

# **ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

**Сборник научных статей**



Минск 2021

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

# **ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

---

Сборник научных статей

Минск 2021

УДК 531.4:621.3

Представлены наиболее значимые результаты исследований учёных разных стран (СНГ, Монголии, Китая, Румынии, Чехии, Германии) по синтезу и изучению свойств материалов, содержащих наночастицы (фуллерены, углеродные нанотрубки, графены, эндоэдральные фуллерены, ультрадисперсные порошки).

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

Редакционная коллегия:

академик НАН Беларуси П. А. Витязь  
академик НАН Беларуси О. Г. Пенязьков  
доктор техн. наук В. И. Жорник  
канд. техн. наук С. А. Филатов  
канд. физ.-мат. наук Э. М. Шпилевский

Рецензенты:

доктор техн. наук В. И. Байков  
канд. физ.-мат. наук В. С. Урбанович

ISBN 978-985-7138-17-3

© Институт тепло- и массообмена  
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,  
2021

## **УВЕЛИЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЭТФ МЕМБРАН, ПОКРЫТЫХ ЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ТИТАНА ПУТЕМ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

**О. Алисиенок<sup>1</sup>, Е. Шумская<sup>2</sup>, А. Рогачев<sup>2</sup>,  
А. Лавицкая<sup>1</sup>, А. Шемухин<sup>3</sup>, А. Назаров<sup>3</sup>, Ю. Балакшин<sup>3</sup>,  
А. Козловский<sup>4</sup>, М. Здоровец<sup>4</sup>, Е. Канюков<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический  
университет, г. Минск

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов,  
г. Минск, Республика Беларусь, lunka7@mail.ru

<sup>3</sup>Институт ядерной физики им. Скобельцына,  
МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва, Россия

<sup>4</sup>Евразийский национальный университет,  
г. Астана, Казахстан

**Введение.** Структуры на основе диоксида титана находят широкое применение в качестве фотокатализатора [1]. В наночастицах (НЧ)  $\text{TiO}_2$  под действием света происходит образование электрон-дырочной пары с последующим выходом носителей заряда на поверхность частицы, где они принимают непосредственное участие в каталитической реакции. С практической точки зрения наиболее эффективным видится использование  $\text{TiO}_2$  в качестве покрытия, наносимого на пористую матрицу. При таком подходе системы типа пористая матрица + НЧ  $\text{TiO}_2$  могут использоваться для процессов водоподготовки или фильтрации воздуха [2]. Например, в работе [3] в качестве основы рассматривается мезопористый  $\text{SiO}_2$ , а в работе [4] – трековые мембраны (ТМ) на основе полиимида. Принимая во внимание, что одним из наиболее

используемых сегодня полимеров является полиэтилен-тетрафталат (ПЭТФ), в работе [5] проводится исследование покрытий  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на ПЭТФ ТМ методом вакуумного магнетронного напыления.

Еще одной проблемой на пути практического применения систем пористая матрица + НЧ  $\text{TiO}_2$  является ширина запрещенной зоны диоксида титана, которая составляет ~3,0–3,2 эВ. В связи с этим фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  могут поглощать только ультрафиолетовый свет и небольшую область видимого диапазона [6]. Расширить диапазон фотопоглощения диоксида титана можно за счет химического или физического допирования различными катионными и анионными примесями. Ионная имплантация широко используется для эффективного улучшения фотоэлектрохимических характеристик материалов.

В работе демонстрируется возможность получения системы пористая матрица ПЭТФ + НЧ  $\text{TiO}_2$  простыми химическими методами, а также предлагается метод модификации структуры НЧ  $\text{TiO}_2$  посредством низкоэнергетического облучения, что в итоге должно сказаться на фотокаталитической активности фильтрационных систем на основе ПЭТФ мембран, покрытых частицами диоксида титана.

**Материалы и методы.** Из ПЭТФ пленки толщиной 23 мкм типа Hostaphan® (Mitsubishi Polyester Film (Германия)) были получены ионно-трековые мембраны с порами  $500 \pm 20$  нм и флюенсом  $10^6 \text{ см}^{-2}$ .

Гидрозоли диоксида титана получали двухстадийным методом. На первом этапе гидратированный диоксид титана осаждали из растворов тетрахлорида титана в воде и изопропиловом спирте. Образовавшиеся осадки отфильтровывали и промывали до отрицательной реакции на ионы хлора. На втором этапе гидратированный осадок диоксида титана подвергали пептизации. В качестве пептизирующей кислоты использовались сильные одноосновные неорганические кислоты:

азотная и хлороводородная. ПЭТ ТМ промывали в ацетоне, сушили, затем погружали в золь с концентрацией 0,5 мас.% и выдерживали 60 с.

С целью увеличения ширины запрещенной зоны проведено облучение образцов ионами Ag с флюенсами  $10^{11}$ – $10^{14}$  см<sup>-2</sup>. Образцы исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), рентгенофазового анализа (РФА) и УФ- спектроскопии.

**Результаты и обсуждение.** Полученные образцы наноструктурированного покрытия TiO<sub>2</sub> исследованы СЭМ (рис. 1).

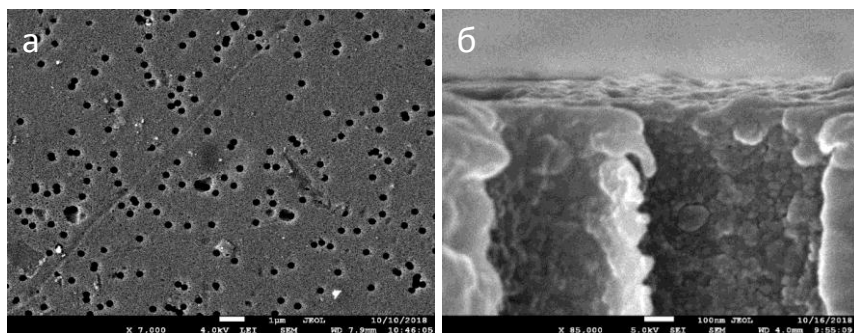


Рис 1. СЭМ-изображение системы ПЭТФ+TiO<sub>2</sub>: поверхность (а), скол (б)

Система пористая матрица ПЭТФ + НЧ TiO<sub>2</sub> представляет собой ТМ с плотным наноструктурированным слоем TiO<sub>2</sub>, закрепленным низкотемпературной (120 °С) обработкой. На изображении скола различимы НЧ TiO<sub>2</sub> размерами не более 50 нм.

Литературные данные по анализу фотокаталитической активности диоксида титана (например, [7]) различных кристаллических фаз (анатаза, рутила и брукита) показывают, что анатаз является наиболее активным по сравнению с двумя другими. Таким образом, контроль состава кристаллической

фазы частиц важен для создания материала с необходимыми фотокаталитическими параметрами. Рентгенограммы образцов до и при облучении различными флюенсами ионов Ag показаны на рис. 2, кристаллографические параметры анатаза приведены в таблице.

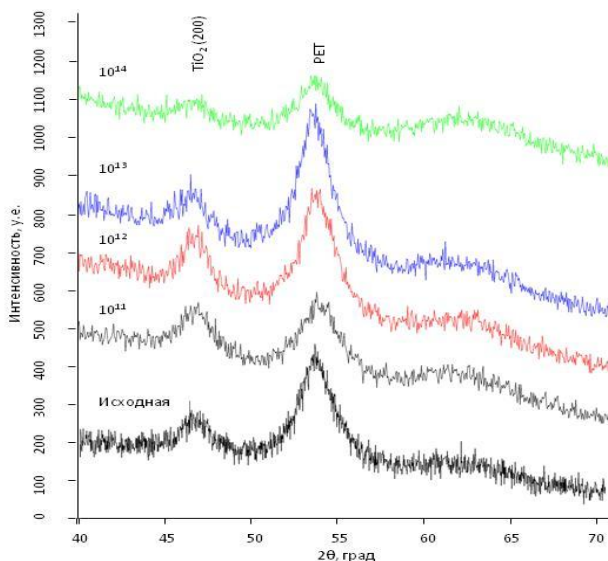


Рис. 2. Рентгенограммы систем ПЭТФ +  $\text{TiO}_2$  до и после облучения ионами Ag

### Структурные характеристики $\text{TiO}_2$ на поверхности ПЭТФ

№	Фаза	$d, \text{\AA}$	$L, \text{нм}$	$a/c, \text{\AA}$	FWHM	$K, \%$
$\text{TiO}_2 \cdot 10^6$	Анатаза-тетрагональная	1,9348	7,92	3,87725/ 9,57156	1,215	58,1
$\text{TiO}_2 \cdot 10^{11}$		1,9325	6,69	3,86128/ 9,60904	1,439	72,6
$\text{TiO}_2 \cdot 10^{12}$		1,934	7,31	3,88475/ 9,62600	1,316	74,5
$\text{TiO}_2 \cdot 10^{13}$		1,9478	9,53	3,89161/ 9,64676	1,008	70,2
$\text{TiO}_2 \cdot 10^{14}$		1,9478	9,47	3,89849/ 9,63730	1,017	67,1

Из анализа рентгена видно, что на всех образцах регистрируется анатаза и при изменении флюенса облучения происходит изменение кристаллической структуры  $\text{TiO}_2$ -покрытия.

Из анализа данных в таблице видно, что при увеличении флюенса облучения параметры кристаллической решетки  $a$  увеличиваются. Средний размер кристаллитов  $L$  также имеет тенденцию к увеличению. Показатель степени кристалличности  $K$  ведет себя неординарно. Сначала степень кристалличности с увеличением флюенса облучения увеличивается, однако после  $10^{12} \text{ см}^{-2}$  начинает уменьшаться.

Учитывая существенные структурные изменения, можно ожидать изменения зонной структуры частиц диоксида титана, что в итоге должно сказаться на фотокаталитической активности фильтрационных систем на основе ПЭТФ мембран, покрытых частицами диоксида. Такие изменения должны обеспечить возможность использования фильтрационных систем пористая матрица ПЭТФ + НЧ  $\text{TiO}_2$  для очистки воды или воздуха с удалением болезнетворных бактерий за счет фотокатализа под воздействием солнечного света.

