) смеси пропан-бутана ($C_3H_8 + C_4H_{10}$) (№3) [5]. Размол графита проводился в лабораторной планетарной мельнице Fritsch Pulverisette P-6 в контейнере мелющими шарами из нитрида кремния в атмосфере аргона при комнатной температуре в течение 10 ч.

Рентгеновские исследования выполнены на стандартном рентгеновском дифрактометре в монохроматизированном MoK_α излучении в омывающем пучке по методике, описанной в [6]. Из экспериментальных рентгеноструктурных данных были рассчитаны кривые структурного фактора (СФ), которые положены в основу моделирования структуры материалов методом ОМК с использованием пакета RMCA 3.14 [7]. Электронная микроскопия проводилась на микроскопе высокого разрешения JEOL JEM-2100F.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате рентгеноструктурных исследований установлено, что полученные материалы являются аморфным углеродом с преобладанием графитоподобного типа ближнего порядка. Типичные микрофотографии высокого разрешения УНМ приведены на рис. 1. Видно, что УНМ, синтезированные методом механоактивационной обработки графита (рис. 1а) и электроразрядной обработки пропан-бутана (рис. 1б), характеризуются разупорядоченной структурой, свойственной турбостратному аморфному углероду. По данным химического анализа материалы практически не содержали технологических примесей.

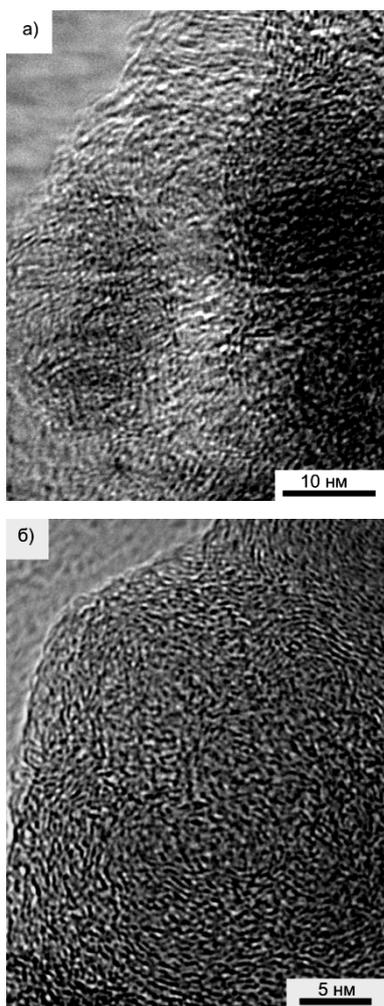


Рис. 1. Микрофотографии высокого разрешения УНМ, полученных в результате 10 часового размола графита (№2) – (а) и электроразрядной обработки смеси пропан-бутан (№3) – (б)

Fig. 1. High-resolution micrographs of CNM produced by 10 hours ball-milling of graphite (№2) (а) and electric discharge treatment of propane-butane (№3) (б)

Моделирование атомной структуры УНМ методом ОМК

Методом ОМК из экспериментальных кри-вых структурного фактора для объектов исследо-

вания были реконструированы модельные конфигурации атомов. Они состояли из 10000 и 5000 атомов, которые располагались в модельных кубах с длинами ребер $L=44,42 \text{ \AA}$ и $L=35,26 \text{ \AA}$ для УНМ №2 и №3 соответственно, на которые накладывались периодические граничные условия. На первом этапе расчетов атомы в модельном кубе размещались случайным образом. Для устранения неизбежных перекрытий атомов выбиралось минимальное значение их сближения в точке пересечения левого склона первого максимума с осью абсцисс на функции радиального распределения $g(r)$, которое составляло $r_{(C-C)}=1,2 \text{ \AA}$. На втором этапе для полученных конфигураций рассчитывались парные функции радиального распределения атомов, модельные структурные факторы и коэффициент невязки по методике, описанной в работе [8]. Процедура ОМК продолжалась до тех пор, пока коэффициент схождения не достигал постоянной величины. Согласованность экспериментальных и рассчитанных структурных факторов указывает на соответствие полученной модельной конфигурации атомов реальной структуре исследуемых углеродных наноматериалов (рис. 2). В качестве эталона был использован кристаллический графит.

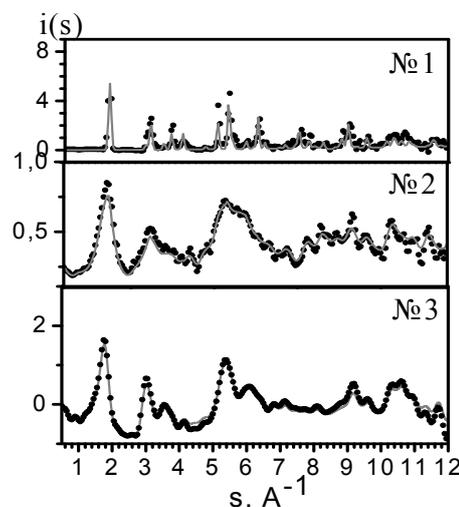


Рис. 2. Структурные факторы (• - экспериментальный, — - модельный): №1 – исходный графит, №2 – графит после МА 10 ч; №3 – УНМ, полученный методом электроразрядной обработки пропан-бутана

Fig. 2. Structure factors («•» – experimental, «—» – model): №1 – pristine graphite, №2 – graphite after 10 h of ball-milling; №3 – CNM produced by electric discharge treatment of propane-butane

Для сгенерированных моделей конфигураций атомов УНМ по формулам, приведенным в [9,10], были рассчитаны локальные характеристики структуры – 1-е координационное число (N_1) и валентный угол связи (θ) (таблица). Видно, что

экспериментально найденное координационное число N_1 и валентный угол связи θ для графита практически совпадают со значениями, приведенными в литературе [11]. Координационные числа для аморфного углерода, полученного различными методами, находятся в интервале 3,15-3,28.

Таблица 1

Структурные параметры УНМ, рассчитанные для модельных конфигураций атомов

Table. Structural parameters of CNM calculated for model configurations of atoms

№	Образец	N_1	$\theta, ^\circ$	K_{sph}
1	Графит (исходный)	3,0;	119,3;	0,35;
		3,0*	120*	0,37
2	Графит (механоактивированный)	3,15	58,33; 111,19	0,48; 0,57
3	ВЧ ЭРО пропан-бутана	3,28	59,33; 116	0,485; 0,583

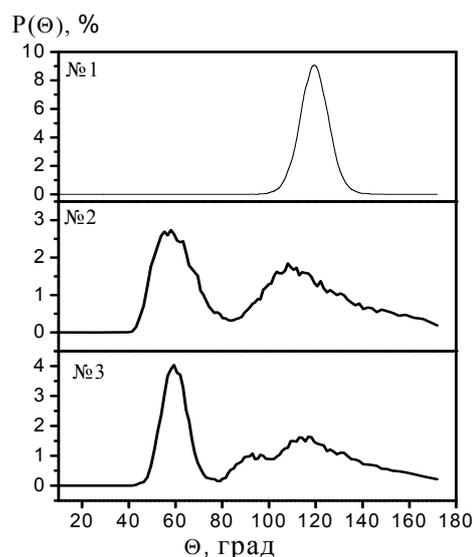
Примечание: N_1 - 1-е координационное число, θ - угол связи, K_{sph} - коэффициент сферичности полиэдров Вороного, * - табличное значение

Note: N_1 - first coordination number; θ - bond angle; K_{sph} - sphericity coefficient of Voronoi polyhedral; * - table value

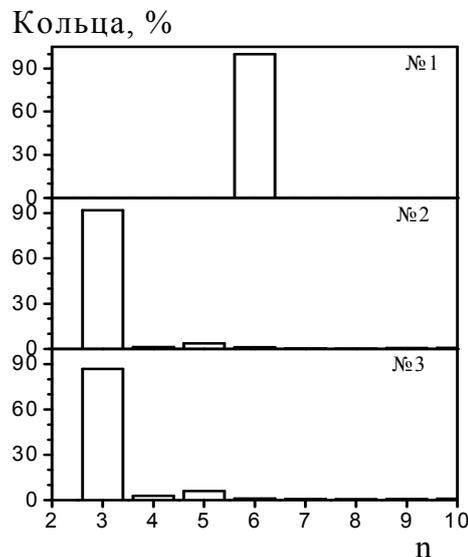
На рис. 3а показаны распределения валентных углов связи для аморфного углерода с широким интенсивным максимумом в области 60° , который отсутствует на угловом распределении, рассчитанном для кристаллического графита. С кристалло-химической точки зрения этот факт может быть трактован как внедрение дополнительных атомов внутрь шестичленных фрагментов искривленных графеновых слоев аморфного углерода. На угловом распределении также присутствует низкоинтенсивный, но очень широкий максимум, наличие которого указывает на значительное разупорядочение структуры материала.

Согласно литературным источникам [12], структуру неупорядоченных материалов более корректно описывать с помощью параметра среднего типа атомного порядка, который распространяется не только на первую координационную сферу, как это принято при определении ближнего порядка, но и на следующие координационные сферы - на расстояние до 1-2 нм. Для количественной характеристики среднего порядка введен критерий Ш. Кинг [13], который позволяет определить характерные для материала пространственные конфигурации в виде замкнутых колец (полигонов) в ансамбле атомов. Кольца образуются в результате объединения атомов в многоугольники (в общем случае неправильной формы) в пределах максимальной длины химической связи. Размер кольца n в сетке определяется числом углов в замкнутом многоугольнике. Результаты

статистического анализа распределений по числу колец (рис. 3б) хорошо коррелируют со значениями валентных углов связи для исследованных углеродных материалов, что позволяет объяснить формирование фрагментов искривленных графеновых плоскостей из различных n -угольных колец, в вершинах которых находятся атомы углерода. Так, в структуре графита преобладают 6-ти угольные кольца (полигоны), в идеальном случае внутренний угол в которых равен 120° . Значение



а



б

Рис. 3. Распределение валентных углов связи - (а) и размеров колец - (б) в структуре углеродных наноматериалов: №1 - исходный графит; №2 - графит после размола в течение 10 ч; №3 - УНМ, синтезированный методом электроразрядной обработки смеси пропан-бутан

Fig. 3. The bond angle (a) and (b) ring size distributions in the structure of carbon nano-materials: № 1 - pristine graphite, № 2 - graphite after 10 h of ball-milling; № 3 - CNM produced by electric discharge treatment of propane-butane

валентного угла связи для графита (табл. 1) составляет $119,3^\circ$, что указывает на формирование графеновых плоскостей (сеток) из практически идеальных 6-ти угольных колец.

В противоположность этому в структуре исследуемых аморфных материалов преобладают треугольные фрагменты, которые обеспечивают наличие интенсивного максимума в области 60° , а также присутствуют в очень незначительном количестве 4-, 5- и 10-угольные фрагменты (рис. 3б). Из анализа углового распределения следует, что они имеют искаженную форму, что следует из ширины и асимметрии второго максимума на распределениях валентных углов связи (рис. 3а № 1-2). Доминирование 3-угольных колец может быть связано с наличием случайной плотной упаковки в атомной структуре полученных материалов.

Статистико-геометрический анализ модельных атомных конфигураций УНМ

Для анализа локального расположения атомов в исследованных материалах, модельные конфигурации разбивались на полиэдры Вороного (ПВ), используя пакет программ, разработанный В.П. Волошиным [14,15], и проводился их статистико-геометрический анализ. Отдельный ПВ рассматривается как структурная единица аморфного состояния, которая по аналогии подобна элементарной ячейке, являющейся структурной единицей кристаллического состояния. Основными, наиболее применяемыми при статистико-геометрическом анализе структуры неупорядоченных систем, являются топологические и метрические характеристики полиэдров Вороного [4]. Анализ топологических характеристик ПВ, построенных для неупорядоченных углеродных материалов, показал, что они характеризуются широким распределением граней, среди которых преобладают пятиугольные, что не свойственно обычным кристаллическим структурам и обеспечивает аморфное состояние материала.

Среди различных характеристик ПВ особый интерес представляет анализ коэффициента сферичности K_{sph} ($K_{sph} = (36\pi V^2)/S^3$, где V и S – объем и площадь полиэдра, соответственно) [4]. Как видно из распределения (рис. 4), кристаллический графит характеризуется достаточно низким K_{sph} (таблица), что свойственно неплотноупакованным структурам. Распределения K_{sph} , рассчитанные для УНМ №2 и №3, уширяются и становятся бимодальными: первая компонента находится в положении, характерном для неупорядоченной тетраэдрической сетки (0,47), что может свидетельствовать о наличии в структуре материала локального окружения атомов, свойственного алмазу. Второй пик по своему положению близок к значе-

нию, свойственному случайной системе точек (0,53), что говорит о существовании случайной плотной упаковки в структуре синтезированных УНМ. Эти данные коррелируют с увеличением координационного числа N_1 (таблица) в структуре их ближнего порядка.

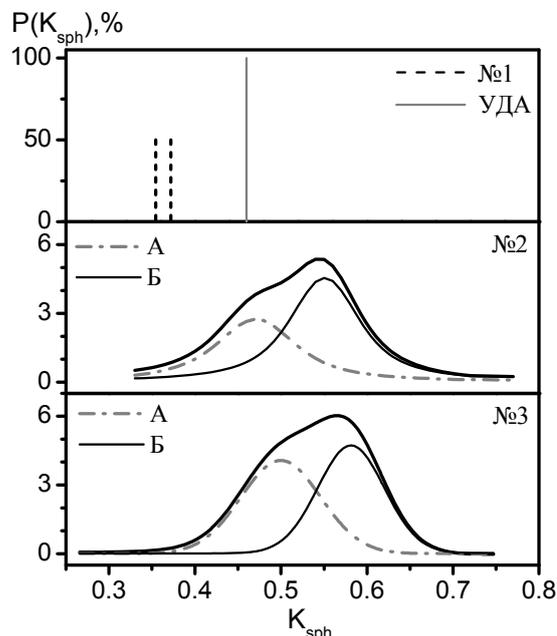


Рис. 4. Распределение полиэдров Вороного по коэффициентам сферичности K_{sph} : №1 – исходный графит и ультрадисперсный алмаз (УДА), №2 – графит после размола в течение 10 ч, №3 – УНМ, синтезированный методом электроразрядной обработки смеси пропан-бутан. А – неупорядоченная тетраэдрическая сетка (алмазная компонента), Б – случайная плотная упаковка

Fig. 4. Voronoi polyhedra distributions on sphericity coefficients K_{sph} : №1 – pristine graphite and nano-diamond (ND); №2 – graphite after 10 hours of ball-milling; №3 – CNM produced by electric discharge treatment of propane-butane. A – disordered tetrahedral net (diamond component), B – random dense packing

ВЫВОДЫ

В работе с использованием методов рентгеновской дифракции, обратного Монте-Карло и анализа Вороного-Делоне установлены количественные характеристики параметров локальной структуры неупорядоченных углеродных материалов, полученных с помощью высокоэнергетической механоактивационной обработки графита в шаровых мельницах и высокочастотной электроразрядной обработки углеводородных газов. Показана возможность синтеза аморфных углеродных материалов с близкими структурными характеристиками при использовании в качестве прекурсоров углеводородов с sp^3 -гибридизацией атомов углерода (пропан-бутан) и графита с sp^2 -гибридизацией. Углеродный наноматериал имеет локальное атомное окружением, свойственное как разупорядоченному алмазу, так и материалу со

случайной плотной упаковкой, что следует из поведения распределения коэффициента сферичности полиэдров Вороного и размера колец (полигонов). Из статистического анализа полиэдров Вороного видно, что они характеризуются широким распределением топологических и метрических характеристик с преобладанием пятиугольных граней, являющихся атрибутом аморфного состояния. Согласно данным электронной микроскопии высокого разрешения УНМ характеризуются структурой, характерной для турбостратного аморфного углерода.

Авторы выражают благодарность Волошину В.П. за предоставленные программы для построения и анализа полиэдров Вороного. Работа выполнена в рамках бюджетной темы 015/12.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heimann R.B., Evsyukov S.E., Koga Y. // Carbon. 1997. V. 35. N 10-11. P. 1654–1658.
2. Krueger A. Carbon materials and nanotechnology. WILEY-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA. Weinheim. 2010. 491 p.
3. McGreevy R.L., Pusztai L. // Mol. Simul. 1988. V. 1. N. 6. P. 359-367.
4. Медведев Н.Н. Метод Вороного-Делоне в исследовании структуры некристаллических систем. Новосибирск: НИЦ ОИГМ СО РАН. Издательство СО РАН. 2000. 214 с; Medvedev N.N. Voronoi-Delaunay Method in Structural Studies of Non-crystalline Systems. Novosibirsk: Siberian Division of Russian Academy of Sciences. 2000. 214 p. (in Russian).
5. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Богуславский Л.З., Кирьян И.М., Зелинская Г.М., Белый Н.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 7. С. 99-104; Rud A.D., Kuskova N.I., Boguslavskiy L.Z., Kiryan I.M., Zelinskaya G.M., Belyiy N.M. // Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhn. 2013. V. 56. N 7. P. 99-104 (in Russian).
6. Алексеев А.Д., Зелинская Г.М., Ильинский А.Г., Кабан И.Г., Лепеева Ю.В., Могильный Г.С., Ульянова Е.В., Шпак А.П. // Физика и техника высоких давлений. 2008. Т. 18. № 3. С. 35-52; Alexseev A.D., Zelinskaya G.M., Il'insky A.G., Kaban I.G., Lepeeva Yu.V., Mogilnyiy G.S., Ul'yanova E.V., Shpak A.P. // Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy. 2008. V. 18. N 2. P. 35-52 (in Russian).
7. <http://www.rmc-forum.org/Downloads>
8. McGreevy R.L. // J. Phys.: Cond. Matter. 2001. 13. P. R877–R913.
9. Akola J., Jones R.O. // Phys. Rev. B. 2007. V. 76. 235201 (19 pp).
10. Cheng Y.Q. // Progr. Mater. Sci. 2011. N 56. P. 379–473.
11. Wang C.C., Wong C.H. // J. Alloys Comp. 2011. N 509. P. 10222-10229.
12. Robertson J. // Mater. Sci. Eng. 2002. N 37. P. 129-281.
13. Roux S. Le, Petkov V. // J. Appl. Crystallogr. 2010. N 43. P. 181-185.
14. <http://www.kinetics.nsc.ru/sms/>
15. Medvedev N.N., Voloshin V.P., Luchnikov V.A., Gavrilova M.L. // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. N 14. P. 1676 - 1692.

УДК 544.03

А.В. Иванов, Н.В. Максимова, К.В. Похолок, А.П. Малахо, В.В. Авдеев

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОГРАФИТА С ФЕРРИМАГНИТНЫМИ ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)
e-mail: key700@mail.ru

Синтезирован сорбент жидких углеводородов на основе железосодержащего пенографита (ПГ) – терморасширенного графитового материала с нанесенными на его поверхность частицами магнетита. Исследован состав железосодержащей фазы в зависимости от времени термообработки пенографита. Изучены магнитные и сорбционные свойства железосодержащего пенографита. Определена зависимость сорбционной емкости от плотности пенографита.

Ключевые слова: железосодержащий пенографит, модификация железом, магнетит, макропористая структура, сорбция углеводородов

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время остро стоит проблема утечек и разливов нефти и нефтепродуктов при их транспортировке. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка новых сорбентов

жидких углеводородов. На роль такого сорбента подходит пенографит (ПГ) – терморасширенный графитовый материал [1,2], образующийся при терморасширении интеркалированных соединений графита или окисленного графита (ОГ) [3,4].

Пористая структура пенографита представлена в основном макропорами [5], обеспечивающими высокую сорбционную способность по отношению к жидким углеводородам [6-8]. Пенографит превосходит по своим сорбционным свойствам другие производимые сорбенты, однако существуют определенные трудности сбора сорбентов с сорбированной нефтью с водной поверхности. Модификация пенографита магнитными соединениями железа приводит к возникновению у данного материала магнитных свойств [9-11]. Благодаря содержанию магнитной фазы, можно легко осуществить сбор таких сорбентов с сорбированной нефтью с помощью магнитного поля прямо с места разлива.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение пенографита с ферромагнитными частицами магнетита проводилось в две стадии. На первой стадии осуществлялась пропитка ОГ, полученного электрохимическим методом [12] в статических условиях на барабанном электролизере (анод-Pt-Ti, электролит – 58% HNO₃, Q=500 мА/ч·г), в насыщенном (47 масс.%) растворе нитрата железа (III). Пропитку проводили в соотношении m(ОГ):m(раствор)=1:5 при интенсивном перемешивании в течение 30 мин при комнатной температуре. Пропитанный ОГ отфильтровывали и высушивали в течение 6 ч при 60 °С.

На второй стадии проводилось терморасширение пропитанного ОГ в восстановительной атмосфере метана. Образец ОГ (0,1-0,3 г) помещали в герметичный кварцевый реактор, через который пропускали смесь метана (3,5% по объему) и аргона. Концентрацию метана контролировали с помощью газоанализатора MRU Varío+. Кварцевый реактор помещали в шахтную печь, предварительно нагретую до 900 °С. Время термообработки составляло 30 с, 3 мин, 6 мин и 30 мин. Далее определяли объем (V_{пг}) и массу (m_{пг}) полученного пенографита и рассчитывали насыпную плотность (d, г/л): d=m_{пг}/V_{пг}.

Фазовый состав синтезированных образцов определяли методом РФА на дифрактометре Thermo ARL X'TRA (излучение CuK_α, λ=1,5418 Å, геометрия Брэгг – Brentano, полупроводниковый детектор Peltier) в диапазоне углов 5-90° с шагом 2°/мин. Погрешность определения параметров кристаллической решетки составляет 0,01 Å.

Определение массового содержания железа в пересчете на элементное (ω(Fe)) выполняли методом гравиметрии. Для этого образцы железосодержащего пенографита в форме спрессованных таблеток массой ~0,2-0,5 г помещали в тигель и выдерживали в атмосфере воздуха при 900 °С до

полного выгорания углерода. Затем определяли массу несгораемого остатка α-Fe₂O₃ и рассчитывали содержание железа в образце по следующей формуле:

$$\omega(Fe) = \frac{m_{Fe_2O_3}}{m_{пг}} \cdot \frac{2 \cdot M_r(Fe)}{M_r(Fe_2O_3)} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где m_{пг} – масса железосодержащего пенографита; M_r(Fe) – молярная масса железа; m_{Fe₂O₃} и M_r(Fe₂O₃) – масса и молярная масса оксида железа (III), соответственно.

Мессбауэровская спектроскопия образцов на ядрах ⁵⁷Fe выполнена в геометрии на прохождение с помощью спектрометра электродинамического типа Ms-1104EM производства НИИ физики ЮФУ. Источник гамма-излучения – ⁵⁷Co/Ru производства фирмы «Ритверц». Образцы пенографита и ОГ с железосодержащими фазами готовили в виде спрессованных таблеток массой ~0,1-0,2 г. Химические сдвиги (δ) представлены относительно мессбауэровского спектра α-Fe, снятого при комнатной температуре. Качественный и количественный анализ спектра проводился с помощью пакета программ Univem. Погрешность в количественном определении содержания железосодержащей фазы определяется различием факторов Дебая – Валлера (f'-факторы) для однотипных соединений Fe и составляет 5%. Погрешность в определении изомерного сдвига (δ) и квадрупольного расщепления (Δ) составляет 0,05 мм/с, а для магнитного поля (H) – 3 кЭ.

Измерение динамического контактного угла смачивания проводили на приборе Attension the Sigma Tensiometer System. Исследовалась смачиваемость образцов пенографита в виде таблеток диаметром 1,27 см и плотностью 0,03 г/см³, по отношению к воде и октану методом Вильгельми [13]: исследуемую пробу закрепляли на весах и погружали в тестовую жидкость на глубину 5 мм со скоростью 5 мм/мин и фиксировали изменение величины F/L от глубины погружения, где F – сила, действующая на образец, а L – периметр смачиваемого образца. Краевые углы смачивания определяли по формуле:

$$\cos \theta = \frac{F}{\sigma \cdot L}, \quad (2)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости. Погрешность измерения угла составила 2°. Полярную и дисперсионную составляющие поверхностной энергии пенографита определяли методом Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле [14].

Магнитные характеристики образцов (намагниченность насыщения M_s и коэрцитивная сила H_c) были измерены на магнитометре типа весов Фарадея производства Института химии твердого

тела УрО РАН. Максимальная напряженность приложенного магнитного поля составляла 18000 Э. Измерения выполнены при комнатной температуре с погрешностью 5%.

Определение сорбционной емкости пенографита проводили согласно стандарту ASTM F 726-99 по отношению к октану, нефти и воде. Образцы пенографита использовали в виде порошка и в виде спрессованных таблеток с плотностью 0,02-0,3 г/см³. Сорбент помещали в сеточную корзину и далее вместе с корзиной помещали в стеклянную емкость, содержащую сорбат (нефть, октан или вода). После выдерживания в течение 15 мин сеточную корзину извлекали из емкости и отстаивали в течение 30 с. Далее образец взвешивали и определяли сорбционную емкость (S , г/г) как отношение массы сорбированного вещества к массе сорбента. Погрешность измерения составила 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение состава железосодержащей фазы ОГ, пропитанного в растворе $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, было проведено методом мессбауэровской спектроскопии. Изомерный сдвиг $\delta=0,37$ мм/с и квадрупольное расщепление $\Delta=0,64$ мм/с дублета можно объяснить наличием гидроксильных мостиковых групп [15]. Известно, что нитрат железа(III) подвергается частичному гидролизу в водном растворе. Можно предположить, что железосодержащая фаза ОГ представлена в виде частично гидролизованного нитрата железа $\text{Fe}(\text{OH})_x(\text{NO}_3)_{3-x}$. Ширина пика на полувысоте ($\Gamma_{\text{экс}}$) составляет 0,47 мм/с, что указывает на неоднородность окружения атомов железа. Это коррелирует с данными рентгенограмм, на которых не наблюдается рефлексов, характерных для соединений железа, что говорит об их аморфном состоянии. Таким образом, исходным продуктом для получения пенографита с железосодержащими фазами является окисленный графит, на поверхности которого находится частично гидролизованный нитрат железа (III).

При терморасширении ОГ при 900 °С в восстановительной атмосфере метана за промежуток времени от 30 с до 30 мин были получены образцы железосодержащего пенографита ЭХ-СН4-900. Их насыпная плотность составила 3,5 г/л и практически не зависела от времени термообработки. Непосредственно расширение окисленного графита с образованием ПГ происходит в первые секунды термоудара. Последующая термообработка в атмосфере метана обеспечивает восстановление железосодержащей фазы до Fe_3O_4 . Содержание железа также не зависело от времени проведения реакции и составило порядка 14 масс.% в пересче-

те на чистое железо. Увеличение содержания железа до 15 масс.% для образца, полученного за 30 мин, связано с более глубоким восстановлением кислородосодержащих групп на поверхности ПГ, а также с частичным сгоранием углерода при длительной термообработке. Значения параметров пенографита ЭХ-СН4-900, полученного за различные промежутки времени, приведены в таблице.

Таблица

Характеристика образцов пенографита с железосодержащими фазами, полученных за различное время
Table. Characteristics of the samples foam graphite with iron-containing phases obtained for different times

Время термообработки, мин	d, г/л ($\pm 0,5$ г/л)	ω_{Fe} , % (± 5 отн. %)
0,5	3,5	14,5
3	3,5	14,1
6	3,5	14,1
30	3,4	15,2

Согласно данным РФА (рис. 1), железосодержащая фаза ПГ, полученного за 30 с, представлена в основном $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, который при увеличении времени термообработки в метане до 6 мин восстанавливается до магнетита. При увеличении времени восстановления до 30 мин по данным РФА железосодержащая фаза не меняется. Из данных РФА можно сделать вывод, что 6 мин термообработки электрохимического ОГ с нанесенным на него нитратом железа (III) в восстановительной атмосфере метана вполне достаточно для образования магнитной железосодержащей фазы, представленной преимущественно ферритмагнитным Fe_3O_4 .

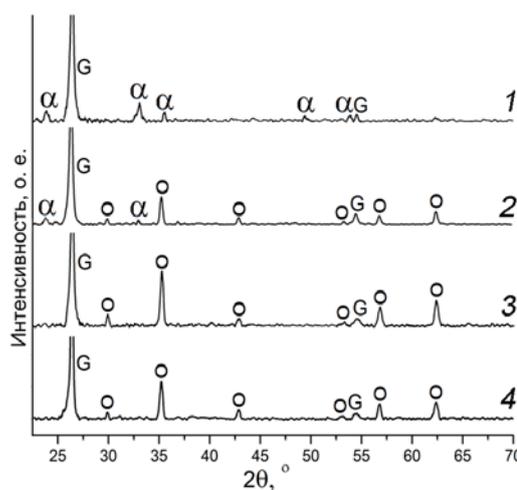


Рис. 1. Рентгенограммы образцов пенографита с железосодержащими фазами, полученных за 0,5 (1), 3 (2), 6 (3), 30 (4) мин: o – фаза Fe_3O_4 ; α – фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; G – фаза графита
Fig. 1. X-ray patterns of the samples of foam graphite with iron-containing phases obtained over 0.5 (1), 3 (2), 6 (3), 30 (4) minutes: o – phase of Fe_3O_4 ; α – phase of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$; G – phase of graphite

Для более подробной характеристики качественного состава железосодержащей фазы образцов пенографита, а также для определения ее количественного состава был использован метод мессбауэровской спектроскопии. Мессбауэровский анализ показал, что железосодержащая фаза образца, полученного за 6 минут, на 81% состоит из Fe_3O_4 (2 секстета: $\delta=0,26$ и $0,67$ мм/с, $H=493$ и 461 кЭ), остальная часть железа относится к $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (16%) (секстет: $\delta=0,36$ мм/с, $H=499$ кЭ) также являющемуся ферримагнетиком. Дублет Fe^{3+} ($\delta=0,32$ мм/с, $\Delta=0,75$ мм/с) можно отнести к суперпарамагнитным частицам Fe_2O_3 с размером менее 10 нм (3%) [16] (рис. 2). Железосодержащая фаза образца, полученного за 30 мин, целиком состоит из Fe_3O_4 (62%) и $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (38%). Было показано, что при более длительном времени термообработки часть Fe_3O_4 переходит в $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Вероятно, это связано с разложением азотной кислоты, находящейся в межкристаллитных областях окисленного графита, а также с разложением самого $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, с выделением смеси газов-окислителей, которые медленно окисляют образующийся Fe_3O_4 с течением времени.

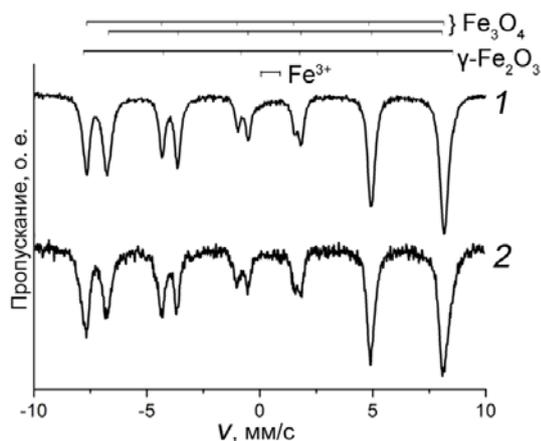


Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов пенографита с железосодержащими фазами, полученных за 6 мин (1) и за 30 мин (2)

Fig. 2. Mössbauer spectra of the samples of foam graphite with iron-containing phases obtained over 6 minutes (1) and 30 minutes (2)

Для исследования магнитных свойств образца, полученного за 6 минут, использовали магнетометр типа весов Фарадея. Намагниченность насыщения (M_s) образца ЭХ-СН4-900 составляет 17,4 эме/г (рис. 3). Коэрцитивная сила (H_c) растет с увеличением размеров частиц Fe_3O_4 , для образца ЭХ-СН4-900 она составляет 120 Э.

Сорбционную емкость образца пенографита с магнитными железосодержащими фазами ЭХ-СН4-900 изучали для природной нефти ($\eta=1,8$ мПа·с) и октана ($\eta=0,5$ мПа·с), как одного из основных компонентов нефти. Дополнительно ис-

следовали водопоглощение сорбентов. Полученный пенографит отличается высокой сорбционной способностью по отношению к жидким углеводородам. Его сорбционная емкость (S , г/г) достигала до 78 г/г по отношению к нефти и 61 г/г по отношению к октану. При этом сорбционная емкость по отношению к воде была очень мала и составила 2,5 г/г.

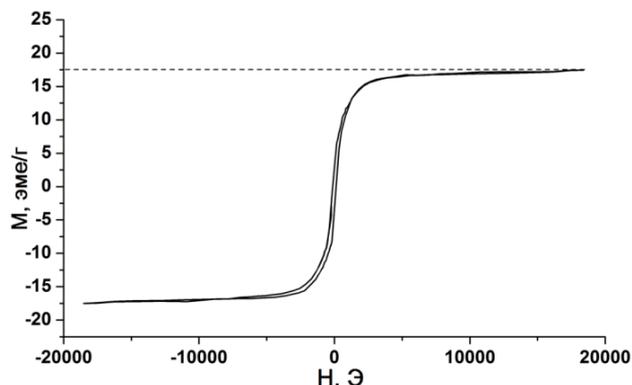


Рис. 3. Зависимость намагниченности (M) образца пенографита с железосодержащими фазами от напряженности внешнего магнитного поля (H)

Fig. 3. The dependence of the magnetization (M) of the sample of foam graphite with iron-containing phases on the external magnetic field (H)

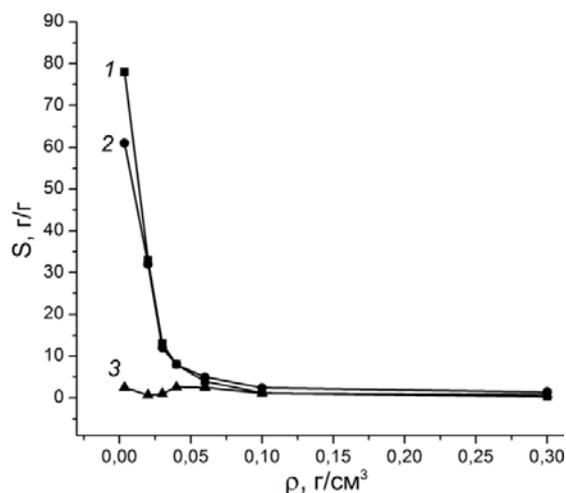


Рис. 4. Зависимость сорбционной ёмкости (S) по отношению к нефти (1), октану (2) и воде (3) от плотности (ρ) спрессованного пенографита

Fig. 4. The dependence of the sorption capacity (S) with respect to oil (1), octane (2) and water (3) on the density (ρ) of pressed foam graphite

Особенностью пенографита является способность формирования механически прочных изделий различной формы и плотности, которые намного удобнее использовать в качестве сорбентов жидких углеводородов. При компактировании пенографита происходит уменьшение макропор, отвечающих за сорбцию, а, следовательно, и уменьшение сорбционной емкости (рис. 4). Сорбционная емкость экспоненциально падает при переходе от

плотности $0,0035 \text{ г/см}^3$ ($3,5 \text{ г/л}$) ($S_{\text{нефть}}=78 \text{ г/г}$) к плотности $0,02 \text{ г/см}^3$ ($S_{\text{нефть}}=33 \text{ г/г}$). Дальнейшее увеличение плотности приводит к сокращению сорбционной емкости по отношению к нефти до $0,5-1,5 \text{ г/г}$.

ПГ является гидрофобным материалом, так как основной составляющей свободной энергии поверхности ПГ является дисперсионная ($\sigma_s^d=21,8 \text{ мН/м}$), а полярная составляющая достаточно мала ($\sigma_s^p=7,4 \text{ мН/м}$).

Образцы пенографита с ферромагнитными частицами магнетита характеризовались высоким содержанием магнитной компоненты, наилучшими магнитными характеристиками и сорбционными свойствами.

ВЫВОДЫ

Образцы железосодержащего пенографита, полученные в восстановительной атмосфере метана при терморасширении ОГ, пропитанного водным раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, содержат преимущественно Fe_3O_4 , а также небольшое количество $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, проявляющие ферромагнитные свойства. Показано, что для образования магнетита достаточно шести минут термообработки в метане, а дальнейшая термообработка приводит к окислению магнетита до $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ выделяющимися газами.

Установлено, что полученные образцы пенографита с частицами магнетита, обладают низкими значениями насыпной плотности (до $3,5 \text{ г/л}$), высоким содержанием железа (до 14%) и высоким значением намагниченности насыщения M_s ($17,4 \text{ эме/г}$).

Определены сорбционные емкости образцов пенографита с магнитными железосодержащими фазами по отношению к нефти (до 78 г/г) и октану (до 61 г/г). Исследована зависимость сорбционной емкости от плотности пенографита и показано, что она экспоненциально падает при пресовании пенографита, что связано с существенным уменьшением размера макропор. Образцы пенографита обладают способностью избиратель-

ной сорбции углеводов с поверхности воды, по причине высокой дисперсионной составляющей свободной энергии поверхности пенографита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства РФ (Минобрнауки России), в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 05 июня 2014 г).

ЛИТЕРАТУРА

1. Afanasov I.M., Shornikova O.N., Kirilenko D.A., Vlasov I.I., Zhang L. // Carbon. 2010. V. 48. N 6. P. 1862–1865.
2. Sorokina N.E., Redchitz A.V., Ionov S.G., Avdeev V.V. // J. Phys. Chem. Solids. 2006. V. 67. N 5–6. P. 1202–1204.
3. Sorokina N.E., Mudretsova S.N., Maiorova A.F., Avdeev V.V., Maksimova N.V. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. N 2. P. 203–206.
4. Saidaminov M.I., Maksimova N.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2013. V. 49. N 9. P. 883–888.
5. Celzard A., Mareche J.F., Furdin G. // Progress in Materials Science. 2005. V. 50. N 1. P. 93–179.
6. Inagaki M., Shibata K., Setou S., Toyoda M. // Desalination. 2000. V. 128. P. 219–222.
7. Nishi Y., Iwashita N., Sawada Y., Inagaki M. // Water research. 2002. V. 36. N 20. P. 5029–5036.
8. Zheng Y., Wang H., Kang F., Wang L., Inagaki M. // Carbon. 2004. V. 42. N 12–13. P. 2603–2607.
9. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Vasiliev A.V., Pokholok K.V., Osadchaya V.A., Saidaminov M.I., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Carbon. 2014. V. 66. P. 417–425.
10. Lutfullin M.A., Shornikova O.N., Pokholok K.V., Sorokina N.E., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2012. V. 48. N 12. P. 1175–1182.
11. Lutfullin M., Shornikova O., Dunaev A., Filimonov D., Schur A., Saidaminov M., Sorokina N., Avdeev V. // J. Mater. Res. 2014. V. 29. N 2. P. 252–259.
12. Sorokina N.E., Maksimova N.V., Avdeev V.V. // Inorg. Mater. 2001. V. 37. N 4. P. 360–365.
13. Della Volpe C., Maniglio D., Siboni S., Morra M. // Oil & Gas Science and Technology. Technol. 2001. V. 56. N 1. P. 9–22.
14. Kaelble D.H. // J. Adhesion. 1970. V. 2. N 2. P. 66–81.
15. Music S., Rtes A., Simmons G.W., Leidheiser H. // Journal of Colloid and Interface Science. 1982. V. 85. N 1. P. 256–266.
16. Kundu T.K., Mukherjee M., Chakravorty D. // J. Mater. Sci. 1998. V. 33. P. 1759–1763.

Химический факультет МГУ,
Общероссийская общественная организация специалистов
в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

УДК 546.26-162:628.16:541.183.12

А.В. Яковлев*, С.Л. Забудьков*, Е.В. Яковлева**, Э.В. Финанова***

СОРБЕНТЫ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

(*Энгельсский технологический институт (филиал)

Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина,

**Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,

***Саратовский социально-экономический институт (филиал)

Российского экономического университета им. Г.В. Плеханова)

e-mail: aw_71@mail.ru

Представлены результаты исследования сорбционных свойств терморасширенного графита по катионам Ni^{2+} и Fe^{2+} , а также нефтепродуктам. Предложена методика изготовления самопрессованных фильтров из терморасширенного графита без введения связующих компонентов. Установлена взаимосвязь между условиями электрохимического синтеза соединений внедрения графита и физико-химическими свойствами терморасширенного графита, полученного на их основе при термолизе 900 °С и 250 °С.

Ключевые слова: соединения внедрения графита, терморасширенный графит, сорбция, катион, нефтепродукт

Терморасширенный графит (ТРГ) является продуктом термолиза соединений внедрения графита (СВГ). Процесс модификации углерода через образование соединения внедрения графита позволяет создавать новые материалы с уникальным сочетанием физико-химических свойств. Одним из таких свойств является способность СВГ к образованию пеноструктур, обладающих развитой поверхностью, что создает предпосылки для их использования в качестве сорбционных материалов. Литературные источники по применению ТРГ в качестве адсорбционных материалов для очистки водных и газовых сред [1-8] преимущественно носят оценочный характер, и, как правило, не содержат информацию по способу получения ТРГ. В [1] проведена оценка адсорбционной емкости сорбента ТРГ, например, на 1 кг сорбента: бензол – 35 кг; керосин – 40 кг; сырая нефть – 55 кг; растительное масло – 45 кг и др. Однако не приводятся характеристики ТРГ (удельная поверхность, насыпная плотность, размер частиц и пор и т.д.), отсутствует информация о способе получения и свойствах окисленного графита, из которого затем получают ТРГ. Авторы [2] констатируют высокую адсорбционную способность ТРГ к

нерастворимым органическим загрязнителям, маслопоглощение достигает 60 см³/г. Эффективность применения порошка ТРГ с насыпной плотностью в 2-5 г/л в качестве сорбента нефтепродуктов до 92-95% подтверждается и в публикации [3]. В работе [4] установлено, что ТРГ обладает неоднородно-пористой структурой и ярко выраженной гидрофобной поверхностью. Изучением адсорбции растворенных органических соединений на примере неионных (сульфанол, фульвокислоты), катионных (краситель фиолетовый) и неионногенных (ряд ПАВ) показана перспективность исследуемого ТРГ – адсорбента для очистки воды [4]. В работах [5,6] констатируется, что порошок ТРГ способен поглощать из модельных смесей вода – нефть до 70 г нефтепродуктов на 1 г ТРГ. Авторами [7] показано, что с увеличением температуры термообработки удельная поверхность ТРГ возрастает с 9,6 м²/г (300 °С) до 66,7 м²/г (900 °С), а сорбционная емкость адсорбента с 4 до 24 г масла на 1 г ТРГ.