**Заключение.** Золь-гель методом были получены системы пористая матрица ПЭТФ + НЧ  $\text{TiO}_2$ . Покрытие из диоксида титана представляет собой наноструктурированный устойчивый слой частиц с присутствием анатаза в составе. Проведена модификация фазы диоксида титана за счет низкоэнергетичного облучения ионами аргона с флюенсами  $10^{11} - 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Продемонстрированы существенные изменения в кристаллической структуре  $\text{TiO}_2$ , что косвенно указывает на изменения в его зонной структуре. В последующих работах планируется провести детальное исследование взаимосвязи особенности кристаллической структуры частиц диоксида титана на поверхности ПЭТФ мембран с их фотокаталитической активностью.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 18-32-20193.

## Литература

1. Linsebigler A. L. [et al.] Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results // Chem. Rev. Vol. 95. 1995. – P. 735–758.
2. Saqib N. A mini-review on rare earth metal-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic remediation of wastewater// Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2016; 23(16). – P. 15941–51.
3. Froeschl T. [et al.] High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysis // Chem. Soc. Rev. 41(2012). –P. 5313–5360.
4. Fink D. [et al.] // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 90 (2006). – P. 1458–1470.
5. Artoshina O. V. [et al.] Structure and phase composition of thin TiO<sub>2</sub> films grown on the surface of metallized track-etched polyethylene terephthalate membranes by reactive magnetron sputtering // Inorg. Mater. 52 (2016). – P. 945–954.
6. Toledano G. // Chemosphere. – 2018; 209. – P. 534–541.
7. Ahmed A.Y., Kandiel T.A., Oekermann T., Bahnemann D. // Phys. Chem. Lett. 2 (2011). – P. 2461–2465.

## **УГЛЕРОД-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

**А. А. Арбузов, А. А. Володин, Б. П. Тарасов**

Институт проблем химической физики Российской  
академии наук, г. Черноголовка, arbuzov@icp.ac.ru

Обобщены результаты работ по получению композитов, содержащих графеноподобные материалы (ГПМ) и протяженные углеродные структуры: углеродные нанотрубки (УНТ) или нановолокна (УНВ). Определены оптимальные условия приготовления, структура, особенности формирования и функциональные характеристики полученных материалов.

Введение УНТ и УНВ, способных связывать между собой отдельные графеновые слои, может значительно усилить функциональные свойства материалов. Такой подход позволяет создавать композиты УНТ (УНВ)/графен, перспективные как добавки к полимерным материалам и керамике [1, 2], для различных энергетических приложений [3, 4], как носители катализаторов химических и электрохимических процессов [5, 6] и др.

Углерод-графеновые материалы получены (I) синтезом УНВ разложением этилена на наночастицах никеля на поверхности ГПМ (композит I); (II) синтезом одностенных УНТ (ОУНТ) разложением метана на наночастицах железа на поверхности ГПМ (композит II); (III) диспергированием окисленных ОУНТ (о-ОУНТ) в водной суспензии оксида графита (ОГ) (композит III) с последующим кипячением смеси с гидразином (композит IV) или этилендиамином (композит V).

Синтез УНВ на поверхности ГПМ проводили в две стадии. На первой стадии был получен композит ОГ

с  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , содержащий 5 мас.% Ni, обработкой водной суспензии ОГ и соли в ультразвуковой (УЗ) ванне с последующим замораживанием и лиофильной сушкой. При нагревании в токе водорода при 700 °С полученный композит  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$  не подвергается взрывообразному выделению газов, свойственному пленкам ОГ, что позволяет проводить эффективное восстановление как ОГ, так и  $\text{Ni}^{2+}$ . Структура композита УНВ/ГПМ зависит от равномерности распределения и размера частиц катализатора. Восстановлением композита  $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2/\text{ОГ}$  при 700 °С в потоке смеси  $\text{H}_2\text{--Ar}$  получены композиты Ni/ГПМ, содержащие 5 мас.% никеля с равномерным распределением (рис. 1). По результатам анализа полученных микрофотографий было определено, что в композите Ni/ГПМ более 90% наночастиц Ni имеют размер в пределах 5–15 нм.

На второй стадии проводили каталитический синтез в токе смеси газов  $\text{Ar--C}_2\text{H}_4\text{--H}_2$  при температуре 700 °С. На рис. 2 представлены микрофотографии композитов УНВ/Ni/ГПМ при разной длительности синтеза. На листах ГПМ видны равномерно распределенные наночастицы Ni с размером до 15 нм, а также выращенные УНВ с диаметром 5–20 нм, длина которых увеличивается от 20 до 300 нм с возрастанием времени синтеза от 1 до 60 мин. Частицы Ni-катализатора расположены на торцах УНВ, диаметр которых совпадает с размером частиц никеля, что свидетельствует о торцевом механизме роста волокон: каталитическая частица слабо закреплена на поверхности подложки и в процессе роста волокна она выносятся на его свободный торец. Во время синтеза УНВ/Ni/ГПМ композитов одновременно протекают три процесса: восстановление ОГ и  $\text{Ni}^{2+}$ , пиролиз  $\text{C}_2\text{H}_4$  на образовавшемся Ni-катализаторе и формирование УНВ.

Анализ структуры полученных материалов также проведен с помощью построения изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 3). Форма кривой изотермы (рис. 3, а) соответствует

I–V типу с гистерезисом в области средних и высоких парциальных давлений. Материалы имеют иерархическую структуру, содержащую макро- и мезопоры (рис. 3, б). Макропоры, по-видимому, сформированы изогнутыми листами ГПМ, тогда как мезопоры, объем которых составляет более 80%, связаны с выращенными на поверхности ГПМ нановолокнами. Удельная поверхность композита, полученного при длительности синтеза 60 мин, измеренная методами БЭТ и STSA, составила 790 и 840 м<sup>2</sup>/г соответственно.

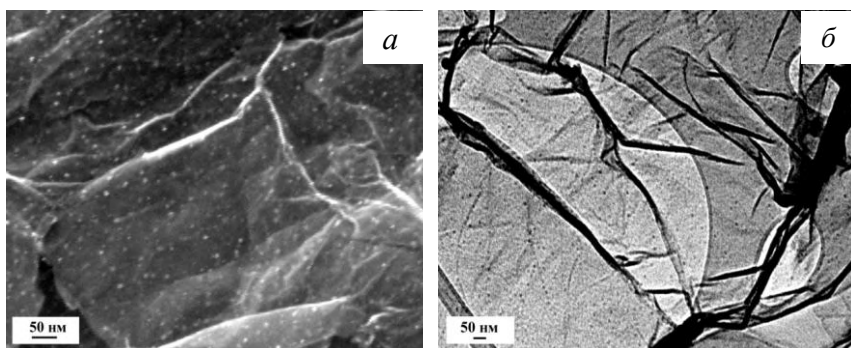


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ (а) и ПЭМ (б) композита Ni/ГПМ

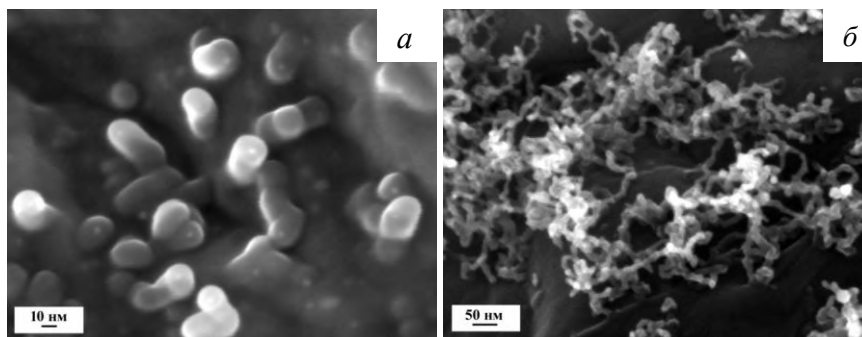


Рис. 2. СЭМ изображения композитов, полученных по методу I, при длительности синтеза 1 мин (а) и 60 (б)

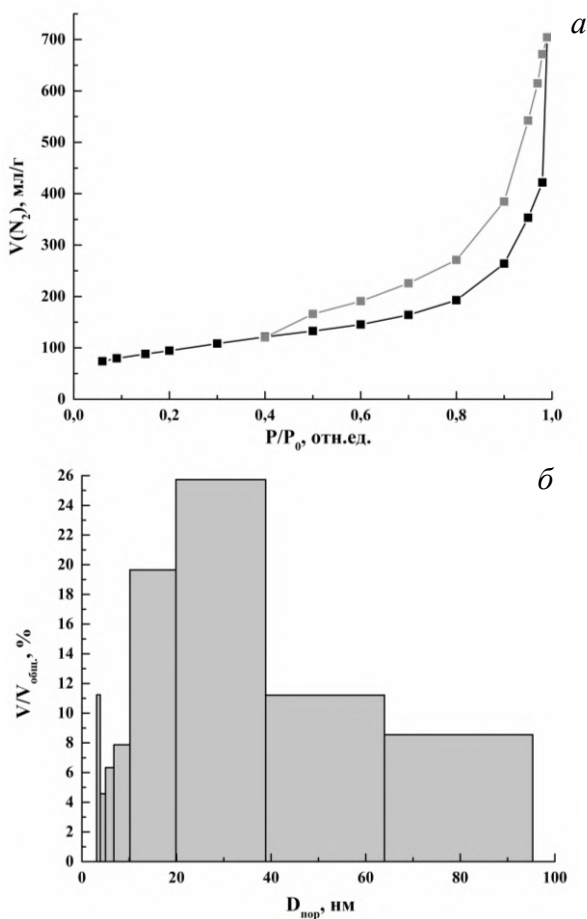


Рис. 3. Изотерма адсорбции-десорбции азота (а) и гистограмма распределения пор (б) для композита I

Синтез ОУНТ на поверхности ГПМ проводили аналогично методу I. На первой стадии получен композит ОГ с  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  и  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  с соотношением  $\text{ОГ}:\text{Fe}:\text{Mo} = 94:5:1$ . Прогреванием в потоке смеси  $\text{Ar}-\text{H}_2$  при  $700^\circ\text{C}$  сформирован композит  $\text{Fe}/\text{Mo}/\text{ГПМ}$ , в котором содержится 76.7% С, 13.4% О, 8.3% Fe и 1.6% Мо (рис. 4, а). На второй стадии каталитическим синте-

зом в токе смеси газов  $\text{Ar}-\text{CH}_4-\text{H}_2$  при  $900\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 30 мин приготовлены композиты ОУНТ/Fe/Mo/ГПМ (рис. 4, б).