Таким образом, ТРГ перспективен как новый адсорбционный материал. Проведение системных исследований по выявлению параметров электрохимического получения СВГ, влияющих

на адсорбционные свойства получаемого ТРГ, являются актуальными для внедрения и реализации в виде новых технологий очистки газовых и водных сред.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез СВГ осуществлялся в гальваностатическом режиме в 80% H₂SO₄ и 60% HNO₃ (табл. 1) в малогабаритном электролизере [9-14]. ТРГ получали термической обработкой СВГ в статических условиях (муфельная печь СНОЛ-1,6.2,5.1/9-И4). Насыпная плотность ТРГ определялась по стандартной методике ВНИИЭИ (ОСТ 16-0689.031-74). Удельная поверхность углеродных материалов определялась на хроматографе марки «Цвет-210» по адсорбции аргона. Концентрация нефтепродуктов до эксперимента и после определялась по методике, описанной в [5, 6].

Таблица 1

Режимы гальваностатического синтеза при 100 мА·ч/г и свойства ТРГ

Table 1. Modes of galvanostatic synthesis at 100 mA·h/g and properties of thermally expanded graphite (TEG)

Эл-т	E _a , В	Q _{уд} , мА·ч/г	d _{ТРГ} , г/дм ³		S _{уд} , м ² /г	
			900°	250°	900°	250°
H ₂ SO ₄	2,4	400	1,2	2,0	87	111
HNO ₃	2,2	400	2,1	2,4	63	82

Согласно экспериментальным данным, обнаруживается связь между насыпной плотностью ТРГ и его удельной поверхностью (рис. 1). По классическим представлениям [15] на поверхности графита хемосорбируется кислород, что в дальнейшем, при погружении в водные растворы, обеспечивает положительные значения электродного потенциала. При анодном окислении графита в кислотах образуются СВГ и увеличивается количество поверхностных функциональных групп (ПФГ), состав и концентрация которых определяется режимом анодной обработки [16]. Последующая промывка СВГ приводит к частичному или полному замещению ионов и молекул кислоты в составе интеркалата на гидроксил-ионы и воду. Быстрый нагрев СВГ при термообработке должен приводить практически к полному удалению ПФГ и интеркалата. Таким образом, ТРГ по свойствам поверхности вновь приближаются к исходному графиту, отличаясь лишь многократным увеличением поверхности [17].

Для создания фильтрующих элементов из ТРГ был использован метод самопрессования [18,19], заключающийся в проведении термообработки образцов СВГ в замкнутой газопроницаемой форме. Подобная термообработка обеспечивает взаимное вращение частиц ТРГ с образова-

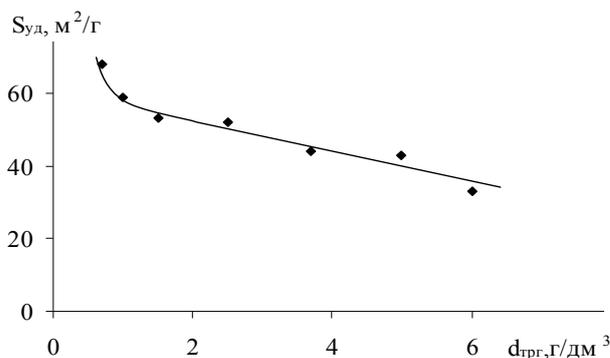


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности ТРГ от его насыпной плотности

Fig. 1. The dependence of the specific surface area of TEG on its bulk density

Таблица 2

Характеристики самопрессованных фильтров (ø60 мм; h=8мм)

Table 2. Characteristics of self-pressed filters (ø60 mm; h = 8 mm)

Плотность, г/см ³	S _{уд} , м ² /г	Пористость, %		
		расчетная	по воде	по толуолу
0,08	41	96,3	62,0	82,2
0,10	37	95,1	61,6	80,8
0,12	36	94,3	60,9	74,6
0,13	34	94,3	60,5	79,1
0,14	33	93,4	60,1	76,7

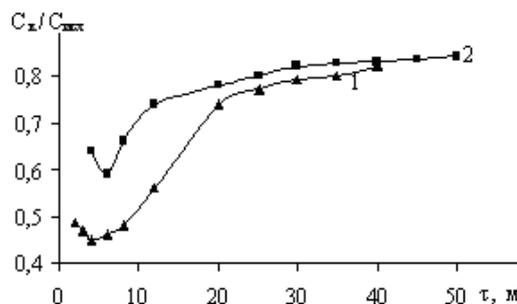


Рис. 2. Зависимость динамической активности ТРГ во времени при непрерывном фильтровании растворов: 1 - никельсодержащих (нач. C_{Ni}²⁺=0,254 г/л); 2 - железосодержащих (нач. C_{Fe}²⁺=0,830 г/л) растворов

Fig. 2. The dependence of the dynamic activity of TEG over time during continuous filtration of solutions: 1 – nickel-containing solutions (start. C_{Ni}²⁺ = +0.254 g/l); 2 – iron-containing solutions (start. C_{Fe}²⁺ = +0.830 g/l)

нием компактного пористого материала из чистого углерода, что позволяет регулировать пористость углеродного материала (табл. 2). Различия в значениях пористости, определенных по воде и толуолу, указывают на гидрофобность полученных углеродных изделий и недоступности части объема пор для водных растворов. Оценка ионно-адсорбционных свойств, изготовленных из ТРГ фильтров, была проведена фильтрованием модельных никель (нач. C_{Ni}²⁺=0,254 г/л) и железосодержащих (нач. C_{Fe}²⁺=0,830 г/л) водных растворов. Увеличение плотности фильтра снижает скорость

фильтрации раствора, и за счет увеличения времени контакта углеродного материала с загрязняющими компонентами приводит к возрастанию степени извлечения катионов Ni^{2+} с 43 до 52% и Fe^{2+} с 41 до 55%. Соотношение концентраций катионов $C_{кон}/C_{нач}$ в первоначальный момент фильтрации несколько снижается (рис. 2). Затем динамическая активность по экспоненциальному закону приближается к значению степени извлечения, порядка 14-15%.

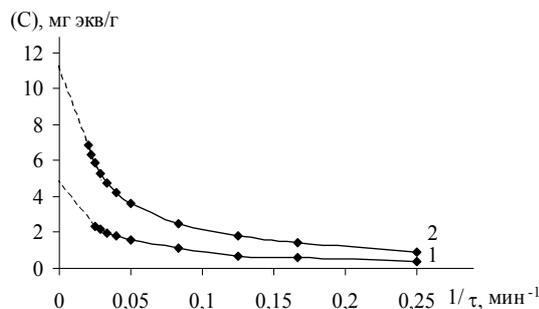


Рис. 3. Зависимость адсорбционной емкости фильтра из ТРГ от обратного времени фильтрования никельсодержащего (1) и железосодержащего (2) растворов

Fig. 3. The dependence of adsorption capacity of the filter from TEG on inverse filtration time of nickel-containing (1) and iron-containing (2) solutions

Таблица 3

Условия изготовления и свойства фильтров на основе СВГ с пониженной температурой терморасширения (250 °С)

Table 3. The manufacturing conditions and properties of filters based on GIC with lower temperature of thermal expansion (250 °С)

Материал	m, г	Катион	R, %	C, мг·экв/г
СВГ*	2,3	Ni^{2+}	54	0,40
		Fe^{2+}	59	1,53
СВГ + СВГ*	1,15 +1,15	Ni^{2+}	56	0,42
		Fe^{2+}	62	1,60

Экстраполяцией линейного участка зависимости (C) от обратного времени фильтрования на ось ординат (рис. 3) определялись максимально возможные значения (C). Для никельсодержащих растворов такое значение составляет ~5 мг·экв/г, а для железосодержащих ~11 мг·экв/г. Для увеличения гидрофильности и концентрации кислородсодержащих групп были изготовлены фильтры из СВГ*, терморасширяющихся при 250 °С, а также использовалась комбинация СВГ с СВГ*, с термообработкой при 250 °С, то есть часть материала, закладываемая в пресс-форму, остается в виде расслоенных подвспененных частиц. За счет увеличения гидрофильности фильтров на основе СВГ* возросла селективность (на 15÷20%) и адсорбционная емкость (на 10÷25%) по ионам Ni^{2+} и Fe^{2+} (табл. 3). Все образцы обнаруживают высокую

степень извлечения нефтепродуктов, наиболее эффективно работают как адсорбенты образцы ТРГ, полученные терморасширением при 250 °С (табл. 4).

Таблица 4

Результаты очистки нефтесодержащих сточных вод ($C_{нач}=102,6$ мг/л) ТРГ с насыпной плотностью 100 мг/л выдержкой в течение 30 мин

Table 4. Results of oil-containing sewage purification ($C_{start} = 102,6$ mg/l) by TEG with a bulk density of 100 mg/l kept for 30 min

Вид ТРГ	Бисульфатный		Нитратный	
	900°	250°	900°	250°
$C_{конь}$, мг/л	7,31	4,92	6,22	3,41
R, %	92,8	95,2	93,9	96,7

Углеродный сорбент набирает, независимо от содержания нефтепродуктов в модельном растворе, максимальный привес за 50-60 мин., при этом сорбционная емкость достигает 60 г/г углеродного сорбента (рис. 4). Полученные результаты превышают известные из литературы данные [7].

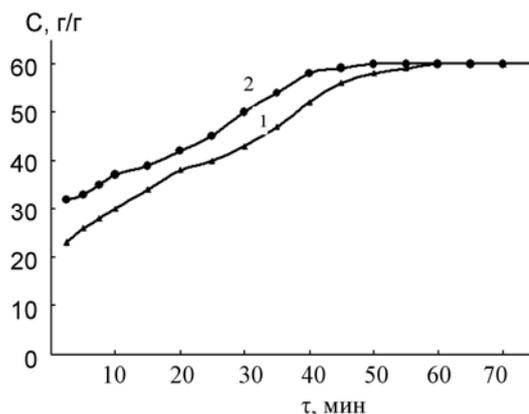


Рис. 4. Зависимость сорбционной емкости бисульфатного ТРГ (250 °С) от времени выдержки в модельных растворах, содержащих нефтепродукты: 1 – 200 г/л; 2 – 500 г/л
Fig. 4. The dependence of the sorption capacity of the bisulfate TEG (250 °С) on the time of exposure in model solutions containing oil products: 1 – 200 g/l; 2 – 500 g/l

Исследование регенерации и утилизации сорбентов из ТРГ является важной прикладной задачей. Согласно [20], регенерация фильтров на основе ТРГ будет мало эффективна ввиду большого расхода промывной воды и электроэнергии. Наиболее целесообразно использовать отработанный после сорбции нефтепродуктов ТРГ в качестве топлива, предварительно под давлением освободив до 90% нефтепродуктов, можно выделить и направлять на переработку. Возможна утилизация отработанных фильтров из ТРГ в качестве добавки при производстве керамических изделий взамен традиционных выгорающих добавок (опилки, мазут, бурый уголь) [20]. Рассмотрена возмож-

ность применения углеродсодержащих адсорбентов в качестве удобрений [21]. При этом необходимо учитывать дозировку внесения их в почву, чтобы избежать вторичного загрязнения при накоплении солей тяжелых металлов, рекомендуется производить внесение таких «удобрений» (отработанных сорбентов) в почву не чаще одного раза в пять лет и использовать только для технических культур.

ВЫВОДЫ

Разработана методика изготовления самопрессованных углеродных изделий на основе СВГ без введения связующего компонента с регулированием текстурных и адсорбционно-ионообменных свойств.

Исследованы адсорбционные и ионообменные свойства ТРГ. Показаны принципиальные возможности извлечения с их помощью катионов Fe^{2+} до 62% и Ni^{2+} до 56%.

Установлено, что сорбционная емкость ТРГ по нефтепродуктам в водных растворах составляет от 30 до 70 г/г сорбента при степени извлечения 90-95%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сидоренко В.Г., Коваленко Б.М., Тульский В.Ф., Мерициди И.А. // Нефтепромысловое дело. М.: ВНИИОЭНГ. 2002. № 12. С. 364 – 368;
2. Власенко Е.В., Годунов И.А., Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Хохлова Т.Д., Шония Н.К. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2005. Т. 46. № 4. С. 231 – 235;
3. Дедов А.В., Назаров В.Г. Эффективность применения терморасширенного графита в качестве сорбента нефтепродуктов. / Мембраны 2001. Тез. докл. Всеросс. научн. конф. М. 2001. С. 135;
4. Лукьянова В.В., Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.В. // Химия и технология воды. 2008. Т. 30. № 1. С. 44 – 57;
5. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Тарушкина Ю.А., Никитина Т.В. // Экология и пром-ть России. 2007. № 11. С. 32 – 33;
6. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Кутукова К.Н., Макарова Ю.А. // Экология и пром-ть России. 2009. № 1. С. 36 – 38;
7. Савоськин М.В., Ярошенко А.П., Мочалин В.Н., Панченко Б.В. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 6. С. 936 – 938;
8. Ершова Т.В., Скурихин А.А., Юдина Т.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 86 – 89;
9. Апостолов С.П., Краснов В.В., Авдеев В.В., Финаенов А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 1. С. 113 – 117;
10. Яковлев А.В., Финаенов А.И. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. № 1. С. 88 – 91;
11. Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Финаенов А.И. // Журн. прикл. химии. 2002. Т. 75. № 10. С. 1632 – 1638;
12. Авдеев В.В., Финаенов А.И., Апостолов С.П., Краснов В.В., Яковлев А.В., Сеземин В.А., Сорокина Н.Е., Тверезовская О.А., Никольская И.В., Монакина Л.А. Патент РФ № 2142409. 1999;
13. Сорокина Н.Е., Финаенов А.И., Авдеев В.В., Лешин В.С., Сеземин В.А., Краснов В.В., Краснов А.В., Крамской Д.А., Ионов С.Г., Настасин В.А. Патент РФ № 2264983. 2005;
14. Финаенов А.И., Авдеев В.В., Краснов В.В., Краснов А.В., Трифонов А.И., Крамской Д.А., Сорокина Н.Е., Сеземин В.А., Ионов С.Г., Никольская И.В. Патент РФ № 2263070. 2005;
15. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.
16. Шапранов В.В., Ярошенко А.П., Кучеренко В.А. // Электрохимия. 1990. Т. 26. № 9. С. 1130-1135;
17. Тарасевич Ю.И., Бондаренко С.Б., Брутко В.В., Жукова А.И. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 10. С. 1619 – 1624;

18. Аварбэ Р.Г., Карпов О.П., Кондрашева Л.М., Мазаев А.А. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 12. С. 2068 – 2070;
Avarbe R.G., Karpov O.P., Kondrasheva L.M., Mazaev A.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1996. V. 69. N 12. P. 2068 – 2070 (in Russian).
19. Аварбэ Р.Г., Карпов О.П., Кондрашева Л.М. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 12. С. 2065 – 2067;
Avarbe R.G., Karpov O.P., Kondrasheva L.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1996. V. 69. N 12. P. 2065 – 2067 (in Russian).
20. Собгайда Н.А., Никитина Т.В. // Вестн. Саратов. гос. техн. ун-та. 2010. № 4. С.103-109;
Sobgaida N.A., Nikitina T.V. // Vestn. Saratov. gos. tekhn. un-ta. 2010. N 4. C.103-109. (in Russian).
21. Собгайда Н.А., Ольшанская Л.Н., Макарова Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 36 – 40;
Sobgaida N.A., Olshanskaya L.N., Makarova Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 36 - 40 (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств

УДК 54.057

М.Б. Шавелкина*, Р.Х. Амиров*, Э.Х. Исакаев*, Т.Б. Шаталова**, Ю.Л. Словоохотов**

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПЛАЗМОТРОНА ПОСТОЯННОГО ТОКА

(*Объединенный институт высоких температур РАН,
**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова)
e-mail: mshavelkina@gmail.com

Реализован высокоэффективный метод синтеза углеродных наноматериалов, включая нанотрубки, позволяющий в процессе плазмоструйного пиролиза сажи или углеводородов независимо регулировать концентрацию катализаторов, расход углерода, плазмообразующего газа и мощность плазмотрона. Показано, что изменением расхода, давления и рода плазмообразующего газа, а также подбором катализаторов и изменением их состава, можно влиять на выход углеродных нанотрубок и их морфологию.

Ключевые слова: сажа, пиролиз, плазмотрон, катализаторы, синтез, углеродные наноструктуры, нанотрубки

ВВЕДЕНИЕ

Анализ состояния и тенденций развития объектов nanoиндустрии позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей нанотехнологий является синтез углеродных наноматериалов, представляющих собой новую аллотропную форму углерода в виде замкнутых, каркасных, макромолекулярных систем. Среди этих материалов особое место занимают углеродные нанотрубки (УНТ) или нанотубулены, которые при диаметре 1...50 нм и длине до нескольких микрометров образуют новый класс нанообъектов. УНТ обладают рядом уникальных свойств: хорошая электропроводность и адсорбционные свойства, способность к холодной эмиссии электронов и аккумулярованию газов, диамагнитные характеристики, химическая и термическая стабильность, большая прочность в сочетании с вы-

сокими значениями упругой деформации. Материалы, созданные на основе УНТ, могут успешно использоваться в качестве структурных модификаторов конструкционных материалов, аккумуляторов водорода, элементов радиоэлектроники, добавок в смазочные материалы, лаки и краски, адсорбенты, газораспределительные слои топливных элементов.

Основной проблемой, тормозящей практическое применение УНТ, остается отсутствие достаточно надежных и недорогих методов высокопроизводительного синтеза УНТ с заданными свойствами. Применяемые методы чувствительны ко всем параметрам синтеза и зачастую приводят к невоспроизводимым результатам [1].

Согласно [2] на эффективность синтеза наноструктур при использовании плазмы помимо характеристик газового разряда (напряжение, ток,

давление, состав газа) влияют скорость газового потока, размеры реактора и его конфигурация, природа и чистота материалов электродов и другие параметры, которым трудно дать количественную оценку. Главные параметры, определяющие выход наноструктур – скорость роста и скорость закаливания нанотрубок – зависят от многих переменных. Этим объясняется отсутствие теоретических моделей, без которых невозможно масштабирование. В настоящий момент нет однозначной модели, которая бы объясняла влияние типа катализатора на синтез углеродных наноструктур.

Целью работы является исследование плазмоструйного способа получения углеродных нанотрубок при пиролизе сажи в присутствии катализаторов, а также возможности использования в качестве источника углерода углеводородного газа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты проводились на установке, включающей реактор с графитовой вставкой, плазмотрон постоянного тока с расширяющимся каналом выходного электрода и вихревой стабилизацией дуги, системы водяного охлаждения, вакуумирования и напуска плазмообразующего газа, мишень [2]. Использование плазмотрона оригинальной конструкции позволяет существенно повысить скорость холодного газа на входе в канал и интенсифицировать теплообмен между дугой и плазмообразующим газом, что способствует уменьшению длины дуги и более равномерному распределению теплового потока в стенку электрода.

Суть плазмоструйного способа синтеза, в основе которого лежит принцип испарение – конденсация, заключается в прямом вводе сажи с катализаторами в плазмотрон мощностью до 40 кВт, где происходит их испарение в области дугового разряда и в плазменной струе с дальнейшим резким охлаждением образованного углеродного пара и катализаторов с образованием твердого углерода как в газовом объеме, так и на металлических поверхностях.

Для каждого эксперимента ввод мелкодисперсных порошков смеси сажи и катализаторов в плазмотрон осуществлялся после установления поля температур в графитовом реакторе. Как правило, это составляло 5-10 мин и определялось по температуре воды в охлаждающих трактах.

Величина тока плазмотрона поддерживалась во всех экспериментах постоянной величиной, и варьировалась от 250 до 400 А. В качестве плазмообразующего газа использовался один из газов: гелий или аргон. Характерное напряжение

горения дуги менялось от 60 до 80 В в зависимости от условий эксперимента. Электрическая мощность плазмотрона составляла 25-35 кВт. Гелий использовался при давлениях 350-710 Торр при изменении расхода от 0,5 до 1 г/с, расход аргона составлял от 1,5 до 3 г/с при давлениях 450-600 Торр.

В качестве исходного углеродсодержащего материала использовали сажу или мелкодисперсный графит. Катализаторы выбирали из группы переходных металлов: Ni, Co, Y и Fe. В экспериментах использовали ультрадисперсные смеси этих металлов из двух или трех компонентов, варьируя соотношения от минимального до максимального по каждому, в целом не превышая соотношения с сажой 30:70. Расход сажи с катализаторами составлял 0,18-2,11 г/мин. В течение экспериментов удалось добиться достаточно стабильной мощности нагрева сажи и катализаторов.

Изменение мощности плазмотрона на уровне менее 5% было связано с изменением напряжения горения дуги, что объясняется случайным изменением положения токовой привязки на аноде.

Для анализа продуктов пиролиза сажи применили метод сканирующей электронной микроскопии и метод термического анализа, объединяющий термогравиметрию и дифференциально-сканирующую калориметрию. Термические исследования выполнялись на воздухе с использованием достаточно большого количества материала (масса составляла от 0,58 до 6,8 мг) со скоростью подъема температуры 10 К/мин в интервале от комнатной температуры до 1000 °С. Обычно принимают [3], что начало окисления нанотрубок и других наноструктурированных углеродных компонентов начинается при 510 °С.

С помощью сканирующей электронной микроскопии были получены внешние характеристики наноструктур (морфология, геометрия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве образцов использовали продукты синтеза без предварительной очистки, взятые из разных областей металлической мишени (от центра к периферии). Для анализа процесса синтеза сопоставляли данные электронной микроскопии исходного материала и образцов. Согласно данным электронно-микроскопического анализа, размер сфероидальных частиц сажи составлял 50-70 нм. При пиролизе сажи в атмосфере гелия при 600 Торр без катализаторов образуется структура в форме чешуйчатого дендрита. Ввод в плазмотрон катализаторов Ni и Co при 10 масс.% в смеси с сажой при давлении гелия 600Торр не изменил

картину квазиаморфной структуры. Добавление в композицию Y_2O_3 при соотношении $Ni:Co:Y_2O_3=5,4:5,4:7,2$ масс.% и снижении давления плазмообразующего газа до 500 Торр инициировало образование единичных протяженных цилиндрических структур с постоянным диаметром (~60 нм) и с корнем из квазиаморфной матрицы. Отличие полученной структуры от синтезированных УНТ по CVD-методу состоит в образовании кластерами упорядоченного каркаса с открытым концом и ровной топологией (рис. 1).

Уменьшение скорости подачи сажи с катализаторами с соотношением $Ni:Co:Y_2O_3=4,5:4,5:6,0$ масс.% и давлении He 500 Торр до 0.32 г/мин увеличило выход УНТ с большой дисперсией диаметра. Цилиндрические образования менее одномерны по длине, дефектны по структуре и распределены по квазиаморфной поверхности матрицы сажи, а не перпендикулярно к ней. Нанозлементы матрицы в форме чешуйчатого дендрита более «размыты» по граничным краям. При снижении давления до 350 Торр происходит наноструктурирование материала в виде сфероидальных кластерных образований с большеугловым типом границ.

В продуктах синтеза, полученных при соотношении катализаторов с сажей 15:85 масс.% и увеличении давления аргона до 600 Торр, вновь появились УНТ с равномерным диаметром от 39 до 59 нм и корнями из квазиаморфной структуры матрицы, образованной наносферами.

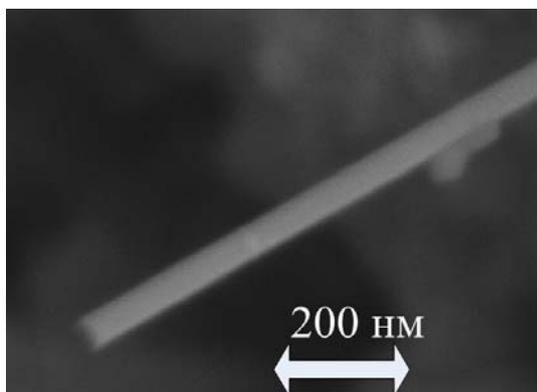


Рис. 1. Морфология продуктов синтеза с катализаторами при соотношении $Ni:Co:Y_2O_3=5,4:5,4:7,2$ вес.% и давлении He 500 Торр

Fig. 1. Morphology of products of synthesis in the presence of catalysts with the proportions of $Ni/Co/Y_2O_3 = 5.4/5.4/7.2$ weight. %. He pressure is 500 Torr

Серия экспериментов при пиролизе сажи с тройной комбинацией катализаторов в среде как аргона, так и гелия от 600-710Торр в токе дуги 350 и 400 А, показала отличие морфологии образцов, взятых в центре мишени и на периферии. На пе-

риферии отсутствуют нанотрубки, и в качестве нанообъектов выступают полиэдрические частицы, окруженные углеродной фазой сажи.

Увеличение скорости подачи плазмообразующего газа до 3,4 г/с и уменьшение давления аргона до 450 Торр привело к увеличению содержания фазы аморфного углерода. Единичные нанотрубки почти полностью покрыты аморфными частицами. Полученные при данных условиях УНТ геометрически неоднородны. Кроме цилиндров, в качестве углеродного наноразмерного объекта можно наблюдать полиэдрические образования с кристаллической структурой, окруженной мелкими частицами. На периферии мишени образуются также и графитоподобные структуры. Их поверхность покрыта мелкими аморфными частицами углерода.

В среде гелия при давлении 500 Торр и концентрации катализаторов $Ni:Co:Y_2O_3=6,0:6,0:8,0$ масс.% образцы содержат УНТ с открытыми концами и равномерными диаметрами от 36 до 118 нм на периферии и в центре: 16-19 нм (рис. 2), на поверхности которых находятся мелкие частицы углерода и катализаторов. Причем в образцах с периферии корни УНТ упираются в чешуйчатый дендрит из аморфного углерода.

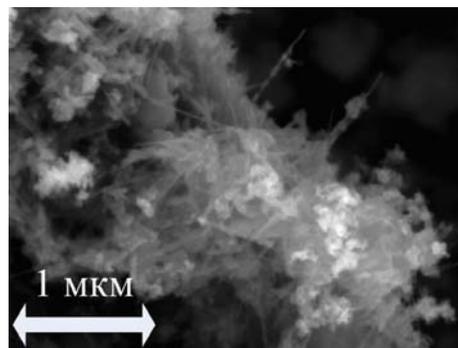


Рис. 2. Морфология конденсированных продуктов при соотношении катализаторов $Ni:Co:Y_2O_3=6,0:6,0:8,0$ вес.% и при давлении гелия 500 Торр, центр мишени

Fig. 2. Morphology of condensed products of the center of target in the presence of catalysts with the proportions of $Ni/Co/Y_2O_3 = 6.0/6.0/8.0$ weight. %. He pressure is 500 Torr

Таким образом, при проведении пиролиза сажи в присутствии катализаторов в гелиевой плазме продукты синтеза содержат существенно больше однородных наноструктур с открытыми концами и без разветвлений, чем в плазме аргона. При изменении давления от 200 до 710 Торр в среде аргона углерод образует полиэдрические и аморфные структуры, а УНТ обладают большим разбросом диаметров.

Введение катализаторов разной концентрации, при которой образуются цилиндрические структуры с равномерным диаметром и открытым

концом, показало, что оптимальным является их соотношение к углероду 15:85 масс.%. На выход нанотрубок влияет также расход плазмообразующего газа. Так с увеличением расхода гелия до оптимальных 0.75 г/с уменьшается образование аморфного и квазиаморфного углерода.

Результаты, полученные при электронно-микроскопическом исследовании, подтверждают методом термогравиметрического анализа. При температурах 310-380 °С и 380-473 °С происходит окисление на воздухе сажевых частиц с аморфной и квазиаморфной структурой. На термогравиметрических кривых образцов, синтезированных в среде аргона, формируются пики выше 500 °С, связанные с окислением структурированного углерода и графитной фазы при 710-810 °С. Можно полагать, отсутствие других пиков указывает, что данные условия неэффективны для синтеза УНТ.

При увеличении концентрации катализаторов до 20 масс.%, давлении гелия 500 Торр и токе дуги 400А наблюдается увеличение УНТ и их сростков с открытыми концами (рис. 2), а также графеновые слои углерода. В соответствии с окислительной термогравиметрией фракции аморфного углерода окисляются в интервале 200-400 °С, углеродные нанотрубки при 400-600 °С, графитизированные частицы при 600-800 °С, остающийся после прогрева до 1000 °С остаток состоит из металлов (рис. 3).

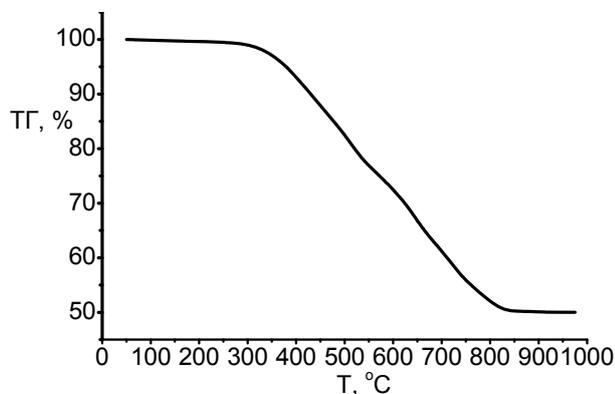


Рис. 3. Термогравиметрия образца из центра мишени при содержании катализаторов Ni:Co:Y₂O₃ = 6,0:6,0:8,0 вес.% и давлении He 500 Торр

Fig. 3. The thermogram of oxidation of a sample from the center of a target in the presence of catalysts with the proportions Ni/Co/Y₂O₃ – 6.0/6.0/8.0 weight. %. He pressure is 500 Torr

В специальной серии экспериментов было изменено атомарное отношение катализаторов 1:4=(Ni+Co):Y и их весовое содержание в смеси с сажей (16-20%) при изменении силы тока в интервале 250-300 А. Среда – гелий. Диапазон давлений 500-700 Торр. Анализ морфологии продуктов конденсации сажи показал, что уменьшение содержания иттрия позволяет получить более длин-

ные цилиндрические образования с меньшим диаметром (20 нм), но более «грязные» – поверхность покрыта частицами углерода и содержит дефекты в структуре – УНТ с некоторым изгибом. При этом на периферии мишени происходит формирование однослойных углеродных трубок. Поскольку концы трубок находятся в матрице из квазиаморфного углерода, сложно говорить о направлении роста трубок. Тогда как при высоком содержании иттрия наблюдался корневой рост УНТ. При 700 Торр УНТ обнаружены в продуктах конденсации, собранных в центре мишени. На периферии наблюдаются сферические частицы с квазиаморфными границами, объединенные в агломераты.

Известно, что при дуговом методе синтеза применение железа в качестве катализатора, впрыснутого в графит, дает паутинообразный осадок с однослойными УНТ. Используя в качестве катализатора карбонильное железо, вводимое вместе с сажей в соотношении 30:70 масс.%, были получены УНТ в виде пространственных спиралей с равномерным диаметром от 15 до 100 нм. Некоторые спирали имеют один виток. У других – витки разного размера и с большим шагом. Кроме УНТ продукты синтеза содержат аморфный и графитизированный углерод. Термогравиметрическая кривая при этом имеет аномалии в виде ступенек в характерных интервалах температур для УНТ. В области 250-500 °С наблюдается пик на кривой ДСК, характеризующий выделение теплоты, отвечающее окислению аморфного углерода, а в области до 700°C – спиралеобразных УНТ, выше которой пик отражает процесс окисления графитизированных частиц. Максимальный выход УНТ составил более 28%.

На рис. 4 приведены результаты термогравиметрии и сканирующей дифференциальной калориметрии образцов, содержащих УНТ различной морфологии, и исходной сажи. В интервале горения от 300 до 800 °С интенсивное уменьшение массы образцов сопровождается появлением двух аномалий, свидетельствующих о наличии двух фаз. При одинаковых параметрах пиролиза наибольшее количество аморфного углерода присутствует в образце с цилиндрическими УНТ. Наименьшее – в образце, полученном при пиролизе сажи без катализаторов. Этот же образец обладает наименьшей термической стабильностью, но наибольшей однородностью. Лучшей термической стабильностью обладает образец со спиралевидными УНТ. Близкий результат имеет образец с максимальным содержанием УНТ, полученным с катализаторами Ni, Co, Y при соотношении с сажей 20:80 масс.%.

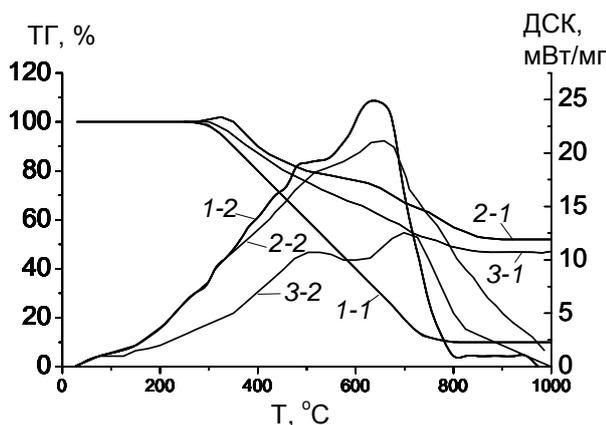


Рис. 4. Синхронный термический анализ образцов, полученных при пиролизе в среде гелия, при 500 Торр, расходе рабочего газа 0.75 г/с. Термогравиметрия (ТГ) образцов исходной сажи (1-1), со спиральными УНТ (2-1) и цилиндрическими УНТ (3-1) Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) образцов исходной сажи (1-2), образцов со спиральными УНТ (2-2) и образцов с цилиндрическими УНТ (3-2)

Fig. 4. Simultaneous thermal analysis of samples obtained by pyrolysis of soot using helium at 500 Torr. Working gas flow is 0.75 g/s. Thermogravimetry (TG) of the samples of the original carbon black (1-1), samples with spiral CNT (2-1) and samples with cylindrical CNT (3-1). Differential scanning calorimetry (DSC) of the original soot samples (1-2), samples with spiral CNT (2-2) and samples with cylindrical CNT (3-2)

Была исследована зависимость выхода и геометрии получаемых УНТ от мощности дуги. При снижении мощности до 15,6 кВт (в среде аргона) увеличивалось количество аморфного углерода. В среде гелия при этом значении мощности образуются одиночные однослойные УНТ с большим диаметром и изгибами локтевого типа. При 22 кВт в гелии также образуются единичные одно или двухслойные УНТ с большим диаметром (40 нм) и концами в дендритной структуре. С увеличением мощности до 25 кВт увеличивается число коротких УНТ с разветвляющейся структурой и диаметром до 74 нм. Оптимальное значение мощности для гелия составило 23,8 кВт. Образуется массив УНТ со структурой «ежа» до 12-16 нм в диаметре.

Было установлено, что при 500 Торр, токе 400 А, расходе рабочего газа 0.75 г/с и расходе катализаторов Ni-Co-Y₂O₃ 0.45 г/мин в атмосфере гелия образуется максимальное количество УНТ в продуктах синтеза (16%). При мощности плазматрона 15.6 кВт образуются однослойные нанотрубки (12%). При расходе катализатора 0.45 г/мин в продукте синтеза в присутствии карбонильного железа образуется до 34% спиралевидных УНТ.

Следующий этап исследований заключался в изучении возможности плазмоструйного синтеза УНТ, в первую очередь однослойных нанотрубок, при пиролизе углеводородов. При этом источником углерода служил метан или смесь про-

пан-бутан. Получены образцы в оптимальных условиях пиролиза сажи, содержащие УНТ с различным числом слоев и морфологией от проводочной до жгутов (рис. 5, 6). В серии опытов установлено, что на геометрию и выход УНТ, главным образом, влияют расход углеводорода и мощность дуги.

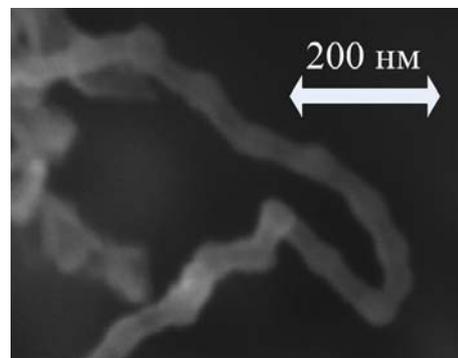


Рис. 5. Морфология продуктов пиролиза метана при давлении гелия 500 Торр, коллектор

Fig. 5. Morphology of pyrolysis products of methane at He pressure of 500 Torr, collector

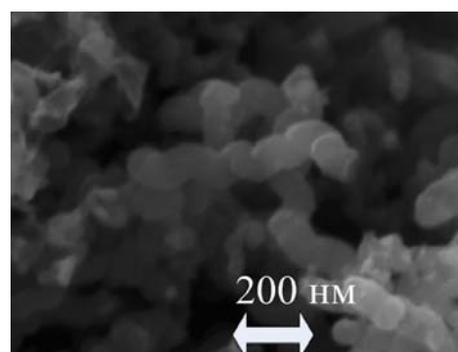


Рис. 6. Морфология продуктов пиролиза метана при давлении гелия 500 Торр, мишень

Fig. 6. Morphology of pyrolysis products of methane at He pressure of 500 Torr, target

ВЫВОДЫ

Проведенные экспериментальные исследования показали:

- реализован высокоэффективный метод синтеза углеродных наноматериалов с помощью плазматрона постоянного тока, позволяющий в процессе синтеза независимо регулировать концентрацию катализаторов, расход углеродсодержащего источника, плазмообразующего газа и мощность плазматрона. Изменением скорости подачи, давления и рода плазмообразующего газа, а также подбором катализаторов и изменением их состава, можно влиять на выход УНТ и их морфологию;

- для получения УНТ в макроколичествах из твердой фазы (сажи, графит) необходимо присутствие катализаторов из переходных металлов, среда гелий (500Торр), расход смеси 2,11 г/с;

- без катализаторов образуются УНТ при пиролизе углеводородного газа в струе плазмы гелия при 500Торр.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, Грант № 12-08-00695-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Апресян Л.А., Власов Д.В., Власова Т.В., Конов В.И., Климанов А.А., Терехов С.В.** // Журн. техн. физики. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 92-96;
2. **Amirov R.H., Asinovsky E.I., Isakaev E.Kh., Kiselev V.I.** // J. High Temperature Material Process. 2006. V. 10. N 2. P. 197.
3. **Фурсиков П.В., Тарасов П.В.** // Углеродные наноструктуры для альтернативной энергетики. Наносистемы: синтез, свойства. 2004. Т. 10. Вып. 18. С.24-39;
- Fursikov P.V., Tarasov P.V.** // ISIAEE. 2004. V. 10. N 18. P. 24-39.

УДК 666.3-127.7

Н.П. Нонишнева

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ДОБАВОК НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ

(«Южно-Уральский государственный университет» (национальный исследовательский университет))
e-mail: napenon@gmail.com

Формирование направленной пористости углеграфитовых материалов является актуальной задачей. В работе представлены результаты исследований влияния модифицирующих добавок к каменноугольному пеку на структуру и свойства углеграфитовых композитов. Применение модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) к пеку позволяет повысить выход коксового остатка, увеличить плотность, механическую прочность и теплопроводность изделий. Общая пористость материала и средний диаметр пор при этом уменьшаются. Наиболее эффективной добавкой является CARBOREZ P.

Ключевые слова: каменноугольный пек, модифицирующие добавки, пористость, средний диаметр пор, физико-механические показатели, углеграфитовые материалы

Углеграфитовые композиционные материалы на основе углеродного каркаса (прокаленного нефтяного кокса, термоантрацита) и матрицы (каменноугольного пека) представляют собой высокодисперсные пористые вещества. При этом диаметр пор и их распределение по размерам определяют физико-механические свойства композитов.

Образование пор в углеграфитовых композитах обусловлено многими причинами, важнейшими из которых являются [1,2]:

- свойства упрочняющего наполнителя (пористость частиц прокаленного нефтяного кокса и антрацита) и свойства связующего;
- гранулометрический состав упрочняющего наполнителя и соотношение наполнителя и связующего;
- вид и количество добавок для регулирования пористости;
- распределение связующего между частицами наполнителя при смешивании и формовании;

- технологические параметры формования;
- порообразование в коксе из связующего при удалении летучих веществ в процессе обжига;
- структурные превращения компонентов углеграфитового композита в процессе графитации.

В представленной работе рассматривается влияние на свойства и пористость углеграфитовых композиционных материалов вида и количества модифицирующих добавок к каменноугольному пеку.

Наблюдаемый в последние годы дефицит каменноугольных смол высокой плотности приводит к снижению выхода коксового остатка из пека. Использование в производстве углеграфитовых композитов каменноугольного пека с низким коксовым остатком проблематично, так как приводит к получению большого количества дефектов структуры в виде пустот, рыхлот и повышенной пористости, что отрицательно сказывается на качестве композита.

Из литературы известно использование добавок CARBOREZ к жидким синтетическим смолам для повышения качества огнеупоров [3].

С целью улучшения структуры углеграфитовых композитов, снижения пористости и повышения физико-механических показателей, в настоящей работе использовались добавки к пеку, повышающие коксовый остаток, такие как CARBOREZ P и пульвербакелит (СФП).