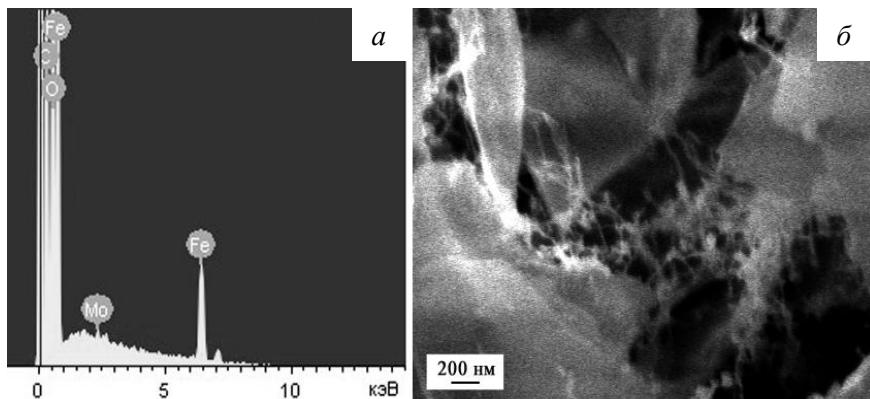


Рис. 4. EDX-спектр (а) композита Fe/Mo/ГПМ и СЭМ- микро- фотография (б) композита II

о-ОУНТ получены УЗ обработкой ОУНТ (марка Tuball, рис. 5, а) в 40%-м растворе  $\text{HNO}_3$  при  $70\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. Синтезированные о-ОУНТ при помощи УЗ обработки диспергировались в водной суспензии ОГ. Кипячением приготовленной смеси с гидразином или этилендиамином получены композиты III или IV.

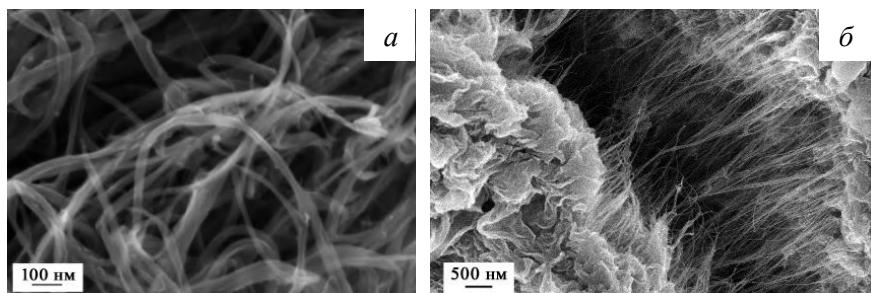


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ исходных ОУНТ (а) и композита (б), полученного по методу IV

В композите, полученном методами III и IV, ОУНТ химически связаны и расположены между графеновыми слоями с ГПМ за счет C–N–C связей (рис. 5, б).

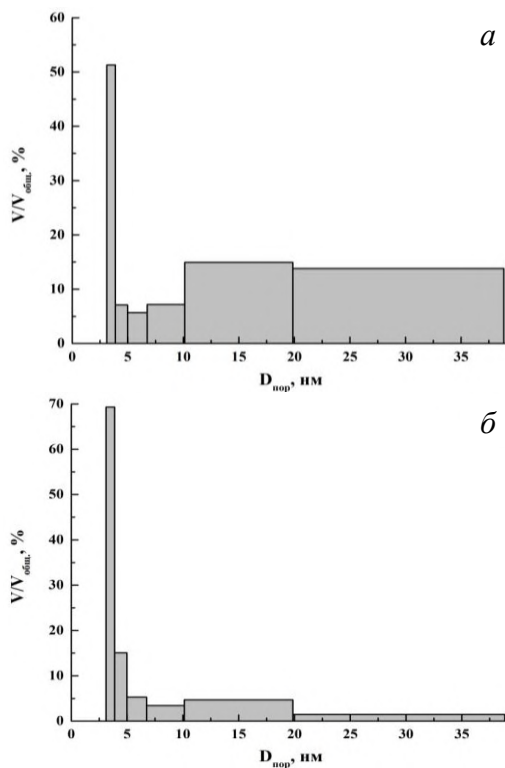


Рис. 6. Гистограмма распределения пор по размерам для композитов, полученных по методу III (а) и IV(б)

Видно, что композиты III, IV и V, в отличие от композита I, в основном содержат мезопоры. Большая часть пор имеет диаметр 3–5 нм. Удельная поверхность, измеренная методами БЭТ и STSA, составила 540 и 560 м<sup>2</sup>/г для композита III и 770 и 810 м<sup>2</sup>/г для композита IV (рис. 6).

Работа выполнена в рамках госзадания № 0089-2019-0007 и при поддержке РФФИ, грант 19-13-01069\_а.

## Литература

1. Chen J., Jia Ch., Wan Zh. Novel hybrid nanocomposite based on poly (3, 4-ethylenedioxythiophene)/multiwall carbon nanotubes/graphene as electrode material for supercapacitor // *Synth. Met.* – 2014. – Vol. 189. – P. 69–76.
2. Liu Z., Qian Zh., Song J., Zhang Y. [et al.]. Conducting and stretchable composites using sandwiched graphene-carbon nanotube hybrids and styrene-butadiene rubber // *Carbon*. – 2019. – V. 149. – P. 181–189.
3. Hierarchically stacked reduced graphene oxide/carbon nanotubes for as high performance anode for sodium-ion batteries / J. Feng, L. Dong, X. Li [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2019. – Vol. 302. – P. 65–70.
4. Porous carbon nanotube/graphene composites for high-performance super-capacitors / J. Li, J. Tang, J. Yuan [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2018. – Vol. 693. – P. 60–65.
5. Graphenecarbon nanotube hybrids as robust catalyst supports in proton exchange membrane fuel cells / K.-C. Pham, D. S. McPhail, C. Mattevi [et al.]. // *J. Electrochem. Soc.* – 2016. – Vol. 163. – P. F255–F263.
6. Scalable screen-printing manufacturing process for graphene oxide platinum free alternative counter electrodes in efficient dye sensitized solar cells / D. K. Kumar, S. K. Swami, V. Dutta [et al.] // *FlatChem*. – 2019. – Vol. 15. – P. 100–105.

## **ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СТЕКЛОКЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ**

**И. Б. Баньковская, Д. В. Коловертнов,  
К. Э. Пугачёв, А. Н. Николаев**

Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
г. Санкт-Петербург  
inbankov@gmail.com

В настоящее время фуллерены активно изучаются многими исследователями, устанавливаются возможности использования фуллеренсодержащих материалов в узлах трения, в измерительных устройствах, оптоэлектронике, электротехнике, приборостроении, биомедицине и других областях хозяйственной деятельности [1].

Фуллерены и их производные нередко используются в качестве модификаторов различных материалов. В работе [2] приведены примеры повышения термостойкости за счёт введения фуллеренов.

В настоящей работе изучено влияние состава подложки, толщины покрытия и наличия фуллеренов в покрытии на фазовый состав и морфологию поверхности образцов, полученных на основе композиции борид циркония–бор–кремний [3].

Для проведения исследований использовался серийный продукт N 07 – стандартная смесь фуллеренов  $C_{60}$  (70.1 мас.%) +  $C_{70}$  (27.9 мас.%) +  $C_{n>70}$  (1.5 мас.%). Общая чистота >99.9 мас.%. Основные примеси: Fulleren Epoxides <0.1 мас.%; производство ЗАО «ИЛИП» (г. Санкт-Петербург).

На поверхности образцов из оксида алюминия и графита были сформированы шликерно-обжиговым методом на воздухе (по режиму: 1000 → 1300 °С за 30 мин + 1300 °С за 15 мин)

покрытия разной толщины – один, два или три слоя. Первая серия образцов была без фуллеренов, а вторая серия – с фуллеренами. Под однослойными покрытиями графит выгорал, а покрытие оставалось. Все покрытия были чёрного цвета со стекловидным блеском.

Подготовлен раствор фуллеренов в толуоле. Смесь нанесена на поверхность покрытия, высушена и выдержана в тяге в сушильном шкафу при температуре 250 °С. Капли раствора на предметном стекле высушены при комнатной температуре для дальнейшего исследования на атомно-силовом микроскопе (АСМ) (рис. 1).

Проведён рентгенофазовый анализ поверхности покрытий. Предварительный анализ показал, что во всех образцах на поверхности фиксируются борид циркония, кремний, оксид циркония. На образцах без фуллеренов фиксируется  $\alpha$ -кристобалит.

Далее покрытия были нанесены на различные подложки (табл. 1). Пластинки кремния промывали в этиловом спирте, затем в дистиллированной воде. Шликер состава кремний–бор–борид циркония + 2%-й водный раствор карбоксиметилцеллюлозы (шихта предварительно в течение часа измельчалась в ступке) наносили с помощью центрифуги на очищенную поверхность кремниевой пластинки с ориентацией поверхности 111. Далее на другой образец нанесли тот же состав с добавлением спирта для понижения вязкости шликера. При добавлении спирта растекание улучшилось – угол смачивания вдвое уменьшился и стал составлять примерно 15°. После высушивания образцов без добавления спирта наблюдалось отставание слоя от подложки. После термообработки по режиму 20–650 °С + 5 ч наблюдалось оплавление и сцепление покрытия с подложкой.

С целью выявления влияния фуллеренов, состава подложки и толщины покрытия на фазовый состав и морфологию поверхностного слоя были получены одно-, двух- и трёхслой-

ные покрытия на поверхности пластинок из графита и оксида алюминия.

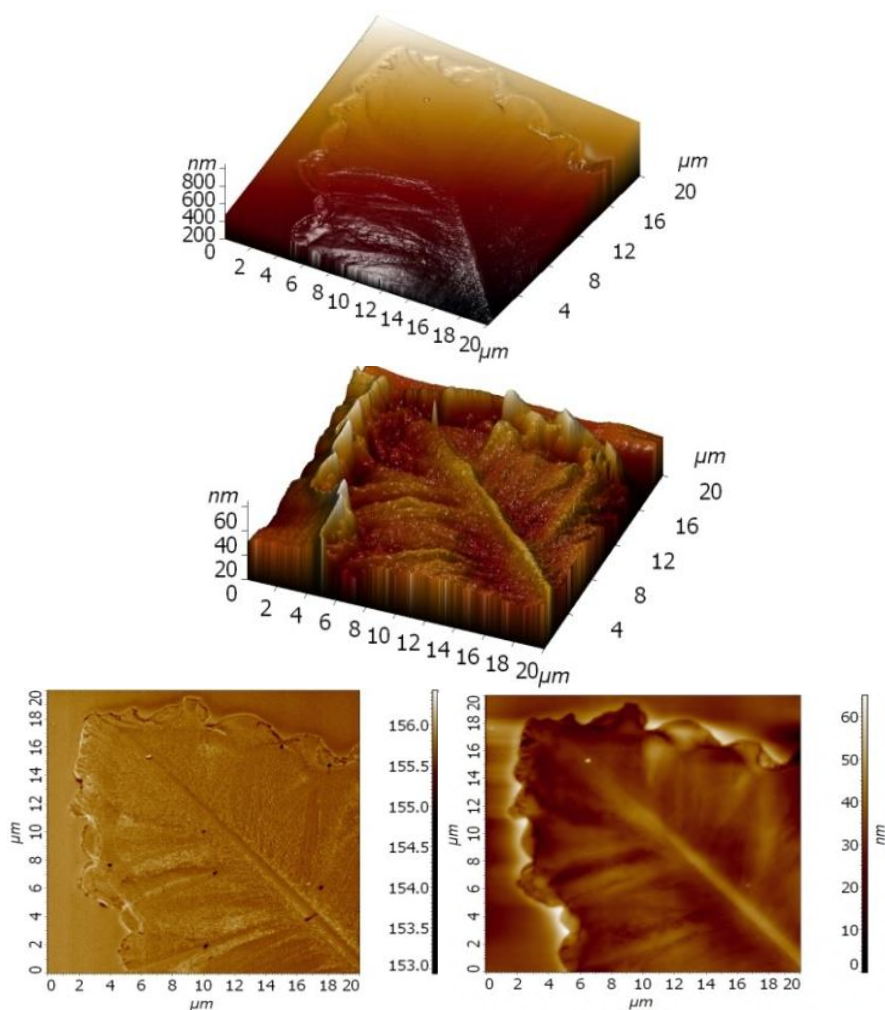


Рис. 1. АСМ изображение образцов. Верхний ряд – 3D-изображение. Нижний ряд: слева – в режиме фазового контраста, справа – 2D-изображение

Таблица 1

Поведение покрытия на разных подложках после термообработки на воздухе по режиму 20–650 °С за 3 ч + 5 ч выдержки

Номер образца	Подложка	Покрытие	Примечание
1	Кремний неокисленный	Si-B-ZrB <sub>2</sub> (70-20-10) Без добавления спирта	Оплавление и сцепление покрытия с подложкой
2	Кремний неокисленный	Si-B-ZrB <sub>2</sub> (70-20-10) С добавлением спирта	Оплавление и сцепление покрытия с подложкой
3	Стеклоуглерод	Si-B-ZrB <sub>2</sub> (70-20-10) С добавлением спирта	Сцепление покрытия с подложкой, оплавления не было
4	Графит	Si-B-ZrB <sub>2</sub> (70-20-10) С добавлением спирта	Сцепление покрытия с подложкой, оплавления не было
5	Кремний окисленный	Si-B-ZrB <sub>2</sub> (70-20-10) С добавлением спирта	Сцепление покрытия с подложкой, оплавления не было

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что после термообработки на воздухе при температуре 1300 °С в течение 15 мин на поверхности покрытий, не содержащих фуллеренов, независимо от их толщины и состава подложки фиксируются кремний, диборид циркония, диоксид циркония и

$\alpha$ -кристобалит. В покрытиях, содержащих фуллерены, в данных условиях  $\alpha$ -кристобалит не фиксируется (табл. 1). Все покрытия имеют остеклованную поверхность чёрного цвета. В табл. 2 показано влияние фуллеренов на фазовый состав поверхности.

Таблица 2

Фазовый состав поверхности покрытий

Подложка	Количество слоев					
	без фуллеренов			с фуллеренами		
	Один	Два	Три	Один	Два	Три
Графит	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -кристобалит, гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -кристобалит, гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -кристобалит, гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , гало
Оксид алюминия	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -кристобалит, гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -кристобалит, гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , $\alpha$ -кристобалит, гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , гало	Si, ZrB <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , гало

Учитывая возможность самопроизвольного роста монокристаллов различной формы в плёнках, содержащих фуллерены [4], было проведено изучение морфологии поверхности исследуемых покрытий на пластинках из кремния. Установлено формирование дендритных кристаллов, вероятно, из диоксида циркония. Диагностика материалов проведена на атомно-силовом микроскопе NTEGRA (фирма НТ-МДТ).

Таким образом, влияние фуллеренов проявляется в изменении фазового состава поверхности – отсутствием  $\alpha$ -кристобалита и формированием дендритных кристаллов.

Работа выполнена при поддержке научной программы президиума РАН, № 15.1.

## Литература

1. Шпилевский Э. М. Некоторые применения фуллеренсодержащих материалов / С. А. Филатов, Г. Шилагарди, П. Тувшинтур, Ц. Хандмаа // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2015. – С. 30–34.
2. Рожкова Н. Н. Наноуглерод шунгитов. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.
3. Способ получения защитного покрытия и состав шихты для защитного покрытия: пат. на изобретение № 2471751. И. Б. Баньковская, Д. В. Коловертнов, И. А. Васильева. Приоритет изобретения 06 июля 2011 г. Зарег. 10 января 2013 г.
4. Баран Л. В. Самопроизвольный рост монокристаллов различной формы в плёнках олово-фуллерит // Кристаллография. 2006. – Т. 51, № 4. – С. 733–738.

## ТРАНСФОРМАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ТОНКОДИСПЕРСНЫХ ОТХОДОВ УГЛЕОБОГАЩЕНИЯ

**М. П. Баранова**

ФГБОУ ВО Красноярский государственный аграрный университет,  
ФГАОУ ВО Сибирский федеральный университет,  
г. Красноярск, Россия

*Предложена технология ожигения органической массы угля в органическом растворителе путем воздействия на исходную смесь (уголь + органический растворитель) экстремальных физических воздействий: гидродинамической кавитации электромагнитного излучения, ультразвука и др. Процессы необходимы для глубокой переработки угля.*

Одним из перспективных способов утилизации угольных шламов и тонкодисперсных отходов углеобогащения является использование технологии глубокой переработки угля в виде углеводомасляной суспензии путем её ожигения с использованием методов механохимии [1–12] и электроимпульсной деструкции. Особенности технологии заключаются в том, что в качестве экстремальных воздействий одновременно и последовательно используются механохимические и физические воздействия (гидродинамическая и ультразвуковая кавитации, электроимпульсный разряд), и в том, что экстремальному воздействию подвергается углеводомасляная суспензия УВМС, полученная на основе угольных шламов или предварительно выделенной органической массы угля.

Цель работы состояла в исследовании возможности переработки угольного шлама (фильтр-кека, тонкодисперсных отходов углеобогащения) в углеводородные продукты передела.

Экстремальные процессы необходимы для глубокой переработки угля и дальнейшего его использования в качестве исходного сырья для энергетики и химической промышленности, а также добавки – активатора процесса сжигания в топочном пространстве. В качестве наноактиваторов использованы органические соединения кластерного типа – наночастицы (20 нм), состоящие из нескольких однотипных молекул. Они имеют вторичную структуру благодаря внутренним водородным связям, которые обеспечивают эффект активации при относительно низких температурах, поскольку у протонов водородных связей очень низкие вращательно-колебательные уровни возбуждения. Наноактиваторы получены путем предварительного тонкого измельчения части ВУС с реагентом пластификатором с последующим ультрадиспергированием с применением гидродинамического активатора. Разработанные наноактиваторы имеют весьма прочную общую структуру, за счет чего способны активировать топочные газы при высоких температурах.

Процесс ожижения путем экстремальных физических воздействий. Задача процесса ожижения состоит в проведении реакции деполимеризации вещества и гидрирования продуктов деполимеризации. Эти реакции инициируются специальными высоковольтными импульсными разрядами в смеси угля, воды и органического растворителя. В канале разряда вещество разогревается до сотен тысяч градусов и, соответственно, резко расширяется, создавая высокое давление до нескольких тысяч МПа, вызывая в том числе кавитационные явления. Появляющиеся радикалы кислорода, водорода, гидроксила и свободные электроны активируют суспензию в целом и способствуют разрушению длинных углеводородных молекул, приводя к появлению жидких органических продуктов. Атомарный водород участвует в реакции гидрирования, замыкая вновь образованные молекулярные соединения. К тому же при высоковольтном разряде происходит дополнительное измельчение частиц угля

за счет растягивающих механических напряжений – продукт разуплотняется, т.е. появляются дополнительные поры, повышающие доступ растворителя к частицам угля.

Наличие воды и углеводородов необходимо в качестве одного из компонентов сверхкритической жидкости, локально образующейся в процессе кавитации. Процесс ожижения в сверхкритической среде идет наилучшим образом при наличии органических углеводородов и воды. При реализации указанного выше способа утилизации отходов обеспечивается наиболее полное использование всего добытого. Также получается новый востребованный энергетический продукт – нефтепродукты, которые могут использоваться, в том числе, в качестве флокулянтов, либо топлива для котельных [1–14].

Фильтр-кек имел следующие характеристики (%): зольность – 42,6, влажность – 2,8.

Исходный состав для переработки:

- угольный шлам – 42,46 мас.%;
- уголь без золы и воды – 23,18 мас.%;
- зола, как часть угля – 18,09 мас.%;
- вода, как часть угля – 1,19 мас.%;
- вода – 12,15 мас.%;
- отработанное масло – 45,9 мас.%.

На рис. 1 представлена технологическая линия, реализующая предлагаемый способ деструкции органических соединений угольного сырья в органическом растворителе путем использования экстремальных физических воздействий.

Технологическая линия содержит: узел предварительного мокрого измельчения исходного угольного сырья до кл. 0–1(3) мм, узел смешивания водоугольной суспензии с масляным агентом, узел выделения образовавшихся углемасляных гранул и отделение водопородной суспензии; узел обезвоживания водопородной суспензии; установку получения ВУМСна основе угольного концентрата – уголь масляного гранулята и органического растворителя, в качестве которого преимущественно

используют масляный агент грануляции; узел экстремальных физических воздействий, включающий зоны гидродинамической и ультразвуковой кавитации, высокочастотного электромагнитного воздействия и температур.