Модифицирующая добавка CARBOREZ P является продуктом перегонки каменноугольной смолы и имеет высокий выход коксового остатка (85%) по сравнению со среднетемпературным каменноугольным пеком (51-56%).

Пульвербакелит (СФП) представляет собой смесь порошка термопластичной фенолформальдегидной смолы (продукта поликонденсации фенолов с формальдегидом) и отвердителя (уротропина). Механизм действия модифицирующей добавки пульвербакелита основан на создании полимером пространственных структур, направленных на увеличение выхода кокса из пека и прочности углеграфитовых материалов на их основе.

Дериватографический анализ добавок к пеку CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП), проведенный на приборе термогравиметрического и дифференциально-термического анализа американской фирмы «Меттлер Толедо» показал, что температура начала потери массы добавки CARBOREZ P составляет ориентировочно 400 °С, и завершается процесс потери массы при температуре 570-590 °С (рис. 1).

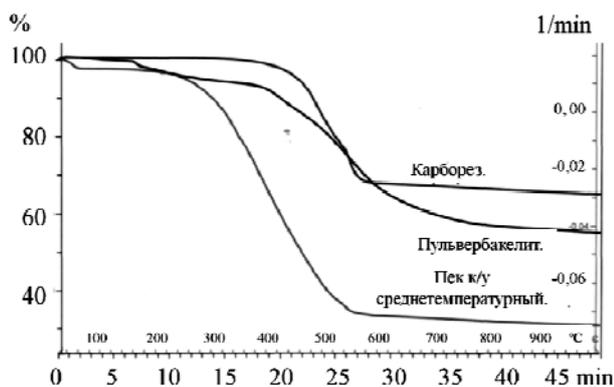


Рис. 1. Сравнительный термогравиметрический анализ среднетемпературного пека и добавок к пеку
Fig. 1. Comparative thermo-gravimetric analysis of medium temperature pitch and additives to peck

Для добавки пульвербакелита температура начала потери массы составляет ориентировочно 180 °С, однако до 400 °С скорость потери массы невелика. Завершение процесса интенсивного газовыделения достигается у пульвербакелита при более высокой температуре, порядка 800 °С.

Температура начала потери массы среднетемпературного каменноугольного пека составляет ориентировочно 240 °С. Завершается процесс газовыделения при температуре 550 °С.

При одинаковых условиях проведения испытаний, коксовый остаток CARBOREZ P при 900 °С составил 67%, пульвербакелита (СФП) - 56%, среднетемпературного пека - 34%. Выход коксового остатка модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита выше, чем у каменноугольного среднетемпературного пека на 33% и на 22% соответственно, что подтверждает правильность выбранного направления (рис. 1).

Модифицирующие добавки CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) добавляли к среднетемпературному каменноугольному пеку в количестве от 5% до 14% и от 5% до 48% соответственно. Результаты дериватографического анализа композиций каменноугольного пека и добавок представлены на рис. 2.

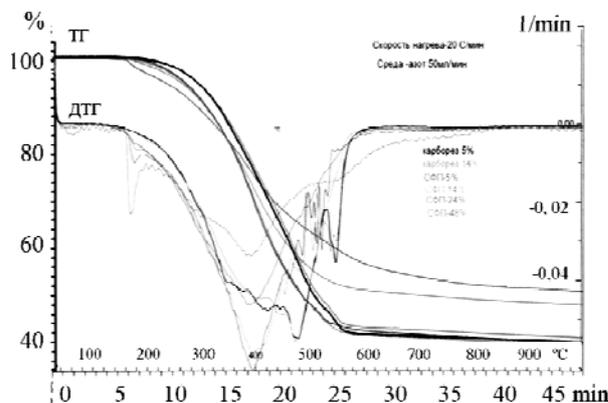


Рис. 2. Сравнительный термогравиметрический и дифференциально-термический анализ среднетемпературного пека с добавками CARBOREZ P и пульвербакелита
Fig. 2. Comparative thermo-gravimetric analysis of medium temperature pitch with additives of CARBOREZ P and pulverbakelite

Как видно из рисунка, использование модифицирующей добавки CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) в количестве 5-14% приводит к увеличению выхода коксового остатка среднетемпературного пека на 8-10% и 6-7% соответственно. Увеличение количества добавки пульвербакелита (СФП) до 48% приводит к существенному росту выхода коксового остатка на 18%.

Физико-механические свойства модельных обожженных образцов с использованием добавок к среднетемпературному каменноугольному пеку в количестве 5 и 14% представлены в таблице.

Полученные данные показывают, что введение добавки CARBOREZ P в небольшом количестве - 5% приводит к улучшению физико-механических свойств материала, уменьшая общую пористость и снижая средний диаметр пор. Увели-

чение количества добавки до 14% существенно повышает плотность материала и приводит к значительному уменьшению среднего диаметра пор.

Таблица 1

Физико- механические свойства модельных обожженных образцов на модифицированном связующем
Table. Physical and mechanical properties of sintered specimens on modified model binders

Наименование показателей	Пек без добавок	CARBOREZ P		Пульвербакелит (СФП)	
		5%	14%	5%	14%
1	2	3	4	5	6
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,54	1,60	1,65	1,52	1,56
Действительная плотность, г/см ³	1,96	1,97	1,98	1,96	1,97
Пористость общая, %	21	18	17	22	21
Мехпрочность на сжатие, МПа	35,8	36,5	39,6	32,7	35,4
Теплопроводность, Вт/мК	8,0	8,4	9,6	8,0	8,2
Средний диаметр пор, мкм	10	8	4	13	8

Добавка пульвербакелита (СФП) также оказывает положительное влияние на структуру и свойства обожженного материала, однако степень влияния меньше, чем при введении добавки CARBOREZ P.

ВЫВОДЫ

Результаты работы показывают, что применение модифицирующих добавок CARBOREZ P и пульвербакелита (СФП) к среднетемпературному каменноугольному пеку позволяет повысить выход коксового остатка из пека, увеличить плотность, механическую прочность и теплопроводность изделий, улучшить структуру углеродистых композиционных материалов. Общая пористость материала при этом уменьшается и уменьшается средний диаметр пор. При этом более эффективной добавкой является CARBOREZ P.

Учитывая проблемы с производством и использованием высокотемпературных пеков для изготовления углеродистых композитов, данное направление работ по введению модифицирующих добавок для регулирования структуры и свойств является перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бутырин Г.М., Рогайлин М.И., Чалых Е.Ф.** // Химия тв. топлива. 1971. № 1. С. 131-146;
Butyrin G.M., Rogaiylin M.I., Chalykh E.F. // Khimiya Tverdogo Topliva. 1971. N 1. P. 131-146 (in Russian).
2. **Тарабанов А.С., Костиков В.И.** Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. С. 208;
Tarabanov A.S., Kostikov V.I. Silicicated graphite. M.: Metallurgy. 1977. P. 208 (in Russian).
3. **Штигерт Д., Яков Х.К.** // Новые огнеупоры. 2004. № 4. С.140-142;
Shtigert D., Yakob Hk.K. // Novye Ogneupoty. 2004. N 4. P.140-142 (in Russian).

Н.С. Смирнова*, Д.А. Шляпин*, М.В. Тренихин*, Д.И. Кочубей**, П.Г. Цырульников*

**МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГАЛЛИЕМ И ИНДИЕМ Pd/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ
ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ АЦЕТИЛЕНА**

(*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,

**Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН)

e-mail: everinflame@gmail.com

В работе исследованы структура и каталитические свойства образцов Pd/Сибунит – жидкофазного гидрирования ацетилена, модифицированных галлием и индием. Показано, что на активность и селективность катализаторов влияет природа вводимого модификатора (M: галлий, индий) и мольное соотношение Pd:M. Наибольшая активность в исследуемых сериях отмечена у образца 0.5%Pd-0.16%Ga/Сибунит, что связано с образованием некоторого количества совместной Pd-Ga фазы.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование ацетилена, EXAFS-спектроскопия, палладий, галлий, индий, Сибунит

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одной из актуальных проблем является переработка природного газа (ПГ) и попутного нефтяного газа (ПНГ) в более ценные продукты. Известна опытная технология утилизации легких углеводородов, предложенная американской фирмой Synfuels Int. Inc. [1]. Данный процесс основан на получении ацетилена при окислительном пиролизе природного газа с последующим жидкофазным каталитическим гидрированием ацетилена в этилен и олигомеризацией последнего с получением компонентов моторных топлив. Такая технология позволит получать высокооктановое топливо или большие количества дешевого этилена для последующего производства полиэтилена [2]. Ключевой стадией процесса является жидкофазное селективное гидрирование ацетилена до этилена. В патентах фирмы Synfuels показано, что наилучшие каталитические характеристики в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена имеют палладиевые катализаторы, модифицированные элементами IIIA группы – галлием и индием [3]. Тем не менее, природа взаимодействия палладия и элемента IIIA группы в данных системах изучена недостаточно. Согласно литературным источникам, в этих системах вероятно образование биметаллических фаз (сплавов или интерметаллидов), улучшающих их каталитические свойства в реакциях с участием водорода [4].

Целью данной работы было исследование состава и структуры катализаторов Pd/Сибунит жидкофазного гидрирования ацетилена, модифицированных галлием и индием. Выбор графитоподобного углеродного носителя Сибунита обусловлен почти полным отсутствием (по сравне-

нию с оксидом алюминия) сильных льюисовских кислотных центров, способствующих увеличению скорости образования олигомеров [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ*Приготовление катализаторов*

Нами были приготовлены две серии палладиевых катализаторов с различными мольными соотношениями Pd:M (модификатор). В качестве модификатора использовали галлий или индий. Образцы были получены пропиткой Сибунита ($S_{БЭТ} \sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$, фракция 0.07-0.09 мм) совместными водными растворами нитратов палладия, галлия и индия. Нанесенные образцы сушили при 120 °С 2 ч и затем восстанавливали в токе водорода при 500 °С в течение 3 ч. (скорость нагрева и охлаждения 10°С/мин, объемная скорость H_2 – 60 мл/мин). Для исследования влияния количества наносимого модификатора были приготовлены образцы с соотношением Pd:M=1:0.1; 1:0.25; 1:0.5; 1:1; 1:2; 1:4 (в случае катализатора Pd-In/Сибунит максимальное отношение Pd:In составляло 1:2). В качестве образца сравнения использовался немодифицированный 0.5%Pd/Сибунит. Образцы Ga/Сибунит и In/Сибунит (без палладия) неактивны в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена.

Каталитические испытания

Испытания образцов проводили во встряхиваемом безградиентном проточном термостатируемом реакторе в следующих условиях: температура проведения реакции 55 °С, общий расход газовой смеси 100 мл/мин, частота качаний реактора 7-8 с⁻¹, масса навески катализатора – 10 мг, объем растворителя (N-метилпирролидон) – 8 мл. Состав реакционной газовой смеси включал 4 об% C_2H_2 , 90 об%

H_2 и 6 об.% He (баланс до 100%). Продолжительность эксперимента составляла ~220 мин.

Анализ исходной реакционной смеси и смеси продуктов реакции проводили с помощью хроматографа «Хромос ГХ-1000» с использованием капиллярной колонки ($\text{HF} - \text{SiO}_2$) и пламенно-ионизационного детектора. В качестве газ-носителя использовали азот. По площадям соответствующих пиков рассчитывали степень превращения ацетилена ($X_{\text{C}_2\text{H}_2}$, %) и селективность ($S_{\text{C}_2\text{H}_4}$, %) по этилену. Для вышеуказанных условий получали динамику X и S от времени испытания катализатора [5]. Для сравнительной оценки исследуемых характеристик различных образцов использовали их значения в области стационарной активности катализаторов.

EXAFS-спектроскопия

EXAFS-спектры (Extended X-ray Absorption Fine Structure) К-краев поглощения палладия и индия снимали на станции EXAFS-спектроскопии Сибирского центра СИ. Спектры были получены с использованием синхротронного излучения при энергии электронов в накопителе ВЭПП-3 2 ГэВ и силе тока 70 мА с использованием разрезного кристалла Si (111) в качестве монохроматора. Все спектры были сняты в режиме флуоресценции с шагом в 2.5 эВ. Для регистрации рентгеновского излучения использовали ионизационную камеру, заполненную аргоном, как мониторирующую. Для регистрации сигнала от образца использовали сцинтилляционный детектор, работающий в токовом режиме.

Полученные спектры были обработаны с использованием программы *Viper* [6] по стандартной методике [7]. Спектры обрабатывались как $k^2\chi(k)$ в интервале волновых чисел 2.50-12.00 \AA^{-1} . Удаление фона проводилось путем экстраполяции предкраевой области поглощения в область EXAFS полиномами Викторина. Для расчета гладкой части коэффициента поглощения была использована аппроксимация на основе трех кубических сглаживающих сплайн-функций. В качестве начальной точки E_0 спектра EXAFS использовали точку перегиба на краю поглощения. Для получения квантово-химических данных, необходимых для расчета структурных параметров, использовалась программа FEFF-7 [8]. Данные о структуре соединений были взяты из базы данных Inorganic Crystal Structure Database (ICSD) [9] и Crystallography Open Database [10]. Дополнительно был снят эталонный спектр К-края поглощения Pd в палладиевой фольге.

Просвечивающая электронная микроскопия

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводили с использованием электронного микроскопа JEM-2100 «JEOL» (уско-

ряющее напряжение 200 кВ, разрешение 0.145 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INCA-250 «Oxford Instruments». Суспензии образцов в спирте предварительно подвергали ультразвуковому диспергированию (УЗДН-2Т) с последующим нанесением на углеродную подложку, закреплённую на медной сетке. Калибровка линейных размеров при измерениях диаметра частиц осуществлялась по кристаллической решетке частиц золота.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические характеристики приготовленных образцов представлены в табл. 1 и 2. Согласно полученным данным, каталитические свойства образцов в значительной степени зависят от природы и содержания модификатора. Для катализаторов Pd-Ga/Сибунит с содержанием галлия 0.03-0.66% (масс.) степень превращения ацетилена была выше по сравнению с немодифицированным образцом Pd/Сибунит (табл. 1). С увеличением содержания галлия до 0.16% масс. наблюдался рост активности катализатора ($X_{\text{C}_2\text{H}_2}$ увеличивалась с 31 до 45%) и его селективности по этилену (с 46 до 53%). Максимальные активности ($X_{\text{C}_2\text{H}_2}=43$ и 45%) и селективности по этилену (52 и 53%) в «галлиевой» серии имели катализаторы 0.5%Pd-0.08%Ga/Сибунит (соотношение Pd:Ga=1:0.25) и 0.5%Pd-0.16%Ga/Сибунит (Pd:Ga=1:0.5), соответственно. Увеличение содержания галлия в катализаторе до 1.30% (масс.) приводило к снижению степени превращения ацетилена до 26% и селективности по этилену (до 41%). При этом наблюдалось небольшое увеличение содержания этана в продуктах реакции.

Таблица 1

Каталитические характеристики Pd-Ga/Сибунит ($m_{\text{навески}} = 0.01\text{г}$)

Table 2. Catalytic properties of Pd-Ga/Sibunite samples (catalyst loading is 0.01g)

№	Образец	Pd:Ga	$S_{\text{C}_2\text{H}_6}$, %	$S_{\text{C}_2\text{H}_4}$, %	S_{C_4} , %	$X_{\text{C}_2\text{H}_2}$, %	A , $\text{млC}_2\text{H}_2 \cdot \text{г}^{-1}_{\text{кат}} \cdot \text{мин}^{-1}$
1	0.5%Pd/Sib	-	0	46	54	31	117
2	0.5%Pd-0.03%Ga/Sib	1:0.1	0	48	52	35	135
3	0.5%Pd-0.08%Ga/Sib	1:0.25	0	52	48	43	167
4	0.5%Pd-0.16%Ga/Sib	1:0.5	1	53	46	45	175
5	0.5%Pd-0.33%Ga/Sib	1:1	2	48	50	44	168
6	0.5%Pd-0.66%Ga/Sib	1:2	3	45	52	38	143
7	0.5%Pd-1.30%Ga/Sib	1:4	6	41	53	26	101

Все палладий-индиевые образцы (табл.2), независимо от количества добавляемого индия, оказались хуже по каталитическим свойствам по сравнению с немодифицированным образцом Pd/Сибунит. Заметим, что селективность по этану в данной серии во всех случаях равна нулю. При увеличении концентрации индия активность и селективность по этилену катализаторов Pd-In/Сибунит сильно снижалась – $X_{C_2H_2}$ уменьшалась с 31% (для образца без индия) до 1%. Образец с максимальным количеством индия в серии (1,1% масс.) практически неактивен в данных условиях даже при увеличении навески в два раза.

Таким образом, степень превращения ацетилена и селективность по этилену модифицированного галлием катализатора при соотношении Pd:Ga=1:0.5 выше, чем для Pd/Сибунит. Модифицирование образца Pd/Сибунит индием при любых соотношениях Pd:In снижает его активность и селективность.

Таблица 2

Каталитические характеристики образцов Pd-In/Сибунит

Table 2. Catalytic properties of Pd-In/Sibunite samples

№	Образец	Pd:In	$m_{кат}, \Gamma$	$S_{C_2H_4}, \%$	$S_{C_4}, \%$	$X_{C_2H_2}, \%$	$A, \text{мл}C_2H_2 \cdot \Gamma_{кат}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
1	0.5%Pd/Sib	–	0.01	46	54	31	117
2	0.5%Pd-0.03%In/Sib	1:0.05	0.01	44	56	24	91
3	0.5%Pd-0.05%In/Sib	1:0.1	0.01	38	62	20	75
4	0.5%Pd-0.13%In/Sib	1:0.25	0.01	40	60	17	64
5	0.5%Pd-0.27%In/Sib	1:0.5	0.01	25	75	9	35
6	0.5%Pd-0.41%In/Sib	1:0.75	0.01	–	–	4	15
7	0.5%Pd-0.54%In/Sib	1:1	0.02	–	–	7	13
8	0.5%Pd-1.1%In/Sib	1:2	0.02	–	–	1	2

Структура активных компонентов катализаторов была исследована с использованием метода EXAFS. Для улучшения соотношения «сигнал-шум» использовали образцы с более высокой концентрацией компонентов (1%Pd/Сибунит, 1%Pd-2.6%Ga/Сибунит, 1%Pd-2.2%In/Сибунит). С помощью спектроскопии EXAFS показано (рис. 1а), что в случае немодифицированного 1%Pd/Сибунит катализатора активный компонент находится в виде металлического палладия (в спектрах EXAFS основной пик соответствует расстоянию Pd-Pd 2.73 Å первой координационной сферы ГЦК решетки палладия).

В образце 1%Pd-2.6%Ga/Сибунит часть палладия находится в виде металла (наличие пика,

соответствующего сфере Pd-Pd 2.73 Å), тогда как другая часть образует нестехиометрическую совместную фазу с галлием (в спектре появляется пик, соответствующий расстоянию сферы Pd-Ga 2.54 Å). Помимо пиков, соответствующих координационным сферам Pd-Pd и Pd-Ga, в кривых РРА палладия 1%Pd-2.6%Ga/Сибунит присутствует пик, приписываемый координационной сфере Pd-C (рис. 1б).

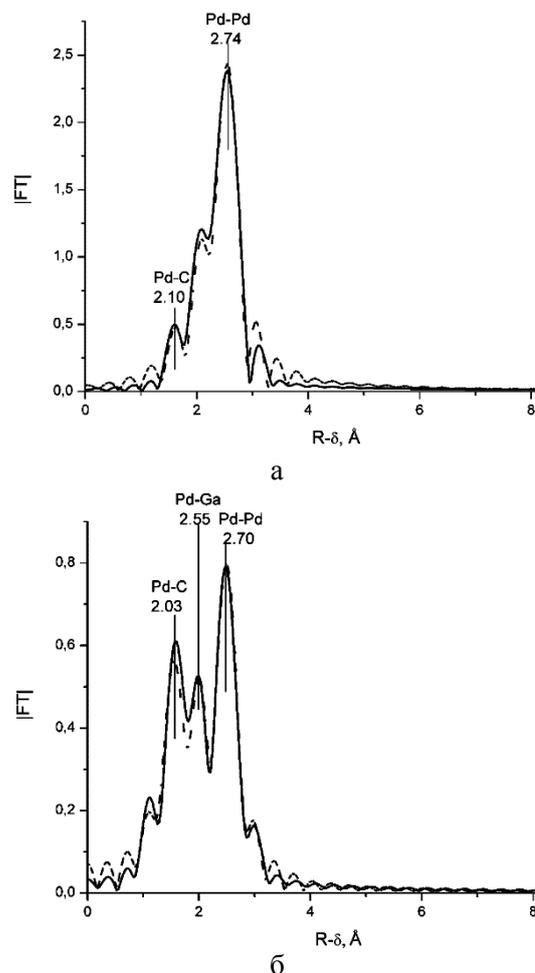


Рис. 1. Кривые РРА палладия: (а) для 1%Pd/Сибунит, (б) для 1% Pd-2.6% Ga/Сибунит; сплошной линией показан экспериментальный спектр, пунктирной – модельная кривая

Fig. 1. Atomic radial distribution (ARD) functions near palladium for (a) 1% Pd/Sibunite, (b) for 1% Pd-2.6% Ga/Sibunite. Dashed line shows the simulated ARD spectrum, a solid line shows the experimental spectrum

Образец 1%Pd-2.6%Ga/Сибунит был исследован методом ПЭМ с целью определения состояния палладия и галлия. Большая часть галлия в образце присутствует в виде очень крупных частиц Ga_xO_y (порядка 100 нм). Исходя из результатов элементного анализа нескольких частиц, можно предположить, что эти частицы являются неоднородными и состоят из Ga_2O_3 и Ga_2O (или Ga_2O_x , где $x < 2$). Палладий, наоборот, присутствует

в виде мелких частиц с размерами от 2 до 4 нм. Основная часть палладия находится в металлическом состоянии, так как, по данным микрофракции, параметр d , равный 2.25 \AA , соответствует расстоянию в направлении (111) ГЦК решетки металлического палладия. Для некоторого числа частиц измеренное значение составляло 2.189 \AA , что может означать наличие искажений ГЦК решетки металлического палладия, либо присутствие соединения другого состава или структуры. Значения межплоскостного расстояния, близкие к полученному, присутствуют в соединениях GaPd_2 или $\text{Ga}_x\text{Pd}_{1-x}$ [11, 12].

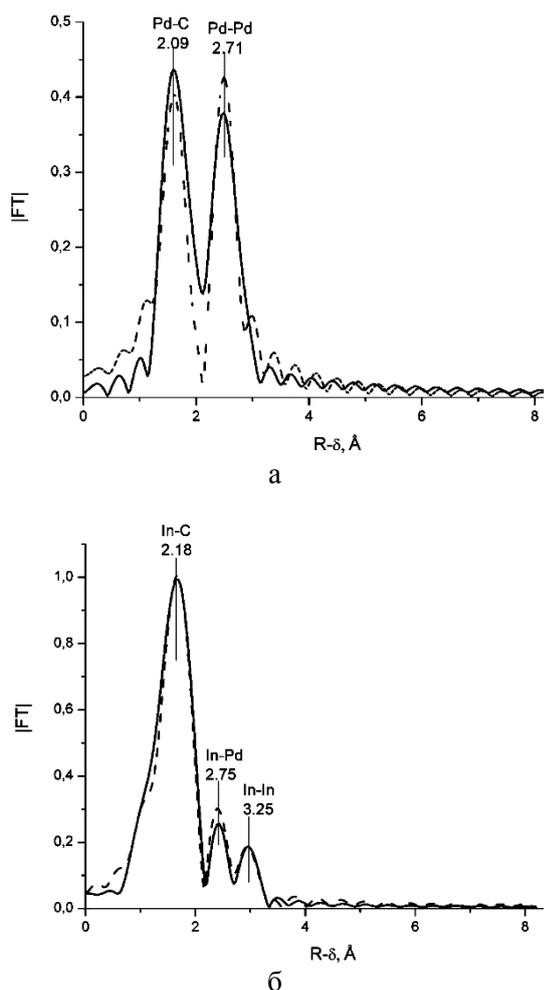


Рис. 2. Кривые ПРА (а) палладия и (б) индия для 1% Pd-2.2% In/Сибунит; сплошной линией показан экспериментальный спектр, пунктирной – модельная кривая

Fig. 2. Atomic radial distribution (ARD) functions near (a) palladium and (б) indium for 1% Pd-2.2% In/Sibunite. Dotted line shows the simulated ARD curve, the solid line shows the experimental spectrum

Улучшение каталитических свойств в случае модифицированных галлием образцов может быть связано с образованием некоторого количества совместной палладий-галлиевой фазы, близкой по составу биметаллическому соединению

GaPd_2 . Снижение активности катализаторов, вызванное большим количеством галлия, может быть связано с частичным декорированием частиц палладия или Pd-Ga сплава избытком галлия, образованием более обогащенных галлием совместных фаз, либо с сегрегацией галлия на поверхность частицы.

По данным EXAFS для катализатора 1%Pd-2.2%In/Сибунит, часть палладия в катализаторе диспергирована до моноатомного состояния (присутствует пик, соответствующий сфере Pd-C), тогда как другая часть присутствует в виде частиц металла (рис. 2а). Значительная часть индия также диспергирована до моноатомного состояния (пик, соответствующий In-C, рис. 2б). Оставшаяся часть индия может находиться в виде металлического индия (расстояние In-In 3.25 \AA соответствует таковому в металле) и индия, частично растворенного в палладии (биметаллической Pd-In фазы).

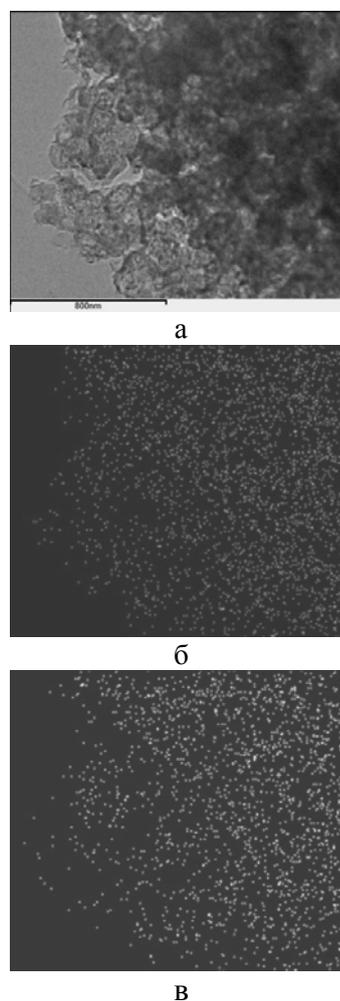


Рис.3. ПЭМ микрофотография 1% Pd-2.2% In/Сибунит (а) и соответствующее ей элементное картирование: (б) индий; (в) палладий

Fig. 3. Transmitted electron microscopy photo of 1% Pd-2.2% In/Sibunite (a) and corresponding to this photo the content map of In (б) and Pd (в)

На микроснимках ПЭМ катализатора 1%Pd-2.2%In/Сибунит (рис. 3) средний размер частиц нанесенного активного компонента составляет 2-3 нм. Так как определение элементного состава мелких частиц с достаточной точностью невозможно, было проведено картирование нескольких областей 1.7×1.7 мкм (рис. 3а).

Количество кислорода в образце составляет <1% ат. и относится к кислородсодержащим группам носителя, вследствие чего можно заключить, что индий и палладий находятся в металлическом состоянии. Исходя из высокой дисперсности и равномерности распределения нанесенных компонентов, наряду с присутствием монометаллических частиц палладия и индия (рис. 3б,в), возможно предположить наличие некоторого количества биметаллической Pd-In фазы. Значительное снижение каталитической активности, наблюдаемое при увеличении количества вводимого индия, может быть связано с изменением электронного состояния палладия и его блокированием индием. Согласно результатам EXAFS, также возможен вариант, когда палладий внедряется в микропоры носителя, после чего становится труднодоступным для реагентов.

ВЫВОДЫ

На каталитические свойства Pd-Ga/Сибунит в реакции жидкофазного гидрирования ацетилена заметно влияет количество вводимого галлия. Увеличение активности и селективности по этилену модифицированных галлием катализаторов связано с образованием биметаллической фазы, близкой по составу интерметаллическому соединению GaPd₂. Снижение активности катализаторов при введении больших количеств галлия (Ga:Pd>0,5) вызвано частичным блокированием палладия или Pd-Ga сплава избытком галлия и его оксидами. В случае катализаторов Pd-In/Сибунит с увеличением количества вводимого индия на-

блюдается значительное снижение каталитической активности, что связано с изменением электронного состояния палладия и/или его блокированием металлическим индием.

Авторы выражают благодарность Аношкиной Е.А. за проведение каталитических испытаний.

Работа проводилась при поддержке РФФИ (грант № 14-03-90032 Бел_а), МБНФ им. К.И. Замараева «Краткосрочные научные стажировки в ведущих научных центрах России и за рубежом» (2013 г) и Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (2014 г).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.** US Patent № 7692051 B2. 2010.
2. <http://www.synfuels.com>. 14.04.14.
3. **Johnson M.M., Peterson E.R., Gattis S.C.** US Patent № US2011/0217781A1. 2011.
4. **Bonivardi A.L., Chiavassa D.L., Querini C.A., Baltanás M.A.** // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130. P. 3747-3752.
5. **Шитова Н.Б., Шляпин Д.А., Афонасенко Т.Н., Кудря Е.Н., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А.** // Кинетика и катализ. 2011. Т. 52. № 2. С. 259-265;
Shitova N.B., Shlyapin D.A., Afonassenko T.N., Kudrya E.N., Tsyruľnikov P.G., Likholobov V.A. // Kin.Catal. 2011. V. 52. N 2. P. 251-257.
6. <http://www.cells.es/Beamlines/CLAESS/software/viper.html>. 14.04.14.
7. **Кочубей Д.И.** EXAFS-спектроскопия катализаторов. Новосибирск: ВО Наука. 1992. 145 с.;
Kochubey D.I. EXAFS spectroscopy of catalysts. Novosibirsk: Nauka. 1992. 145 p. (in Russian).
8. <http://leonardo.phys.washington.edu/feff/welcome.html>. Дата обращения 25.11.13.
9. http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd_web.html. 14.04.14.
10. <http://www.crystallography.net/>. 14.04.14.
11. **Wannek C., Harbrecht B.** // J. Alloys Compd. 2001. V. 316. N 1-2. P. 99-106.
12. **Kovnir K., Schmidt M., Waurisch C., Armbrüster M., Prots Y., Grin Y.** // Z. Kristallogr. - New Cryst. Struct. 2008. V. 223. P. 7-8.

Ю.М. Николенко, А.М. Зиятдинов

НАНОГРАФИТЫ И ИХ ПЛЕНОЧНЫЕ СТРУКТУРЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ПОДЛОЖКАХ(Институт химии Дальневосточного отделения РАН)
e-mail: nikolenko@ich.dvo.ru

Представлены результаты выращивания различных пленочных структур наноразмерных частиц графита (нанографитов) на кремниевой и медной подложках, с использованием в качестве источника нанографитового сырья активированных углеродных волокон. Приводятся также данные исследований полученных пленок различными физическими методами и выводы их качественного анализа.

Ключевые слова: нанографит, пленочные структуры, морфология, структура, электронное строение

Нанографит принадлежит к многочисленному семейству перспективных наноразмерных углеродных материалов с сотовой углеродной сеткой. Благодаря сверхминиатюрным размерам и сочетанию ряда востребованных физических свойств (хорошей электропроводности, высоких эмиссионных показателей, нелинейно-оптических характеристик и нетривиальных магнитных свойств) они в будущем могут найти применение в таких областях как наноэлектроника, измерительная техника, хранение энергии, химическая технология и др. [1]. В плане практического применения нанографитов, наиболее перспективными являются их пленочные структуры и композиты [2].

В настоящее время разные группы исследователей апробировали различные методики получения нанографитовых пленок [3-7]. Для изучения оптоэлектронных характеристик нанографитов был освоен метод их выращивания на кремниевой подложке путем плазменно-химического осаждения из смеси метана и водорода [3-5]. В [6] сообщается о выращивании нанографитовой пленки на стеклянной пластинке путем её экспонирования в водной дисперсии коллоидного нанографита, полученного электрохимическим способом при одновременном воздействии на раствор ультразвука. Нанографитовые пленки были также выращены из устойчивой дисперсии частиц графита, полученной из природного графита путем его дробления ультразвуком в различных растворителях [7]. Следует однако отметить, что во всех этих работах [3-7], частицы графита в пленках хотя и были толщиной всего в несколько нанометров, но их средние латеральные размеры были намного больше соответствующего размера нанографита (≈ 3 нм), для которого теория предсказывает максимальный вклад краевых π -электронных состояний в электронную структуру вблизи уровня Ферми [8] и, как следствие, принципиально новые

физико-химические свойства частиц [1]. Из сказанного очевидна важность развития работ, нацеленных на выращивание и изучение пленочных структур графитовых частиц с нанометрическими латеральными размерами.

В настоящей работе приводятся результаты выращивания на различных подложках и характеристики пленочных структур частиц графита с нанометрическими латеральными размерами, полученных с использованием в качестве нанографитового сырья активированных углеродных волокон (АУВ).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полиакрилонитрильные АУВ, выбранные в качестве источника нанографитов для формирования пленок, в структурном отношении представляют собой трехмерную разупорядоченную сетку нанографитов [9]. Спектр рентгеновской дифракции указанных волокон, записанный на дифрактометре ADVANCE D8 ("Bruker", ФРГ) с фокусировкой излучения CuK_α ($\lambda=0,15417$ нм) в установке Брегга-Брентано, можно представить в виде суммы пяти лореанцианов, отвечающих (002), (100), (004), (110) и (006) отражениям. Из ширины (002) отражения следует, что средний размер домена графита в направлении, перпендикулярном к углеродным слоям, $L_c \approx 0,8$ нм. Положению этого отражения соответствует расстояние между слоями $d_c \approx 0,366$ нм. Аналогично, по ширине (100) отражения можно оценить средний размер домена графита в плоскости углеродных слоев $L_a \approx 3$ нм. Т.е. согласно данным рентгеновской дифракции домены графита в АУВ имеют нанометрические размеры во всех трех измерениях и представляют собой стопки в среднем из трех нанографенов, расстояние между которыми существенно больше расстояния между слоями углерода в макроскопическом упорядоченном графите ($d_c = 0,335$ нм).

Важным этапом получения нанографитовых пленок из АУВ является предварительная подготовка волокон. Первоначально исходное АУВ подвергалось окислительному обжигу в атмосфере. После этого образцы вакуумировались при различных температурах из интервала от 400 до 800 °С в течение 30-40 ч. Согласно ранее проведенным исследованиям [10], после применения указанных процедур к АУВ в них уменьшается содержание свободных примесных алифатических и аморфных фракций, а также разрушаются эфирные и пероксидные мостики, связывающие нанографиты между собой. Для получения пленочных структур нанографитов на различных подложках использовались только АУВ, подвергнутые вышеуказанной обработке.

Процедура выращивания пленочных структур нанографитов состояла из следующих этапов. Первоначально из механически измельченных очищенных АУВ готовились суспензии в водно-спиртовых растворах. В [7] было установлено, что использование при этом различных стабилизаторов приводит к появлению фазы окисленного графита. Поэтому, в наших опытах, во избежание возможной модификации краев наночастиц графита, стабилизаторы не использовались. Далее суспензия измельченного АУВ диспергировалась с помощью ультразвука в установке SONOPULS GH2070 ("BANDELIN", ФРГ) при 40 кГц и 200 W. Затем, суспензия, обработанная ультразвуком в течение 1-2 ч, центрифугировалась на установке CENTRIFUGE 5417R (EPPENDORF, ФРГ), после чего она декантировалась. Выпаривание жидкой фракции суспензии проводилась при 80 °С на поверхности медной и кремниевой подложек. При этом прерывная фаза лиозоля (предположительно, нанографиты) осаждалась на их поверхностях.

Систематические исследования зависимости морфологии нанографитовых структур на поверхности подложки от способа их формирования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с возможностью проведения точечного элементного анализа Hitachi S 5500 (Япония). В результате удалось выделить два типа пленок. На рис. 1а представлены СЭМ изображения пленочной структуры на медной подложке, отнесенной к пленке типа I. При ее формировании дополнительно к температурному воздействию на лиозоль применялась и низкочастотная вибрация (480 Гц). Указанная пленка представляет собой равномерное (непрерывное) покрытие, образованное плотно прилегающими друг к другу частицами нанометрических размеров и их агрегатами. На рис. 1б, в приведены СЭМ изображения пленок другой морфологии (тип II), по-

лученных простым выпариванием жидкой фракции лиозоля на медной и кремниевой подложках. Видно, что в данном случае пленки имеют пористую структуру. Однако, с учетом идентичности использованного исходного материала можно полагать, что они «сконструированы» из тех же наноразмерных частиц, что и пленка типа I (рис. 1а). Элементный анализ, проведенный одновременно с записью СЭМ изображений пленок показал, что во всех случаях их структурные блоки представляют собой углеродные частицы.

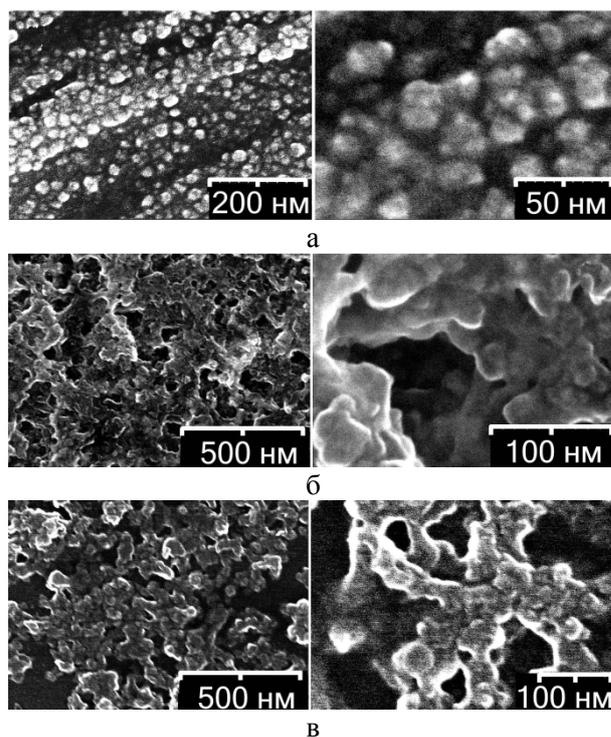


Рис. 1. СЭМ изображения пленок (в различных масштабах): а – пленка типа I на меди; б – пленка типа II на меди; в – пленка типа II на кремнии
 Fig. 1. SEM images of films (at different scales): a – film on copper substrate (type I); б – film on copper substrate (type II); в – film on silicon substrate (type II)

На рис. 2 приведены КР спектры АУВ и пленок обоих типов на медной подложке в диапазоне частот 900-2000 cm^{-1} , записанные на спектрометре RFS 100/S ($\lambda=1064 \text{ nm}$), ("Bruker", ФРГ) с вариантами их аппроксимации. Пик, наблюдаемый при $1598 \pm 2 \text{ cm}^{-1}$, по-видимому, представляет собой неразрешенную суперпозицию графитовой компоненты G и инициированной внутрислоевыми дефектами компоненты D'. Пик D ($\approx 1300 \text{ cm}^{-1}$) в литературе [11] связывают с разупорядоченностью и дефектностью графитовой структуры. Пик D'' ($\approx 1520 \text{ cm}^{-1}$) обусловлен присутствием в пленках «хвостов» sp^2 -гибридизованного аморфного углерода [12]. Пока нет общепринятого мнения относительно природы пика T ($\approx 1200 \text{ cm}^{-1}$). Есть

предположения [11], что он инициируется нарушением планарности графеновых слоев, в том числе из-за изменения типа гибридизации валентных электронов краевых атомов углерода. Показано [13], что латеральный размер кристаллитов графита L_a обратно пропорционален соотношению интенсивностей D и G полос (I_D/I_G) спектров КР. Сравнение спектров комбинационного рассеяния АУВ и исследованных пленок (рис. 2) показывает, что для каждого из них $I_D/I_G > 1$. Принимая во внимание данные РФА для исходного АУВ, можно заключить, что и АУВ, и полученные пленочные покрытия состоят в основном из схожих структурных блоков, т.е. нанографитов.

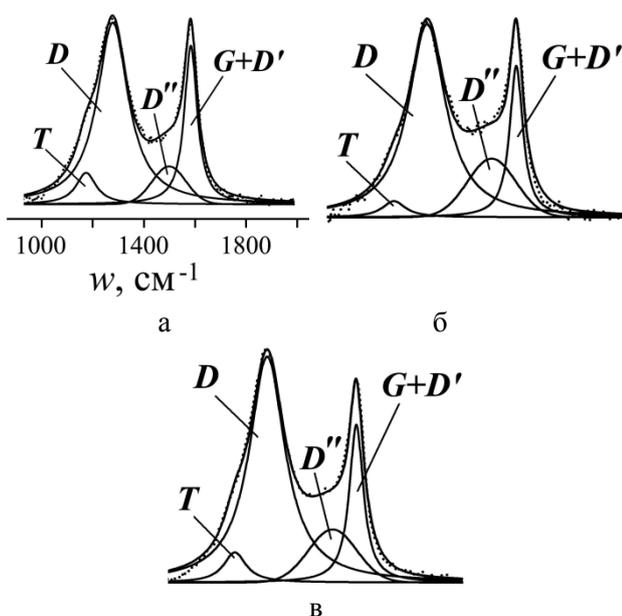


Рис. 2. КР спектры: а – исходное АУВ; б – пленка типа II на медной подложке; в – пленка типа I на медной подложке
 Fig. 2. Raman spectra: а – initial ACF; б – film on copper substrate (type II); в – film on copper substrate (type I)

В пленках типа II обращает на себя внимание большая «протяженность» свободных краев (рис. 1). Причем они имеют хорошо выраженную угловатую форму, которая характерна для кусков плоских сотовидных сеток sp^2 -гибридизованного углерода (рис. 1). На рис. 3 представлены примеры возможных углов на краях нанографена. Видно, что углы в 60° и 120° , как внутренние, так и внешние, образуются между участками краев нанографена, имеющими одинаковую – либо зигзагообразную, либо креслообразную, форму. Углы же в 90° и 150° образуют смежные участки краев нанографена, имеющие различную форму. Из рис. 3 а, б хорошо видно, что между участками краев нанографена, являющегося наружным слоем нанографита – структурного блока пленки с пористой морфологией, присутствуют углы в 90° и 150° .