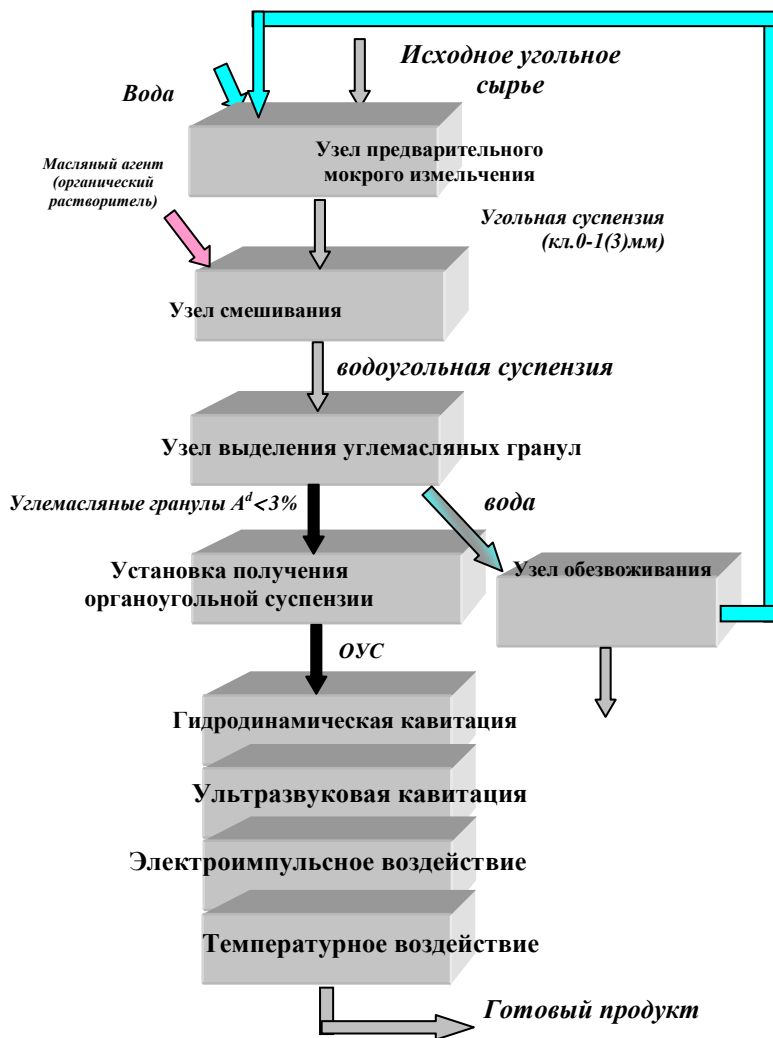


Рис. 1. Технологический процесс способа деструкции органических соединений угольного сырья в органическом растворителе

Способ и технологическая линия для его осуществления работают следующим образом. Исходный уголь подвергается предварительному мокрому измельчению до кл. 0–1(3) мм. Полученная водоугольная суспензия поступает в смеситель, где смешивается с масляным агентом. В результате за счет закрепления капель масляного агента лиофобной поверхности чистых угольных частиц образуются углемазные гранулы – углемазный гранулят, плотность частиц которых меньше плотности жидкой фазы – воды. Далее частицы углемазного гранулята всплывают на поверхность, а породные частицы, преимущественно лиофильные, оседают на дно емкости. Таким образом осуществляется разделение углемазного гранулята от породы.

Может также производиться грохочение полученной смеси, и так как образовавшиеся углемазные гранулы больше по размеру породных частиц, последние с водой проходят через сито грохота, а верхний продукт грохочения удаляется с сетки грохота. Водопородная суспензия подвергается обезвоживанию, например центробежным способом, и отделенная вода направляется в голову процесса, а порода выводится из процесса.

Полученный углемазный гранулят в виде углемазных гранул с размером до 3–5 мм вместе с органическим растворителем, в качестве которого преимущественно используют масляный агент, направляются на установку приготовления водоугле-мазной суспензии. В качестве основного технологического оборудования для приготовления ВУМС используются вибромельницы, барабанные мельницы или высокоинтенсивные смесители-гомогенизаторы. Полученная ВУМС насосом подается в узел экстремальных физических воздействий. Для реализации гидродинамической кавитации используют насосы-кавитаторы, частота вращения рабочих(его) колес(а) которых(ого) и количество зазоров соответствует резонансной частоте колебаний молекул разрушаемого органического

соединения. Достижение резонанса частоты определяется опытным путем в процессе пусконаладочных работ при получении максимального выхода легких фракций в готовом продукте. Одновременно или последовательно ВУМС подвергается ультразвуковой кавитации при использовании ультразвуковых аппаратов и высокочастотному электроимпульсному воздействию путем применения генератора высокочастотных электроимпульсных разрядов.

Состав конечного продукта процесса ожижения:

- нефтепродукты – 61,15 мас.%;
- нефтепродукт, (170–364 °С) – 33,53 мас.%;
- нефтепродукт, (свыше 364 °С) – 25,63 мас.%;
- нефтепродукт, потерянный в виде газа при проведении анализа ЗСИЦ – 2,00 мас.%;
- зола из угля – 18,09 мас.%;
- вода – 12,44 мас.%;
- потери, газ при перегонке пробы – 9,45 мас.%.

На основе результатов процесса ожижения получена добавка, которую можно использовать как интенсификатор горения при сжигании угольного топлива в котельных агрегатах. Проведенные пилотные испытания полученной добавки показали, что расход топливной добавки составлял 10–11 кг готового раствора на 1 т угля.

Орошение загружаемого в бункер угля производилось периодически в соответствии с установленным в котельной графиком заполнения бункеров. Эффективность действия топливной присадки оценивалась путем проведения балансовых испытаний котла до введения присадки и после при различной производительности с последующим расчетом основных технико-экономических показателей методом обратного баланса.

Результаты работы котла с применением присадки и без присадки на разных мощностях представлены на рис. 2.

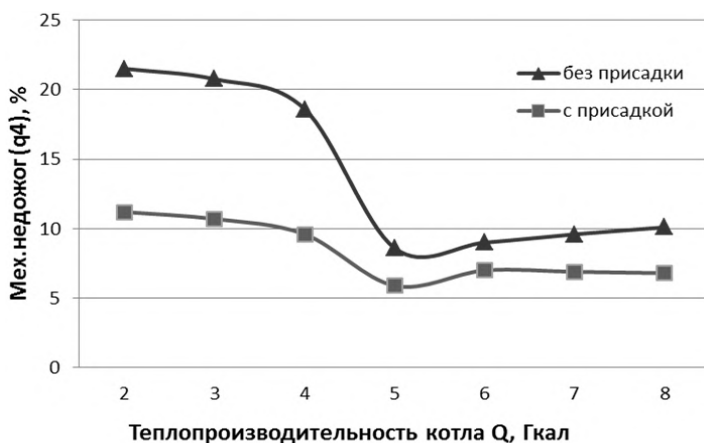


Рис. 2. График эффективности сжигания угля без присадки и с присадкой при работе котла на разных мощностях

**Закключение.** Органическая часть твердой массы приготовленной водоуглемасляной суспензии в результате экстремального воздействия превратилась в относительно тяжелую органическую жидкость, которая может быть использована в качестве котельного или моторного топлива, а также в качестве исходного сырья для получения различных углеводородных жидкостей. Так же установлено, что для увеличения конверсии органической части угля в синтетическую нефть целесообразно максимально уменьшить содержание золы в исходном продукте.

Применение присадки обеспечило снижение содержания горючих в шлаке и уносе, что соответственно уменьшило потери тепла с мехнедожогом на 29–50%. Отмечена повышенная эффективность работы котла после окончания испытаний присадки, что может быть следствием сохранения эффекта чистоты поверхностей нагрева.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, научно-исследовательский проект 20-43-420016 p\_a.

## Литература

1. The usage of boilers with a furnace for burning enrichment products and deballasting coal / V. I. Murko, E. M. Puzyryov, V. I. Karpenok, V. I. Fedyaev. M. P. Baranova // XVIII Intern. Coal Preparation Congress. Saint-Petersburg, Russia. – 2016. – P. 345–350.
2. Enviromentally clean techology of fine waste coal utilization/ V. I. Murko, V. I. Fedyaev, H. L. Aynetdinov, M. P. Baranova // The 17th Intern. Coal Preparation Congress. – Turkey. – 2013. – P. 679–682;
3. Janiszewski J. // J. Solids and Struct. – 2012. – Vol. 49, No. 7–8. – P. 1001.
4. Alaa M. Musalam and Abdel Fattah A. Qaraman. The thermal behavior of the coal-water fuel (CWF) // Int. J. of Energy and Environmental Research. – 2016, august. – Vol. 4, No. 3. – P. 27–36.
5. Хренкова Т. М. Механохимическая активация углей. М.: Недра. – 1993. – 176 с.
6. Каирбеков Ж. К., Ешова Ж. Т., Мылтыкбаева Ж. К. Исследование влияния механохимической обработки на процесс гидрогенизации угля // Междунар. журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2012. – № 8. – С. 45–48.
7. Структурные изменения углей в процессе их термического разложения / Т. В. Селиванова // Вестник инженерной школы ДВФУ. – 2012. – № 1 (10). – С. 94–97.
8. Vernon L.W. // Fuel. – 1980. – Vol. 59. – P. 102.
9. Deno N. C., Greigger A., Jones A. D., Rakitsky W.G. [et. al.] // Fuel. –1980. –Vol. 59. – P. 701.
10. Deno N. C., Curry K., Jones A. D., Minard R. [et.al.] // Chemistry and Physics of Coal Utilization. / Copper B. R., Petrakins L. – N. Y.: Amer. Inst. Phys, – 1980. P. 154.
11. Kuhlmann E., Boerwinkle E., Orchin M. // Fuel. – 1981. – Vol. 60. – P. 1002.

12. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов / Б. Н. Кузнецов, Т. Г. Шендрик, М. Л. Щипко [и др.]. – Новосибирск: Издательство СО РАН, 2012. – 212 с.

13. Уголь мира / Под ред. Л. А. Пучкова. – М.: Горная книга, 2013. – Т. 3. Уголь Евразии. – 752 с.

14. Михеев В. А., Ворсина Е. В., Москаленко Т. В. Традиционные методы получения синтетического жидкого топлива из твердых горючих ископаемых // Тенденции развития науки и образования. – 2017. – № 33-1. – С. 23–27.

## ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛОВ-ДОПАНТОВ I-VII ГРУПП НА ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ХИМИЧЕСКИ ОСАЖДЕННЫХ ПЛЕНОК PbS

А. В. Бельцева<sup>1</sup>, Н. А. Форостяная<sup>1</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский институт Государственной противопожарной службы МЧС России,  
г. Екатеринбург, avbeltseva@mail.ru

*В работе изучено влияние металлов-допантов I–VII групп периодической системы на морфологию и фотоэлектрические характеристики пленок PbS при введении их солей в реакционную смесь при химическом осаждении.*

**Введение.** Важный инструмент изменения полупроводниковых и фотоэлектрических свойств пленок PbS при химическом осаждении – допирование химическими элементами. Авторами [1–3] показано, что вводимые в реактор соли AgNO<sub>3</sub>, HgNO<sub>3</sub>, CuSO<sub>4</sub> снижают уровень фотоответа, а SnCl<sub>2</sub>, SbCl<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCl<sub>2</sub>, BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub> приводят к обратному эффекту: к росту фоточувствительности слоев PbS более чем на порядок. В настоящей работе, являющейся продолжением исследований по химическому осаждению пленок сульфидов металлов, рассмотрено влияние представителей солей металлов I–VII групп периодической системы на морфологию и фотоэлектрические свойства пленок PbS.

**Методика эксперимента.** Пленки PbS, легированные Cu(II), Cd, Mg, Ga, Fe(II), получали химическим осаждением тиомочевинной на ситалловых подложках при фиксированных

концентрациях компонентов реакционной смеси и варьировании концентрации допантов от 0 до 1 ммоль/л.

Электронно-микроскопические исследования пленок выполнены на растровом электронном микроскопе Scanning Electron Microscope JEOL JUS-5900 LV.

Фотоэлектрические характеристики PbS измеряли на стенде К.54.410 с использованием в качестве ИК-излучателя АЧТ 573 К на частоте модуляции оптического потока 1000 Гц и напряжении смещения 100 В. Облученность в плоскости прибора составляла  $3 \cdot 10^{-4}$  В/Вт.

**Результаты и обсуждения.** Для установления влияния добавок исследуемых солей Cu(I), Ca, Cd, Mg, Ga, Fe(II) на вероятность образования твердой фазы анализировали соотношения произведений растворимости PbS и сульфидов металлов-допантов. Расчетом показано, что при введении в реакционную смесь солей Cu(I), Cd, Ga менее вероятно образование фазы PbS по сравнению с CuS, CdS, Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, катализирующими зародышеобразование сульфида свинца, а соли Mg, Fe и Ca, напротив, ингибируют его.

Объектом исследования являлись пленки PbS, легированные обсуждаемыми элементами. Как видно из рис. 1, слои имеют различную архитектуру: для чистого PbS (рис. 1, а) характерна плотная однородная микроструктура, составленная из частиц неправильной формы со сглаженной огранкой и размерами зерен ~30–40 нм.

Добавка соли Cu(II) и Cd в реакционную смесь приводит к нарушению огранки кристаллитов полиэдрической формы PbS (рис. 1, б, в). Более разнородную поверхность демонстрируют пленки, полученные из растворов, содержащих соли Mg (рис. 1, г) и Fe (рис. 1, е). В структуре слоев присутствуют крупные глобулы. На микроструктуру пленок влияет зародышеобразование, зависящее от произведений растворимости сульфидов металлов, участвующих в процессе.

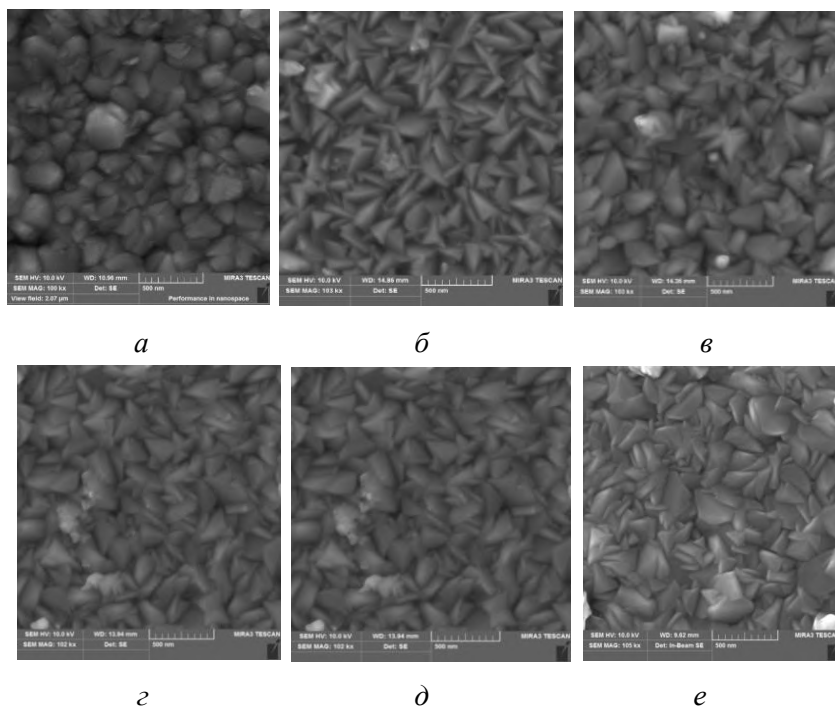


Рис. 1. Микрофотографии пленок PbS, полученных без допирующих добавок (*а*) и с добавками солей Cu(II) (*б*), Cd (*в*), Mg (*г*), Ga (*д*), Fe(II) (*е*). Концентрация допирующих добавок 0.1 ммоль/л

Очевидно, что изменение морфологии пленок PbS, полученных из реакционной смеси, содержащих соли Cu(II), Ga, Fe(II), Cd, Ca, Mg, отразится на сенсibilизации к оптическому излучению в видимой и ИК-области спектра. Зависимость вольт-ваттной чувствительности  $S_u$  синтезированных пленок PbS как функции концентрации вводимых в реакционный раствор добавок обсуждаемых солей (рис. 2) подтверждает сенсibilизирующее действие солей Mg, Ca, Cd в большей степени, чем Ga, а соли Fe(II), Cu(II) снижают вольт-ваттную характеристику слоев PbS.

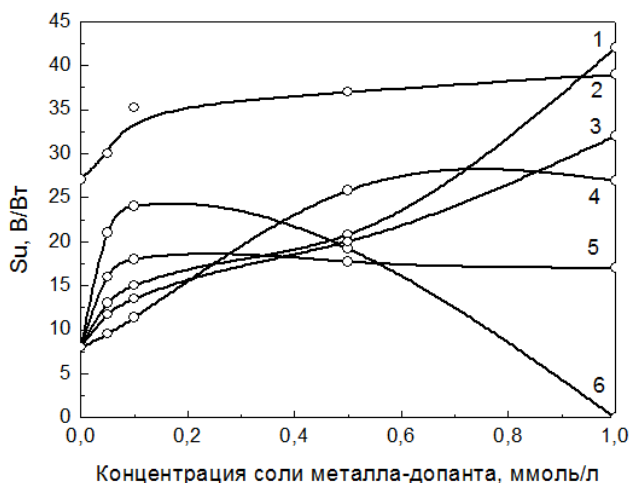


Рис. 2. Зависимости вольт-ваттной чувствительности  $S_u$  пленок PbS от концентрации в реакционной смеси допирующей добавки соли Mg (1), Ca (2), Cd (3), Ga (4), Fe(II) (5), Cu(II) (6)

Если рассматривать механизм влияния на фотоэлектрические свойства полученных пленок примесных солей *p*-элементов, таких как Mg, Ca и Ga, то их роль пока не вполне ясна. Можно предположить, что Mg и Ca на этапе зарождения пленки PbS улучшают его фоточувствительные характеристики за счет увеличения продолжительности индукционного периода процесса осаждения, способствуя включению в состав слоя кислородсодержащих примесных фаз, в том числе в виде продуктов активного гидролиза сульфидов этих металлов. Влияние ионов Ga возможно на этапе процесса зарождения твердой фазы PbS, поскольку GaS имеет более низкую, чем PbS, растворимость, поэтому инициирует гетерогенное зародышеобразование с формированием пленки с меньшими по размеру кристаллитами в ее составе.

Среди *d*-элементов, рассмотренных в работе, к которым относятся Cu(II), Cd, Fe(II), влияние на фотоэлектрические свойства слоя PbS проявляется в меньшей степени. Введение

соли Cu(II) приводит даже к снижению вольт-ваттной чувствительности пленки PbS с повышением ее содержания до 1.0 ммоль/л в реакторе. Механизм этого влияния не вполне ясен и требует дополнительного изучения, в том числе с учетом вклада в изменение полупроводниковых свойств PbS анионной компоненты, вводимой в реакционную смесь допирующих солей металлов.

**Заключение.** Гидрохимическим осаждением получены пленки PbS, сформированные из частиц размерами от 20 до 60 нм. Введение магния, кальция и кадмия в реакционную смесь обеспечивает повышение вольт-ваттной чувствительности пленок в 3-4 раза, а в присутствии соли меди до 1 ммоль/л полностью исчезает.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, гранты 20-48-660041p\_a и 18-29-11051мк.

## Литература

1. Influence of impurities on photosensitivity of chemically deposited lead sulfide layers / V. M. Simic, Z. B. Marinkovich // J. Infrared Phys. – 1968. – Vol. 8, No. 8. – P. 189–195.
2. Influence of conditions of PbS layers preparation on their short wavelength limit of transmission and grain size / Marinkovich Z. B., Simic V. M. // J. Infrared Phys. – 1970. – Vol. 10, No. 4. – P. 187–190.
3. Influence of calcium doping on structural, morphological and optical properties of chemically deposited PbS films / L. N. Maskaeva [et. al.] // J. Alloys and Compounds. – 2018. – Vol. 766. – P. 402–409.
4. Структура, оптические и фотоэлектрические свойства пленок сульфида свинца, легированных стронцием и барием / Л. Н. Маскаева [и др.] // ФТП. – 2020. – Т. 54, № 10. – С. 1041–1061.

## **ВЛИЯНИЕ НАНОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИУРЕТАНОВОГО КОМПОЗИТА**

**Е. Ю. Бобкова, М. А. Ксенофонтов, Ф. Ф. Комаров,  
Л. Е. Островская, Д. Н. Меняйлова, М. Б. Шундалов**

Научно-исследовательское учреждение Институт прикладных  
физических проблем имени А. Н. Севченко, БГУ,  
г. Минск, Республика Беларусь

Производство полиуретанов (ПУ) в настоящее время одна из наиболее динамично развивающихся отраслей промышленности, что связано с возможностью получения на их основе разнообразных технически ценных материалов. Тем не менее, широкому использованию полиуретанов, являющихся диэлектриками, препятствует их низкая электропроводность, способствующая накоплению статического электричества. Это повышает риск возникновения пожаров и является возможной причиной нарушения работы электронного оборудования. Использование в качестве наноразмерных наполнителей углеродных нанотрубок (УНТ) позволяет создавать полимерные композиты с существенно улучшенными физико-механическими характеристиками. Причем даже небольшие добавки УНТ (1–2%, а иногда и на уровне 0,1–0,3%) значительно увеличивают модуль упругости и разрывную прочность полимера с одновременным увеличением теплопроводности и электропроводности композита. Однако создание таких композитов сопровождается рядом проблем, вызванных большой

удельной поверхностью УНТ и их склонностью к образованию агломератов. В связи с тем, что полиуретаны относятся к сшитым полимерам (не плавятся и не растворяются) наиболее подходящим способом получения композитов на их основе является совместная (*in situ*) поликонденсация.