Присутствие в нанографитовых пленках протяженных участков с зигзагообразной конфигурацией рядов атомов углерода является предпосылкой их нетривиального электронного строения и магнитной структуры [1]. Отметим, что методика получения нанографитов с фактически «открытыми» краями может существенно облегчить процедуры интеркаляции и химической модификации краев нанографитов с целью придания им и их пленочным структурам новых физико-химических свойств [10].

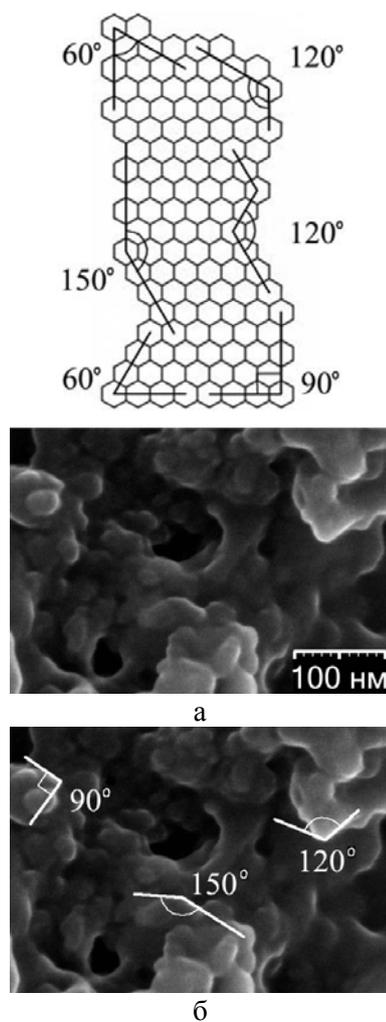


Рис. 3. Пример краевых углов условного нанографена (слева) и СЭМ изображения пленок типа II на кремнии (справа): а – без выделения углов; б – с выделением углов
 Fig. 3. Example of contact angles of idealized nano-graphene (left) and SEM images of films on Si (type II, right): а – without highlight of the angles; б – with highlight of the angles

Рентгеновские фотоэлектронные (РФЭ) спектры АУВ и пленок типа II, полученные на спектрометре SPECS (Германия) с использованием AlK_α излучения с энергией 1486,6 эВ, выявили различия в спектрах характеристических потерь фотоэлектронов, регистрируемых со стороны высоких энергий связи ($E_{св}$) относительно основной линии 1s-электронов углерода (рис. 4). В пленке

этого типа в «диффузной» структуре $\pi \rightarrow \pi^*$ shake-up сателлитов, π и $\pi+\sigma$ плазмонов, характерной для РФЭ спектров АУВ, (рис. 4, спектр а) присутствуют хорошо выраженные максимумы, сдвинутые в сторону меньших $E_{св}$ относительно таковых в объемном графите [14] (рис. 4, спектры б, в). Причиной этого может быть меньшая «плотность упаковки» нанографитов в пленках по сравнению с АУВ и более слабое, чем в АУВ, Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между слоями нанографитов в пленках [14].

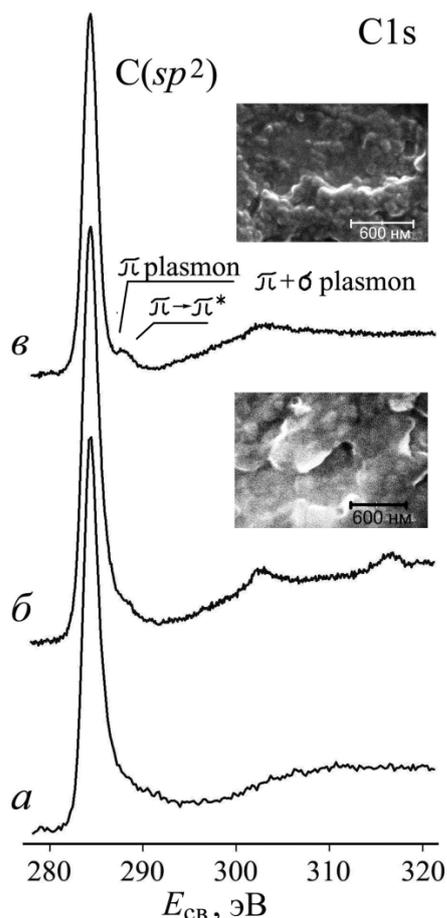


Рис. 4. РФЭ спектры: а – исходное АУВ; б – пленка типа II на меди; в – пленка типа II на кремнии. Вставки – СЭМ изображения исследованных пленок

Fig. 4. XPS spectra: а – initial ACF; б – film on Cu (type II); в – film on Si (type II). Insets present the SEM images of investigated films

При некоторых способах предварительной обработки и «выделения» нанографитов из АУВ формирование нанографитовой пленки на поверхности подложки сопровождается образованием в ней различных углеродных структур: шестигранных нанокристаллов (возможно, мультислойных нанографенов) (рис. 5а); шарообразных структур (рис. 5б), по форме напоминающих фуллерен C_{24} ; трубчатых структур, как бы вырастающих из пленки (рис. 5в, г).

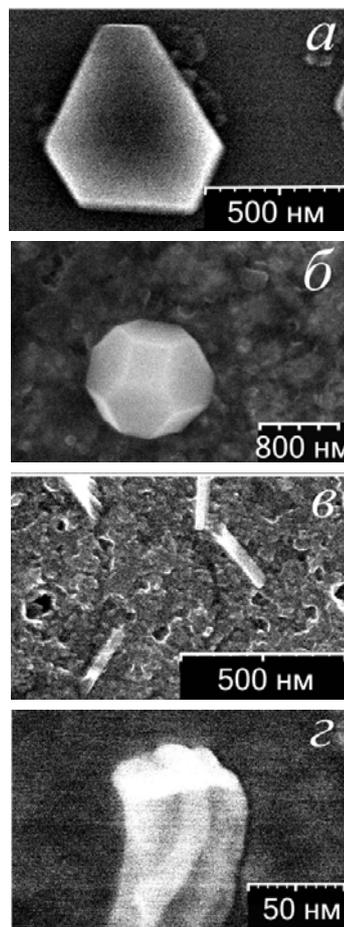


Рис. 5. Примеры различных углеродных структур на поверхности нанографитовых пленок

Fig. 5. Examples of various carbon structures on the nano-graphite film surfaces

ВЫВОДЫ

Используя в качестве исходного нанографитового сырья АУВ, выращены различные пленочные структуры нанографитов на подложках из кремния и меди и изучены их морфологии. Опираясь на данные микроскопических исследований, выделены два типа пленок, отличающиеся пространственной организацией (укладкой) нанографитов на подложках. Методом комбинационного рассеяния показано, что пленки состоят, в основном, из тех же структурных блоков (нанографитов), что и исходные АУВ. Сделан вывод о наличии в нанографитах, образующих пленки, протяженных участков зигзагообразной формы. Отмечено, что присутствие в нанографитовых пленках протяженных зигзагообразных рядов атомов углерода является предпосылкой их нетривиального электронного строения и магнитных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Enoki T., Ando T. Physics and chemistry of graphene: graphene to nanographene. Singapore: Pan Stanford Publishing Pte Ltd. 2013. 476 p.
2. Зиятдинов А.М. // Изв. АН. РАН. Сер. хим. 2015. № 1. С. 1-14;

- Ziatdinov A.M. // Izv. AN. RAS. Ser. Khim. 2015. N 1. С. 1-14 (in Russian).
3. Михеев Г.М., Зонов Р.Г., Образцов А.Н., Волков А.П., Свирко Ю.П. // ПТЭ. 2005. Т. 48. Вып. 3. С. 84-89; Mikheev G.M., Zonov R.G., Obratsov A.N., Volkov A.P., Svirko Yu.P. // Instrum. Exp. Tech. 2005. V. 48. N 3. P. 349-354.
 4. Obratsov A.N., Kleshch V.I., Smolnikova E.A. // Beilstein J. Nanotechnol. 2013. V. 4. P. 493-500.
 5. Lebedev S.G. // Adv. High Energy Phys. 2013. 612582.
 6. Serra A., Buccolieri A., Filippo E., Manno D. // Sensor. Actuat. B-Chem. 2012. V. 161. P. 359-365.
 7. Иони Ю.В., Ткачев С.В., Бульчев Н.А., Губин С.П. // Неорг. матер. 2011. Т. 47. № 6. С. 671-677; Ioni Yu.V., Tkachev S.V., Bulychev N.A., Gubin S.P. // Inorg. Mater. 2011. V. 47. P. 597-603.
 8. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S. // Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 17954-17961.
 9. Marsh H., Rodriguez-Reinoso F. // Activated carbon. Amsterdam: Elsevier. 2006. 536 p.
 10. Николенко Ю.М., Зиятдинов А.М. // ЖНХ. 2012. Т. 57. № 11. С. 1528-1534; Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M. // Russ. J. Inorg. Chem. 2012. V. 57. N 11. P. 1436-1442.
 11. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. // Рос. Хим. Ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 1. № 1. С. 83-91; Bukalov S.S., Mikhailitsyn L.A., Zubavitchus Ya.V., Leytes L.A., Novikov Yu.N. // Ross. Khim. Zhurn. 2006. V. 1. N 1. P. 83-91 (in Russian).
 12. Jawhari T., Roid A., Casado J. // Carbon. 1995. V. 33. N 11. P. 1561-1565.
 13. Tuinstra F., Koenig J.L. // J. Phys. Chem. 1970. V. 53. N 3. P. 1126-1130.
 14. Шульга Ю.М., Костановский И.А., Афанасьев В.П., Иванов Д.А., Столяров Д., Полякова Е., Гусев А.Л. // Альтернатив. энергет. и экология. 2012. № 9. Вып. 113. С. 127-131; Shulga Yu.M., Kostanovskiy I.A., Afanasyev V.P., Ivanov D.A., Stolyarov D., Polyakova E., Gysev A.L. // ISJAE. 2012. V 9. N. 113. P. 127-131 (in Russian).

УДК 621.762:536.75

П.А. Витязь*, В.Т. Сеньют** , Л.В. Маркова***, Т.В. Гамзелева***, М.Л. Хейфец*

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СПЕЧЕННЫХ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

(*Президиум НАН Беларуси,

**Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

***Институт порошковой металлургии)

e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by, vsenyut@tut.by, iscentr@tut.by

Изучено влияние условий модифицирующего отжига и режимов спекания под давлением на структуру, морфологию и фазовый состав углеродных композитов на основе наноалмазов детонационного синтеза и алмазосодержащей детонационной шихты с размерами алмазных частиц 4-10 нм. Показано, что отжиг алмазосодержащей шихты в восстановительной и углеводородной атмосфере способствует повышению механической прочности спеченного под давлением материала. Установлено, что основной кристаллической фазой в образцах на основе очищенных наноалмазов после их вакуумного отжига, термообработки в углеводородной атмосфере и спекания под давлением является алмаз.

Ключевые слова: модифицирование, наноалмазы, алмазосодержащая детонационная шихта, углеродные наноккомпозиты, высокие давления, спекание

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные наноматериалы и связанные с ними нанотехнологии относятся сегодня в мире к числу бурно развивающихся направлений. Одним из впечатляющих примеров реализации принципов нанотехнологий на практике может являться разработка детонационного синтеза наноразмерных алмазов и их применение для получения ма-

териалов и покрытий различного функционального назначения с улучшенными эксплуатационными свойствами. Несмотря на наличие в настоящее время множества углеродных наноматериалов (фуллерены, нанотрубки, графен, луковичный углерод, наноалмаз и др.) пока только производство наноалмаза детонационного синтеза достигло уровня промышленных масштабов, что делает его относительно дешевым и доступным для исполь-

зования в различных областях человеческой деятельности (наука, техника, медицина и др.) [1].

Изучение структурных превращений в наноалмазах при термообработке в вакууме позволило установить влияние температуры отжига на фазовый состав образующихся на их основе углеродных нанокомпозитов. Было показано, что в этом случае имеет место последовательность структурных трансформаций: наноалмаз – луковичная форма углерода – нанографит [2,3].

С другой стороны, фазовый состав углеродных композитов на основе наноалмазов существенно зависит от атмосферы, в которой осуществляется отжиг. Так, если при термообработке порошка наноалмазов в инертной атмосфере в нем увеличивается доля графитовой фазы, т. е. растет отношение sp^2/sp^3 связанного углерода, то при отжиге в атмосфере водорода растет доля sp^3 гибридного углерода [3,4]. Предварительное газофазное модифицирование различных форм углерода (наноалмазов, детонационной шихты, шунгитового углерода) в защитной (восстановительной) атмосфере оказывает существенное влияние на структуру синтезируемых на их основе материалов на нано-, мезо- и микроструктурных уровнях [5]. В этой связи можно ожидать, что предварительный отжиг наноалмазов (алмазосодержащей детонационной шихты) в различных средах будет способствовать сохранению алмазной фазы в углеродных нанокомпозитах, полученных в условиях высокотемпературного спекания при относительно низких давлениях, соответствующих области стабильности графита на фазовой диаграмме углерода.

Целью работы являлось изучение влияния условий модифицирующего отжига и технологических режимов спекания под давлением на структуру, морфологию и фазовый состав углеродных композитов на основе наноалмазов детонационного синтеза с размерами частиц 4-10 нм.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали порошки алмазосодержащей шихты детонационного синтеза с содержанием неалмазных форм углерода около 50 мас.% и порошки наноалмазов, очищенных от неалмазных форм углерода с содержанием несгораемого остатка до 1 мас.% производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск). Спекание порошков в условиях высоких статических давлений выполняли в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой» при давлениях 1,5-4,0 ГПа в диапазоне температур 1200-2000 °С в течение 15-90 с. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского

камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом. Перед спеканием осуществляли предварительный отжиг алмазосодержащей шихты и порошков наноалмазов при нормальном давлении в восстановительной и/или углеводородной атмосферах в диапазоне температур 600-900 °С в течение 1-3 ч. В ряде экспериментов дополнительно проводили отжиг модифицированных наноалмазов в вакууме при давлении 10^{-2} - 10^{-3} мм рт. ст. и температурах 900-1100 °С в течение 1 ч.

Структурные исследования исходных порошков и продуктов спекания осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Исследование фазового состава, определение степени кристалличности образцов и размеров кристаллитов проводили с помощью рентгеноструктурного анализа на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3,0 в $CuK\alpha$ -монохроматизированном излучении в дискретном режиме.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование морфологии поверхности порошков в исходном состоянии показало, что наноалмазы и алмазосодержащая шихта представляют собой слабо связанные конгломераты размером 1-5 мкм, которые в свою очередь состоят из наноразмерных частиц до 10 нм.

Алмазосодержащую шихту после отжига в восстановительной атмосфере (эндогазе) спекали в АВД при давлении 2,5 ГПа. После спекания в течение 15 с были получены компакты, состоящие из конгломератов размерами до 10 мкм и отдельных частиц пластинчатой формы размерами до 3 мкм. Увеличение времени спекания при тех же давлении и температуре до 30 с существенно не повлияло на размеры и форму образовавшихся частиц. После размола компактов в планетарной мельнице было выявлено два вида структурных составляющих – крупные частицы без огранки с размерами 1-2 мкм и мелкие ограненные частицы с размерами 50-200 нм. С увеличением времени спекания до 60 с в структуре материала наблюдаются изменения – происходит образование плотноупакованных графитовых пластинок, имеющих форму шестигранников.

Исследовали также влияние атмосферы отжига на структурные характеристики спеченных из алмазосодержащей шихты нанокомпозитов. Продукты термобарического спекания алмазосодержащей шихты, прошедшей двойной отжиг в восстановительной (эндогаз) и углеводородной (метан) атмосферах существенно отличались от

предшествующих. Проведение дополнительного отжига в углеводородной атмосфере позволило увеличить прочность компактов, полученных при аналогичных условиях спекания, что подтверждается результатами их механического диспергирования.

Для их размола в шаровой мельнице понадобилось в два раза больше времени, чем для размола компактов после однократного отжига шихты в восстановительной атмосфере. При этом в продуктах размола компактов присутствуют крупные частицы размерами до 5 мкм, состоящие из пластинчатых чешуек, а также частицы размерами 100-300 нм с огранкой, содержание которых в порошке составляет 10-15%. Изучение фазового состава компактов, полученных из алмазосодержащей детонационной шихты, показало присутствие в них значительного количества графита, степень кристалличности которого увеличивается с ростом температуры и времени спекания под давлением.

Из анализа рентгенограмм установлено, что основной фазой в образцах на основе детонационной шихты является графит, причем присутствуют как кристаллическая, так и аморфная фазы.

В табл. 1 представлены результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графитовой фазы после отжига и термобарической обработки алмазосодержащей детонационной шихты.

Далее осуществляли отжиг и спекание под давлением наноалмазов, очищенных от неалмазных форм углерода.

Рентгеноструктурные исследования показали, что после отжига наноалмазов в восстановительной (диссаммиак) атмосфере при температуре 900 °С в течение 3 ч и последующего спекания при давлении 2,0 ГПа в течение 15-60 с также образуется графит, размеры кристаллитов и степень кристалличности которого возрастают с увеличением времени спекания под давлением. Проведенный дополнительный отжиг наноалмазов в СО/СО₂-атмосфере при 900 °С в течение 1 ч и последующее спекание под давлением в течение 15-30 с способствует подавлению графитизации наноалмазов и рекристаллизации графита, что проявляется в уменьшении размеров кристаллитов и степени кристалличности графита. Увеличение времени термобарического спекания с 30 до 60 с приводит к повышению степени кристалличности графита с 24% до 32%.

На рис.1 представлена морфология поверхности компакта на основе спеченных под давлением наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и СО/СО₂-атмосфере. Видны хорошо

ограниченные частицы кубической формы с размерами от 1 до 5 мкм.

Таблица 1

Параметры тонкой структуры графита в продуктах спекания алмазосодержащей детонационной шихты после отжига в восстановительной атмосфере и спекания под давлением

Table 1. The fine structure parameters of graphite in the sintered products on the basis of diamond-containing blend after annealing in reducing atmosphere and sintering under pressure

Номер образца	Режим спекания	Размер кристаллитов, D _{эфф.} , Å		Степень кристалличности графита, %
		Кристаллическая фаза графита	Аморфная фаза графита	
1	P=2,0 ГПа t=15 с	52±1,106	20±1,104	44,85
2	P=2,0 ГПа t=30 с	103±1,103	66±1,1	48,02
3	P=2,0 ГПа t=60 с	105±1,102	75±1,105	70,15
4	P=2,5 ГПа t=60 с	110±1,102	79±1,101	70,93
5	P=2,5 ГПа 80 с	70±4,008	50±4,002	77
6	P=2,5 ГПа t=90 с	109±3,988	41±4,004	85

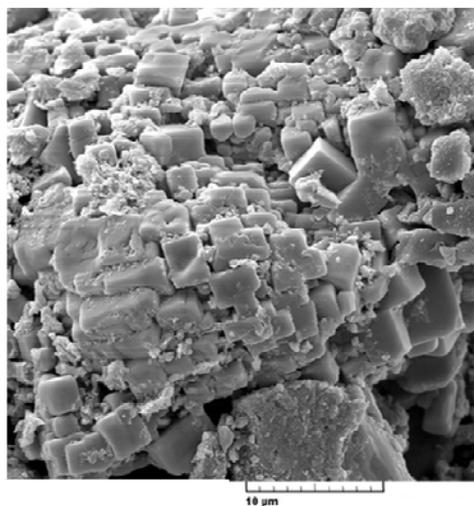


Рис. 1. Морфология поверхности компакта на основе спеченных наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и СО/СО₂-атмосфере

Fig. 1. The surface morphology of the compact based on sintered nano-diamonds after annealing in dissociated ammonia atmosphere and CO/CO₂-atmosphere

Был проведен сравнительный рентгеноструктурный анализ спеков из наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и углеводородной атмосфере. Установлено, что размер кристаллитов алмазов как в первом, так и во втором случаях составляет около 5 нм.

На рис. 2 показана поликристаллическая частица, состоящая из нанодIAMAZОВ размерами 10-15 нм, полученная в результате размола спека на основе очищенных нанодIAMAZОВ после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением 2,0 ГПа.

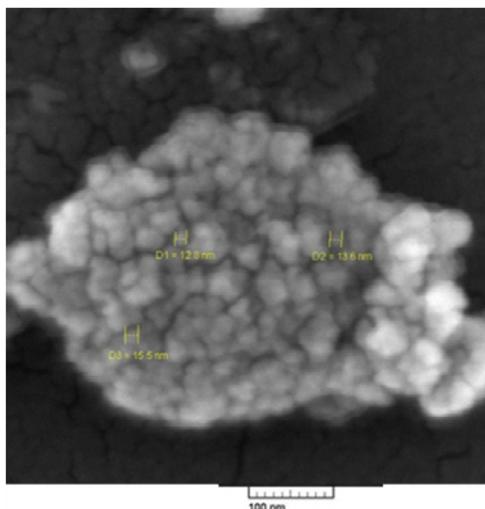


Рис. 2. Поликристаллическая частица на основе нанодIAMAZОВ после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением

Fig. 2. Polycrystalline particle based on nano-diamonds after annealing in an atmosphere of hydrocarbon and sintering under pressure

Одной из причин графитизации нанодIAMAZОВ при их спекании является кислород. Ранее было показано [1,6], что вакуумная термообработка нанодIAMAZОВ позволяет удалить поверхностные кислородсодержащие соединения.

Поэтому перед термобарической обработкой порошок нанодIAMAZОВ предварительно подвергали вакуумному отжигу при температуре 1100 °С с целью удаления адсорбированных поверхностных соединений и модифицирования поверхности нанодIAMAZОВ тонким (порядка 1 нм) слоем графита. После этого проводили дополнительный отжиг порошка в атмосфере метана и термобарическую обработку при давлении 2,0 ГПа и температуре 1500 °С при изотермической выдержке в течение 15-30 с. В результате был получен материал, состоящий из поликристаллических ограниченных частиц с размерами 0,3-0,5 мкм.

Исследование фазового состава композиций на основе нанодIAMAZОВ, подвергнутых предварительному отжигу в вакууме и углеводородной атмосфере, показало, что основной кристаллической фазой в полученных образцах является алмаз, а не графит, как в указанных выше случаях. Содержание алмазной фазы, определенной рентгенографическим методом, составило порядка 40%. При этом было установлено, что увеличение

давления спекания с 2,0 до 4,0 ГПа способствует сохранению свыше 50% алмазной фазы.

В табл. 2 представлены результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов алмазной и графитовой фаз после отжига очищенных нанодIAMAZОВ в вакууме и в атмосфере метана с последующей термобарической обработкой порошка при давлении 4 ГПа. В этом случае в нанокристаллической матрице образуются достаточно крупные алмазные частицы с ограниченной размерами 1-1,5 мкм.

Таблица 2

Параметры тонкой структуры графита и алмаза в продуктах спекания очищенных нанодIAMAZОВ после отжига в вакууме, атмосфере метана и спекания под давлением

Table 2. The fine structure parameters of graphite and diamond in the sintered products on the basis of purified nanodiamonds after vacuum annealing, annealing in methane atmosphere and sintering under pressure

Режим спекания	Состав	Размер кристаллитов, $D_{эфф}$, Å		Степень кристалличности, %
		Кристаллическая фаза	Аморфная фаза	
P = 4,0 ГПа t = 15 с	Для фазы графит	72±11,766	78±11,766	–
	Для фазы алмаз	30±5,803		77,21
P = 2,0 ГПа t = 15 с	Для фазы графит	89±6,941	76±6,930	–
	Для фазы алмаз	25±5,803		42,77

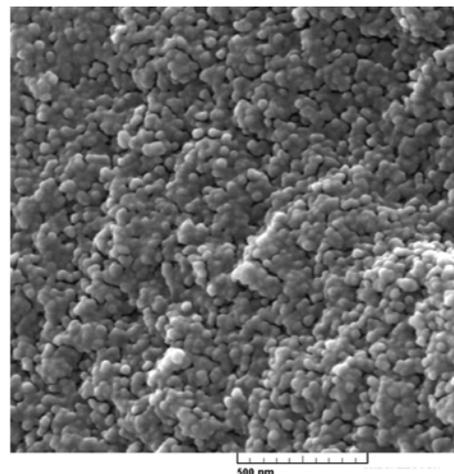


Рис. 3. Морфология поверхности компакта на основе нанодIAMAZОВ после вакуумного отжига и модифицирования титаном

Проводили исследование влияния модифицирования очищенных от неалмазных форм углерода нанодIAMAZОВ на процесс получения алмазных субмикронных наноструктурных порошков

ков. Так, с помощью процесса химико-термического осаждения осуществляли модифицирование порошков нанодIAMAZOV карбидообразующими элементами – кремнием, бором и титаном [7]. Модифицирование порошков нанодIAMAZOV указанными элементами позволило повысить температуру и время спекания в условиях высоких давлений и температур без признаков графитизации алмаза. На рис. 3 представлена морфология спека из нанодIAMAZOV, модифицированных титаном. Перед спеканием под давлением 2,5 ГПа порошок отжигали в вакууме, затем проводили его модифицирование титаном. В результате были получены компакты, состоящие из округлых монодисперсных поликристаллических частиц размером около 0,05 мкм, состоящие, в свою очередь, из кристаллитов нанодIAMAZOV величиной порядка 15 нм.

ВЫВОДЫ

Отжиг алмазосодержащей шихты в углеводородной атмосфере способствует повышению механической прочности спеченного материала, а увеличение времени термобарического спекания независимо от вида атмосферы, в которой осуществляется отжиг, приводит к графитизации материала на ее основе.

Установлено, что основной кристаллической фазой в образцах на основе очищенных нанодIAMAZOV после их вакуумного отжига, термообработки в углеводородной атмосфере и спекания под давлением является алмаз. Повышение давления спекания с 2,0 до 4,0 ГПа способствует сохранению свыше 50% алмазной фазы.

Комплексное модифицирование нанодIAMAZOV, заключающееся в вакуумном отжиге и химико-термической обработке, совмещенной с осаждением титана из газовой фазы, позволяет при относительно низком давлении до 2,5 ГПа получать компакты на основе округлых монодисперсных

поликристаллических частиц величиной около 0,05 мкм, состоящие из нанодIAMAZOV с размерами порядка 15 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Витязь П.А., Жорник В.И., Ильющенко А.Ф., Сеньют В.Т., Комаров А.И., Корженевский А.П., Ивахник А.В.** НанодIAMAZOV детонационного синтеза: получение и применение. / Под общ. ред. П.А. Витязя. Минск: Беларус. наука. 2013. 381 с.;
Vityaz P.A., Zhornik V.I., Il'yushchenko A.F., Senyut V.T., Komarov A.I., Korzhenevsky A.P., Ivakhnik A.V. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application. / Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2013. 381 p.
2. **Okotrub A.V., Bulusheva L.G., Gusel'nikov A.V., Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V.** // Carbon. 2004. V. 42. N 5–6. P. 1099–1102.
3. **Vul A.Ya.** Characterization and physical properties of UNCD particles / Ultrananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications. / Ed. by O. Shenderova. William Andrew Publishing. 2006. 600 p.
4. **Долматов В.Ю.** Детонационные нанодIAMAZOV. Получение, свойства, применение. С-Пб.: НПО «Профессионал». 2011. 536 с.;
Dolmatov V.Yu. Detonation nano-diamonds: Preparation, properties, application. St. Petersburg: NPO «Professional». 2011. 536 p. (in Russian).
5. **Vityaz P.A., Senyut V.T., Il'yushchenko A.F., Heyfez M.L., Solntsev K.A., Barinov S.M., Kolmakov A.G.** // Inorganic Materials: Applied Research. 2013. V. 4. N 1. P. 60–65.
6. **Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сеньют В.Т.** Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. / Под общ. ред. П.А. Витязя. Минск: Беларус. наука. 2011. 527 с.;
Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A., Komarov A.I., Senyut V.T. Modification of Materials and Coatings by Nanosized Diamond-Containing Additives. / Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 527 p.
7. **Сеньют В.Т.** // Научные техн. в машиностроении. 2013. № 10. С. 3–8;
Senyut V.T. // Naukoemkie tekhnologii v mashinostroyenii. 2013. N 10. P. 3–8 (in Russian).

Общероссийская общественная организация специалистов
в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

А.А. Шульженко*, Е.Е. Ашкинази**, Л.Ф. Стасюк*, В.Г. Гаргин*, А.П. Загора*, В.Г. Ральченко**

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНЫХ АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫХ ПЛАСТИН, СПЕЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОПОРОШКОВ АЛМАЗА ПОПИГАЙСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

(*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины,

**Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН)

e-mail: kybor@ism.kiev.ua; ashkinazi@nsc.gpi.ru

Изучена возможность использования при изготовлении гибридных алмазно-твердосплавных пластин микропорошков импактного алмаза Попигайского месторождения. В результате проведенных исследований установлено, что неоднородность дисперсного состава поликристаллического слоя сказывается на его физико-механических и эксплуатационных свойствах. Преодоление влияния этого негативного фактора возможно путем предварительной подготовки исходного микропорошка алмаза, обеспечивающей однородность его зернового состава, физико-механических свойств (прочности), что позволит максимально сохранить исходные зерна в условиях высокого давления.

Ключевые слова: алмаз, CVD алмаз, алмазно-твердосплавная пластина, высокое давление, спекание, твердость, износостойкость

Алмазно-твердосплавная пластина (АТП) представляет собой неразъемное соединение алмазного поликристаллического слоя с твердым сплавом группы ВК (рис. 1), полученное спеканием алмазных зерен синтетических или природных микропорошков на вольфрамо-кобальтовой подложке в аппарате высокого давления (АВД) при температуре 1800-2000 °С и давлении 7,7 ГПа [1].

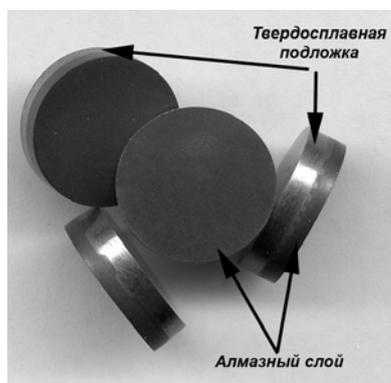


Рис. 1. Алмазно-твердосплавная пластина (АТП)

Fig. 1. Diamond-carbide plates (DCP)

АТП используют для оснащения долот для бурения скважин на нефть и газ, для бурения шпуров в угольной промышленности, коронок геологоразведочного бурения и т.п. Отличительной особенностью работы АТП в инструменте по сравнению с другими поликристаллическими материалами является то, что по мере износа алмазного слоя его кромка остается острой за счет опережающего износа твердосплавной подложки (пластины) у резов АТП. В этом случае резец

длительное время сохраняет остроту за счет выступающей острой кромки поликристаллической алмазной пластины, износ которой отстает от износа твердосплавной подложки. В результате улучшается породоразрушающая эффективность пластины и увеличивается скорость бурения долота, коронки и т. п. Особенно эффективно применение АТП в долотах при бурении скважин в породах с упруго-пластичными свойствами (IV-VII категорий буримости). По сравнению с твердосплавным инструментом, при использовании АТП скорость бурения возрастает в 1,5 раза, а стойкость в 5-15 раз.

В работе [2], посвященной созданию гибридной АТП, установлено, что армирование алмазного слоя пластинами CVD алмаза способствует повышению износостойкости АТП благодаря тому, что твердость пластины CVD алмаза не менее, чем вдвое превышает твердость алмазного поликристаллического слоя АТП.

Ранее [3] было также показано, что свойства (степень изометричности, морфология, геометрическая и кристаллографическая неоднородность, чистота) микропорошков, формирующих алмазный слой, оказывают существенное влияние на качество спекаемых АТП.

Целью настоящей работы является исследование возможности использования при изготовлении гибридных АТП микропорошков импактного алмаза Попигайского месторождения, об уникальности физических свойств которого свидетельствуют многочисленные экспериментальные исследования [4].

Отличительной чертой зерен микропорошка попигайского алмаза является их более уплотненная форма (коэффициент уплотнения зерен $K_{упл}$ на 22% больше по сравнению с микропорошками синтетического алмаза и природного алмаза из кимберлитовых и лампроитовых трубок). В зернах алмаза Попигайского месторождения прослеживается слоистая структура, т.е. имеет место наследование слоистой структуры исходного графита, указывающее на мартенситный тип перестройки решетки.

Средний размер зерен микропорошка Попигайского месторождения, используемого нами для изготовления гибридных АТП, составляет ~37 мкм. По данным рентгенофазового анализа, основными фазами, из которых состоит зерно попигайского алмаза, являются кубический алмаз с размером кристаллической ячейки $a=0,35543(72)$ нм и лонсдейлит с параметрами $a=0,24893(0)$ нм и $c=0,41147(0)$ нм. Величина абразивной способности данного микропорошка составляла 7,8 усл. ед. против 4,7 усл. ед. для микропорошка синтетического алмаза [5]. Абразивную способность микропорошков определяли на приборе УАС-2М при обработке пластин корунда. Ее численное значение определялось как отношение массы сошлифованного корунда к массе затраченного алмазного микропорошка.

Для армирования поликристаллического алмазного слоя АТП использовали пластины CVD алмаза, изготовленные в ЦЕНИ ИОФ им. А.М. Прохорова РАН, размером $0,5 \times 0,5 \times 4,0$ мм.

Твердосплавная подложка была изготовлена из твердого сплава марки ВК20.

Спекание гибридных АТП проводили в аппарате высокого давления типа «тороид-30» при давлении 7,7 ГПа и температуре 1800 °С, продолжительность изотермической выдержки 60 с. Была разработана специальная ячейка высокого давления, обеспечивающая однородное тепловое поле в радиальном направлении.

При использовании общепринятой технологии спекания алмазно-твердосплавных пластин при формировании поликристаллического алмазного слоя происходит пропитка последнего кобальтом в результате его диффузии из твердосплавной подложки [1]. Предварительными экспериментами нами было установлено, что при использовании алмазов Попигайского месторождения пропитка последних кобальтом за счет материала подложки (WC-Co) сильно затруднена вследствие дробления большинства зерен под воздействием высокого давления (рис. 2).

В этой связи исходная шихта для формирования алмазного слоя состояла из смеси микро-

порошка импактного алмаза с 15% (по массе) порошка кобальта, что позволило улучшить качество пропитки алмазного микропорошка кобальтом и обеспечить в конечном итоге более прочное соединение поликристаллического алмазного слоя с твердосплавной подложкой.

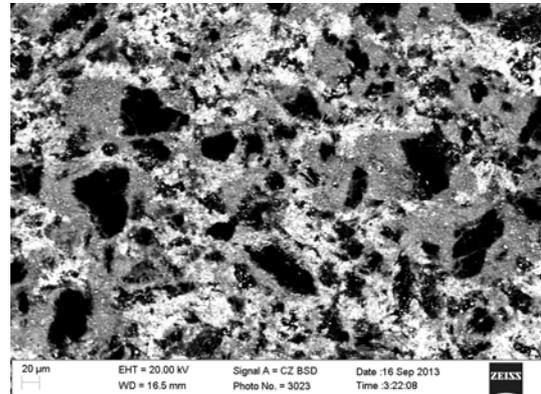


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП (увеличение $\times 500$)

Fig. 2. Electron microscope image of the microstructure of polycrystalline diamond layer of hybrid DCP (magnification $\times 500$)



Рис. 3. Гибридная АТП с алмазным слоем, спеченным из микропорошка алмаза Попигайского месторождения, армированным пластинами CVD алмаза: а – вид сверху; б – вид сбоку

Fig. 3. Hybrid DCP with the diamond layer sintered from diamond micro-powder of Popigai deposit reinforced with plates of CVD diamond

Сборку ячейки высокого давления проводили согласно схеме, описанной в [2]. Пластинки CVD алмаза в алмазоносном слое размещали с помощью специально разработанного приспособления.

Внешний вид изготовленных пластин приведен на рис. 3.

После спекания заготовки АТП подвергались механической обработке, после которой АТП имела диаметр 13,5 мм и высоту – 3,5 мм.

На рис. 4 показано электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП, полученное с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) EVO 50XVP, ULTRA Plus (Zeiss), а в табл. 1 приведены результаты элементного анализа областей алмазного слоя, указанных на рис.4.

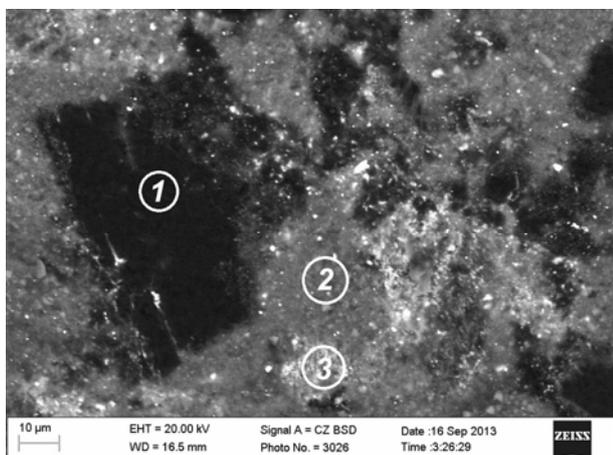


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение микроструктуры поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП с указанием областей, в которых проводился элементный анализ (увеличение $\times 2000$)

Fig. 4. Electron microscope image of the microstructure of polycrystalline diamond layer of hybrid DCP with indicating the areas in which the element analysis (magnification $\times 2000$) was carried out

Таблица 1

Элементный анализ участков поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП, указанных на рис. 4

Table 1. Elemental analysis of parts of the polycrystalline diamond layer of hybrid DCP indicated in Fig. 4

Участок	Содержание элемента, % (по массе)		
	C	Co	W
1	99,31	0,40	0,29
2	81,89	14,17	3,95
3	68,08	26,83	5,09

Как следует из рис. 4, микроструктура поликристаллического алмазного слоя гибридной АТП неоднородна, отличается большим разбросом по размеру составляющих его частиц. Этот результат согласуется с ранее полученным нами

результатом морфометрической аттестации микропорошка попигайского алмаза [5].

Неоднородность дисперсного состава поликристаллического слоя сказывается в конечном итоге на его физико-механических свойствах, а именно, на твердости.

Твердость поликристаллического слоя определяли на микротвердомере ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса. Замеры твердости производили при нагрузке на индентор 4,9 Н. Размер диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении $\times 800$. Анализ полученных результатов, показал, что твердость отдельных крупных зерен алмаза (участок 1 на рис. 4) в поликристаллическом слое составляет 130-140 ГПа, а твердость мелкокристаллических образований составляет в зависимости от содержания кобальта (табл.1) от 55-60 ГПа (участок 2) до 30–35 ГПа (участок 3).

Эти данные коррелируют с ранее полученным результатом измерения твердости HV, спеченных при высоком давлении поликристаллов из микропорошков попигайского алмаза с добавкой кремния, в которых твердость на зернах более крупного размера (около 40мкм) составляла 140-145 ГПа, а твердость мелкокристаллических агломератов, составляет 73-77 ГПа [5].

Неоднородность физико-механических свойств (твердости) сказывается на такой важной эксплуатационной характеристике АТП, как износостойкость.

Исследования износостойкости породоразрушающих элементов из гибридных АТП проводились при точении Коростышевского гранита XI категории по буримости на специальном стенде, созданном на базе токарно-винторезного станка модели ДИП-200.

Коростышевский гранит характеризуется стабильными свойствами, высокой твердостью и абразивностью. При испытаниях использовалась специальная оснастка для закрепления керна горной породы в виде разрезного цилиндра и стакана, а также специальный резец для закрепления исследуемого образца режущего АТП.

Интенсивность изнашивания I (мг/м) определяется как отношение износа по массе породоразрушающего элемента $\Delta m = m_n - m_k$ к величине проходки на породоразрушающий элемент L , где m_n и m_k (мг) – массы образца, соответственно до и после тестирования:

$$I = \frac{\Delta m}{L} \text{ [мг/м]}, \quad L = \frac{\pi D n}{60} t,$$

где D – диаметр керна, м; n – частота вращения шпинделя станка, мин^{-1} ; t – время резания, мин.

Сравнительные испытания образцов АТП проводили при следующих параметрах: скорости резания – 1,12 м/с, путь точения – 1120 м, время точения – 1000 с.

Результат сравнительных испытаний при точении коростышевского гранита XI категории секторов рабочего торца (участка с пластиной CVD алмаза и без нее) гибридной АТП с поликристаллическим слоем из алмазов Попигайского месторождения приведены в табл. 2. Глубина реза составляла 0,5 мм.