Используя данный способ получения композита, разработана лабораторная технология и получены образцы эластомерного полиуретанового композита. В качестве связующего использовали литевой двухкомпонентный полиуретановый компаунд Адваформ, изделия из которого производят при комнатной температуре смешиванием компонента А (олигоэфирный компонент) и компонента Б (изоцианатный компонент) в соотношении по весу 1:1. В качестве наполнителя использовали таунит-МД (нанотрубки). Для снижения агрегации наночастиц, наполнитель разбавляли хлористым метиленом (смешивание в жидкой фазе) или шунгитом (смешивание порошков). По разработанной технологии ультрадисперсные наполнители вводили (при перемешивании механической мешалкой) в компонент А, затем добавляли в полученную промежуточную композицию компонент Б, реакционную смесь выливали в открытую форму, где осуществлялась реакция поликонденсации, процесс образования композита завершается в течение 24 ч при комнатной температуре.

Для направленного синтеза высокоэффективных полимерных материалов необходимо развитие представления о физико-химических процессах формирования микро- и макромолекулярной структуры. Ранее [1] для выяснения влияния наполнителей на структуру полиуретана исследованы инфракрасные спектры (ИКС) НПВО композитов в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$  (Фурье-

спектрофотометр Bruker-Vertex-70 с разрешающей способностью  $2 \text{ см}^{-1}$ ) и спектры фотолюминесценции при комнатной температуре (установка Cary Eclipse (Agilent) с ФЭУ R3896 в качестве фотоприемника и возбуждении при 280 нм). Электропроводность образцов композита исследовали с помощью электрометра Keithley 6517B с приставкой Model 8009 Resistivity Test Chamber при напряжении 100, 200 и 1000 В.

Анализ ИКС и фотолюминесценции композитов показал, что присутствие в полиуретановой композиции таунита, шунгита или их смесей на стадии формирования полимерной матрицы сказывается на изменении межмолекулярных и межфазных взаимодействий в полиуретане, что в свою очередь приводит к изменению электрофизических свойств композитов.

Концентрационная зависимость электропроводности композита носит пороговый характер, значения порога перколяции для исследованных композитов находятся в пределах суммарной концентрации нанонаполнителя (таунит + шунгит) 0,06–5,83 мас. %.

Анализ спектров фотолюминесценции позволил установить, что в спектрах композитов с концентрацией смеси наполнителя (таунит-МД + шунгит) от 0,058% до 10% основная полоса полиуретана (386 нм) смещается к 334 нм, а малоинтенсивная полоса – от 750 к 644 нм при росте интенсивности обеих полос (в указанном интервале концентрации наполнителя).

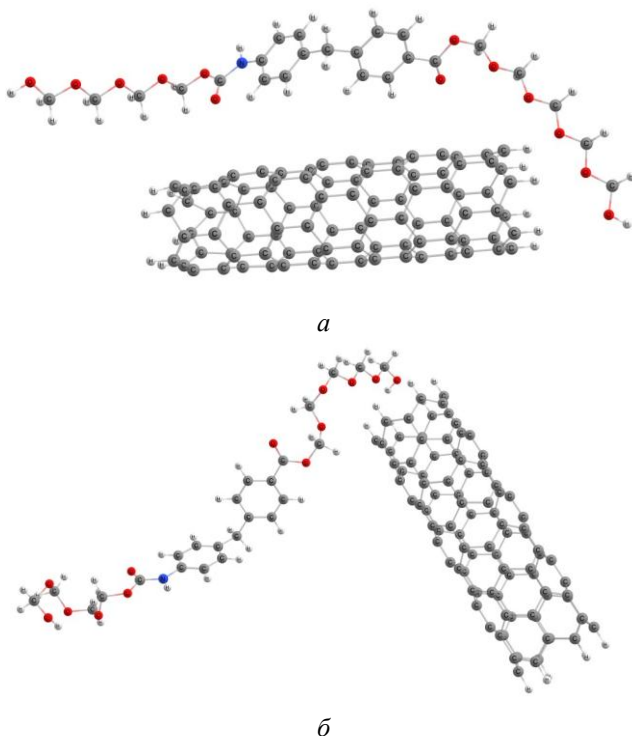
Однако увеличение концентрации (шунгита) выше 10% приводит к смещению полосы 334 нм обратно к 386 нм, характерной для исходного полиуретана. Интенсивность полос (386 и 644 нм) снижается с увеличением концентрации шунгита в композите.

Анализ электросопротивления композитов с наполнителями (смесь таунит-МД + 10% шунгита) показал, что при увеличении количества шунгита в композите в пределах 1–10% сопротивление композита снижается почти на 5 порядков (от  $10^{10}$  до  $10^5$  Ом/см). Однако при дальнейшем увеличении концентрации шунгита в полимерном материале наблюдается рост сопротивления, вплоть до значений, характерных для исходного полиуретана (без наполнителей).

Известно, что электронная структура УНТ чувствительна к локальному окружению. Исследования зонной структуры УНТ, допированной калием, методом DFT [2] показали, что характеристические длины связей при допировании изменяются, в результате чего спектры допированной и не допированной трубок сильно отличаются. Допирование УНТ атомами калия вызывает ее переход в металлическое состояние. Можно предположить, что взаимодействие с поверхностью нанотрубки молекулы полимера также проводит к изменению его электронной структуры и к изменению квантовых характеристик самой нанотрубки.

Квантово-химическим методом теории функционала плотности (DFT) с использованием программы GAMESS-US проведено моделирование системы фрагмент молекулы полиуретана – нанотрубка. Моделирование проводили в приближении CAM-B3LYP/+cc-pVDZ. Предварительно выполнены квантово-химические расчеты равновесных структур фрагмента ППУ и нанотрубок – ахиральных ((0,4) и (4,4)) и хиральных ((2,4) и (4,2)). Исходные модели представляли собой фрагмент полимерной цепи с расположенной вдоль нее нанотрубкой. В качестве граничных условий использовали насыщение атомами водорода связей атомов углерода, находящихся на концах

нанотрубок. Оптимизация геометрии приводила к повороту фрагмента полимера с расположением его со стороны открытого конца нанотрубки (рисунок).



Фрагмент ППУ – нанотрубка: *a* – исходная геометрия, *б* – оптимизированная геометрия

Для изолированной молекулы, представляющей собой фрагмент полимерной цепи, значение НОМО-LUMO зазора составило 4,63 эВ, что характерно для изоляторов. Для полупроводниковых нанотрубок (2,4) и (4,2) получены значения 0,61 и 0,88 эВ соответственно (для большинства нанотрубок различной хиральности данное значение не

превышает 1 эВ). Анализ результатов расчета системы фрагмент полимера – нанотрубка показал, что для всех случаев происходит понижение значений энергетического зазора НОМО-LUMO по сравнению с исходным фрагментом. Рассчитанные значения в этом случае находятся в диапазоне 2,05–3,49 эВ.

Известно, что ширина запрещенной зоны УНТ, которая определяется значением НОМО-LUMO зазора, является монотонно спадающей функцией радиуса нанотрубки ( $\Delta E = 1/R$ ), поэтому можно ожидать, что расчеты систем фрагмент полимера – УНТ для большего радиуса нанотрубок будут приводить к еще меньшим значениям ширины НОМО-LUMO зазора. Учитывая выше сказанное, логично предположить, что за увеличение проводимости композиционного материала могут отвечать как сами нанотрубки, так и сверхмолекулярные структуры, образованные взаимодействием полимер – нанотрубка.

## Литература

1. Эластомерный полиуретан с углеродными нанотрубками / М. А. Ксенофонов, Ф. Ф. Комаров, Л. Е. Островская, В. С. Васильева // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. статей X Междунар. науч. конф. – Минск, 2018. – С. 30–35.

2. Влияние нанотрубок различной хиральности на структуру растворителя / Е. В. Горбочев, М. Г. Киселев, А. М. Колкер, Н. А. Фомина // Журн. физ. химии. – 2012. – Т. 86, № 8. – С. 1411–1416.

**PTFE/rGO AEROGELS WITH BOTH  
SUPERHYDROPHOBIC AND SUPERHYDROPHILIC  
PROPERTIES FOR ELECTROREDUCTION  
OF MOLECULAR OXYGEN**

**Y. M. Volfkovich<sup>1</sup>, V. E. Sosenkin<sup>1</sup>, N. A. Mayorova<sup>1</sup>,  
A. Y. Rychagov<sup>1</sup>, S. A. Baskakov<sup>2</sup>, E. N. Kabachkov<sup>2,3</sup>,  
V. I. Korepanov<sup>4</sup>, N. N. Dremova<sup>2</sup>,  
Y. V. Baskakova<sup>2</sup>, Y. M. Shulga<sup>2,5</sup>**

<sup>1</sup>A. N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry  
of RAS, Russian Federation

<sup>2</sup>Institute of Problems of Chemical Physics RAS,  
Chernogolovka, Russian Federation

<sup>3</sup>Chernogolovka Scientific Center RAS,  
Chernogolovka Russian Federation

<sup>4</sup>Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials RAS,  
Chernogolovka, Russian Federation

<sup>5</sup>National University of Science and Technology MISIS,  
Russian Federation  
yshulga@gmail.com

**1. Introduction.** Earlier we have reported the successful synthesis of the aerogel based on polytetrafluoroethylene (70%) and graphene oxide (30%) [1]. After reduction with hydrazine and annealing at 370°C, the aerogel with a specific weight of approximately 30 mg/cm<sup>3</sup> became superhydrophobic [2, 3]. Contact wetting angle (CWA or  $\theta_w$ ) for some surfaces of the aerogel reached 163.7 degrees [1]. According to the “absorption capacity” parameter  $Q_w$  { $Q_w = 100 \cdot (W_m - W_d) / W_d$ , where  $W_d$  is the dry aerogel weight and  $W_m$  is the maximum weight of the aerogel with solvent [4]}, the material obtained shows very different behavior with respect to such solvents as isopropanol ( $Q_w = 2361$ ), and 1,2-dichlorobenzene

( $Q_w = 254$ ). This difference is even more obvious in terms of the volume of the adsorbed solvent, which can be described by the  $Q_v$  parameter  $\{Q_v = 100 \cdot V_a/V_0$ , where  $V_0$  is the volume of the original aerogel,  $V_a$  is the volume of solvent sorbed by the aerogel $\}$ . The values of  $Q_v$  are equal to 95.9 and 6.2 for isopropanol and 1,2-dichlorobenzene respectively. It is important to note that, as compared to this nanocomposite aerogel, PTFE has better wettability towards water  $\{\theta_w = 108^\circ$  ( $\cos \theta_w = -0.31$ ) [5] $\}$ . The porous structure and hydrophilic–hydrophobic properties of the PTFE- rGO aerogels were studied by the method of the standard contact porosimetry (MSCP) [6–10]. Since most of the practical applications involve the use of aqueous electrolyte (such as in batteries, supercapacitors, fuel cells, capacitive deionization of water, etc. [11–14]), it is also reasonable to use water as a working liquid in the MSCP studies.