Таблица 2

Сравнительные испытания секторов рабочего торца АТП при точении коростышевского гранита XI категории

Table 2. Comparative tests of sectors of working face of DCP at the turning of Korostyshevskiy granite of XI category

Исследуемый участок пластины	Масса вставки, мг		Износ по массе, мг	Интенсивность изнашивания по массе, I, мг/км
	Начальная	Конечная		
Алмазный поликристаллический слой	5959,0	5930,0	29,0	30,67
Алмазный поликристаллический слой, содержащий CVD алмаз	5930,0	5920,0	10,0	10,58

Для сравнения нами была исследована износостойкость АТП с алмазным поликристаллическим слоем из микропорошка синтетического алмаза марки АСМ со средним размером зерен ~35 мкм. Следует отметить, что в этом случае пропитка алмазного микропорошка в процессе спекания АТП осуществлялась исключительно за счет кобальта из твердосплавной подложки.

Было установлено, что в этом случае износостойкость алмазного слоя (не содержащего CVD алмаз) составляет ~15 мг/км, т.е. практически в два раза превышает износостойкость поликристаллического слоя из микропорошка алмаза Попигайского месторождения (табл. 2).

Причиной более низкой износостойкости поликристаллического алмазного слоя из попигайских алмазов является неравномерная пропит-

ка кобальтом поликристаллического алмазного слоя вследствие большой неоднородности зернового состава микропорошка попигайского алмаза, возникающей в результате дробления при высоком давлении его зерен (в особенности уплотненного габитуса, преобладающего в порошке).

Преодоление влияния этого негативного фактора возможно путем предварительной подготовки исходного микропорошка алмаза Попигайского месторождения, обеспечивающей однородность его зернового состава, физико-механических свойств (прочности), что позволит максимально сохранить исходные зерна в условиях высокого давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. К.: Наук. Думка. 1989. 192 с.; Shulzhenko A.A., Gargin V.G., Shishkin V.A., Bochechka A.A. Polycrystalline materials based on diamond. Kiev.: Nauk. Dumka, 1989. 192 p. (in Russian).
2. Новиков Н.В., Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Соколов А.Н., Богданов Р.К., Загора А.П., Осипов А.С., Ральченко В.Г., Конов В.И. Патент Украины № 83326. 2013; Novikov N.V., Shulzhenko A.A., Gargin V.G., Sokolov A.N., Bogdanov R.K., Zakora A.P., Osipov A.S., Ralchenko V.G., Konov V.I. Ukraine Patent № 83326. 2013.
3. Никитин Ю.И., Богатырева Г.П., Гаргин В.Г., Стасюк Л.Ф., Полторацкий В.Г., Смекаленков С.В., Заболотный С.Д. // Сб. научн. тр. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения». Вып. 13. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. 2010. С. 86–91; Nikitin Yu.I., Bogatyreva G.P., Gargin V.G., Stasyuk L.F., Poltoratskiy V.G., Smekalenkov S.V., Zabolotnyi S.D. // Collect. Sci. Papers Tools for rock destruction and metal treatment – techniques, technology and applications. Issue 12. Kiev: Bakul' ISM. Natl. Acad. Sci. 2010. P. 86–91 (in Russian).
4. Афанасьев В.П., Похиленко Н.П. // Инноватика и экспертиза. 2013. Вып. 1(10). С. 9–15; Afanasiev V.P., Pokhilenko N.P. // Innovatika and expertiza. 2013. N 1(10). С. 9–15 (in Russian).
5. Шульженко А.А., Ашкинази Е.Е., Соколов А.Н., Петасюк Г.А., Александрова Л.И., Гаргин В. Г., Ральченко В.Г., Совык Д.Н., Конов В.И., Ткач В.Н., Белявина Н.Н., Шамраева В.С. // Сверхтв. материалы. 2014. № 3. С. 18–28; Shul'zhenko A.A., Ashkinazi E.E., Sokolov A.N., Petasyuk G.A., Aleksandrova L.I., Gargin V.G., Ral'chenko V.G., Sovyk D.N., Konov V.I., Tkach V.N., Belyavina N.N., Shamraeva V.S. // J. Superhard Mater. 2014. V. 36. N 3. P. 156–164.

Л.Ю. Антипина***, Т.П. Сорокина***, П.Б. Сорокин***

ПРЕВРАЩЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗНУЮ ПЛЕНКУ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ХИМИЧЕСКОЙ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ

(*Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов),

**Московский физико-технический институт (государственный университет))

e-mail: lyuantipina@tisnum.ru

В данной работе мы предложили теоретическую модель получения чистых алмазных пленок с помощью химической функционализации графена. Наши ab initio расчеты показали, что в зависимости от типа функционализации графен может безбарьерно переходить кубическую или гексагональную алмазную пленку с различной поверхностью и свойствами. Мы изучили функционализацию водородом, фтором и водой при различных температурах и давлениях.

Ключевые слова: DFT, графен, многослойный графен, алмазная пленка

Получение графена [1] положило начало новой области исследований – 2D материалы и их свойства. Потенциальное применение графена в нанoeлектронике осложнено его металлической природой. Одним из способов изменения его свойств (электронные, механические, оптические) является процесс функционализации его поверхности различными адатомами и молекулярными группами, например водородом, фтором, азотом, кислородом и пр. Тип, концентрация и расположение адатомов на поверхности графена могут существенно повлиять на электронные свойства материала.

Полностью функционализированный графен можно рассматривать в качестве первого члена в серии sp^3 -гибридизованных углеродных пленок, конформеры которых принадлежат к семейству алмазных пленок с различной поверхностью. Было установлено [2-4], что адсорбция адатомов на поверхности многослойного графена приводит к связыванию верхних углеродных слоев с нижними и, в дальнейшем, к формированию алмазной пленки без какого-либо активационного барьера (по крайней мере, для пленок, содержащих 2-6 слоев). В работе [3] этот эффект был назван химически-индуцированным фазовым переходом.

В то время как бензол можно назвать элементарной единицей графена, молекула циклогексана может быть названа элементарной единицей функционализированного графена. При этом различные конформеры циклогексана определяют конформеры функционализированного графена.

Наиболее энергетически выгодный изомер циклогексана «кресло» соответствует двум конформерам графана (гидрированного графена): «кресло1» и «кресло2», тогда как конформер «лодка» соответствует двум другим конформерам графана: «лодка1» и «лодка2» [5] (рис. 1).

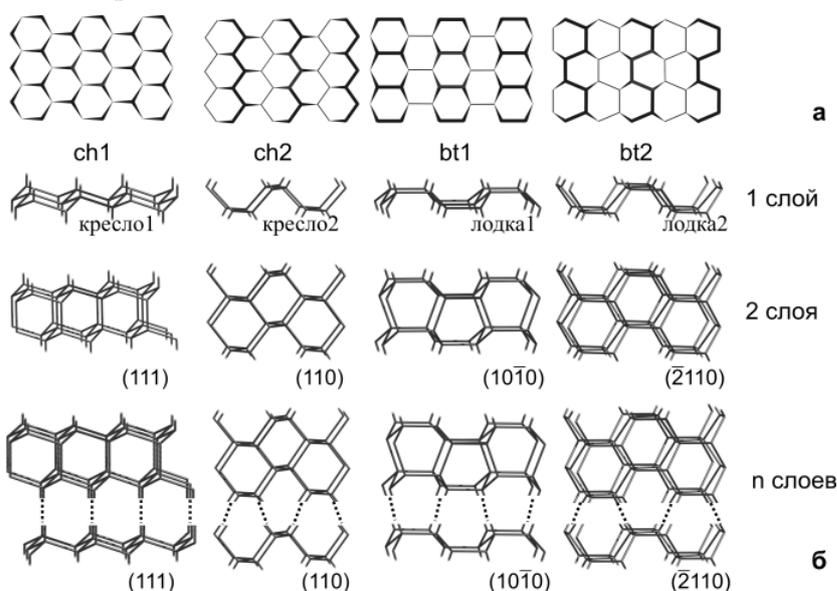


Рис. 1. а - Вид сверху и б - сбоку и название функционализированных конформеров одно-, двух- и трехслойного графена, рассматриваемых в данной работе. Однослойный функционализированный графен назван в соответствии с названием конформеров, в то время как sp^3 -гибридизованные пленки названы в соответствии с ориентацией образованной поверхности
Fig. 1. а - Top and б - side views and name of functionalized single, bi-, and three-layer diamond films. Single-layer functionalized graphene was named according to the name of conformers whereas the sp^3 -hybridized films were named according to the orientation of surface been formed

Все эти конфигурации можно рассматривать как первые члены семейства sp^3 -гибридизи-

рованных пленок с различной кристаллографической ориентацией поверхности. Функционализированный графен из «кресло1» и «кресло2» конформаций относится к группе алмазных пленок с (111) и (110) поверхностями с кристаллом алмаза в предельном случае, в то время как «лодка1» и «лодка2» конформации являются первыми членами пленок с (1010) и (2110) поверхностями с кристаллом лонсдейлита (гексагонального алмаза) в предельном случае [3].

Различные конформеры имеют разную энергетическую стабильность, таким образом, мы можем говорить о важной связи между структурной химии изомеров и химии твердых поверхностей и наноматериалов. В связи с этим, проведение экспериментально-контролируемой функционализации графена является важной задачей для дальнейших технологических применений данного материала.

В данной работе мы подробно изучили формирование алмазных пленок из графена, функционализованного различными адатомами и молекулярными группами, и оценили внешние условия для формирования различных конформе-

ров функционализированного графена. Все расчеты атомной и электронной структуры графена и его конформеров проводились с использованием теории функционала плотности [6, 7] в PBE-PAW приближении [8] с периодическими граничными условиями с использованием пакета VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package) [9].

Мы изучали одно-, двух- и трехслойный функционализированный графен и установили связь структуры и ориентации поверхности пленок от типа поверхности функционализации и внешних условий (Т, Р). Было показано, например, что в случае функционализации графена водородом (рис. 2) или фтором (рис. 3) можно получить только две конформации: «кресло1» и «кресло2», остальные конформации энергетически менее стабильны. При этом следует отметить их кинетическую стабильность: барьер обратного перехода от алмазной пленки в n-слойный графен (рис. 2в, 3в) составляет > 2 эВ. При этом, как видно из рисунков 2в и 3в, барьер получения пленок из графена зависит от типа адатомов. В случае атомарного водорода или фтора данный процесс происходит практически безбарьерно, в то время как

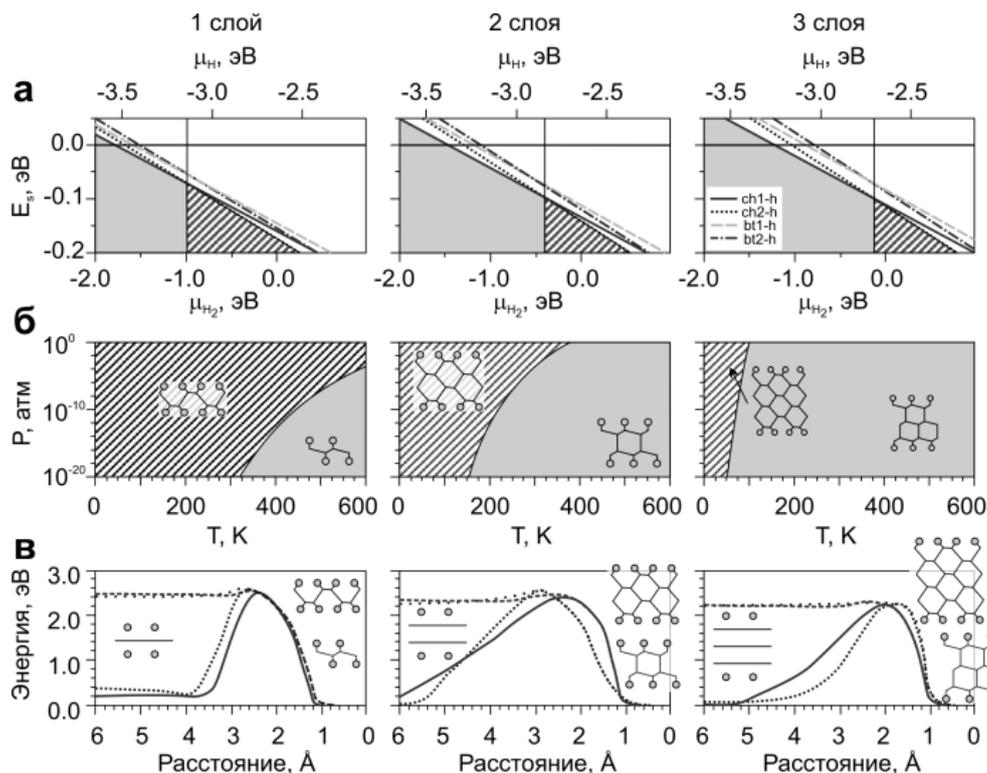


Рис. 2. а - Зависимость энергии образования от химического потенциала для различных конформеров гидрированной алмазной пленки. Дополнительная верхняя (нижняя) ось показывает значения химического потенциала для атомарного (молекулярного) водорода; б - Фазовая диаграмма (Р, Т) стабильности гидрированной алмазной пленки; в - Барьер перехода от n-слойного графена к функционализированной водородом алмазной пленке в зависимости от расстояния С-Н. На рисунке представлены схематические изображения структуры алмазной пленки

Fig. 2. a - Formation energies versus chemical potential for the different conformers of hydrogenated diamond film. The additional upper (lower) axis shows the values of chemical potential of molecular (atomic) hydrogen; б - Phase diagrams (P, T) of stability of the hydrogenated diamond films; в - Potential energy curves show the transition from one-, bi- and three-layer graphene with hydrogenated surface into diamond films (chosen as zero energy level). All energies are plotted versus the average length of surface C-H bond. The schematics at the inset illustrate the initial and final structures

при использовании молекулярного водорода на его диссоциацию и присоединение необходимо потратить ~ 2 эВ. В случае молекулярного фтора данный барьер в 2 раза меньше (~ 1 эВ), что подтверждается многими экспериментальными данными [10-13]. При этом конформация «кресло1» (ch1) может существовать только при повышенных температурах в случае однослойной пленки ($T > 500$ К при $p^0 = 1$ атм, рис. 2б, 3б), в то время как с ростом толщины пленки область стабильности увеличивается. И уже в случае трехслойной пленки данная конформация может существовать при температурах $T \sim 50-100$ К, в то время как «кресло2» (ch2) существует только при очень низких температурах. В случае фторированной поверхности трехслойной пленки стабильна только конформация «кресло1» (ch1).

В случае же функционализации водой образование пленок термодинамически не выгодно (энергия связывания больше нуля), однако, если мы сможем преодолеть барьер ~2.5 эВ (рис. 4с), то в дальнейшем можно получить пленки не только с алмазной, но и лонсдейлитовой структурой (рис. 4),

т.к. на диаграмме состояния есть области, в которых гексагональная пленка более термодинамически выгодна, чем кубическая. Например, в случае двухслойной и трехслойной структуры при низких концентрациях паров воды ($p^0 < 10^{-15}$ атм) и высоких температурах ($T > 500$ К) есть область существования лонсдейлитовой структуры (bt1 и bt2 конформации, рис. 4а и б).

Также мы изучили электронные свойства пленок. Было показано, что зонная структура и поведение запрещенной зоны зависит от функционализации поверхности и толщины пленки. Пленки, функционализированные водородом и водой, показывают в большинстве прямую запрещенную зону, и значение энергии запрещенной зоны уменьшается с увеличением толщины пленки, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. В случае фторированных пленок наблюдается переход от прямой к непрямой запрещенной зоне при увеличении до трех слоев.

Также, в противоположность предыдущим случаям, фторированные пленки показывают увеличение ширины запрещенной зоны с увеличением толщины пленки.

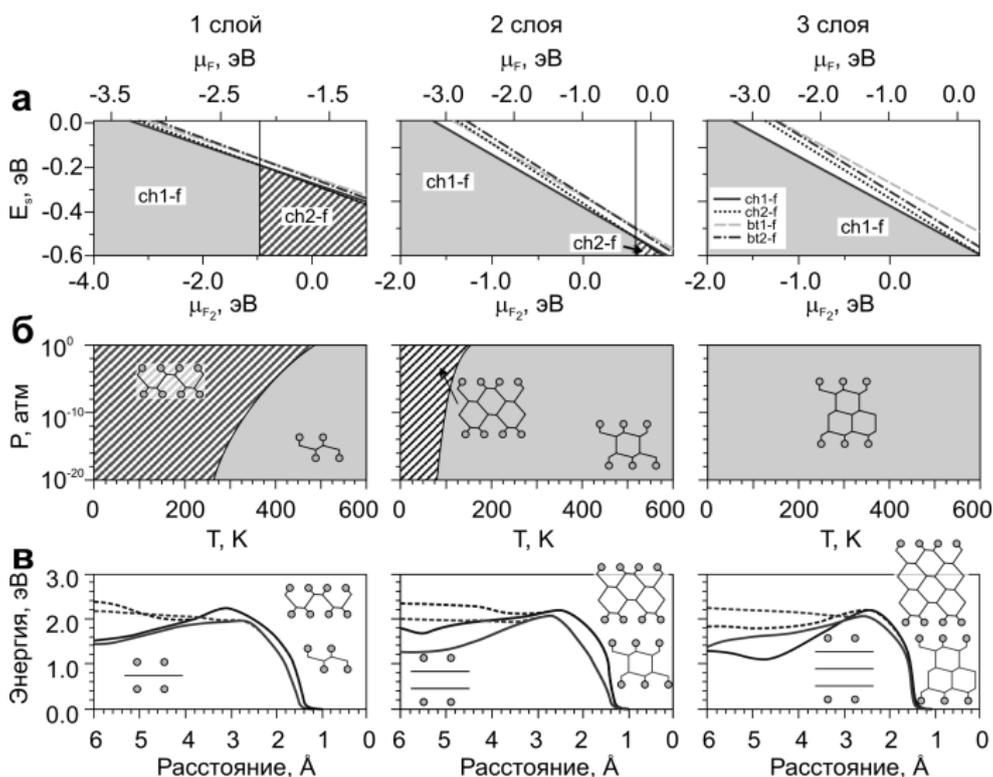


Рис. 3. а - Зависимость энергии образования от химического потенциала для различных конформеров фторированной алмазной пленки. Дополнительная верхняя (нижняя) ось показывает значения химического потенциала для атомарного (молекулярного) фтора; б - Фазовая диаграмма (P, T) стабильности фторированной алмазной пленки; в - Барьер перехода от n-слойного графена к функционализированной фтором алмазной пленке в зависимости от расстояния C-F. На рисунке представлены схематические изображения структуры алмазной пленки

Fig. 3. а - Formation energies versus chemical potential for the different conformers of fluorinated diamond films. The additional upper (lower) axis show the value of chemical potential of molecular (atomic) fluorine; б - Phase diagrams (P, T) of stability of the fluorinated diamond films; в - Potential energy curves show the transition from one-, bi- and three-layer graphene with hydrogenated surface into diamond films (chosen as zero energy level). All energies are plotted versus the average length of surface C-F bond. The schematics at the inset illustrate the initial and final structures

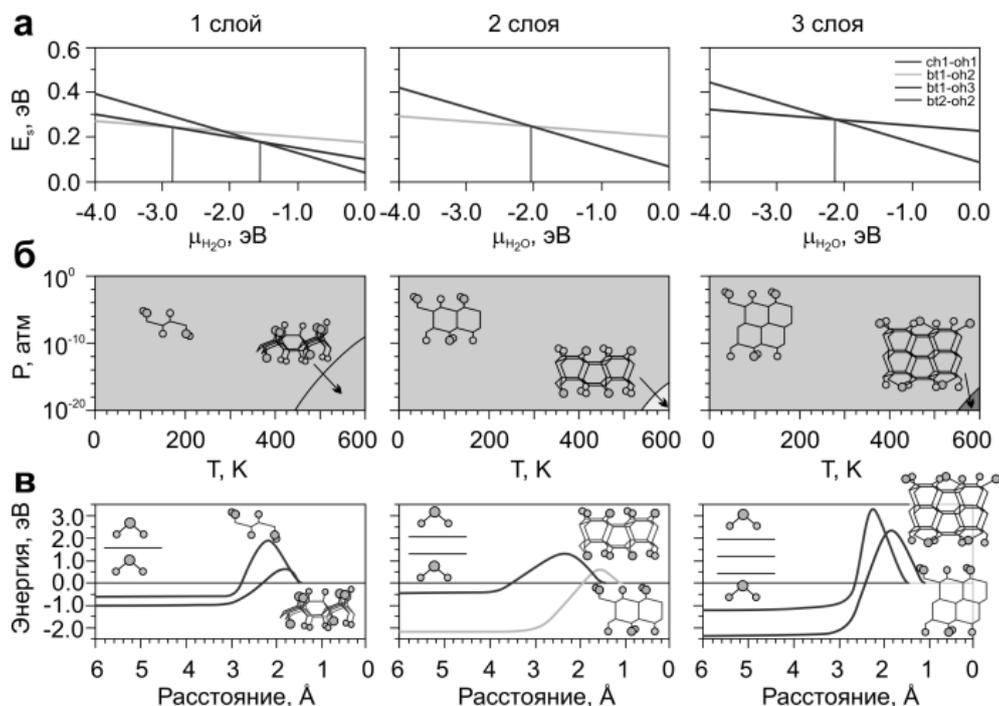


Рис. 4. а - Зависимость энергии образования от химического потенциала для различных конформеров алмазной пленки, функционализированной водой, в зависимости от химического потенциала воды; б - Фазовая диаграмма (P, T) стабильности алмазной пленки; в - Барьер перехода от n-слоистой графена к функционализированной водой алмазной пленке в зависимости от расстояния C-O. На рис. представлены схематичные изображения структуры алмазной пленки

Fig. 4. а - Formation energies versus chemical potential for the different conformers of water-functionalized diamond films; б - Phase diagrams (P, T) of stability of the water-functionalized diamond films; в - Potential energy curves show the transition from one-, bi- and three-layer graphene with water-functionalized surface into diamond films (chosen as zero energy level). All energies are plotted versus the average length of surface C-O bond. The schematics at the inset illustrate the initial and final structures

Таким образом, можно сделать вывод, что при различных внешних условиях (T, P, тип и концентрация функциональных групп) при функционализации n-слоистой графена можно получить тонкие алмазные пленки с различной ориентацией поверхности и, следовательно, различными свойствами. Данные пленки могут быть весьма перспективным материалом в нанoeлектронике и технике. Наши оценки температуры, давления и концентраций помогут осуществить синтез алмазных пленок на практике и верифицировать теоретические результаты.

Работа выполнена с использованием ресурсов межведомственного суперкомпьютерного центра Академии наук и суперкомпьютерного комплекса МГУ «Ломоносов». Настоящая публикация подготовлена при поддержке Минобрнауки Российской Федерации, соглашение о предоставлении субсидии № 14.577.21.0094 (уникальный идентификатор прикладных научных исследований (проекта) RFMEFI57714X0094).

ЛИТЕРАТУРА

- Novoselov K.S., Jiang D., Schedin F., Booth T.J., Khotkevich V.V., Morozov S.V., Geim A.K. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2005. V. 102. N 30. P. 10451–10453.

- Zhu L., Hu H., Chen Q., Hu H., Wang S., Wang J., Ding F. // Nanotechnology. 2011. V. 22. N 18. P. 185202.
- Kvashnin A.G., Chernozatonskii L.A., Yakobson B.I., Sorokin P.B. // Nano Lett.. 2014. V. 14. N 2. P. 676–681.
- Leenaerts O., Partoens B., Peeters F.M. // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. N 24. P. 245422(6).
- Wen X.D., Hand L., Labet V., Yang T., Hoffmann R., Ashcroft N.W., Oganov A.R., Lyakhov A.O. // Proc. Nat. Acad. Sci. USA. 2011. V. 108. N 17. P. 6833–6837.
- Hohenberg P., Kohn W. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 3B. P. 864–871.
- Kohn W., Sham L.J. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 4A. P. 1133–1138.
- Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. N 18. P. 3865–3868.
- Kresse G., Hafner J. // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. N 1. P. 558–561.
- Touhara H., Kadono K., Fujii Y., Watanabe N. // Zeitschrift fur anorganische und allgemeine Chemie. 1987. V. 544. P. 7.
- Nakajima T., Mabuchi A., Hagiwara R. // Carbon. 1988. V. 26. P. 357.
- Touhara H., Okino F. // Carbon. 2000. V. 38. P. 241.
- Ahmad Y., Dubois M., Gurin K., Hamwi A., Fawal Z., Kharitonov A.P., Generalov A.V., Klyushin A.Y., Simonov K.A., Vinogradov N.A., Zhdanov I.A., Preobrajenski A.B., Vinogradov A.S. // J. Phys. Chem. C. 2013. V. 117. P. 13564.

Б.Ш. Дыскина, В.С. Лесюк, Т.В. Кабанова

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ ОТ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГРАФИТИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ(Южно-Уральский государственный университет (НИУ))
e-mail: arturdyskin@mail.ru, womirlis@bk.ru, tanka1530@mail.ru

Выполнен сравнительный анализ известных составов для защитных покрытий графитированных электродов, приведены результаты экспериментального опробования оксида алюминия и соединений кремния в качестве покрытия лабораторных образцов графита на основе нефтяных коксов разной структуры. Выявлено эффективное снижение окисления графитов на основе игольчатого кокса, покрытых бескислородными кремнийсодержащими соединениями.

Ключевые слова: игольчатый кокс, графитированные электроды, окисление, покрытие, снижение окисления

Проблема экономии графитированных электродов по мере развития техники и технологии электросталеплавления все более актуализируется. В электродуговых печах электродная свеча, состоящая из трех графитированных электродов, поступает в зону дуги постепенно. При этом боковая поверхность электродов при прохождении температурной зоны 600-800 °С подвергается окислительному воздействию газовой среды. Потери от бокового окисления достигают 40-60% от общего расхода [1]. Общий расход, наряду с боковым окислением, включает торцевой износ и поломки. В последние годы российские металлургические предприятия предпочитают закупать и использовать мощные электросталеплавильные печи зарубежного производства. При этом в комплекте с печью поставляется ограниченное количество графитированных электродов. В свою очередь, графитированные электроды – расходный материал. А эти печи могут работать только на высокоплотных электродах, в основном импортных или отечественных, но изготовленных на основе импортного высококачественного игольчатого кокса. Страны-экспортеры: Япония, Великобритания, США. В России разработана технология производства игольчатого кокса. Однако все попытки организовать собственное производство игольчатого кокса оказались безуспешными [2]. Установившаяся устойчивая зависимость потребителей и производителей электродов от импорта обуславливает необходимость исследований, приводящих к снижению расхода графитированных электродов при эксплуатации.

Одним из способов снижения расхода электродов является нанесение на боковую поверхность коррозионно- и эррозионностойкого покрытия для защиты от окисления. По данным фирмы "British Steel Corporation", при использовании

электродов с покрытием диаметром 610 мм в дуговых печах вместимостью 140-180 т и силе тока 35-68 кА экономия составляет 16-23%, для электродов диаметром 508 мм – 27%, в сравнении с электродами без покрытия. Имеются сведения о производстве и применении электродов с защитными покрытиями в США, Канаде, Германии, Японии и других странах. Основные требования к покрытию на графите: высокая адгезия; электропроводность; высокая стойкость против окисления; низкая пористость; простота изготовления; относительно низкая стоимость материалов.

С целью оптимизации состава защитного покрытия проанализировали известные составы и способы покрытия. В работах [3,4] отмечено, что покрытия на основе алюминия снижают удельный расход электродов на 10-12%, на основе ферросилиция марки ФС-45 – на 20% в сравнении с электродами без покрытия. В работе [5] предложено двухслойное покрытие, первый слой которого состоит из алюминия или его сплава, второй – из железа. Покрытый электрод обрабатывают электрической дугой или плазменной горелкой. Однако такое покрытие не обладает необходимой окислительной стойкостью в агрессивных газовых средах вследствие недостаточной прочности сцепления покрытия с графитированной основой. Для повышения адгезии и электропроводности покрытия предложено в первый слой включить 5-10% кремния, а второй – выполнить из меди.

В данной работе исследовали образцы лабораторного графита с нанесением защитного покрытия и без него (контрольные). Исходные графитированные образцы (табл. 1) изготовили на основе нефтяных коксов: игольчатого с баллом микроструктуры 5,7 и рядового – 4,3. Микроструктуру коксов оценивали в соответствие с ГОСТ 26132–84.

Таблица 1

Показатели качества исходных лабораторных образцов графита

Table 1. Characteristics of quality of the initial laboratory samples of graphite

Наименование показателей	Графитированные образцы на коксе:	
	игольчатом	рядовом
Действительная плотность, г/см ³	2,22	2,18
Зольность, %	0,07	0,10
Массовая доля серы, %	0,10	0,11
Удельное электросопротивление, мкОм·м	6,5	8,0

В составе защитного покрытия опробовали: оксид алюминия Al₂O₃, диоксид кремния SiO₂, карбид кремния (SiC) и силикомарганец (MnC-17). Размеры частиц – менее 0,05 мкм. Элементный состав (табл. 2), форму и размеры частиц материалов определяли с помощью растрового электронного микроскопа «JEOL» JSM-6460 LV.

Таблица 2

Элементный состав исходных материалов

Table 2. The elemental composition of the initial materials

Элементы	Al ₂ O ₃	SiO ₂	SiC	MnC-17
C	–	–	30,0	3,6
O	47,1	53,3	–	–
Mg	–	–	–	1,4
Ca	–	–	–	–
Al	52,9	–	–	–
Si	–	46,7	70,0	8,8
Cr	–	–	–	0,4
Fe	–	–	–	29,0
Mn	–	–	–	56,9

Покрытие наносили в виде 50% суспензии в жидком стекле (ГОСТ 7871). При нанесении суспензия проявляла хорошую адгезию к поверхности графита. Покрытые образцы сушили при температуре 110 °С. Затем эти образцы и контрольные без покрытия на рядовом и игольчатом коксах окисляли в муфельной печи при температуре 850 °С в течение 3 ч, охлаждали вместе с печью до комнатной температуры. Затем по относительной потере массы рассчитывали окисляемость (O_x, %) из выражения (1); по изменению окисляемости сравниваемых образцов – снижение окисления (ΔO_x, %), пользуясь выражением (2):

$$O_x = (m_0 - m_x) / m_0 \cdot 100 \%, \quad (1)$$

$$\Delta O_x = (O_0 - O_x) / O_0 \cdot 100 \%, \quad (2)$$

где m₀ – масса до окисления, г; m_x – масса окисленного образца, г; O₀ – окисляемость контрольного образца, %; O_x – окисляемость исследуемого образца, %.

Окисляемость графитов на основе рядового нефтяного кокса составила 54,6%; на основе

игольчатого – 51,4%; снижение – 5,9%. Из этих результатов следует, что применение игольчатого кокса, наряду с повышением проводящих свойства графитов вдоль оси прессования, способствует интегральному снижению окисляемости графита.

Поскольку игольчатые коксы – основное сырье для изготовления высокоплотных графитированных электродов, работающих на мощных электросталеплавильных печах, для изучения защитных свойств выбранных составов использовали образцы графита на игольчатом коксе. Все опробованные составы показали снижение окисляемости графитов при температуре 850 °С от 18,7 (Al₂O₃) до 63,8% (табл. 3). Наибольшую эффективность по защите от окисления графитовой поверхности показали составы на основе SiC и MnC-17: снижение окисляемости, соответственно, составило 63,8 и 49,8% относительно образцов без покрытия. Присутствие кислорода оксидов снижает защитные свойства покрытия.

Таблица 3

Влияние покрытия на окисляемость графита на игольчатом коксе при температуре 850 °С

Table 3. The effect of coating on an oxidability of graphite based on needle-shaped coke at the temperature of 850 °С

Защитное покрытие	Потеря массы (окисляемость), мас. %	Снижение окисляемости, отн. %
нет	51,4	–
Al ₂ O ₃	41,8	18,7
Na ₂ O(SiO ₂) _n	40,7	20,8
SiO ₂	30,4	40,8
MnC-17	25,8	49,8
SiC	18,6	63,8

Из табл. 2 видно, что MnC-17 включает ~ 95% карбидообразующих металлов (Mn~57%, Fe~29%, Si~9%). Видимо, защитные свойства обусловлены формированием на поверхности графита карбидов этих металлов, которые нейтрализуют активные центры окисления, вовлекая углерод в реакции образования и разложения карбидов, что подтверждается на примере карбида кремния и термодинамическими расчетами.

ВЫВОДЫ

Показано, что снижению окисляемости графита способствуют: использование в качестве сырья высококачественного игольчатого кокса; применение защитного покрытия с максимальным содержанием карбидообразующих металлов. Предложены компонентный состав и методика нанесения суспензии; методика опробования защитного покрытия на графитовой поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Апалькова Г.Д., Просвирина И.И., Рощин В.Е., Галян В.С., Вдовин С.Е. // *Металлургия*. 2002. № 10. С. 146–148;
Apalkova G.D., Prosvirina I.I., Roshchin V.E., Galyan V.S., Vdovin S.E. // *Metallurgiya*. 2002. N 10. P. 146–148 (in Russian).
2. Мордухович Б.Ш., Рабин П.Б., Денисов Ю.Л., Корчажкина О.Ф., Бурков В.В. // *Кокс и химия*. 2004. № 8. С. 10–14;
Mordukhovich B.Sh., Rabin P.B., Denisov Yu.L., Korchazhkina O.F., Burkov V.V. // *Koks i Khimiya*. 2004. N 8. P. 10–14 (in Russian).
3. Коновалова Е.А., Емяшев, А.В., Костарева Т.В., Вавилова А.Т., Ахмерова С.Н. Защита графитированных электродов на основе ферросилиция. /Тез. докл. V Все-союзн. научн.-техн. конф. электродной промышленности. Челябинск. 1983. С. 302-303;
4. Вавилова А.Т., Коновалова Е.А., Юзиков Ю.Д., Половой Б.В. Эффективность применения защиты от окисления графитированных электродов. / Сб. научн. тр. Формирование свойств электродного графита. М.: НИИГрафит. 1991.С. 74-77;
Vavilova A.T., Konovalova E.A., Yuzikhov U.D., Polovoy B.V. Efficiency of application of protection against oxidation of graphite electrodes. / Collection of Scientific papers. Formation of properties of electrode graphite. M.: NIIGrafit. 1991. P. 74-77 (in Russian).
5. Русев Г.М., Киселев С.М., Овсяников В.В., Галюк Н.Ф. Патент РФ № 2193294. 2002;
Rusev G.M., Kiselev S.M., Ovsyannikov V.V., Galyuk N.F. RF Patent № 2193294. 2002 (in Russian).

Кафедра химической технологии

УДК 621.35, 620.1

Н.И. Полушин, М.С. Овчинникова, А.Л. Маслов, И.Ю. Кучина

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ С НАНОАЛМАЗАМИ

(Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”)
e-mail: polushin@misis.ru, ovchmaria@mail.ru, anatmaslov@mail.ru, kuchinaira@yandex.ru

В данной статье отражены результаты исследования зависимости микротвердости никелевого композиционного электрохимического покрытия с наночастицами алмазов в качестве дисперсной фазы от концентрации нанопорошка алмазов в электролите. Приведены результаты испытаний модельных образцов и инструмента на абразивную стойкость и износостойкость.

Ключевые слова: композиционное электрохимическое покрытие; наноалмазы; абразивная стойкость; микротвердость; ресурс инструмента; алмазно-гальванический инструмент

ВВЕДЕНИЕ

В технической сфере важной проблемой является повышение эксплуатационных характеристик металлических покрытий, которая может быть решена за счет введения в металлическую матрицу дисперсных частиц. Наиболее интересным объектом в качестве упрочняющей фазы являются наноалмазы. Исходя из теории дисперсного упрочнения, наночастицы должны обладать высоким значением модуля Юнга, что позволяет получить максимальный эффект от упрочнения матрицы, о чем подробно написано в [1].

В исследовании рассматривается упрочнение электрохимического никелевого покрытия наночастицами. Электрохимический метод нанесения покрытия отличается сравнительной простотой технологической схемы и обеспечением равномерного распределения дисперсной фазы в покрытии.

В работах авторов, проведенных ранее, удалось добиться эффекта повышения прочностных характеристик никелевой матрицы с введением наночастиц алмазов. В работе [1] были исследованы концентрации наноалмазов в электролите

до 20 г/л. В данной работе рассмотрен диапазон концентраций до 40 г/л и получен максимум на экспериментальной кривой.

Эффект упрочнения электрохимического никелевого покрытия может быть использован при изготовлении алмазно-гальванического инструмента, в котором рабочие алмазные зерна закреплены никелевой связкой на металлическом корпусе. Работоспособность такого инструмента определяется прочностью связки, удерживающей алмазные зерна. Таким образом, повысить прочностные характеристики и износостойкость никелевой связки гальванического инструмента можно за счет введения в нее наночастиц алмазов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В исследовании использовали нанопорошок алмазов с размером частиц 4-80 нм, полученный методом детонационного синтеза. Результаты комплексного исследования наноалмаза приведены в работе [1].

Схема установки представлена на рис. 1.

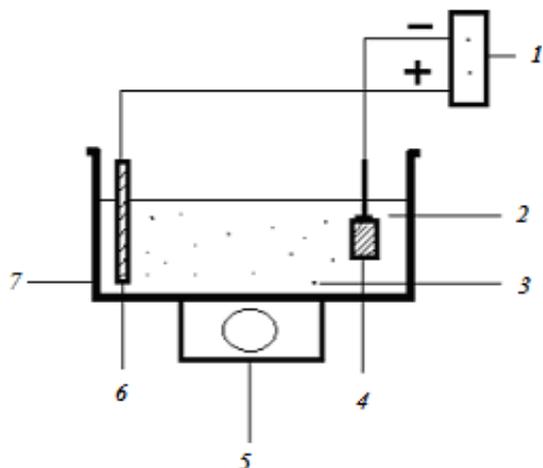


Рис. 1. Схема нанесения электрохимического никелевого покрытия с наночастицами алмазов: 1 – система подачи тока; 2 – электролит никелирования; 3 – частицы наноалмазов; 4 – стальной образец; 5 – диспергирующее устройство; 6 – никелевый анод; 7 – гальваническая ванна

Fig. 1. Scheme of the deposition of electrochemical nickel coating with diamond nano-particles: 1 – system of current feeding, 2 – nickel-plating electrolyte, 3 – nano diamond particles, 4 – steel sample, 5 – dispersion device, 6 – nickel anode, 7 – galvanic bath

Для нанесения покрытия стальной образец помещали в качестве катода в электролитическую ванну с сульфатным электролитом никелирования состава: 240 г/л сульфата никеля, 60 г/л хлорида никеля, 40 г/л борной кислоты и нанопорошком алмазов заданной концентрации. В качестве анодных электродов использовали никелевые пластины. Температура электролита поддерживалась на уровне 50 °С, pH – 4. Каждые 10 мин электролит с

нанопорошком перемешивали для предотвращения агломерации наночастиц алмазов.

Микротвердость полученных композиционных электрохимических покрытий измеряли на приборе ПМТ-3 по ГОСТ 9450-76 [2].

Особые образцы изготавливали для испытания на абразивную стойкость. На латунные цилиндры диаметром 5 мм наносили композиционное никелевое покрытие с наноалмазами. Абразивную стойкость определяли по методике [3]. В качестве абразива использовали алмазный порошок АСМ 10/7.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлены зависимости микротвердости никелевого покрытия с наночастицами алмазов от концентрации нанопорошка в электролите при разных токовых режимах осаждения покрытия.

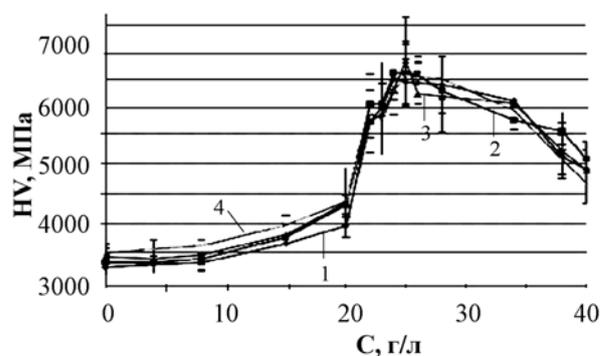


Рис. 2. Зависимость микротвердости гальванических никелевых покрытий с наноалмазами от концентрации нанопорошка в электролите при разных плотностях тока осаждения: 1 – при 0,67 А/дм²; 2 – 1,34 А/дм²; 3 – 1,70 А/дм²; 4 – 2,00 А/дм²
Fig. 2. The dependence of the micro-hardness of galvanic nickel coatings with nano-diamonds on nano-powder concentration in an electrolyte at different current densities of deposition: 1 – at 0.67 А/dm²; 2 – 1.34 А/dm²; 3 – 1.70 А/dm²; 4 – 2.00 А/dm²

Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации нанопорошка в электролите возрастает микротвердость покрытия, что связано с наличием наночастиц в никелевой матрице, вызывающем эффект упрочнения. При этом был достигнут максимум упрочнения при концентрации 25 г/л, при которой микротвердость возрастает в 2 раза по сравнению с немодифицированным покрытием. При дальнейшем увеличении концентрации наночастиц в электролите микротвердость снижается. На наш взгляд это связано с тем, что с увеличением концентрации нанопорошка возрастает агломерация частиц и уменьшается скорость их перемещения в электролите под действием электрического поля, что приводит к снижению их количества в покрытии и, как следствие, уменьшению прочностных характеристик.

Ниже представлены результаты определения абразивной стойкости электрохимического никелевого покрытия с нанодиамазами (рис. 3).

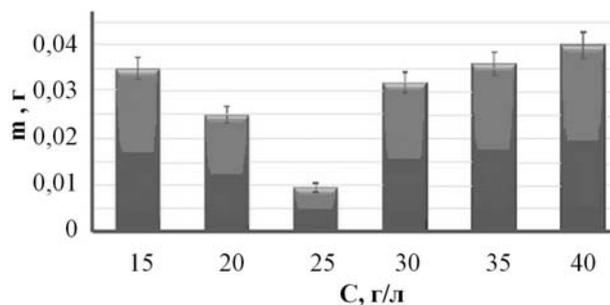


Рис. 3. Испытание образцов на абразивную стойкость. Зависимость убыли массы от концентрации нанодиамазов в электролите

Fig. 3. Test of samples on resistance to abrasion. The dependence of mass loss on the nano diamond concentration in electrolyte

Результаты испытаний показали, что при концентрации нанодиамазов 25 г/л убыль массы образцов значительно меньше (примерно в 3 раза по сравнению с образцами, полученными при остальных концентрациях нанопорошка в электролите), что соответствует максимальным значениям микротвердости при данной концентрации нанодиамазов в электролите.

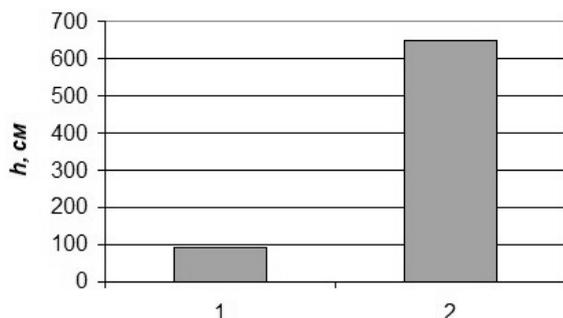


Рис. 4. Результаты испытания сверл на износостойкость. Зависимость суммарной глубины прохода от типа сверла: 1 – сверло традиционной технологии; 2 – сверло с упрочненной нанодиамазами связкой

Fig. 4. The results of tests of drills on the wear resistance. The dependence of total deep of pass on drill type: drill of conventional technology; drill with binder hardened with nano diamond

Для проверки полученного эффекта на инструменте были изготовлены двухслойные алмазно-гальванические сверла на трубчатых латунных корпусах диаметром 6 мм. Никелевые покрытия наносили с оптимальным содержанием нанодиамазов в электролите, при котором эффект упрочне-

ния максимален, т.е. при 25 г/л. В качестве рабочих алмазов использовали порошок марки АС32 125/100. Количество испытанных сверл составило по 10 шт каждого типа (без наномодифицирования и с наномодифицированием никелевой связки нанодиамазами). Испытания проводились в соответствии с ТУ 2-037-68-85, износостойкость сверл определяли по общей длине просверленных отверстий в стекле (ГОСТ 111-78).

На рис. 4 представлены результаты испытания средней проходки трубчатых сверл.

Полученные результаты показывают, что износостойкость сверла с никелевой связкой, модифицированной нанодиамазами, превосходит обычное сверло более чем в 6 раз.

ВЫВОДЫ

Микротвердость никелевого покрытия возрастает с увеличением концентрации нанодиамазов в сульфатном электролите, достигая предельного значения при определенной концентрации нанопорошка алмазов (25 г/л).

Экспериментально установлено, что максимум износостойкости образцов имеет место при концентрации 25 г/л нанопорошка алмазов в электролите.

Ресурс алмазно-гальванического двухслойного сверла с никелевой связкой, модифицированной наночастицами алмазов, возрастает в 6 раз по сравнению с традиционным немодифицированным сверлом.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Полушин Н.И., Маслов А.Л., Журавлёв В.В., Степарева Н.Н.** // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2011. № 4. С. 49–53;
Polushin N.I., Maslov A.L., Zhuravlyov V.V., Stepareva N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Powder metallurgy and functional coatings. 2011. N 4. P. 49–53 (in Russian).
2. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. ТУ. Переизд. с изм. М.: Изд-во стандартов. 1993. 35 с.;
RF State Standard GOST 9450-76. Measurement of the microhardness by indentation of the diamond tips. Technical conditions. Reprint with changes. M.: Izd-vo standartov. 1993. 35 p. (in Russian).
3. ГОСТ 9206-80. Порошки алмазные. Технические условия. М.: Изд-во стандартов. 1989. 55 с.;
RF State Standard GOST 9206-80. The diamond powders. Technical conditions. M.: Izd-vo standartov. 1989. 55 p. (in Russian).

М.А. Хасков, В.А. Большаков, Ю.И. Меркулова, Т.А. Гребенева

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ОТВЕРЖДЕНИЯ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ НА ПРИМЕРЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ(Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов)
e-mail: khaskovma@viam.ru)

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии показано, что реакция отверждения эпоксидных смол в кинетически-контролируемом режиме в присутствии углеродных нанотрубок (УНТ) ускоряется на начальном этапе, однако замедляется при высоких степенях конверсии терморективного полимера, что, как предположено, может быть связано с высоким аспектным соотношением УНТ. В диффузионно-контролируемом режиме присутствие УНТ частично замедляет реакцию отверждения вследствие увеличения хрупкости полимерной матрицы и повышения скорости физического старения полимера.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, эпоксидные смолы, кинетика отверждения**ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время наблюдается отчетливая тенденция увеличения доли полимерных композиционных материалов (ПКМ) во многих отраслях промышленности, науки и техники [1,2]. Несмотря на то, что различают два класса ПКМ – на основе термопластичных высокомолекулярных соединений [3] и на основе терморективных полимеров [4] – наибольшую распространенность получили последние, получаемые посредством отверждения различных прекурсоров, например, эпоксидных смол [5], фенолформальдегидных смол [6], фталонитрилов [7], бисмалеинимидных смол, циановых эфиров, и многих других [1]. В качестве наполнителей в ПКМ в зависимости от условий эксплуатации могут быть использованы углеродные и арамидные волокна, стекловолокна, волокна на основе бора и многие другие [8]. Помимо «классических» ПКМ на основе волокнистых или тканевых наполнителей, одним из перспективных [9] классов ПКМ являются композиционные материалы, модифицированные различными наноразмерными наполнителями [10-12]. Так, добавление углеродных нанотрубок (УНТ) может приводить к улучшению теплофизических, электрофизических и механических свойств модифицированного нанокомпозита [13-16].

Получение ПКМ на основе терморективных связующих подразумевает их отверждение под действием различных факторов, таких как температура [17], СВЧ-излучение [18] и т.д. Добавление нанотрубок при этом приводит не только к изменению свойств конечного композита, но и кинетики отверждения реактопластов [19]. Известно [20], что полимеризация терморективных

полимеров является сильно экзотермическим процессом и неконтролируемое отверждение может приводить к локальным перегревам, что в свою очередь может послужить причинами потери важных физико-химических свойств, неполной сшивки полимера или его разложения [1]. В этой связи, представление о возможном изменении кинетики отверждения связующего при добавлении наноразмерных модификаторов является одной из важных задач для получения качественного ПКМ с заданным набором физико-химических, теплофизических и механических свойств.

В литературе имеются данные, указывающие на изменение кинетики отверждения терморективных полимеров [21,22] после добавления УНТ, при этом подчеркивается их каталитический эффект. Авторы в обзоре [19] утверждают, что основной каталитический эффект УНТ при отверждении эпоксидных смол связан с остатками наноразмерных частиц катализатора синтеза УНТ или с функциональными группами на поверхности УНТ, например гидроксильными или аминными группами [19]. Похожая ситуация, по-видимому, справедлива и для отверждения циановых эфиров в присутствии УНТ [22]. Другой возможной причиной каталитического действия УНТ на отверждение эпоксидных смол [23] является увеличенная теплопроводность композиционного материала. При этом согласно [24] добавки углеродных нанотрубок к эпоксидной смоле замедляют процесс полимеризации после витрификации вследствие увеличенной хрупкости образца, а также вследствие повышенной скорости физического старения полимерной матрицы.

Целью данной работы являлось изучение кинетических аспектов отверждения эпоксидных

смола в присутствии углеродных нанотрубок до процесса витрификации, когда реакция протекает в кинетически контролируемой области, и после витрификации, когда полимерное связующее застекловывается и реакция протекает в диффузионно-контролируемой области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовалась модельная система продуктов взаимодействия бисфенола А и эпихлоргидрина (DER330, Dow Chemical) и трехфункциональный первичный амин (Jeffamine T-300, Huntsman), а также эпоксиальное связующее для инфузии (ВСЭ-21, ВИАМ). В качестве наполнителя использовали нанотрубки ТАУНИТ-М (НаноТехЦентр, CVD, катализатор Ni/Mg) представляющие собой карбоксилированные (1,5 ммоль/г) многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) с 6-8 слоями, внешним диаметром от 8 до 15 нм, длиной больше 2 мкм и неуглеродными примесями в количестве не более 1 масс. %.

Для определения температур стеклования (T_g) [25], степени отверждения и построения кинетических моделей использовали данные ДСК (NETZSCH, DSC 204 F1 Phoenix, динамическая атмосфера азота, скорости нагревания: 5, 10 и 20 К/мин). Для кинетических расчетов использовали программное обеспечение Netzsch Thermokinetics version 3.1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1 представлены типичные кривые ДСК для исходного связующего ВСЭ-21 и связующего ВСЭ-21, модифицированного УНТ.

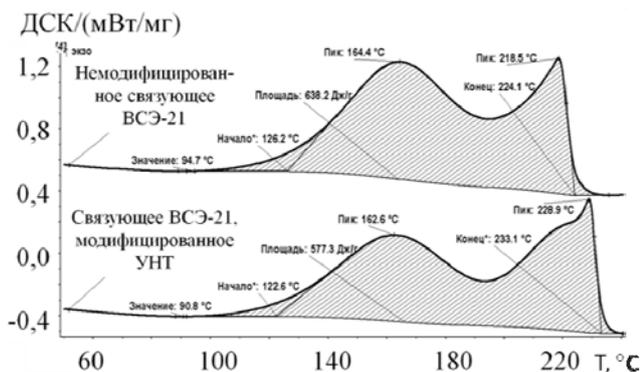


Рис. 1. ДСК-кривые немодифицированного связующего ВСЭ-21 и связующего ВСЭ-21, модифицированного углеродными нанотрубками (скорость нагревания 5 К/мин)

Fig. 1. DSC curves of initial VSE-21 binder and VSE-21 binder modified with CNT (heating rate is 5 K/min)

Кинетические расчеты из результатов ДСК измерений основаны на предположении, что скорость реакции пропорциональна скорости изменения теплового потока [26], поэтому, проводя из-

мерения при различных скоростях нагревания, можно рассчитать различные кинетические параметры реакции отверждения, построить модель отверждения и т.д.

Экспериментальные результаты ДСК измерений, проведенных при различных скоростях, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Данные ДСК отверждения образцов
Table 1. DSC results of samples curing

Образец	СН, К/мин	$T_{\text{Начало}}$, °С	$T_{\text{Пик1}}$, °С	$T_{\text{Пик2}}$, °С	ΔH , Дж/г	E_{a1} , кДж/моль	E_{a2} , кДж/моль
Исх-ВСЭ-21	5	125,3	164,4	218,5	673	55	95
	10	142,1	183,5	236,1	659		
	20	158,2	207,1	254,9	645		
МУНТ-ВСЭ-21	5	120,9	162,6	228,9	601	52	105
	10	135,5	181,7	245,1	599		
	20	151,5	211,1	262,8	571		

Примечание: Исх-ВСЭ-21 – исходное связующее; МУНТ-ВСЭ-21 – МУНТ-модифицированное связующее; СН – скорость нагревания; $T_{\text{Начало}}$ – экстраполированная температура начала реакции; $T_{\text{Пик1}}$ – температура максимума первого пика; $T_{\text{Пик2}}$ – температура максимума второго пика; ΔH – энтальпия отверждения; E_{a1} – рассчитанная энергия активации реакции, сопровождающейся низкотемпературным экзотермическим пиком на кривой ДСК; E_{a2} – рассчитанная энергия активации реакции, сопровождающейся высокотемпературным экзотермическим пиком на кривой ДСК

Note: Исх-ВСЭ-21 – initial binder; МУНТ-ВСЭ-21 – CNT modified binder; СН – heating rate; $T_{\text{Начало}}$ – onset temperature; $T_{\text{Пик1}}$ – peak temperature of the first peak; $T_{\text{Пик2}}$ – peak temperature of the second peak; ΔH – enthalpy of curing; E_{a1} – calculated activation energy of the reaction accompanied by low temperature exo-peak; E_{a2} – calculated activation energy of the reaction accompanied by high temperature exo-peak

Как можно видеть из рис. 1 и табл. 1, добавки нанотрубок приводят к ускорению реакции полимеризации на начальном этапе (понижаются температуры первоначального отклонения от базовой линии, экстраполированное начало реакции, а также температура максимума экзотермического пика), что совпадает с литературными данными [19]. Стоит, однако, отметить, что добавление нанотрубок приводит к замедлению реакции на конечном этапе отверждения, на что, возможно, указывают повышение экстраполированного окончания реакции и увеличение температуры максимума последнего экзотермического пика. Более того, при проведении на основании полученных результатов модель-независимого анализа по Фридману (табл. 1), энергия активации первой стадии (низкотемпературного экзотермического пика на кривых ДСК) уменьшается при добавлении УНТ, а на второй стадии (высокотемпературный пик на кривой ДСК) повышается.

Первоначальное ускорение реакции отверждения может быть обусловлено каталитическим действием примесей частиц катализатора или функциональными группами на поверхности УНТ [19]. Замедление реакции на конечном этапе может быть связано со стерическими затруднениями, возникшими вследствие высокого аспектного соотношения углеродных нанотрубок, затрудняющего образование трехмерно сшитой полимерной структуры на последнем этапе полиприсоединения. Как было показано ранее методами динамического механического анализа, добавки углеродных нанотрубок приводят к уменьшению степени сшивки трехмерной полимерной матрицы и, как следствие, к понижению температуры стеклования конечного полностью отвержденного материала [24].

Для сравнительного анализа отверждения УНТ-модифицированного и исходного связующего ВСЭ-21 было проведено их отверждение при различных режимах отверждения – при конечной температуре, которая ниже, чем температура стеклования отвержденного образца ($T < T_C$) и при конечной температуре $T > T_C$. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2

Характеристики образцов после различных режимов отверждения
Table 2. Characteristics of the samples after different regimes of curing

Система	Исходная		РО с $T < T_C$		РО с $T > T_C$		T_C , °C
	ΔH , Дж/г	x	ΔH , Дж/г	x	ΔH , Дж/г	x	
Исходная эпоксидная композиция	638	0	49.0	92	27.2	96	166, 3
УНТ-модифицированная эпоксидная композиция	596	0	51.8	91	24.3	96	167

Примечание: ΔH – энтальпия реакции отверждения (доотверждения); x – степень отверждения; РО – режим отверждения; T_C – температура стеклования полностью отвержденного связующего

Note: ΔH – enthalpy of curing reaction (post-curing); x – degree of curing; РО – regime of curing; T_C – glass transition temperature of the fully cured binder

Как видно из табл. 2, при температурах отверждения ниже температуры стеклования отвержденного образца степень отверждения немодифицированного связующего выше, чем УНТ-модифицированного, тогда как при температурах отверждения выше T_C , степени отверждения конечного материала одинаковы. Для попытки объяснения наблюдаемых явлений были проведены кинетические расчеты.

Для описания кинетики отверждения эпоксидных смол в кинетически- и диффузионно-контролируемом режимах предлагается использовать уравнение Рабиновича [17]:

$$\frac{1}{k_{СУММ}} = \frac{1}{k_{ХИМ}} + \frac{1}{k_{ДИФФ}}, \quad (2)$$

где $k_{СУММ}$ – суммарная константа скорости реакции, $k_{ХИМ}$ – константа скорости химической реакции в кинетически-контролируемом режиме, $k_{ДИФФ}$ – константа скорости в диффузионно-контролируемом режиме.

Для описания отверждения в кинетически-контролируемой области, т.е. до витрификации, используют, например, уравнение Камала, учитывающее автокаталитический эффект гидроксильных групп при раскрытии эпоксидного кольца [17]. Константу скорости в диффузионно-контролируемом режиме часто описывают с использованием теоретической температурной зависимости коэффициента диффузии [26], который, согласно выражениям Дебая-Стокса-Эйнштейна, обратно пропорционален времени релаксации полимерной матрицы [27]. При этом до температуры стеклования считают, что температурная зависимость коэффициента диффузии изменяется по закону Арениуса [26]:

$$k_D(T) = k_D(T_C) \cdot e^{-\frac{C_1 \cdot T_C^2}{C_2} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_C} \right]} \quad (3)$$

А выше T_C по закону Вильямса-Ландела-Ферри (ВЛФ) [25]:

$$k_D(T) = k_D(T_C) \cdot e^{\frac{C_1 \cdot (T - T_C)}{C_2 + T - T_C}}, \quad (4)$$

где $k_D(T_C)$ – коэффициент диффузии при температуре стеклования T_C , C_1 и C_2 – коэффициенты уравнения Вильямса-Ландела-Ферри.

Для нахождения изменения коэффициентов C_1 и C_2 в уравнении ВЛФ при добавлении углеродных нанотрубок использовали ДСК [24] и измерение характеристик процесса стеклования после охлаждения с различными скоростями. При этом использовали модельную систему с одной эпоксидной смолой и избытком трехфункционального аминного отвердителя, куда были предварительно добавлены и тщательно диспергированы нанотрубки.

Полученные результаты представлены в табл. 3.

Рассчитанные по формулам (3) и (4) с помощью полученных коэффициентов ВЛФ температурные зависимости приведенного коэффициента диффузии представлены на рис. 2.

Как видно из рис. 2, ниже температуры стеклования расчетные коэффициенты диффузии для УНТ-модифицированной композиции меньше

для одной и той же температуры по сравнению с немодифицированной.

Таблица 3

Рассчитанные значения коэффициентов уравнения Вильямса – Ландела – Ферри

Table 3. Calculated values of the Williams-Landel-Ferry equation

Система	m	T _с	C ₁	C ₂
Исходная эпоксидная композиция	64	85.3	17.44	23.24
УНТ-модифицированная эпоксидная композиция	80	79.3	17.44	17.29

Примечание: m – индекс фрагильности; T_с – температура стеклования; C₁ и C₂ – коэффициенты уравнения ВЛФ
 Note: m – fragility index; T_с – glass transition temperature; C₁ and C₂ – coefficients of Williams-Landel-Ferry equation

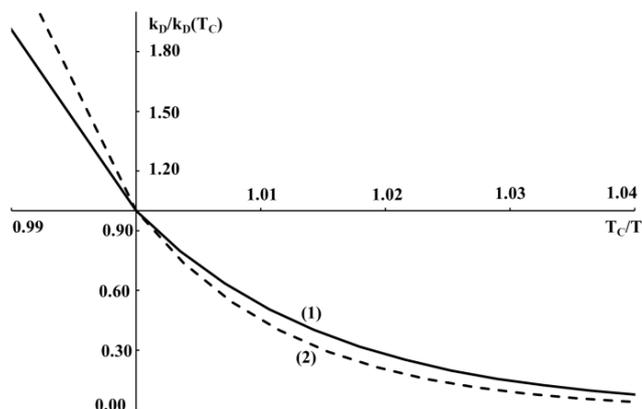


Рис. 2. Зависимости рассчитанных приведённых коэффициентов диффузии для немодифицированной эпоксидной композиции (1) и УНТ-модифицированной эпоксидной композиции (2)
 Fig. 2. The dependences of the calculated normalized diffusion coefficients for initial epoxy resin (1) and CNT modified with epoxy resin (2)

Таким образом, можно предположить, что после витрификации, когда отверждаемое связующее находится в стеклообразном состоянии, присутствие углеродных нанотрубок способствует замедлению реакции отверждения по сравнению с немодифицированным связующим, на что указывают данные таблицы 1 и некоторые литературные данные [24]. Данная тенденция может быть объяснена понижением значений коэффициента диффузии, замедлением реакции отверждения при высоких степенях конверсии эпоксидных групп вследствие стерических затруднений, а также повышенной скоростью физического старения полимерной матрицы в присутствии УНТ [24].

ЛИТЕРАТУРА

- Strong A.B. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. Dearborn: SME. 2008. 620 p.
- Каблов Е.Н. // Авиац. мат. технол. 2012. № 5. С. 7–17; Kablov E.N. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 5. P. 7–17 (in Russian).

- Бейдер Я., Петрова Г.Н., Изотова Т.Ф., Гуреева Е.В. // Труды ВИАМ. 2013. № 11. Ст. 1; Beiyder Ya., Petrova G.N., Izotova T.F., Gureeva E.V. // Trudy VIAM. 2013. N 11. Art. 1 (in Russian).
- Мухаметов Р.Р., Ахмадиева К.Р., Чурсова Л.В., Коган Д.И. // Авиац. мат. технол. 2011. № 2. С. 38–42; Mukhametov R.R., Akhmadieva K.R., Chursova L.V., Kogan D.I. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2011. N 2. P. 38–42 (in Russian).
- Меркулова Ю.И., Мухаметов Р.Р. // Авиац. мат. технол. 2014. № 1. С. 39–41; Merkulova Yu.I., Mukhametov R.R. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2014. N 1. P. 39–41 (in Russian).
- Краснов Л.Л., Кирина З.В., Елисеев О.А. // Труды ВИАМ. 2014. № 8. Ст. 5; Krasnov L.L., Kiryna Z.V., Eliseev O.A. // Trudy VIAM. 2014. N 8. Art. 5 (in Russian).
- Железняк В.Г., Мухаметов Р.Р., Чурсова Л.В. // Авиац. мат. технол. 2013. № S2. С. 58–61; Zheleznyak V.G., Mukhametov R.R., Chursova L.V. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2013. N S2. P. 58–61 (in Russian).
- Campbell F.C. Structural Composite Materials. ASM International. 2010. 612 p.
- Каблов Е.Н. // Наука и жизнь. 2010. № 4. С. 2–7; Kablov E.N. // Nauka i Zhizn. 2010. N 4. P. 2–7 (in Russian).
- Esteves M., Ramalho A., Ferreira J.A.M., Nobre J.P. // Tribol. Lett. 2013. V. 52. P. 1–10.
- Galpaya D., Wang M., Liu M., Motta N., Waclawik E., Yan C. // Graphene. 2012. V. 1. P. 30–49.
- Rafiee M.A., Yavari F., Rafiee J., Koratkar N. // J. Nanopart. Res. 2011. V. 13. N 2. P. 733–737.
- Marconnet A.M., Yamamoto N., Panzer M.A., Wardle B.L., Goodson K.E. // ACS Nano. 2011. V. 5. N 6. P. 4818–4825.
- Pillai S.K., Ray S.S. In: Advances in Nanocomposites – Synthesis, Characterization and Industrial Applications, Publisher: InTech, Edited by Boreddy Reddy. 2011. Chapter 32. P. 727–792.
- Акатенков Р.В., Аношкин И.В., Беляев А.А., Битт В.В., Богатов В.А., Дьячкова Т.П., Куцевич К.Е., Кондрашов С.В., Романов А.М., Широков В.В., Хоробров Н.В. // Авиац. матер. технол. 2011. № 1. С. 35–42; Akatenkov R.V., Anoshkin I.V., Belyaev A.A., Bitt V.V., Bogatov V.A., D'yachkova T.P., Kutsevich K.E., Kondrashov S.V., Romanov A.M., Shirokov V.V., Khorobrov N.V. // Aviats. Mater. Tekhnol. 2011. N 1. P. 35–42 (in Russian).
- Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. // Росс. нанотех. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 28–46; Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. // Ross. Nanotekh. 2013. V. 8. N 3–4. P. 28–46 (in Russian).
- Pascualt J.P., Sautereau H., Verdu J., Williams R.J.J. Thermosetting polymers. NY.: Marcel Dekker AG. 2002. 477 p.
- Papargyris D.A., Day R.J., Nesbitt A., Bakavos D. // Compos. Sci. Tech. 2008. V. 68. N 7–8. P. 1854–1861.
- Allaoui A., Bounia N.E. // Express Pol. Let. 2009. V. 3. N 9. P. 588–594.
- Menczel J.D., Prime R.B. Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications. Hoboken: John Wiley & Sons. 2009. 688 p.
- Jahan N., Narteh A.T., Hosur M., Rahman M., Jeelani S. // Open J. Compos. Mater. 2013. V. 3. P. 40–47.
- Lin Y., Stone C.A., Shaw S.J. // J. Pol. Res. 2013. V. 20. N 3. Art. 106. P. 1–12.
- Chen S., Hsu S.-H., Wu M.-C., Su W.F. // J. Pol. Sci.: Part B: Pol. Phys. 2011. V. 49. N 4. P. 301–309.

24. Хасков М.А., Гребенева Т.А., Бабин А.Н. // Наностр. композ. 2014. Т. 6. № 1. С. 49–64;
 Khaskov M.A., Grebeneva T.A., Babin A.N. // Nanostr. Kompos. 2014. V. 6. N 1. P. 49–64 (in Russian).
25. Хасков М.А. // Вопр. матер. 2014. Т. 3(79). С. 138–144;
 Khaskov M.A. // Voпр. Mater. 2014. V. 3(79). P. 138–144 (in Russian).
26. Flammersheim H.-J., Opfermann J.R. // Macromol. Mat. Eng. 2001. V. 286. N 3. P. 143–150.
27. Corezzi S., Fioretto D., Santucci G., Kenny J.M. // Polymer. 2010. V. 51. N 24. P. 5833–5845.

УДК 665.777

Э.Р. Валинурова, Ф.Х. Кудашева

СТРУКТУРНО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ВОЛОКНООБРАЗУЮЩИХ НЕФТЯНЫХ ПЕКОВ

(Башкирский государственный университет)
 e-mail: valinurova_elvira@mail.ru, kudashеваFH@mail.ru

Определен групповой состав волокнообразующих нефтяных пеков с различной способностью к формованию. Выделены узкие фракции асфальтенов. Определены молекулярные массы, элементный состав, основные структурные параметры узких фракций асфальтенов.

Ключевые слова: нефтяной пек, асфальтены, узкие фракции, структурные параметры

ВВЕДЕНИЕ

Нефтяные пеки являются доступным и дешевым сырьем для получения углеродных волокон, определение их состава и строения является одной из важнейших задач нефтехимии. Сведения о составе и свойствах нефтяных пеков обобщены в работах [1-4]. Однако не представлены сведения о структурно-групповом составе наиболее важной и представительной фракции пеков – асфальтенов.

Пеки представляют собой сложную смесь органических соединений различного состава и разного строения. Селективной экстракцией органическими растворителями пеки принято разделять на фракции: нейтральные смолы или мальтены, растворимые в легком бензине и насыщенных углеводородах – γ -фракция; асфальтены, нерастворимые в предельных углеводородах, но растворимые в горячем бензоле – β -фракция; карбены, нерастворимые в бензоле, но растворимые в хинолине, пиридине – α_1 -фракция; карбоиды – практически нерастворимые в известных растворителях – α_2 -фракция [5]. От соотношения фракций дисперсной системы нефтяных пеков существенно зависят их волокнообразующие свойства [2,3,5]. Поэтому исследование группового и структурно-группового состава наиболее представительных фракций полученных нефтяных пеков

очень важно для подбора условий формования углеродных волокон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе был изучен групповой и структурно-групповой состав трех нефтяных пеков, различающихся по формуемости углеродного волокна. Навеску нефтяного пека (0,5 г) последовательно обрабатывали кипячением в гексане, толуоле, α -метилнафталине, выделяя при этом фракции мальтенов, асфальтенов, карбенов и карбоидов. Асфальтены кипячением в циклогексане были разделены на две части: растворимую (A_p) и нерастворимую (A_n). Полученные экстракты асфальтенов подвергали дальнейшему фракционированию на более узкие фракции жидкостной адсорбционной хроматографией с использованием силохрома С-120, растворителей и их смесей. Схема экстракционно-хроматографического разделения асфальтенов приведена на рисунке. Содержание углерода и водорода в выделенных фракциях определяли по методу Прегля, молекулярную массу – методом криоскопии в нафталине, протондефицитность – рассчитывали по формуле: $Z=2C-H$. Определение структурно-группового состава асфальтенов проводили методом парамагнитного резонанса. 1H ЯМР-спектры растворов фракций асфальтенов в дейтерохлороформе снимали при

80 мГц при 50 °С на приборе AVANCE-400. Расчеты основных структурных фрагментов осуществляли по методике [6].

Асфальтены

A _p		A _n	
A _p -I зеленая	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	A _n -I зеленая
A _p -I красная	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	A _n -I красная
A _p -I коричневая	C ₆ H ₁₂	CCl ₄	A _n -I коричневая
A _p -II	C ₆ H ₁₂ + C ₆ H ₅ CH ₃	CCl ₄ + C ₆ H ₅ CH ₃	A _n -II
A _p -III	C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃	A _n -III
A _p -IV	C ₆ H ₅ CH ₃ + C ₂ H ₅ OH	C ₆ H ₅ CH ₃ + C ₂ H ₅ OH	A _n -IV
A _p -V	CHCl ₃	CHCl ₃	A _n -V
A _p -VI	C ₆ H ₅ CH ₃ + C ₂ H ₅ OH + CH ₃ COOH	C ₆ H ₅ CH ₃ + C ₂ H ₅ OH + CH ₃ COOH	A _n -VI
A _p -VII	CHCl ₃ горяч.	CHCl ₃ горяч.	A _n -VII

Рис. Схема экстракционно-хроматографического разделения асфальтенов на узкие фракции

Fig. Scheme of extraction and chromatographic separation of asphaltenes into narrow fractions

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены некоторые физико-химические характеристики нефтяных пеков. Для пеков № 1 и № 2 с близкими свойствами к формированию характерно практически равное содержание карбенов и отсутствие карбоидов. Массовые доли γ- и β-фракций существенно не отличаются. Пек № 3, в отличие от них, имеет повышенное содержание фракции карбенов и карбоидов и пониженное – асфальтенов, что отражается на его способности к формированию.

Таблица 1

Температура размягчения, формуемость, групповой состав нефтяных волокнообразующих пеков
Table 1. The softening temperature, moldability, group oil composition of fiber-forming pitches

Пек	Тразм. по КиС, °С	Групповой состав, мас. %				Формуемость
		γ	β	α ₁	α ₂	
1	194	7,5	66,9	25,5	следы	удовл.
2	193	4,5	69,8	25,7	следы	удовл.
3	207	4,8	57,3	37,4	0,5	неудовл.

Хроматографическое разделение растворимой и нерастворимой частей асфальтенов пеков № 1 и № 3 позволило получить набор узких фракций. Растворимые в горячем циклогексане ас-

фальтены представлены, в основном, A_p-I – красной фракцией, содержание которой меняется от 12,6 до 26,1 масс. % для пеков № 1 и № 3, соответственно. Количество элюируемого вещества от одной фракции к другой уменьшается, и в последней фракции составляет от 1,7 до 4,9 масс. %. Нерастворимые в циклогексане асфальтены также в значительной мере представлены первыми A_n-I – красной и A_p-I – коричневой фракциями. Следует отметить, что полярной этанол-толуольной смесью элюируется A_n-IV – фракция в количестве 9,2 и 17,9 масс. % для пеков № 1 и № 3, соответственно. Седьмая фракция элюируется горячим хлороформом и составляет 0,1 и 0,6 масс. %. Узкие фракции асфальтенов после удаления растворителя представляют собой блестящие кристаллические вещества, отличающиеся цветом. Первые фракции асфальтенов получили свое название благодаря соответствующим цветам флуоресценции – зеленая, красная, коричневая. При дальнейшем элюировании цвет фракций становится более темным, причем, растворимые в циклогексане фракции асфальтенов имеют более светлую коричневую окраску, чем узкие фракции нерастворимых асфальтенов (темно-коричневые и черные).

Таблица 2

Некоторые физико-химические характеристики асфальтенов пеков

Table 2. Some physical-chemical characteristics of asphaltenes pitches

Фракция	Пек	Пек 1					Пек 3				
		Мол. масса	Содержание, мас. %			Z	Мол. масса	Содержание, мас. %			Z
			C	H	Др.			C	H	Др.	
Асфальтены		424	90,0	5,9	4,1	38	358	88,2	5,9	5,9	32
A _p		398	91,7	6,0	2,3	37	365	91,9	6,8	1,3	31
A _p -I кр.		523	89,7	7,6	2,7	39	445	90,0	8,3	1,7	30
A _p -I кор.		541	88,7	6,0	5,3	48	589	87,3	8,3	4,4	37
A _p -II		486	81,4	8,5	10,5	25	659	88,5	8,8	2,7	39
A _p -III		50	82,0	10,5	7,5	17	788	88,4	11,4	0,2	27
A _p -IV		668	90,5	8,3	1,3	46	882	82,6	10,4	7,0	31
A _n		512	93,8	5,8	1,2	51	325	92,3	6,3	1,4	30
A _n -I кр.		391	93,5	6,2	5,3	37	394	85,5	5,7	8,8	34
A _n -I кор.		382	87,7	5,4	6,7	35	701	78,5	7,7	13,8	38
A _n -II		496	92,5	7,5	5,4	39	620	85,2	8,2	6,6	38
A _n -III		533	91,2	5,8	5,7	50	686	86,0	9,9	4,1	31
A _n -IV р		511	84,9	6,1	9,0	41	691	82,5	9,4	8,1	31
A _n -IV н		375	-	-	-	-	-	88,6	5,1	6,3	-
A _n -V		760	89,8	5,2	4,9	74	576	86,5	9,1	4,4	31
A _n -VI		-	87,4	5,3	7,3	-	-	-	-	-	-

В табл. 2 приведены физико-химические характеристики асфальтенов нефтяных фракций и продуктов их экстракционно-хроматографиче-

ского разделения. Содержание углерода в асфальтенах меняется от 79 до 94%, водорода – от 5 до 10%. Средние молекулярные массы асфальтеновых фракций колеблются от 375 до 760 и постепенно повышаются от первых фракций к более полярным и тяжелым фракциям. Протонодефицитность выделенных веществ также постепенно возрастает и в наибольшей степени характерна для хлороформных и спирто-толуольных фракций.

В табл. 3 приведены данные распределения протонов в узких фракциях асфальтенов, из которых следует, что в среднем в одной молекуле асфальтенов может содержаться от 20 до 54 атомов водорода, из них – 2-19 атомов приходится на ароматическую часть, остальные протоны распределяются по насыщенным фрагментам молекулы: 1-15 атомов в α -положении; 5-26 атомов в β -положении; 1-12 атомов водорода в γ -положении к ароматическому ядру.

Сравнение распределения атомов водорода только в ароматических фрагментах растворимых и нерастворимых в циклогексане продуктов фракционирования показывает, что содержание ароматических протонов во фракциях растворимых в циклогексане асфальтенов выше, чем в нерастворимых.

Таблица 3

Среднее распределение протонов в молекулах асфальтенов нефтяного пека № 1

Table 3. The average distribution of the protons in molecules of asphaltenes of oil pitch number 1

Фракция асфальтенов	Доля протонов, %					Количество протонов в молекуле				
	H _а	H _β	H _α	H _β	H _γ	H _а	H _β	H _α	H _β	H _γ
A _{исх.}	48	51	26	19	6	12	13	6	5	2
A _н	50	50	11	27	12	17	17	4	9	4
A _{н-I} кр.	43	57	26	27	4	10	13	6	6	1
A _{н-I} кор.	48	51	21	27	3	10	11	4	6	1
A _{н-II}	34	67	27	37	3	12	23	9	13	1
A _{н-III}	21	79	24	51	4	9	33	10	21	2
A _{н-IV}	49	51	15	25	11	11	12	3	6	3
A _{н-V}	67	33	20	11	2	26	13	8	4	1
A _{н-VI}	43	56	27	28	1	-	-	-	-	-
A _{р-I} кр.	44	56	24	26	6	17	21	9	10	2
A _{р-I} кор.	54	46	10	29	7	18	14	3	9	2
A _{р-II}	46	55	39	8	8	19	22	16	3	3
A _{р-III}	17	79	15	45	19	9	45	8	27	10
A _{р-IV}	31	70	13	45	12	17	37	7	24	6

Примечание H_а - относительное содержание протонов в ароматических незамещенных структурах; H_β=H_α+H_β+H_γ - относительное содержание протонов в СН, СН₂, СН₃-группах в α, β, γ -положениях к ароматическому кольцу
 Note: H_а - the relative content of protons in aromatic non-substituted structures; H_β=H_α+H_β+H_γ - the relative content of protons in the СН, СН₂, СН₃ groups in the α, β, γ -positions to the aromatic ring

Установлено, что большая часть углеродных атомов сосредоточена в ароматической части молекулы асфальтенов, в среднем, от 33 до 50 атомов для A_р-фракций, от 26 до 57 атомов для A_н-фракций (табл. 4).

Таблица 4

Средние структурные параметры фракций асфальтенов нефтяного пека с удовлетворительной способностью к формированию

Table 4. Average structural parameters of asphaltene fractions of oil pitch with satisfactory formability

Фракция	C	C _A	C _α	C _β	C _γ	C _n	C _i	C _p	C _s /C _α	R	R _а	ρ _а	σ _а	H	H _A	(H/C) _{ар}
A _{исх.}	32	26	3	2	1	7	10	15	1,9	7	6	0,6	0,2	25	12	0,8
A _н	39	32	2	5	1	12	16	17	4,1	10	9	0,5	0,1	30	15	0,9
A _{н-I} кр.	29	22	3	3	0,3	4	9	13	2,1	7	6	0,6	0,2	23	10	0,8
A _{н-I} кор.	28	23	3	2	0,2	4	9	13	1,6	7	6	0,6	0,2	20	10	0,7
A _{н-II}	36	25	4	6	0,3	3	9	16	2,4	8	5	0,6	0,3	34	12	0,9
A _{н-III}	38	22	5	10	0,6	4	9	14	3,2	8	5	0,6	0,4	41	9	1,1
A _{н-IV}	26	20	2	3	0,8	8	8	13	3,7	6	5	0,6	0,1	23	11	0,9
A _{н-V}	57	50	4	2	0,3	10	20	30	1,6	13	11	0,6	0,1	39	26	0,7
A _{р-I} кр.	39	28	5	5	0,7	7	6	22	2,2	6	4	0,8	0,2	39	17	1,0
A _{р-I} кор.	40	33	2	5	0,8	7	14	19	4,5	8	8	0,6	0,1	32	18	0,8
A _{р-II}	33	22	8	2	1	19	-	-	1,3	2	-	-	-	41	19	1,3
A _{р-III}	35	15	4	13	3	9	2	13	5,0	2	2	0,9	0,3	54	9	1,5
A _{р-IV}	50	32	3	12	2	10	12	20	5,1	8	7	0,6	0,2	54	17	1,1

Примечание C_A, H_A – число атомов углерода и водорода в ароматических фрагментах молекулы; C_α, C_β, C_γ – число атомов углерода, находящихся в α, β, γ -положениях к ароматическому кольцу; C_n – число углеродных атомов в нафтеновых фрагментах; C_i, C_p – число узловых и периферических атомов углерода в ароматическом кольце; C_s=C_α+C_β+C_γ – общее число углеродных атомов в алифатических фрагментах; R – общее число колец в молекуле; R_а – число ароматических колец в молекуле; ρ_а – степень конденсированности ароматических колец; σ_а – степень замещенности ароматических колец

Note: C_A, H_A – number of carbon atoms and hydrogen atoms in the aromatic moieties of the molecule; C_α, C_β, C_γ – the number of carbon atoms that are in α, β, γ -positions to the aromatic ring; C_n – number of carbon atoms in the naphthenic moiety; C_i, C_p – the number of nodes and peripheral carbon atoms in the aromatic ring; C_s=C_α+C_β+C_γ – the total number of carbon atoms in the aliphatic moiety; R – the total number of rings in the molecule; R_а – the number of aromatic rings in the molecule; ρ_а – the degree of condensation of aromatic rings; σ_а – the degree of substitution of the aromatic rings

ВЫВОДЫ

Таким образом, установлено, что в средней молекуле асфальтенов волокнообразующего нефтяного пека может содержаться до 5-11 ароматических колец при общем количестве колец в системе 7-13. Причем, во фракциях, нерастворимых в циклогексане, общее число колец и ароматических колец больше, чем в узких фракциях асфальтенов, растворимых в циклогексане. Слабая степень замещенности ароматических ядер указывает, что значительное количество последних может находиться внутри изолированных структур-

ных блоков. Алифатические фрагменты в молекулах асфальтенов слабо выражены и неразветвлены, их длина достигает, в среднем, до 2-5 углеродных атомов. Для средней молекулы асфальтенов пека с плохой формуемостью характерна большая степень конденсированности и низкая степень замещенности ароматических колец.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хазиев Ф.М.** Исследование реакционной способности углеродных волокон из нефтяного пека и методы ее регулирования. Дисс. ... к.т.н. Уфа: Уфим. нефтяной ин-т. 1980. 152 с.;
Khaziev F.M. Investigation of reactivity of carbon fibers from petroleum pitch and its method of regulation. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ufa: Ufa Petroleum Institute. 1980. 152 p. (in Russian).
2. **Матвейчук Л.С.** Разработка технологии получения нефтяного изотропного волокнообразующего пека в реакторах проточного типа. Дисс. ... к.т.н. Уфа: Башкир. науч.-иссл. ин-т по перераб. нефти. 1991. 215с.;
Matveychuk L.S. Development of technology for oil isotropic spinning pitch in the flow reactor. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Ufa: Bashkir scientific Inst. Institute for refining. 1991. 215p. (in Russian).
3. **Мухамедзянова А.А.** Разработка технологии получения волокнообразующих пеков на основе нефтяного сырья. Дисс... д.т.н. Уфа: Башкир. гос. ун-т. 2013. 288 с.;
Mukhamedzyanova A.A. Development of technology for fiber-forming pitches based on petroleum feedstocks. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Ufa: Bashkir State University. 2013. 288 p. (in Russian).
4. **Варшавский В.Я.** Углеродные волокна. М.: Варшавский. 2005. 500с.;
Varshavskiy V.Ya. Carbon fibers. M.: Varshavskiy. 2005. 500 p. (in Russian).
5. **Набиуллина Э.Р.** Хроматография нефтяных пеков и их структурно-групповой состав. Дисс. ... к.х.н. Уфа: Башкир. гос. ун-т. 1990. 152 с.;
Nabiullina E.R. Chromatography of petroleum pitches and their structural-group composition. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa: Bashkir State University. 1990. 152 p. (in Russian).
6. **Огородников В.Д.** ЯМР-спектроскопия как метод исследования химического состава нефтей. / Сб. Инструмент. методы исследования нефти. Новосибирск: Наука. 1987. С. 49-67;
Ogorodnikov V.D. NMR spectroscopy as a method for studying the chemical composition of oils. / In Proc. instrumental methods of investigation of oil. Novosibirsk: Nauka. 1987. P. 49-67 (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 662.74

А.В. Дмитриев, С.В. Морданов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АНТРАЦЕНОВОЙ ФРАКЦИИ МЕТОДОМ КОНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

(ОАО Восточный углехимический институт)
e-mail: av.dmit.10.10@gmail.com

Исследован процесс окисления антраценовой фракции при барботировании воздухом. На основании данных компьютерного моделирования проведен анализ кинетики окисления. Рассматриваются пути экспериментальной проверки модели окисления антраценовой фракции.

Ключевые слова: антраценовая фракция, кинетика окисления, барботаж

Антраценовая фракция (АФ), главным образом, состоит из ароматических соединений с числом бензольных колец от трех до пяти и незначительного количества соединений с меньшим (два) и большим (свыше пяти) числом колец. В отличие от пека АФ не содержит твердых включений $\alpha 1$ фракции. Эти факты делают данный материал перспективным для получения углеродных

волокон и пористых углеродных материалов [1, 2]. Одна из основных стадий подготовки прекурсоров для получения углеродных материалов – процесс окисления АФ. Экспериментально процесс окисления изучался многими исследователями [1, 3]. По современным представлениям механизм уплотнения углеводородов пека в процессе термоокисления состоит из двух основных видов

реакций: первый – взаимодействие кислорода с алифатическим водородом, второй – с ароматическим водородом. Количество алифатического водорода уменьшается при термоокислении [4, 5]. В настоящее время доказано, что до температуры 300 °С превращения связаны исключительно с процессом окисления, при более высоких температурах дополнительный вклад вносят термические превращения [6]. Во всех работах, посвященных изучению процессов окисления пеков и антраценовой фракции, отмечался нелинейный ускоряющийся рост $\alpha 1$ фракции, как при низких температурах (до 300 °С), так и при более высоких температурах. Несмотря на огромное количество экспериментальных работ, до сих пор остается открытым вопрос о механизме процесса окисления, в частности открыт вопрос – реакция окисления протекает в объеме расплава или в газовой фазе [3]? Ответ на этот вопрос может быть получен при исследовании процесса физической абсорбции кислорода расплавом пека. Экспериментальное получение такой информации представляется проблематичным.

Задачи такого класса решаются с помощью модели объемов текучих сред (англ. – *Volume of Fluid Model, VOF*) [7] и модели многофазных течений Эйлера [7].

VOF-модель предназначена для моделирования течений с границей раздела. Основное ее отличие от других многофазных моделей в том, что дополнительно к основным уравнениям движения жидкости (уравнениям сохранения количества движения и массы, т.е. уравнению Навье-Стокса), рассматривается уравнение для определения объемного содержания фаз. Значения скорости течения вдоль оси i и давления при использовании модели *VOF* вычисляются из уравнения сохранения количества движения.

К сожалению, при расчете течений «газ-жидкость» часто невозможно использовать уравнения Навье-Стокса с простыми усредненными по объемной доле компонент параметрами и реологическими свойствами. Основной причиной данного затруднения являются существенные различия плотности и вязкости компонент потока, которые приводят к существенному росту дрейфовых скоростей фаз и оказывают лимитирующее воздействие на поля распределения объемных долей компонент. В связи с этим, при моделировании двухфазных течений «газ-жидкость» в укрупненном масштабе использовалась многофазная модель Эйлера (англ. – *Euler multiphase model*).

В качестве барботера рассматривали аппарат, представляющий собой цилиндрический сосуд с плоским днищем диаметром 360 мм и высо-

той, обеспечивающей уровень АФ до подачи барботажного воздуха 1000 мм.

На первом этапе моделировали процесс образования пузыря на выходе из канала заданного диаметра. На данном этапе работы удалось определить диаметр, массу, поверхность и избыточное давление газов внутри среднего пузыря воздуха.

На втором этапе провели моделирование гидродинамики движения смеси воздуха и антраценовой фракции внутри реактора. На данном этапе определяли объемную долю воздуха в реакционной смеси, уровень реакционной смеси, скорости потоков, проводили оценку среднего времени пребывания пузыря в барботажном слое и размера поверхности массопередачи.

При моделировании считали, что давление над расплавом равно атмосферному. Данное условие позволяет предполагать, что соединения, образующиеся в результате реакций в газовой фазе, уносятся за пределы реактора и не оказывают влияния на процесс окисления расплава.

В результате численного моделирования установлено, что с увеличением скорости истечения происходит рост геометрических размеров пузырька, и, кроме того, усиливается тенденция к объединению исходных пузырьков в более крупные. Избыточное давление газов внутри пузыря для всех рассмотренных случаев невелико и составляет около 18-22 Па. На рис. 1 представлена зависимость изменения количества кислорода в пузыре во время всплытия, скорость истечения воздуха в расплав составляла 0,3 м/с, средний диаметр пузыря 7 мм, время всплытия 14,3 с.

Полученные данные позволили оценить коэффициент массоотдачи $KL = 4,63 \cdot 10^{-5}$ м/с и время диффузии через пограничный слой $Td = D/(KL)^2 = 0,079$ с, где D коэффициент диффузии кислорода в расплаве АФ.

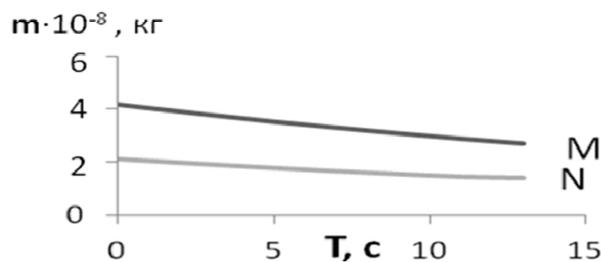


Рис. 1. Изменение количества кислорода в пузыре при всплытии для начального давления кислорода 22 кПа (M) и 11 кПа (N)
Fig. 1. The change in oxygen amount in the bubble at surfacing for the initial oxygen pressure of 22 kPa (M) and 11 kPa (N)

Для того, чтобы понять, имеем мы дело с быстрыми или медленными реакциями, необходимо сравнить время химических превращений со временем обусловленной физической абсорбцией

диффузии через пограничный слой [8]. По данным работы [6] время окисления АФ в зависимости от количества подаваемого воздуха длится от нескольких часов до десятков часов. Из этих данных следует, что массообмен между газовой и жидкой фазами имеет характер физической абсорбции, так как Td много меньше времени химической реакции. Суммарный коэффициент массопередачи равен коэффициенту физической абсорбции KL . Поэтому химическими реакциями в пограничном слое можно пренебречь. Таким образом, кислород в результате физической абсорбции поступает в объём расплава АФ, где и происходит процесс окисления.

Рассмотрение процесса окисления как результата физической абсорбции без учета химических реакций в пограничном слое позволяет объяснить экспериментальный факт более быстрого окисления пека по сравнению с окислением АФ. При переходе от АФ к пеку вязкость увеличивается почти в 100 раз и коэффициент диффузии кислорода в АФ составляет $1,68 \cdot 10^{-10}$ м²/с, а в пеке $3,07 \cdot 10^{-12}$ м²/с. Нами установлено, что зависимости перехода кислорода в расплав (рис.1) с высокой точностью аппроксимируются уравнением:

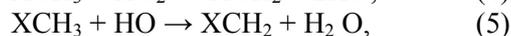
$$M = V \frac{P_0}{Rg \cdot T} \cdot M_{O_2} \cdot \left[1 - \exp \left(-2 \sqrt{\frac{k_B T}{6 \pi \mu u R_{O_2}}} \cdot Td \cdot \frac{S}{V} \right) \right], \quad (1)$$

где V , S , d – объем, поверхность и диаметр пузыря; P_0 – начальное парциальное давление кислорода; Rg – газовая константа; T – температура; M_{O_2} – молекулярная масса кислорода, k_B – постоянная Больцмана; u – скорость всплытия; μ – вязкость.

Из представленной зависимости видно, что количество кислорода, перешедшего в расплав, уменьшается с уменьшением P_0 . В то же время, вязкость входит в показатель экспоненты и при больших значениях практически перестает оказывать влияние на переход кислорода. При 300 °С давление насыщенных паров пека близко к нулю, в то же время для АФ данная температура практически равна температуре кипения и давление насыщенных паров равно атмосферному. Испарение легко летучих соединений в объеме пузыря приводит к уменьшению парциального давления кислорода. Нельзя исключать и возможность химического взаимодействия части кислорода в газовой фазе, что так же приводит к уменьшению содержания кислорода. Так, для пека количество кислорода, перешедшего от одного пузыря, составит $2,72 \cdot 10^{-9}$ кг при начальном парциальном давлении кислорода 22 кПа, в то же время для АФ при $P_0 = 2,2$ кПа – $1,6 \cdot 10^{-9}$ кг, а при $P_0 = 0,22$ кПа – только $1,6 \cdot 10^{-10}$ кг. Естественно, что скорость реакции,

проходящей в объеме, должна быть прямо пропорциональной количеству кислорода, поступившему в жидкую фазу.

Остается вопрос – в диффузионном или кинетическом режиме протекают реакции в жидкой фазе. Для решения данной задачи необходимо задать модель окисления, другими словами последовательность реакций и выделить наиболее медленные, так как именно они будут определять режим окисления. Исследование процессов окисления термостойких полимеров содержащих группы CH_3 и CH_2 , показали, что алифатические группы окисляются значительно легче, чем ароматические. Процесс окисления может быть разбит на две стадии так же, как и при окислении АФ [9]. На первой стадии наблюдается уменьшение количества метильных групп и накопление альдегидных групп СНО, концентрация которых проходит через максимум. Окисление полимеров, содержащих CH_3 группы, протекает с самоускорением (автокатализ). Промежуточными соединениями, ответственными за автокатализ, являются альдегидные группы СНО, образующиеся из метильных групп. Окисление альдегидных групп приводит к образованию дополнительных радикалов, ответственных за ускорение процесса. Таким образом, при окислении наблюдается появление нескольких типов радикалов ОН, HO_2 и X. При более глубоком окислении наблюдается разрушение ароматических групп за счет взаимодействия X радикалов с кислородом. Данная стадия нами не рассматривалась. Наряду с альдегидным источником дополнительных свободных радикалов могут возникать и другие промежуточные соединения, образующиеся при окислении, и, соответственно, могут появляться более сложные углеродсодержащие радикалы. Поэтому данную схему нужно рассматривать как первое приближение процессов окисления. В общем виде данная схема выглядит следующим образом:



В работе [9] отмечалось, что при жидкофазном окислении полимеров наибольшее время занимает процесс образования радикалов (2, 6). Чрезвычайно низкая скорость данных процессов затрудняет количественные измерения и изучение детального механизма. Реакции взаимодействия радикалов с молекулами полимеров (4, 5, 7) достаточно хорошо изучены и установлено, что скорости этих реакций на несколько порядков пре-

вышают скорости реакций зарождения радикалов [9]. Поэтому для выяснения режима окисления АФ достаточно проанализировать процесс растворения кислорода в жидкой фазе. Как уже отмечалось, скорость абсорбции в нашем случае должна определяться уравнением физической абсорбции

$$V = KL \cdot (C_{gr} - C_0), \quad (8)$$

где C_{gr} – концентрация кислорода на границе раздела фаз; C_0 – концентрация кислорода в жидкой фазе.

C_0 может быть определена из уравнения мгновенного материального баланса

$$KL_0(C_{gr} - C_0) = FR + F \frac{dC_0}{dt}, \quad (9)$$

где F – объем жидкости на единицу поверхности раздела фаз.

Существование второго члена в правой части уравнения обусловлено двумя причинами. В самом начале процесса $C_0 = 0$ и соответственно скорость реакции $R = 0$. В начальный период времени будет происходить накопление непрореагировавшего кислорода. Этот процесс приходит к равновесию, когда скорость реакции равна скорости абсорбции.

$$V = KL_0 \cdot (C_{gr} - C_0) = F \cdot R. \quad (10)$$

Конечно, R определяется всеми реакциями, протекающими в жидкой фазе, но так как скорости вторичных реакций на несколько порядков больше, можно считать, что R – это скорость взаимодействия с кислородом. Поэтому в дальнейшем будем анализировать только концентрацию кислорода в жидкой фазе.

Движущая сила диффузионного процесса определяется разностью концентрации кислорода на границе и равновесной концентрацией в жидкости ($C_{gr} - C_{rav}$). Движущая сила химической реакции ($C_{gr} - C_{rav}$) определяется разностью концентраций кислорода, растворенного в данный момент, и равновесным значением. Относительная величина двух частей, из которых состоит общая движущая сила, зависит от относительных удельных скоростей двух процессов. Таким образом, два процесса протекают последовательно, общая движущая сила практически полностью используется тем из них, у которого наименьшая удельная скорость. В случае диффузионного режима, когда скорость химической реакции намного больше скорости абсорбции, выполняется условие:

$$F \cdot R \cdot (C_{gr} - C_{rav}) \gg KL_0 \cdot (C_{gr} - C_{rav}). \quad (11)$$

Т.е. в объеме жидкости за счет химической реакции поддерживается концентрация кислорода, близкая к равновесному значению $C_0 \rightarrow C_{rav}$ и $(C_{gr} - C_0) \gg (C_0 - C_{rav})$. Скорость абсорбции будет определяться выражением (9).

В противном случае реакция окисления настолько медленная, что она полностью использует

движущую силу процесса и $(C_{gr} - C_0) \ll (C_0 - C_{rav})$. В данном случае жидкая фаза насыщена кислородом и $C_0 \rightarrow C_{gr}$. Скорость абсорбции кинетического режима определяется выражением:

$$V = F \cdot R \cdot (C_{gr} - C_0). \quad (12)$$

Так как в экспериментах по окислению АФ не обнаружено заметного содержания кислорода в жидкой фазе, можно считать, что окисление проходит в диффузионном режиме. Из приведенных рассуждений следует, что в случае кинетического режима скорость окисления:

1. не зависит от площади поверхности раздела фаз;

2. не зависит от KL ;

3. пропорциональна скорости реакции взаимодействия кислорода алифатическими группами.

Данные особенности кинетического режима дополнительно доказывают, что режим окисления АФ диффузионный. Действительно, для диффузионного режима можно выделить следующие особенности:

1. скорость абсорбции пропорциональна поверхности раздела фаз;

2. определяется коэффициентом физической абсорбции;

3. не зависит от скоростей химических реакций.

Эти факты были многократно подтверждены экспериментально [3]. Для составления кинетических уравнений будем считать, что метильные группы закреплены на больших фрагментах, и их диффузией можно пренебречь. Через АФ диффундирует кислород и побочные продукты OH , HO_2 , CO и H_2O . Второе важное приближение – метильные группы равномерно распределены по жидкой фракции и не влияют друг на друга. Если кинетика контролируется диффузией [10], то скорость взаимодействия кислорода с активными центрами можно представить в виде:

$$K = 4\pi \cdot Rm \cdot D \cdot N_A, \quad (13)$$

где Rm – сумма радиусов взаимодействующих частиц; D – коэффициент диффузии подвижной частицы; N_A – число Авогадро.

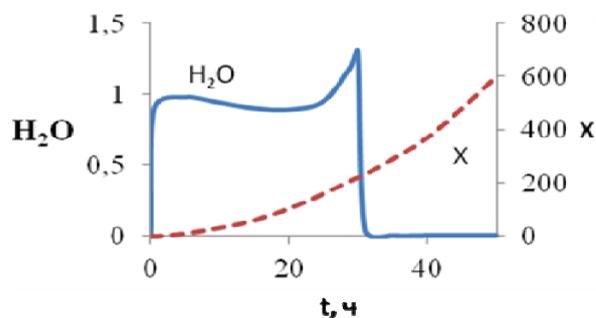


Рис. 2. Временные зависимости концентрации воды и радикалов X (моль/м³)

Fig. 2. Time dependences of the concentration of the water and the radicals X (mol/m³)

В результате расчетов получены временные зависимости концентраций XCH_3 , XCH_2 , XCHO и X (рис. 2). Обнаружено, что XCH_2 и XCHO проходят через максимум, и в то же время наблюдается нелинейный рост концентрации радикалов X . Наибольший интерес представляют данные по выходу H_2O и CO , так как могут быть измерены экспериментально.

Применение средств вычислительной техники позволило качественно описать процесс окисления АФ. Для получения количественной информации необходимо проведение расчетов и измерение количества кислорода, выхода H_2O и CO на конкретном барботажном реакторе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Menéndez R., Granda M., Rafael Kandiyoti, Millán M., Gulyurtlu I., Pinto F., Fernández J.J., Lacroix S., Allard B., Machnikowski J. EUR 24193—Development of a new generation of coal-derived environmentally friendly pitches. Luxembourg: Publications Office of the European Union. 2009. 139 p.
2. Díez N., Álvarez P., Santamaría R., Blanco C., Menéndez R., Granda M. // Fuel Processing Technology. 2012. V. 93. P. 99–104.
3. Сидоров О.Ф. // Кокс и химия. 2004. № 6. С.24-31; Sidorov O.F. // Koks i Khimiya. 2004. N 6. P. 24–31 (in Russian).
4. Fernander J.J., Figueiras A., Granda M. // Carbon. 1995. V. 33. N 3. P. 295-307.
5. Manocha L.M., Patel M., Manocha S.M. // Carbon. 2001, V. 39. N 5. P. 663-671.
6. Белкина Т.В., Лурье М.В., Степаненко М.А. // ХТТ. 1981. № 4. С. 143-149; Belkina T.V., Lur'e M.V., Stepanenko M.A. // KhTT. 1981. N 4. P. 143–149 (in Russian).
7. Pozrikidis C. Fluid Dynamics: Theory, Computation, and Numerical Simulation. Second Edition. New York: NY. Springer. 2009. 773 p.
8. Асарита Дж. Массопередача с химической реакцией. Л.: Химия. 1971. 223 с.; Asarita J. The mass transfer with chemical reaction. L.: Khimiya. 1971. 223 p. (in Russian).
9. Шляпников Ю.А., Кирюшкин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия. 1986. 253 с.; Shlyapnikov Yu.A., Kiryushkin S.G., Mar'in A.P. Antioxidative stabilization of polymers. M.: Khimiya. 1986. 253 p. (in Russian).
10. Воробьев А.Х. Диффузионные задачи в химической кинетики. МГУ. 2003. 98 с.; Vorob'ev A.H. Diffusion problems in chemical kinetics. M.: MGU. 2003. 98 p. (in Russian).

УДК 537.533.2

Е.П. Шешин, А.Ю. Колодяжный, А.С. Рауфов

ИСТОЧНИКИ ОБЩЕГО ОСВЕЩЕНИЯ С АВТОКАТОДАМИ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

(Московский физико-технический институт (государственный университет))
e-mail: sheshin.ep@mipt.ru, kolodyazhnyj@gmail.com, aziz.raufov@gmail.com

Реальной альтернативой существующим энергосберегающим источникам света могут стать экологически безопасные энергосберегающие катодолюминесцентные источники света (КИС) нового поколения, основанные на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии с автокатода. В настоящее время, к сожалению, не существует разработанных оптимизированных конструкций ламп общего назначения с автоэлектронным катодом ни у нас, ни за рубежом. Поэтому на первом этапе необходимо разработать рабочий прототип высокоэффективной КИС с низкой себестоимостью при массовом производстве.

Ключевые слова: автоэмиссия, автоэмиссионные свойства материалов, автоэлектронные катоды, углерод, полиакрилонитрильные углеродные волокна, катодолюминесцентные источники света

Сегодня наиболее перспективными источниками света общего назначения считаются люминесцентные «энергосберегающие лампы» и светодиоды. Однако и те, и другие источники освещения общего назначения наряду с определенными преимуществами имеют и ряд серьезных недостатков.

Реальной альтернативой существующим энергосберегающим источникам света, по нашему мнению, могут стать экологически безопасные энергосберегающие катодолюминесцентные источники света (КИС) нового поколения, основанные на свечении люминофора под действием электронов, полученных при автоэлектронной эмиссии [1] с ав-

токаатода, изготовленного из наноструктурированного углеродного материала [2].

Работа источников света на основе наноструктурированных углеродных материалов основана на явлении автоэлектронной эмиссии [1]. Она заключается в вытягивании электронов из катода под воздействием электрического поля практически без затрат энергии.

Электроны, вылетевшие из катода под действием поля модулятора, ускоряются электрическим полем и возбуждают световые кванты в слое люминофора, нанесенного на анод (рис. 1). Так как излучение от зерен люминофора распространяется на 360° , слой алюминия используется в качестве зеркала, отражающего свет во внешнюю часть лампы для увеличения яркости свечения.

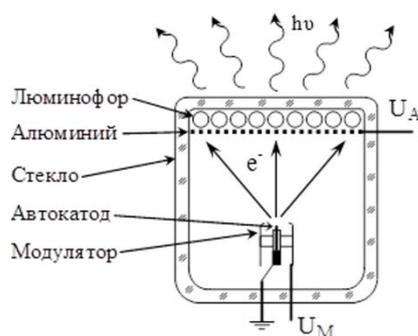


Рис. 1. Принципиальная схема работы КИС с автокатодом
Fig. 1. Schematic diagram of the operation with the CLS field-emission cathodes

По совокупности примененных решений КИС с автокатадами имеют следующие достоинства:

- высокая световая эффективность и яркость;
- благоприятный для человека спектр излучения;
- экологическая чистота – отсутствие вредных и ядовитых веществ;
- мгновенная готовность к работе;
- широкий диапазон рабочих температур (от -196°C до $+150^\circ\text{C}$);
- большая площадь светящейся поверхности;
- срок службы более 50 тыс. ч.;
- в производстве ламп используются простая технология и широко распространенные в природе дешевые материалы.

Основное применение возможных разработок – экономичное и экологически чистое производство эффективных экологических источников света для общего освещения и подсветки различных объектов, в том числе, и для использования в проекционном телевидении.

На сегодняшний день многие организации таких стран, как США, Великобритания, Южная Корея, Япония и Китай конкурируют между собой на пути создания энергоэффективных КИС нового поколения с большим сроком службы. К примеру, авторами [3] было предложено использование катода из углеродных nanoострий, с целью улучшения характеристик автоэлектронной эмиссии.

Стоит отметить, что уровень вакуума, необходимый для работы этого светоизлучающего устройства, должен быть лучше 10^{-7} Торр. В зависимости от требуемой яркости, значение напряжения между катодом и управляющим электродом может составлять от 100 до 1400 В. К аноду же прикладывается напряжение в диапазоне от 1 до 35 кВ.

Авторами [4] и [5] была представлена концепция автоэмиссионного устройства (рис. 2), включающего в себя герметичный корпус (12) со светопроницаемой частью (120,122) (одной, либо двумя противоположными), покрытой слоем люминофора (14,18) с сформированным на нем светопроницаемым анодом (16,20). Напротив светопроницаемого анода расположен катод (24), представляющий собой слой проводящей суспензии, содержащий nano-материал. С ним электрически соединен защитный цилиндр (22), конец которого обращен к светопроницаемому аноду.

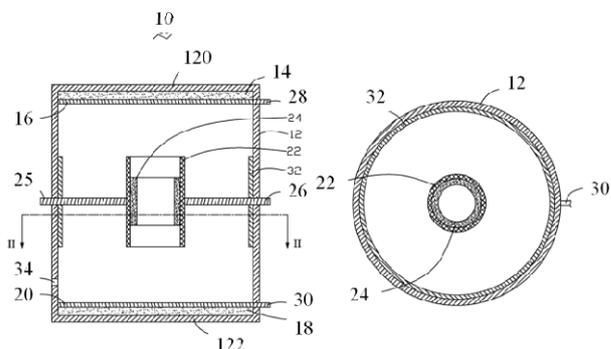


Рис. 2. Схематичный вид устройства в поперечном разрезе в поперечном сечении, сделанном по линии II-II
Fig. 2. A schematic view of the apparatus in cross section and in cross section taken along the line II-II

На сегодняшний день в лабораториях МФТИ разработано несколько прототипов катодолюминесцентных источников света с большим сроком службы, часть из которых описана ниже. Экспериментально показано, что может быть достигнута яркость свыше 100000 кд/м^2 .

Ток анода может управляться как напряжением, подаваемым на модулятор (в диапазоне 0,7-5 кВ), так и напряжением, подаваемым на анод (в диапазоне 5-25 кВ). Важно, что эти напряжения не представляют для потребителя опасности в си-

лу малых токов (несколько мкА) и возможности разработки драйвера-источника питания КИС, размещаемого в цоколе E27.

Цель изобретения [6] заключалась в повышении экономичности электровакуумного источника света (рис.3) за счет снижения энергопотребления при одновременном повышении его долговечности, за счет снижения внутреннего тепловыделения и снижения габаритных размеров за счет большей расходимости электронного пучка.

Катодно-модуляторный узел (КМУ), содержит 5-10 автокатодов, расположенных равномерно по окружности. Автоэмиссионные катоды выполнены в виде стержней диаметром 10-300 мкм, эмитирующие торцы автокатодов расположены соосно с отверстиями в модуляторе, что позволяет уменьшить токоотбор с каждого отдельного автокатода и, соответственно, понизить управляющие напряжения.

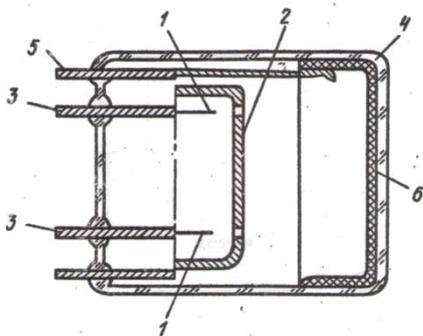


Рис. 3. Электронно-лучевой источник света: автокатоды 1 и модулятор 2 укреплены на вводах 3, сваренных в стеклооболочку 4 прибора, через дополнительный ввод 5 высокое напряжение подается на люминесцентный экран 6

Fig. 3. Light source electron-beam: field-emission cathodes 1 and 2 are mounted on the modulator inputs 3, 4 glass body welded to the device via the optional input 5, high voltage is applied to the phosphor screen 6

Автоэмиссионное устройство (рис. 4) [7] предназначено для использования в электронно-лучевых приборах с автоэлектронной эмиссией, а именно в зондовых приборах, экранах, растровых электронных микроскопах, а также может быть использовано в исследовательских и аналитических установках. Автоэмиссионное устройство содержит размещенные в вакуумной колбе автокатод, выполненный из пучка углеродных волокон, модулятор с отверстием и контактные выводы.

Целью предлагаемого изобретения является улучшение автоэмиссионных характеристик, в частности повышение срока службы и обеспечение виброустойчивости за счет обеспечения точной ориентации пучка волокон относительно модулятора и устранения механических нагрузок на волокна.

Реализация конструкции предложенного автоэмиссионного устройства осуществляется следующим образом. Пучок углеродных волокон покрывают оболочкой из диэлектрика, в частности из стекла, при этом операция "остекловки" позволяет изготавливать катоды с пучком волокон, ориентированным вдоль оси и расположенным строго по центру катода при отсутствии механических нагрузок на волокна. Остеклованные и нарезанные на требуемую длину заготовки освобождают от стеклянной оболочки с обоих концов и на один конец наносят электропроводное вещество, в частности аквадаг, для увеличения площади контактирующей поверхности, после чего обжимают обечайкой для получения надежного электрического контакта с катодом с последующей приваркой к обечайке контактного вывода.

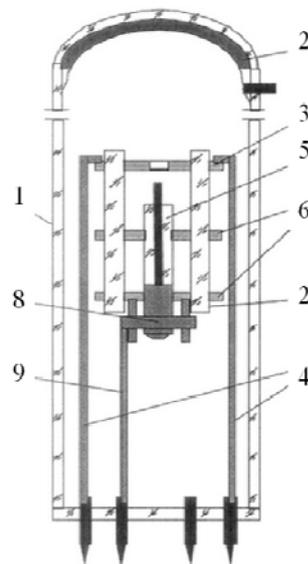


Рис. 4. Автоэмиссионное устройство: вакуумная колба (1), анод (2), модулятор (3), контактные выводы (4), автокатод (5), юстировочные диски (6), штабики (7), контактный узел автокатода (8), контактный вывод автокатода (9)

Fig. 4. The field emission device: a vacuum envelope (1), anode (2), modulator (3), contact terminals (4) and field-emission cathodes (5), the adjustment wheels (6), the rods (7), cathodes contact assembly (8) terminal cathodes (9)

Для обеспечения точности центровки катода и установки расстояния от модулятора до катода служат юстировочные диски, которые жестко связаны с модулятором таким образом, что центры их отверстий соосны между собой и с отверстием модулятора посредством штабиков, изготовленных из стекла и одновременно присоединенных к пазам юстировочных дисков и модулятора с образованием механического соединения. Автокатод помещают в отверстия юстировочных дисков, жестко крепят к нижнему диску, затем собранный таким образом КМУ посредством выводов модулятора устанавливают на монтажном

цоколе, подсоединяют контактные выводы автокатада с последующей герметизацией и вакуумированием колбы. Подготовленное таким образом автоэмиссионное устройство готово к работе.

Новейшие источники света, разработанные в МФТИ (рис. 5), несколько отличаются от прототипа [7] конструкцией КМУ, который обеспечивает засветку люминесцентного экрана, однако принцип действия и применяемые материалы остались прежними.



Рис. 5. Лабораторный образец АКЛ с бело-голубым спектром свечения и его КМУ

Fig. 5. Laboratory sample of FCL with a blue-white glow spectrum and CMC

В лабораториях МФТИ разработаны весьма устойчивые и надежные автокатады из наноструктурированных углеродных материалов [2] (рис. 6), которые при определенных режимах эксплуатации имеют практически неограниченный эмиссионный ресурс, и различные конструкции КМУ, позволяющие наряду с выбором величины анодного напряжения обеспечивать равномерность и необходимую интенсивность свечения люминофора на аноде. Эти обстоятельства в основном и определяют крайне высокую долговечность ламп с такими автокатадами. Аналогичных автокатодов и стабильности работы КИС, несмотря на конкуренцию многих организаций таких стран, как США, Великобритания, Южная Корея, Япония и Китай, пока нет нигде в мире (стабильность работы ряда лабораторных образцов, полученных в МФТИ сохраняется уже в течение примерно 10 лет).

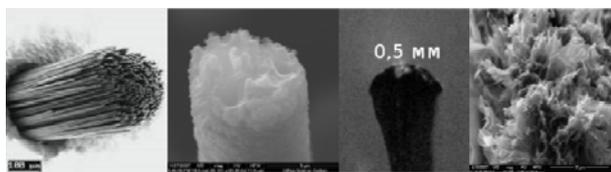


Рис. 6. Автокатады из наноструктурированных волокон и терморасширенного графита

Fig. 6. Field-emission cathodes from nano-structured fibers and expanded graphite

В технологии изготовления автокатада используются углеродные материалы, промышленно производимые в Российской Федерации. Среди множества углеродных материалов наиболее перспективны углеродные волокна и терморасширен-

ный графит. Их исходное структурное строение наилучшим образом подходит для автокатодов источников света и позволяет получать энергию и интенсивность потока электронов, необходимые для наиболее эффективного возбуждения катодолюминофоров.

Предлагаемый автокатодный люминесцентный источник света сопоставим по параметрам с наилучшими современными образцами, но превосходит их по рабочему температурному диапазону в 2-5 раз, равномерности свечения, потенциально низкой цене производства, использованию в производстве дешёвых, доступных, широко распространенных в природе и экологически чистых материалов и технологий.

Из выше приведенных данных видно, что по своим характеристикам автокатодные люминесцентные лампы, особенно после оптимизации их конструкции, могут составить серьезную конкуренцию существующим и еще разрабатываемым перспективным энергосберегающим источникам света, работа которых основана на других физических принципах.

Однако у автокатодных люминесцентных ламп есть еще ряд стратегических преимуществ: все материалы, технология и разработки – российские, т.е. независимы от внешних поставок. Кроме того, в стране имеются все предпосылки (разработки, существующие производства) для организации массового изготовления таких ламп.

Работы по оптимизации конструкции КИС до сих пор активно ведутся в лабораториях МФТИ, так, задача заявленного в [8] изобретения заключается в упрощении конструкции автоэмиссионного устройства (рис. 7), а, следовательно, и технологии его изготовления.

В автоэмиссионном устройстве применяют автокатод, изготовленный из монолитного композиционного материала наноалмаз-углерод с соотношением компонентов 1:0,2...1:0,4. Такой композит получают обработкой заготовки, сформированной из порошка наноалмаза в среде газообразных углеводородов при температуре, превышающей температуру их разложения с образованием углерода. В результате такого процесса получают объемный стержень или диск из описанного композита круглого или квадратного сечения размером, например, 1-2 мм и длиной, например, 10-15 мм.

Преимуществами заявленного устройства, как показали испытания, являются высокие токи эмиссии, устойчивость при работе в относительно низком вакууме ($\sim 10^{-6}$ Торр), повторяемость автоэмиссионных характеристик и долговечность автоэмиссионного устройства. Кроме того, в отличие от приведенного выше технического решения,

эмиттером электронов является не гибкая волокнистая структура, требующая остекловывания, а достаточно прочный композит, который легко закрепляется в автоэмиссионном приборе.

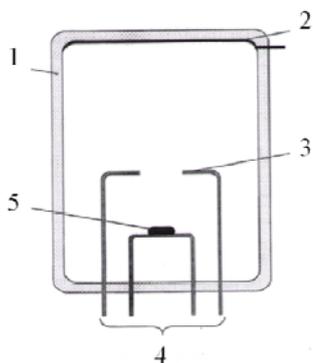


Рис. 7. Автоэмиссионное устройство: 1 - вакуумная колба, 2 - анод, 3 - модулятор, 4 - контактные выводы и 5 - автокатод
Fig. 7. The field emission device: 1 - vacuum flask, 2 - anode, 3 - modulator, 4 - terminals and 5 - field-emission cathode

Приведенные выше образцы и прототипы ламп были разработаны для различных программ и использовали стандартные телевизионные люминофоры и не оптимизированную для источников света общего назначения конструкцию. В настоящее время, к сожалению, не существует разработанных оптимизированных конструкций ламп общего назначения с автоэлектронным катодом ни у нас, ни за рубежом. Поэтому на первом этапе необходимо разработать рабочий прототип высокоэффективной КИС с низкой себестоимостью при массовом производстве.

Кафедра вакуумной электроники

ЛИТЕРАТУРА

1. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: Уч.-моногр. «Интеллект». 2011. 704 с.;
Egorov N.V., Sheshin E.P. Field emission. Principles and instruments: Textbook-monograph. "Intellect". 2011. 704 p. (in Russian).
2. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. МФТИ. 2001. С. 126-132;
Sheshin E.P. The surface structure and field emission properties of carbon materials. MIPT. 2001, P. 126-132 (in Russian).
3. **Lim Seong Hun, Kim Seok Jong, Kim Hong Sik, Jang Jin** // Light emitting apparatus using carbon nano-tip. КФ 1020010025503. 2002.
4. **Yuan-Chao Yang, Jie Tang, Liang Liu, Shou-Shan Fan** // Field emission device. US Patent N 20080018227 A1. 2008.
5. **Yuan-Chao Yang, Jie Tang, Liang Liu, Shou-Shan Fan** // Field emission device. US Patent N 20080007153 A1. 2008.
6. **Бондаренко Б.В., Браверман И.Я., Дмитриева В.Н., Меерович В.А., Петрушенко Ю.В., Селиверстов В.А., Уласюк В.Н., Шерехора В.Н., Шешин Е.П.** // Электровакуум. источник света. SU № 1306397 A1. 1985;
Bondarenko B.V., Braverman I.Ya., Dmitrieva V.N., Meerovich V.A., Petrushenko Yu.V., Seliverstov V.A., Ulasjuk V.N., Sherekhora V.N., Sheshin E.P. Electrovac light source. SU Patent N 1306397 A1. 1985 (in Russian).
7. **Батурин А.С., Кафтанов В.С., Кузьменко С.Г., Шешин Е.П.** Автоэмиссионное устройство. РФ Patent N 2180145. 2005;
Baturin A.S., Kaftanov V.S., Kuzmenko S.G., Sheshin E.P. Field emission device. RU Patent N 2180145. 2005 (in Russian).
8. **Гордеев С.К., Шешин Е.П., Корчагина С.Б., Чадаев Н.Н., Лупарев Н.В.** Автоэмиссионное устройство. РФ Патент 80994 U1. 2009;
Gordeev S.K., Sheshin E.P., Korchagina S.B., Chadaev N.N., Luparev N.V. Field emission device. RU Patent N 80994 U1. 2009 (in Russian).

О.Э. Макарова, Е.П. Шешин

ЛЕЗВИЙНЫЕ АВТОКАТОДЫ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

(Московский физико-технический институт)
e-mail: oksa.makarova@gmail.com, sheshin.ep@mipt.ru

Катодолюминесцентные лампы, принцип действия которых основан на явлении автоэлектронной эмиссии, являются энергосберегающими, долговечными и экологически безопасными источниками света. Наиболее перспективным представляется изготовление основного элемента источника – автоэмиссионного катода – из углеродных материалов, обладающих химической устойчивостью, высокой стабильностью и уникальными механическими свойствами. Благодаря увеличению площади эмитирующей поверхности при использовании лезвийного типа катодов становится возможным получение высоких значений автоэмиссионного тока.

Ключевые слова: катодолюминесцентные источники света, автоэлектронная эмиссия, углеродные материалы, лезвийные автокатоды

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря ряду достоинств, среди которых можно выделить низкую потребляемую мощность, широкий температурный диапазон, отсутствие накала, нечувствительность тока к внешней радиации, высокое быстродействие и благоприятный для визуального восприятия спектральный состав, катодолюминесцентные источники света могут применяться в качестве осветительных ламп, элементов подсветки дисплеев, резервного освещения.

Автоэмиссионный катод является одним из основных элементов в конструкции катодолюминесцентной лампы. Основными типами автокатодов, используемых в современной электронике, являются острейные, лезвийные (проволочные) и пленочные.

Эмиссионные характеристики и свойства конечного прибора определяются материалом автокатада. Одним из основных критериев качества автоэмиссионного катода является его устойчивость к воздействию ионов остаточных газов. По данному критерию наиболее перспективными являются углеродные материалы. Использование различных типов углеродных материалов в качестве автоэмиттеров определяется их физическими свойствами, например, электропроводностью, работой выхода электронов, минимальным размером структуры, характерным размером исходного углеродного порошка.

В последнее время в качестве автоэмиссионных катодов были опробованы такие материалы, как углеродные волокна, нанотрубки, различные типы графитов.

Терморасширенный графит

Терморасширенный графит (ТРГ) – это материал, получаемый из графита путем окисления и термообработки. На первом этапе осуществ-

ляется внедрение молекул и ионов кислоты (серной или азотной) в присутствии окислителя между слоями кристаллической решетки графита. При этом происходит увеличение межслоевого расстояния углеродной матрицы. На втором этапе окисленный графит подвергается термообработке при температуре 900-1000 °С. В результате резкого выделения газообразных продуктов разложения внедренной кислоты из кристаллической решетки графита межслоевое расстояние увеличивается примерно в 300 раз. Полученный терморасширенный графит прокатывают и прессуют.

ТРГ характеризуется высокой химической стойкостью, широким диапазоном рабочих температур, способностью к формованию без добавления связующего. Развитая структура поверхности ТРГ, обеспечивающая значительное усиление электрического поля, а также низкая работа выхода электронов позволяют использовать этот материал в качестве автокатада и наблюдать стабильную эмиссию в условиях технического вакуума [1].

Лезвийные автокатоды

Одной из наиболее важных характеристик автокатодов является максимально достижимое значение общего автоэмиссионного тока. Эта величина зависит от плотности тока и от площади эмитирующей поверхности. Увеличение плотности автоэмиссионного тока происходит при уменьшении значений работы выхода электронов материала катода ϕ , а также при увеличении напряженности поля E .

Использование материалов с малыми значениями ϕ (1,5-2,5 эВ), например тугоплавких металлов переходных групп, приводит не только к повышению плотности автоэмиссионного тока, но и к понижению анодного напряжения, однако катоды из таких материалов быстро разрушаются в

реальных условиях, так как для их длительного существования идеальны очень низкие температуры и абсолютный вакуум [2].

Возрастание плотности тока автоэмиссии при данном значении φ за счет увеличения напряженности поля E ограничивается механической прочностью материала катода.

В то же время повышение тока вследствие увеличения площади эмитирующей поверхности не имеет принципиальных физических ограничений и становится возможным при использовании лезвийных и многолезвийных катодов. В этом случае площадь эмитирующей поверхности может достигать 10^{-2} - 10^{-1} см². Эмитирующие центры лезвийных автокатодов представляют собой микровыступы на их поверхности, образующиеся в процессе предварительной механической и электрохимической обработки.

Впервые использование острых лезвий в качестве автокатодов было предложено Дайком в 1960 году [3]. Первоначально лезвийные автокатоды изготавливались из металлов (например, острый диск [4] или многолезвийный катод из стальных лезвий для безопасных бритв [5]).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Автоэлектронная эмиссия не имела теоретического объяснения вплоть до открытия квантово-механического туннельного эффекта [6]. Вскоре после этого в 1928 г. Фаулером и Нордгеймом была построена первая теория автоэлектронной эмиссии из металлов [7]. Ими впервые была получена формула, описывающая взаимосвязь плотности автоэлектронного тока j с напряженностью электрического поля E :

$$j = A' \frac{E^2}{\varphi} \exp\left(-B' \frac{\varphi^{3/2}}{E}\right). \quad (1)$$

В приведенную формулу входит напряженность электрического поля E , которая непосредственно не измеряется. Однако эта величина пропорциональна приложенному напряжению U :

$$E = \beta U \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности β в выражении (2) называется формфактором. Он зависит только от формы и размеров системы анод-катод.

Аналогично, в эксперименте измеряют не плотность тока автоэмиссии j , которая так же, как и площадь эмитирующей поверхности катода S , не поддается непосредственному измерению, а силу тока

$$I = jS. \quad (3)$$

Тогда уравнение (1) преобразуется к виду

$$I = A'' U^2 \exp\left(-\frac{B''}{U}\right), \quad (4)$$

где $A'' = A' S \frac{\beta^2}{\varphi}$, $B'' = B' \frac{\varphi^{3/2}}{\beta}$.

Построенная в так называемых координатах Фаулера-Нордгейма ($\ln(I/U^2)$ от $1/U$), экспериментальная зависимость представляется прямой линией:

$$\ln\left(\frac{I}{U^2}\right) = A + \frac{B}{U} \quad (5)$$

Таким образом, на практике реально определяемыми являются именно коэффициенты A и B , а не физические параметры катода φ , β , S .

Для изучения стабильности автоэмиссионного тока в течение длительного промежутка времени существуют две основные методики:

- измерение тока при фиксированном уровне напряжения;
- измерение напряжения при фиксированной величине тока.

Первая методика плохо применима для изучения эмиссионных свойств автокатодов из науглеродных материалов, так как параметры данного типа катодов отличаются нестабильностью. Как было показано выше, автоэмиссионный ток экспоненциально зависит от напряжения, поэтому даже небольшие флуктуации напряжения приводят к существенным изменениям значений тока.

Изучение поведения напряжения при поддержании постоянного уровня тока более целесообразно, так как при таком подходе флуктуации напряжения значительно уменьшаются, что облегчает анализ результатов. Этот режим также более близок к реальным условиям работы автокатодов из углеродных материалов, поэтому и был использован в эксперименте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной работе в качестве катода была использована углеродная фольга. Полученная из ТРГ путем прокатки, фольга имеет гладкую поверхность, с которой невозможно получить эмиссию. Однако благодаря изготовлению из фольги автокатада лезвийного типа удалось пронаблюдать эмиссию с ее торцевой части, имеющей рыхлую структуру и содержащую достаточное количество эмиссионных центров.

В ходе эксперимента был изготовлен катодно-модуляторный узел (КМУ), который является основой для создания катодолюминесцентной лампы общего освещения. Схематичное изображение КМУ представлено на рис. 1.

КМУ представляет собой конструкцию, состоящую из катода и модулятора, закрепленных на «ножке». Катод изготовлен на основе фольги из ТРГ толщиной 220 ± 10 мкм и плотностью $1,65 \pm 0,05$ г/см³ и помещен в никелевую трубку диаметром около 1 мм. Выступающая часть катода имеет форму полукруга радиусом 0,5 мм. Модулятором служит вольфрамовая проволока диаметром 0,3

мм в форме овала, находящаяся на расстоянии ~ 1 мм от катода. Модулятор также закреплен на «ножке» при помощи никелевой трубки. При проведении эксперимента в вакуумной камере в качестве анода использована стеклянная колба с проводящим покрытием из ИТО (Indium tin oxide), на которую предварительно был нанесен люминофор. Расстояние между катодом и анодом составило около 15 мм.

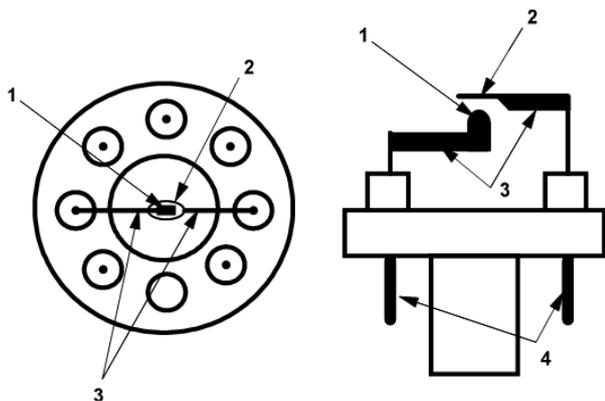


Рис. 1. КМУ (вид сверху и вид сбоку): 1 – катод, 2 – модулятор, 3 – крепления из никеля, 4 – контакты
Fig. 1. Cathode-modulator assembly (top view and side view): 1 – cathode, 2 – modulator, 3 – nickel fixation, 4 – contacts

Поскольку автоэмиссионные свойства катода во многом зависят от структуры его поверхности, важнейшим условием широкого применения лезвийных автокатодов на основе углеродных материалов является равномерность распределения эмиссионных центров. Для получения равномерной эмитирующей поверхности используются различные методы механической и термической обработки. В ходе данного эксперимента осуществлялась предварительная обработка (травление) лезвийных катодов на воздухе при помощи коронного разряда с целью улучшить их геометрию и подготовить образцы к последующим испытаниям.

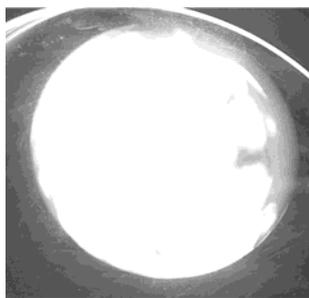


Рис. 2. Автоэмиссионное изображение КМУ в вакуумной камере
Fig. 2. Field emission pattern of cathode-modulator assembly in the vacuum chamber

По окончании предварительной обработки образец был помещен в вакуумную камеру. Испытания производились при давлении $\sim 10^{-6}$ Торр,

напряжение на аноде составило 10 кВ, на модуляторе – 5 кВ.

На рис. 2 представлено автоэмиссионное изображение КМУ, полученное в ходе испытаний в вакуумной камере.

На рис. 3 и 4 – графики, полученные после обработки экспериментальных данных.

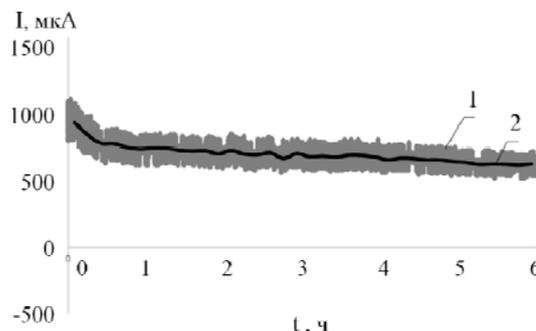


Рис. 3. График временной зависимости автоэмиссионного тока: 1 – экспериментальные данные, 2 – усредненная кривая зависимости, $\Delta_{\max}=21$ мкА – интервал отклонений от усредненной кривой

Fig. 3. The time dependence of the field-emission current: 1- experimental data, 2 – averaged curve of dependence, $\Delta_{\max}=21 \mu\text{m}$ – the range of deviations from the averaged curve

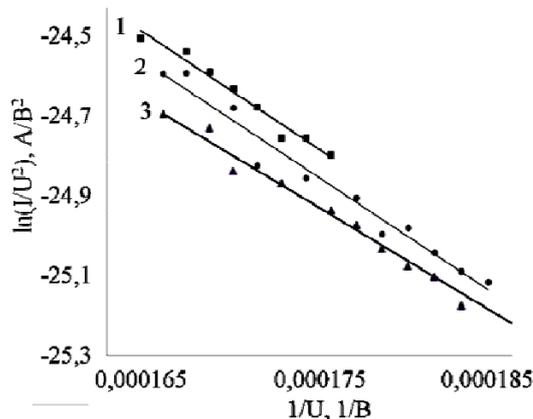


Рис. 4. Семейство анодно-сеточных характеристик в координатах Фаулера – Нордгейма. Время от начала эксперимента: 1 – 1 ч 14 мин, 2 – 4 ч 6 мин, 3 – 6 ч 22 мин

Fig. 4. The set of anode-grid characteristics in the Fowler-Nordheim coordinates. Time from the start of the experiment: 1 – 1 h 14 min, 2 – 4 h 6 min, 3 – 6 h 22 min

Катод из фольги ТРГ позволяет получить большие значения автоэмиссионного тока (около 800 мкА). В течение первых 30 мин работы автокатаода наблюдается резкое падение тока (450 мкА/ч), а затем прибор выходит на режим работы, при котором происходит медленная деградация катода (25 мкА/ч), что неприемлемо в работе реального прибора. Эффект деградации автокатаода связан с характером термической обработки материала, из которого получен ТРГ. Вследствие недостаточно высокой температуры обработки графита эмиссионные центры изготовленного авто-

катода имеют малую прочность, что способствует его деградации и уменьшению тока автоэмиссии.

Данные, полученные из графика амплитудно-сеточных характеристик в координатах Фаулера-Нордгейма, позволяют оценить параметры образца. Результаты приведены в таблице.

Таблица

Параметры исследуемого образца
Table. Parameters of the sample under study

Материал	ТРГ
Форм-фактор, $1/\text{Å}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
Площадь эмитирующей поверхности, см^2	$0,9 \cdot 10^{-13}$
Плотность тока при $I = 400$ мкА, $\text{А}/\text{см}^2$	$4,4 \cdot 10^9$

ВЫВОДЫ

Развитая структура поверхности терморасширенного графита, обеспечивающая значительное усиление электрического поля, а также низкая работа выхода электронов позволяют использовать его наряду с другими углеродными материалами в качестве основы для создания автоэмиссионных катодов. Однако для более стабильной работы катода на основе фольги ТРГ целесообразно увеличить температуру обработки исходного материала (графита). Реализованная в эксперименте триодная конструкция дает возможность эффективно управлять потоком электронов, эмитируемых из катода. Благодаря выбору лезвийного типа автокатода достигаются высокие

значения автоэмиссионного тока как следствие увеличения площади эмитирующей поверхности. Таким образом, созданный в ходе эксперимента катодно-модуляторный узел может являться основой для создания катодолюминесцентной лампы общего освещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шешин Е.П.** Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.: МФТИ. 2001. 287 с.;
Sheshin E.P. The surface structure and field emission properties of carbon materials. M.: MIPT. 2001. 287 p. (in Russian).
2. **Егоров Н.В., Шешин Е.П.** Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: Учебн.-моногр. Долгопрудный: Интеллект. 2011. 704 с.;
Egorov N.V., Sheshin E.P. Field emission. Principles and instruments: Textbook-monograph. Dolgoprudnyj: Intellect. 2011. 704 p. (in Russian).
3. **Dyke W.D.** Field emission. A newly practical electron source. IRE Trans: on Military Electronics. MIZ. 1960. V. 4. N 1. 38 p.
4. **Широков Е.Г.** // Изв. СО АН СССР. Сер. Техн. Наук. 1965. Т. 6. № 2. С. 145;
Shirokov E.G. // Izv. SO AN SSSR. Ser. Tekhn. Nauk. 1965. V. 6. N 2. P. 145 (in Russian).
5. **Бондаренко Б.В., Макуха В.И.** // ПТЭ. 1972. № 4. С. 235–236;
Bondarenko B.V., Makukha V.I. // PTE. 1972. N 4. P. 235–236 (in Russian).
6. **Mott N.F., Sneddon I.N.** Wave Mechanics and its Applications. Clarendon Oxford. 1950. 393 p.
7. **Fowler R.H., Nordheim L.** // Proc. Roy. Soc. 1928. V. 119. N 781. P. 173–181.

А.Ю. Колодяжный, Е.П. Шешин

АВТОЭЛЕКТРОННАЯ ЭМИССИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

(Московский физико-технический институт (государственный университет))
e-mail: kolodyazhnyj@gmail.com, sheshin.ep@mipt.ru

С развитием автоэмиссионных технологий открываются новые области применения, где катодолюминесцентные источники света могут реализовать все свои преимущества. В настоящее время активно ведутся исследования автоэмиссионных свойств полиакрилонитрильных углеродных волокон (ПАН УВ). Цель настоящей работы заключается в сравнении автоэмиссионных свойств ПАН УВ различных типов и определении возможности их промышленного использования.

Ключевые слова: автоэмиссия, автоэмиссионные свойства материалов, автоэлектронные катоды, углерод, полиакрилонитрильные углеродные волокна

С развитием автоэмиссионных технологий открываются новые области применения, где катодолюминесцентные источники света (КИС) могут реализовать все свои преимущества, такие как: высокая экологичность, устойчивость к механическим вибрациям, низкая инерционность, широкий диапазон рабочих температур и диапазон цветности, высокая яркость, долговечность, отсутствие греющихся частей.

В настоящее время активно ведутся исследования автоэмиссионных свойств различных материалов с целью их практического использования. Особое место в этих исследованиях занимают углеродные материалы [1], в том числе углеродные волокна (УВ).

На данный момент наиболее распространенными из УВ являются полиакрилонитрильные (ПАН) УВ [2], что объясняется в первую очередь их доступностью и высокой повторяемостью свойств. ПАН УВ — это продукты пиролиза полимерных волокон на основе полиакрилонитрила и их последующей высокотемпературной обработки. УВ имеют диаметр 6-10 мкм и состоят на 99,9 % из углерода.

Получение полиакрилонитрильного углеродного волокна состоит из следующих технологических операций [3-5]:

- вытягивание синтетического полимера и формирование волокна;

- натягивание на специальные рамки и прогрев до 90 °С;

- обработка в течение нескольких часов в окислительной атмосфере в интервале 200-300 °С в натянутом состоянии (для предотвращения усадки и для вытяжки);

- карбонизация окисленного волокна без натяжения при температуре 1000-1500 °С в инертной атмосфере;

- графитизация при различных температурах вплоть до 3000 °С.

В ходе данных операций линейные полимерные молекулы преобразуются в ориентированные вдоль оси волокон циклические, благодаря чему повышается упругость и прочность волокон. Во время карбонизации из волокон удаляются практически все химические элементы кроме углерода. При графитизации повышается степень ориентации циклических углеродных структур, и дополнительно возрастает модуль упругости, в то время как удельное электросопротивление волокна падает. По окончании всех операций содержание углерода в волокнах становится более 99,9 %.

Модель волокна [3] показана на рис. 1.

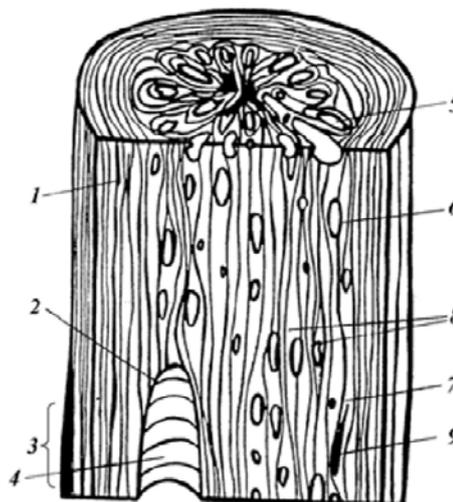


Рис. 1. Структура УВ: 1, 9 – микротрещины; 2 – оболочка трещин и пор; 3 – выпуклости на волокне; 4 – крупная пора; 5 – мелкая пора; 6 – микровключения кристаллического графита; 7 – крупный кристалл графита; 8 – межфibrilные прослойки в средней части волокна

Fig. 1. Structure of the CF: 1, 9 – microcracks; 2 – shell cracks and pores; 3 – convexity on the fiber; 4 – large pore; 5 – fine pore; 6 – microinclusions of the crystalline graphite; 7 – large crystal of graphite; 8 – interfibril layer in the middle part of the fiber

Цель настоящей работы заключается в проведении сравнительного анализа автоэмиссионных свойств ПАН УВ различных типов и определении возможности их использования в КИС.

Для проведения исследований были изготовлены автоэмиссионные катоды на основе одиночных ПАН УВ различных типов. Конструкция автоэмиссионного катода и его основные параметры представлены на рис. 2.

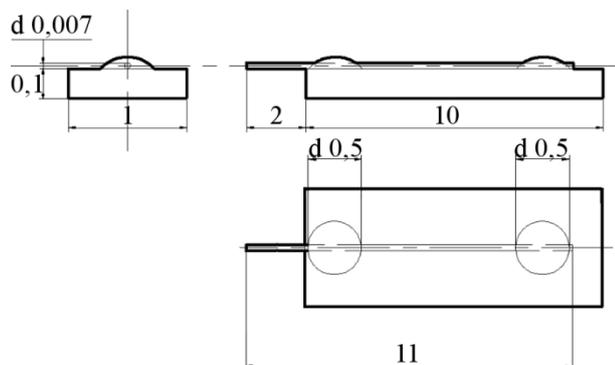


Рис. 2. Конструкция автоэмиссионного катода
Fig. 2. Construction of field emission cathode

Стоит отметить, что из-за малого поперечного диаметра УВ, изготовление из них автоэмиссионного катода представляет значительные трудности.

Используемые в настоящей работе автоэмиссионные катоды изготавливаются из пучков с 300-1000 УВ следующим образом:

- пучки УВ нарезаются на заготовки длиной 11 мм;
- под оптическим микроскопом из пучков выделяются отдельные углеродные волокна при помощи пинцета;
- полученное отдельное углеродное волокно помещается на заготовку из никелевой плющеньки и закрепляется на ней с помощью двух капель аквадага;
- после этого заготовка сушится на воздухе в течение 15 мин.

УВ выступает за пределы плющеньки на 2 мм. Выбор такой величины выступающей части волокна обусловлен возможным снижением вероятности возникновения автоэлектронной эмиссии с поверхности аквадага и (или) никелевой плющеньки.

На основе автоэмиссионных катодов были собраны диодные узлы. Расстояние анод-катод составляло ~5 мм.

Несколько таких узлов было помещено в вакуумную камеру с давлением остаточных газов $\sim 10^{-6}$ Торр с целью получения начальных сведений об автоэмиссионных свойствах УВ.

Большая же часть узлов была установлена в электровакуумные приборы для проведения долговременных испытаний: определения срока службы и изменения структуры эмитирующей поверхности автоэмиссионного катода при работе в условиях высокого вакуума в отпаянных приборах (рис. 3).



Рис. 3. Отпаянные электровакуумные приборы для проведения долговременных испытаний УВ
Fig. 3. Sealed electronic devices for long-term CFs tests

Известно, что существенные результаты по стабилизации тока автоэмиссионного катода из углеродных волокон дает предварительная токовая тренировка. С физической точки зрения, при токовой тренировке происходит разрушение нестабильных участков углеродного волокна и выделение «скелетной» структуры [6]. Было отмечено, что после тренировки микроструктура рабочей поверхности, а следовательно и стабильность эмиссионного тока, релаксирует к некоторому оптимальному значению [7].

С этой целью перед проведением исследований катоды подверглись тренировке при фиксированном режиме токоотбора (~ 10 мкА) в течение 60 мин.

Затем были проведены автоэмиссионные испытания исследуемых катодов, включающие снятие вольтамперных характеристик (ВАХ) и зависимости напряжения на аноде, необходимого для поддержания постоянного эмиссионного тока 100 мкА, от времени.

ВАХ автоэмиссионных катодов на основе ПАН УВ первого типа значительно отличаются друг от друга по ряду важных параметров. К примеру, разброс значений напряжения включения у всех трех автоэмиссионных катодов относительно среднего значения составляет около $\pm 0,5$ кВ (более ± 33 %). Крутизны их ВАХ также значительно отличаются друг от друга. При этом не наблюдается четкой зависимости крутизны ВАХ от времени работы в условиях высокого вакуума.

Разброс значений форм-фактора автоэмиссионных катодов на основе ПАН УВ первого типа относительно среднего значения составляет около 10^6 1/м (более 33 %).

Для автоэмиссионных катодов на основе ПАН УВ второго типа разброс значений форм-фактора относительно среднего значения не превышает $0,2 \cdot 10^6$ 1/м (менее 8 %).

Также стоит отметить, что разброс значений площади эмитирующей поверхности у автокатодов на основе ПАН УВ второго типа заметно меньше, чем у первого. Среднее же значение площади эмитирующей поверхности у автокатодов на основе ПАН УВ второго типа на несколько порядков больше (в зависимости от конкретного автоэмиссионного катода), чем у первого.

На рис. 4 представлены РЭМ снимки ПАН УВ первого и второго типов до (а) и после (б) проведения долговременных испытаний.

На снимках заметны значительные изменения в структуре эмитирующей поверхности исследуемых ПАН УВ. В первую очередь это объясняется ионной бомбардировкой УВ во время работы вследствие недостаточно высокого уровня вакуума в отпаянных приборах.

На основании проведенных экспериментов можно заключить, что автоэмиссионные катоды на основе ПАН УВ второго типа, в отличие от первого, характеризуются высокой стабильностью

и воспроизводимостью автоэмиссионных свойств. В совокупности это позволит получить стабильное и равномерное автоэмиссионное изображение при малых напряжениях включения и рабочем напряжении, благодаря чему становится возможным использование автоэмиссионных катодов на основе данных ПАН УВ в КИС в качестве источника свободных электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kroto H.W., Heath J.R., O'Brien S.C., Curl R.F., Smalley R.E. // Nature. 1985. N 318. P. 162.
2. Watt W. // Proceedings of the Royal Society. 1970. V. 319. N 1536. P. 5–15.
3. Фитцер Э.М. Углеродные волокна и углекомпозиаты. М.: Мир. 1988. 336 с.; Pfitzer E.M. Carbon fibers and carbon composites. M.: Mir. 1988. 336 p. (in Russian).
4. Honda H. // Carbon. 1988. V. 26. N 2. P. 139.
5. Ergun S., Ruland W., D.W. McKee, Mimeault V.J., Bacon R., Reynold W.N. // Chemistry and physics of carbon. Marcel Dekker. 1973.
6. Бондаренко Б.В., Рыбаков Ю.Л., Шешин Е.П. // Радиотехника и электроника. 1982. Т. 27. № 8. С. 1593–1597; Bondarenko B.V., Rybakov Yu.L., Sheshin E.P. // Radiotekhnika i Elektronika. 1982. V. 27. N 8. P. 1593–1597 (in Russian).
7. Бондаренко Б.В., Шешин Е.П. // Электронная техника. Сер. 4. ЭРГП. 1986. № 3. С. 8–12; Bondarenko B.V., Sheshin E.P. // Elektronnaya Tekhnika. Ser. 4. ERGP. 1986. N 3. P. 8–12 (in Russian).
8. Fowler R.H., Nordheim L.W. // Proceedings of the Royal Society. 1928. V. A119. N 781. P. 173–181.

Общероссийская общественная организация специалистов
в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество»

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

Колесников С.А.

Сопротивление окислению углерод – углеродных композиционных материалов в диапазоне температур диффузионного торможения3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Рудь А.Д., Кирьян И.М., Лахник А.М., Богуславский Л.З.

Локальная атомная структура разупорядоченных углеродных материалов10

Иванов А.В., Максимова Н.В., Похолок К.В., Малахо А.П., Авдеев В.В.

Получение пенографита с ферромагнитными частицами магнетита14

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Яковлев А.В., Забудьков С.Л., Яковлева Е.В., Финаенова Э.В.

Сорбенты из терморасширенного графита для очистки воды от катионов металлов и нефтепродуктов19

Шавелкина М.Б., Амиров Р.Х., Исакаев Э.Х., Шаталова Т.Б., Словоохотов Ю.Л.

Синтез углеродных нанотрубок с использованием плазмотрона постоянного тока23

Нонишнева Н.П.

Влияние различных добавок на формирование пористости углеграфитовых материалов28

Смирнова Н.С., Шляпин Д.А., Тренихин М.В., Кочубей Д.И., Цырульников П.Г.

Модифицированные галлием и индием Pd/Сибунит катализаторы жидкофазного гидрирования ацетилена31

Николенко Ю.М., Зиатдинов А.М.

Нанографиты и их пленочные структуры на различных подложках36

Витязь П.А., Сениуть В.Т., Маркова Л.В., Гамзелева Т.В., Хейфец М.Л.

Структурные особенности углеродных нанокомпозитов на основе спеченных модифицированных наноалмазов40

Шульженко А.А., Ашкинази Е.Е., Стасюк Л.Ф., Гаргин В.Г., Загора А.П., Ральченко В.Г.

Исследование физико-механических свойств гибридных алмазно-твердосплавных пластин, спеченных с использованием микропорошков алмаза попигайского месторождения45

Антипина Л.Ю., Сорокина Т.П., Сорокин П.Б.

Превращение многослойного графена в алмазную пленку под действием химической функционализации: теоретическое изучение49

Дыскина Б.Ш., Лесюк В.С., Кабанова Т.В.

Оптимизация состава защитного покрытия от высокотемпературного окисления графитированных электродов53

Полушин Н.И., Овчинникова М.С., Маслов А.Л., Кучина И.Ю. Исследование прочностных характеристик композиционных электрохимических никелевых покрытий с наноалмазами	55
Хасков М.А., Большаков В.А., Меркулова Ю.И., Гребенева Т.А. Влияние углеродных нанотрубок на кинетические аспекты отверждения термореактивных связующих на примере эпоксидных смол	58
Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х. Структурно-групповой состав волокнообразующих нефтяных пеков	62
Дмитриев А.В., Морданов С.В. Моделирование процесса окисления антраценовой фракции методом конечных элементов	65
Шешин Е.П., Колодяжный А.Ю., Рауфов А.С. Источники общего освещения с автокатадами из углеродных материалов	69
Макарова О.Э., Шешин Е.П. Лезвийные автокатады из терморасширенного графита	74
Колодяжный А.Ю., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия некоторых видов полиакрилонитрильных углеродных волокон	78

CONTENTS

REVIEWS

Kolesnikov S.A.

Oxidation resistance of carbon-carbon composite materials in temperature range of diffusion damping3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Rud A.D., Kirian I.M., Lakhnik A.M., Boguslavskii L.Z.

Local atomic structure of disordered carbon materials.....10

Ivanov A.V., Maksimova N.V., Pokholok K.V., Malakho A.P., Avdeev V.V.

Preparation of foam graphite with ferrimagnetic magnetite particles14

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Yakovlev A.V., Zabud'kov S.L., Yakovleva E.V., Finaenova E.V.

Sorbents from thermally expanded graphite for water purification from cations of metals and petroleum products19

Shavelkina M.B., Amirov R.Kh., Isakaev E.Kh., Shatalova T.B., Slovookhotov Yu.L.

Synthesis of carbon nanotubes using DC plasma torch.....23

Nonishneva N.P.

Effect of various additives on formation of porosity of carbon-graphite materials.....28

Smirnova N.S., Shlyapin D.A., Trenikhin M.V., Kochubey D.I., Tsyru'nikov P.G.

Pd/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation modified by gallium and indium.....31

Nikolenko Yu.M., Ziatdinov A.M.

Nano-graphites and their film structures on various substrates36

Vityaz P.A., Senyut V.T., Markova L.V., Gamzeleva T.V., Heiyfets M.L.

Structure peculiarities of carbon nanocomposites on basis of sintered modified nanodiamonds.....40

Shul'zhenko A.A., Ashkinazi E.E., Stasyuk L.F., Gargin V.G., Zakora A.P., Ral'chenko V.G.

Investigation of physical and mechanical properties of hybrid diamond carbide plates using sintered diamond micropowders of popigai deposit.....45

Antipina L.Yu., Sorokina T.P., Sorokin P.B.

Transformation of multi-layer graphene into diamond film under action of chemical functionalization: theoretical study.....49

Dyskina B.Sh., Lesyuk V.S., Kabanova T.V.

Composition optimization of protective coating from high-temperature oxidation of graphitized electrodes53

Polushin N.I., Ovchinnikova M.S., Maslov A.L., Kuchina I.Yu.

Study of strength characteristics of composite electrochemical nickel coatings with nano-diamonds55

Khaskov M.A., Bolshakov V.A., Merkulova Yu.I., Grebeneva T.A. Influence of carbon nanotubes on kinetic aspects of curing thermosetting binders on example of epoxy resins.....	58
Valinurova E.R., Kudasheva F.Kh. Structural-group composition of fiber-forming oil pitches	62
Dmitriev A.V., Mordanov S.V. Simulation of oxidation process of anthracene fraction by finite element method	65
Sheshin E.P., Kolodyazhnyiy A.Yu., Raufov A.S. Sources of general lighting with field-emission cathodes from carbon materials	69
Makarova O.E., Sheshin E.P. Blade thermally expanded graphite field emission cathodes.....	74
Kolodyazhnyiy A.Yu., Sheshin E.P. Field emission of some types of polyacrylonitrile carbon fibers.....	78

A B S T R A C T S

*S.A. KOLESNIKOV***OXIDATION RESISTANCE OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS
IN TEMPERATURE RANGE OF DIFFUSION DAMPING**

In the area of control of oxidation rate with diffusive processes in a temperature range from 1200 K and to temperatures of sublimation the significant role of properties of carbon matter, its structure and composition are kept. The influence of carbon on oxidation rate in diffusion mode did not study enough. Now new types of carbon structural materials based on new types of precursors of carbon fillers and matrices are developed. Inadequate accounting of peculiarities of structure and material composition creates a high degree of risk at applying these materials in responsible areas of technology. The purpose of this article is generalization of experimental studies on determination of the oxidative resistance of carbon materials and their approximations.

Key words: structural graphite; carbon-carbon composite materials; specific oxidation rate; crystal structure; catalytically active impurity; molecular structure of carbon materials; empirical approximation; oxidation diffusion mode

*A.D. RUD, I.M. KIRIAN, A.M. LAKHNIK, L.Z. BOGUSLAVSKII***LOCAL ATOMIC STRUCTURE OF DISORDERED CARBON MATERIALS**

Using X-ray diffraction, reverse Monte-Carlo methods and Voronoi-Delaunay analysis, the quantitative characteristics were established for a local structure in disordered carbon materials produced by the ball-milling of pristine graphite and high-frequency electric discharge treatment of hydrocarbon gases. Voronoi polyhedra of the synthesized carbon nano-materials are characterized by a wide distribution of topological and metric characteristics with a predominance of pentagonal faces typical for amorphous structures.

Key words: amorphous carbon, medium-range order, local atomic structure, sphericity coefficient, reverse Monte-Carlo method, Voronoi polyhedral

*A.V. IVANOV, N.V. MAKSIMOVA, K.V. POKHOLOK, A.P. MALAKHO, V.V. AVDEEV***PREPARATION OF FOAM GRAPHITE WITH FERRIMAGNETIC MAGNETITE PARTICLES**

The sorbent of liquid hydrocarbons was synthesized on the basis of iron-containing foam graphite, the thermal expanded graphite material with magnetite particles coated on its surface. The composition of the iron-containing phases depending on the time of preparation of foam graphite was studied. The magnetic and sorption properties of iron-containing foam graphite were studied. The dependence of the sorption capacity on the density of the foam graphite was determined.

Key words: iron-containing foam graphite, modification with iron, magnetite, macro-porous structure, hydrocarbons sorption

*A.V. YAKOVLEV, S.L. ZABUD'KOV, E.V. YAKOVLEVA, E.V. FINAENOVA***SORBENTS FROM THERMALLY EXPANDED GRAPHITE FOR WATER PURIFICATION FROM
CATIONS OF METALS AND PETROLEUM PRODUCTS**

The results of study of the sorption properties of thermally expanded graphite on Ni²⁺ and Fe²⁺ cations and petroleum products are presented. The method of manufacturing the self-pressed filters from thermally expanded graphite without the introduction of the binder components was proposed. The relationship was established between conditions of the electrochemical synthesis of interstitial compounds of graphite and physical-chemical properties of thermally expanded graphite obtained on their basis under thermolysis at 900°C and 250°C.

Key words: graphite interstitial compounds, thermal expanded graphite, sorption, cation, oil product

M.B. SHAVELKINA, R.Kh. AMIROV, E.Kh. ISAKAEV, T.B. SHATALOVA, Yu.L. SLOVOOKHOTOV
SYNTHESIS OF CARBON NANOTUBES USING DC PLASMA TORCH

Highly effective method of synthesis of carbon nanomaterials including nano-tubes was developed. The method allows to change independently the concentration of catalyst, the flow rate of carbon, the flow rate of plasma forming gas and the power of the plasma torch during pyrolysis of hydrocarbons or soot in plasma jet using plasma torch. It is shown that changing in the flow rate, pressure and type of plasma gas, as well as the selection of catalysts and change in their composition can affect the yield of carbon nanotubes and their morphology.

Key words: soot, pyrolysis, plasma torch, catalysts, synthesis, of carbon nanostructures, nanotubes

N.P. NONISHNEVA

EFFECT OF VARIOUS ADDITIVES ON FORMATION OF POROSITY OF CARBON-GRAPHITE MATERIALS

Formation of direct porosity of carbon-graphite materials is actual problem. The paper presents the results of research on the influence of modifying additives to the coal pitch on the structure and properties of carbon-graphite composites. The use of modifying additives CARBOREZ P and pulverbakelite (SFTU) to pitch allows increasing the yield of coke residue, increase density, mechanical strength and thermal conductivity of the products. Total porosity of the material and the average diameter of the pores are reduced. The most effective additive is CARBOREZ P.

Key words: coal pitch, modifying additives, porosity, pore diameter, average physical-mechanical indicators, graphite materials

N.S. SMIRNOVA, D.A. SHLYAPIN, M.V. TRENKIN, D.I. KOCHUBEY, P.G. TSYRUL'NIKOV
PD/SIBUNITE CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE ACETYLENE HYDROGENATION MODIFIED BY GALLIUM AND INDIUM

The structure and catalytic properties of catalysts modified by gallium and indium Pd/Sibunite for liquid-phase hydrogenation of acetylene were studied. The nature of introduced modifier (M: gallium, indium) and molar ratio of Pd:M was shown to affect strongly on the catalytic activity and selectivity of the samples. The highest activity in series under study is observed for 0.5%Pd-0.16%Ga/Sibunite, which is connected with formation of some amount of joint Pd-Ga phase.

Key words: liquid-phase hydrogenation of acetylene, EXAFS spectroscopy, palladium, gallium, indium, Sibunite

Yu.M. NIKOLENKO, A.M. ZIATDINOV

NANO-GRAPHITES AND THEIR FILM STRUCTURES ON VARIOUS SUBSTRATES

Results of growing of various film structures of nano-sized graphite particles (nano-graphites) on silicon and copper substrates are presented. The activated carbon fibers were used as a source of nano-graphite. Data of various physical methods on obtained films and conclusions on their qualitative analysis are presented as well.

Key words: nano-graphite, morphology, film structure, structure, electronic structure

P.A. VITYAZ, V.T. SENYUT, L.V. MARKOVA, T.V. GAMZELEVA, M.L. HEIYFETS
STRUCTURE PECULIARITIES OF CARBON NANOCOMPOSITES ON BASIS OF SINTERED MODIFIED NANODIAMONDS

In the article the influence of the conditions of modifying annealing and technological modes of sintering under pressure on the structure, morphology and phase composition of carbon composites on the basis of detonation nano-diamonds and diamond blend with the sizes of diamond particles of 4–10 nm was studied. Annealing the diamond blend in the reducing and hydrocarbon atmosphere was shown to provide the increase in the mechanical strength of the sintered material. It was established that the main crystalline phase in the samples on the basis of purified nano-diamonds after their vacuum annealing, thermal treatment in hydrocarbon atmosphere and sintering under pressure is the diamond phase.

Key words: modification, nano-diamonds, detonation diamond-containing blend, carbon nanocomposites, high pressure, sintering

*A.A. SHUL'ZHENKO, E.E. ASHKINAZI, L.F. STASYUK, V.G. GARGIN, A.P. ZAKORA,
V.G. RAL'CHENKO*

INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF HYBRID DIAMOND CARBIDE PLATES USING SINTERED DIAMOND MICROPOWDERS OF POPIGAIY DEPOSIT

The possibility of use the micro-powders of IMPACT diamond of Popigai deposit was studied for the manufacture of hybrid diamond carbide plates. The studies found that the heterogeneity of the disperse composition of the polycrystalline layer affects its physical and mechanical properties and performance. Overcoming this negative factor is possible by pre-treatment of initial diamond micro-powder providing the homogeneity of grain composition, physical and mechanical properties (strength). It allows preserving the initial grains under high pressure.

Key words: diamond, CVD diamond, diamond-hard alloy plate, high pressure, sintering, hardness, wear resistance

L.Yu. ANTIPINA, T.P. SOROKINA, P.B. SOROKIN

TRANSFORMATION OF MULTI-LAYER GRAPHENE INTO DIAMOND FILM UNDER ACTION OF CHEMICAL FUNCTIONALIZATION: THEORETICAL STUDY

In given study we proposed a new way to produce the pure diamond films with the method of graphene chemical functionalization. Our ab-initio calculations showed that depending on functionalization graphene may be converted spontaneously to cubic or hexagonal diamond film with a different surface and properties. The functionalization was studied at application of hydrogen, fluorine, and water at different temperatures and pressures.

Key words: DFT, graphene, multilayer graphene, diamond film

B.Sh. DYSKINA, V.S. LESYUK, T.V. KABANOVA

COMPOSITION OPTIMIZATION OF PROTECTIVE COATING FROM HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF GRAPHITIZED ELECTRODES

The comparative analysis of known compositions of protective coatings of graphitized electrodes was carried out. The results of experimental tests are given for aluminum oxide and silica compounds as a cover of graphite laboratory samples on the basis of cokes of various structures. The effective decrease in an oxidation of graphite based on the needle-shaped coke covered with the non-oxygen silica-containing compounds was revealed.

Key words: needle-shaped coke, graphitized electrodes, oxidation, coating, oxidation reducing

N.I. POLUSHIN, M.S. OVCHINNIKOVA, A.L. MASLOV, I.Yu. KUCHINA

STUDY OF STRENGTH CHARACTERISTICS OF COMPOSITE ELECTROCHEMICAL NICKEL COATINGS WITH NANO-DIAMONDS

This article reflects the results of a study of dependence of micro-hardness of electrochemical nickel composite coating with the diamond nano-particles as a dispersion phase on the concentration of diamond nano-powder in an electrolyte. The results of tests of model samples and tools on resistance to abrasion and wear resistance are presented.

Key words: composite electrochemical coating; nano-diamonds; abrasion resistance; micro-hardness; tool life; diamond electroplating tool

M.A. KHASKOV, V.A. BOLSHAKOV, Yu.I. MERKULOVA, T.A. GREBENEVA
INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON KINETIC ASPECTS OF CURING THERMOSETTING BINDERS ON EXAMPLE OF EPOXY RESINS

Using differential scanning calorimetry it was shown that the presence of carbon nano-tubes (CNTs) accelerates the curing of the epoxy resins in the chemical-control regime at the beginning of the reaction, but slows it down at higher degree of conversion that, as it was proposed, is related with high aspect ratio of CNTs. At the diffusion-control regime, CNTs partly slow down the curing reaction due to the increasing of polymer matrix fragility and enhancing of its physical aging rate.

Key words: carbon nanotubes, epoxy resins, curing kinetics

E.R. VALINUROVA, F.Kh. KUDASHEVA

STRUCTURAL-GROUP COMPOSITION OF FIBER-FORMING OIL PITCHES

The group composition of fiber-forming oil pitches with different formability was determined. Narrow fractions of asphaltene were separated. The molecular weight, elemental composition, the main structural parameters of narrow fractions of asphaltene were determined.

Key words: oil pitch, asphaltene, narrow fractions, structural parameters

A.V. DMITRIEV, S.V. MORDANOV

SIMULATION OF OXIDATION PROCESS OF ANTHRACENE FRACTION BY FINITE ELEMENT METHOD

In given study the process of oxidation of anthracene fraction under air bubbling was investigated. On the basis of digital simulation the analysis of oxidation kinetics was carried out. The ways of the experimental verification of the kinetic model of anthracene oxidation are considered.

Key words: anthracene fraction, oxidation kinetics, bubbling

E.P. SHESHIN, A.Yu. KOLODYAZHNYIY, A.S. RAUFOV

SOURCES OF GENERAL LIGHTING WITH FIELD-EMISSION CATHODES FROM CARBON MATERIALS

A real alternative to the existing energy-saving light sources can be environmentally friendly energy-saving cathodoluminescent light sources (CLS) of the new generation, based on the luminescence under the action of electrons obtained by field emission from field-emission cathode. Unfortunately, there is no developments to optimize the design of general purpose lamps with field-emission cathodes neither we, nor abroad yet. However, up to date, several prototypes of cathodoluminescent light sources with long life time were developed in the MIPT laboratories. Therefore, the first step is to develop a working prototype of a highly low cost CLS at mass production.

Key words: field emission, field emission properties of materials, field emission cathodes, carbon, carbon fibers, cathodoluminescent light sources

O.E. MAKAROVA, E.P. SHESHIN

BLADE THERMALLY EXPANDED GRAPHITE FIELD EMISSION CATHODES

Cathodoluminescent lamps which operation is based on the phenomenon of field emission are energy efficient, durable and environmentally friendly light sources. Fabrication of the source main element – a field emission cathode – from carbon materials having chemical resistance, high stability and unique mechanical properties is the most promising. It is possible to obtain high emission current values due to increasing the emitting surface area using blade type of the cathodes.

Key words: cathodoluminescence light sources, autoelectronic emission, carbon materials, blade automated

A.Yu. KOLODYAZHNYIY, E.P. SHESHIN

FIELD EMISSION OF SOME TYPES OF POLYACRYLONITRILE CARBON FIBERS

With the development of field-emission technologies new areas of their application are opening up, where cathodoluminescence light sources may realize all their advantages. Currently field emission properties of polyacrylonitrile carbon fibers (PAN CF) are under heavy research. The aim of this work is to compare PAN CFs field emission properties and to make conclusion on the possibility of their industrial application.

Key words: field emission, field emission properties of materials, field emission cathodes, carbon, polyacrylonitrile carbon fibers

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт.**

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**