The aerogels studied in the present work have a higher GO content (40 and 50 mas.%), as compared with that described in [1] (30 mas.%), and are more stable mechanically. It is also interesting to compare the PTFE-rGO aerogels with pure rGO ones. The porometric measurements are typically carried out with two working liquids – octane and water – for the same sample [6, 7]. Octane is used because  $\theta_o \sim 0^\circ$  [5]. Unlike other methods, MSCP makes it possible to measure the dependence of the wetting angle for water  $\theta_w$  on the radius of the pores. For this, we use the formula derived from the surface phenomena thermodynamics for the same degree of flooding by different wetting liquids [6, 7]:

$$\cos \theta_w = r / r^*, \quad (1)$$

where  $r$  is the true pore radius measured by octane,  $r^*$  is the pore radius measured by water. Since almost all materials have lower wettability by water as compared to octane [5],  $\cos \theta_w < 1$ , i.e.  $\theta_w > 0^\circ$ . For some porous carbon materials, for example, carbon black KJEC 600 and carbonaceous paper by Toray [7], it was found

that the porosity with respect to octane is much higher than towards water, which indicates the presence of both hydrophilic and hydrophobic pores with  $\theta_w > 90^\circ$  in the range of large pores. This also means that in the area of small pores, water moistens these materials better than octane, and thus, formally,  $\theta_w < 0^\circ$ . This phenomenon can be called “superhydrophilicity” and can be explained by the presence of a large number of hydrophilic surface groups in carbon materials.

**2. Experimental. 2.1. Materials.** As a PTFE source, the water suspension was used (F-4D from Kirovo-Chepetsk Chemical Company, TU 6-05-1246-81). The suspension contained PTFE (molecular mass 140-500 kDa), surfactants (a mixture of ethoxylated alkylphenols) and water in a ratio of 6:1:3.

For the GO synthesis, the modified Hummers method was used. A vessel with a Teflon mixer and a thermometer was filled with 20 g of graphite powder and 650 ml of concentrated  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . During the mixing of the load, 10 ml of concentrated  $\text{HNO}_3$  were added and the mixture was heated in a water heater at  $45^\circ\text{C}$ . Then it was cooled down to  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ , and 72 g of  $\text{KMnO}_4$  were added gradually over 5 h while maintaining the temperature below  $20^\circ\text{C}$ . The resulting mixture was heated to  $40^\circ\text{C}$ , then mixed to a paste-like state, and left for 24 hours. It was then cooled down to  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ , and 120 ml of water were slowly added at a temperature below  $10\text{--}15^\circ\text{C}$ . The mixture was kept at  $45^\circ\text{C}$  for 1 h, then one litre of water was added when cooling down the mixture. The suspension obtained was then poured into a 3-litre glass vessel and slowly (in order to avoid foam formation) 70 ml of a concentrated  $\text{H}_2\text{O}_2$  (28 mass %) were added. The suspension colour turned to bright yellow. The warm mixture was centrifuged, the deposit was dispersed in a 3% solution of  $\text{HCl}$  (2 litres) and centrifuged again. This operation was repeated 4 or 5 times. After the operation was completed, the GO sample was diluted with 25 litres of distilled water and washed until the acidity of the washing

water was below 4 pH and no  $\text{SO}_4^{2-}$  and  $\text{Cl}^-$  ions remained. In order to prepare the water suspension of GO nanosheets, 300 mg of GO were mixed with 400 ml of water, followed by the suspension processing unit being placed in an ultrasonic bath for 2–4 h, and then finally centrifuging the suspension for 15 minutes at 3000 g.

**2.2. Synthesis of the PTFE/rGO aerogels.** When preparing the aerogel, 30 ml of a GO aqueous suspension with a concentration of 11 mg/ml were placed in a glass beaker and sonicated for 5 min. Next, the required volume of a PTFE suspension (375 and 500  $\mu\text{l}$  for T50 and T60 sample, respectively) was introduced dropwise into the GO suspension, without ceasing the ultrasonic treatment. After the complete introduction of the PTFE suspension, the ultrasonic treatment was continued for 5 more minutes. To obtain granulated aerogel, a gel-like suspension of the PTFE-GO mixture was slowly dropped with a dosing syringe into a glass Dewar vessel filled with liquid nitrogen. After freezing, drop-shaped granules precipitated on the vessel's bottom. The frozen granules were dried for 3 days at the temperature of liquid nitrogen inside a Martin Christ ALPHA 1-2 LD plus Laboratory Freeze-Dryer. The reduction of the GO in composite aerogel was carried out in a hydrazine vapor until the color of the aerogel turned from grey-brown to black.

To remove the surfactants present in the PTFE suspension, the the reduced aerogel was annealed in a tubular quartz furnace in an argon stream. Annealing was carried out in 2 stages. First, the sample was heated to 120°C (to remove residual hydrazine and water) and then kept at this temperature for 20 minutes; at the next stage, the temperature was raised to 370 °C and retained for 30 min. The melting temperature of PTFE particles in the F-4D aqueous suspension used is 328 °C. It is also believed that pure PTFE is stable up to a temperature of 350–360 °C. We deliberately exceeded this limit, since the presence of graphene structures slightly increases the melting point of PTFE and, probably, the stability of the composite. At a temperature of 370 °C surfactant residues are

removed more efficiently, and the resulting composite acquires new properties [1] that a simple mixture of PTFE and rGO does not possess. After this treatment, the aerogel density was 28 and 26 mg/cm<sup>3</sup> for the T60 {PTFE(60%)-GO(40%)} and T50 {PTFE(50%)-GO(50%)} sample, respectively.

**2.3. Characterization and measurements.** The IR spectra of the samples were obtained in the range from 400 to 4000 cm<sup>-1</sup> using a Shimadzu Fourier spectrometer with an ATR attachment. Raman spectra were measured with the Bruker Senterra micro-Raman system. The excitation wavelength was 532 nm, the laser power was ~1 mW at the sample point with the beam waist of ~1 μm. The contact water-wetting angle was measured on an OCA 20 instrument (Data Physics Instruments GmbH, Germany) at room temperature. Electron micrographs were obtained on a JEOL JSM-5910LV scanning electron microscope (electron energy 20 kV, chamber pressure 2 • 10<sup>-5</sup> Pa).

**2.4. Pore size distribution measurements.** The method of standard contact porosimetry [6–9] was used here to study the porous structure and hydrophilic–hydrophobic properties of the aerogels (automated standard contact porosimeter can be seen on SI, Fig. S1). With equation 2, it is possible to calculate the distribution of the pore surface  $S$  over the radii  $r$ :

$$S = 2 \int_0^r \frac{1}{r} \frac{dV}{dr} dr , \quad (2)$$

where  $V$  is the pore volume.

**2.5. Electrochemical measurements. Cyclic volt-farad curves.** Herein, we present the cyclic volt-farad (CVF) curves in which the vertical axis displays the capacitance values  $C = I/\omega$ , where  $I$  is the current,  $\omega$  is the scan rate. This representation is more convenient than common voltammetry curves for illustrating the change of  $C$  with  $\omega$ .

The electrochemical properties of the aerogels were studied by cyclic voltammetry using the potentiostat-galvanostat Elins (P-30J M) inside the universal filter-press type laboratory cell. The potential of the studied electrode on cyclic curves is shown with respect to RHE.

**2.6 Electroreduction of molecular oxygen.** The T50 and T60 aerogel samples were tested as a support for platinum catalyst using a rotating disc electrode technique. All measurements were performed at room temperature in a standard three-electrode glass cell. A glassy carbon (GC) rod (3 mm in diameter) in a Teflon holder was the working electrode. A platinum grid was used as a counter electrode, and a Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> served as a reference electrode ( $E_{\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4/0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4} = 0.678 \text{ V}$  vs. a reversible hydrogen electrode in the same 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> aqueous solution used as the background electrolyte).

An electrode with the film of a conventional supported platinum catalyst Pt(20%)/Vulcan XC-72 was prepared *via* the same procedure. In the case of the aerogel sample, platinum was electro-deposited on the aerogel film at a constant potential 0.3 V from a diluted H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> solution to obtain the platinum loading 14  $\mu\text{g cm}^{-2}$ ; the platinum/aerogel mass ratio was approximately the same as the platinum/carbon black mass ratio in a conventional catalyst Pt(20%)/Vulcan XC-72.

**3. Results and discussion. 3.1. Appearance.** Fig. 1*a* shows a photograph of the T50 aerogel granules in oval semi-ball form. The micrograph of the split is shown in Fig. 1, *b*.

**3.2. IR, Raman and XPS spectra.** In the IR spectrum of T50 aerogel (Fig. 1, *c*) most prominent are the bands due to the stretching vibrations ( $\nu$ ) of the C–F bonds (1203 and 1148  $\text{cm}^{-1}$ ). Besides that, the bands at 1700  $\text{cm}^{-1}$  and the broad feature around 1545–1465  $\text{cm}^{-1}$  are also due to rGO.

Raman spectra of PTFE film obtained from water suspension F-4D shows a characteristic spectral pattern of Teflon with several

sharp bands at 296.0, 388.6, 588.1, 600.9, 736.8, 1219.7, 1303.5 and 1384.1  $\text{cm}^{-1}$  (Fig. 1, d).

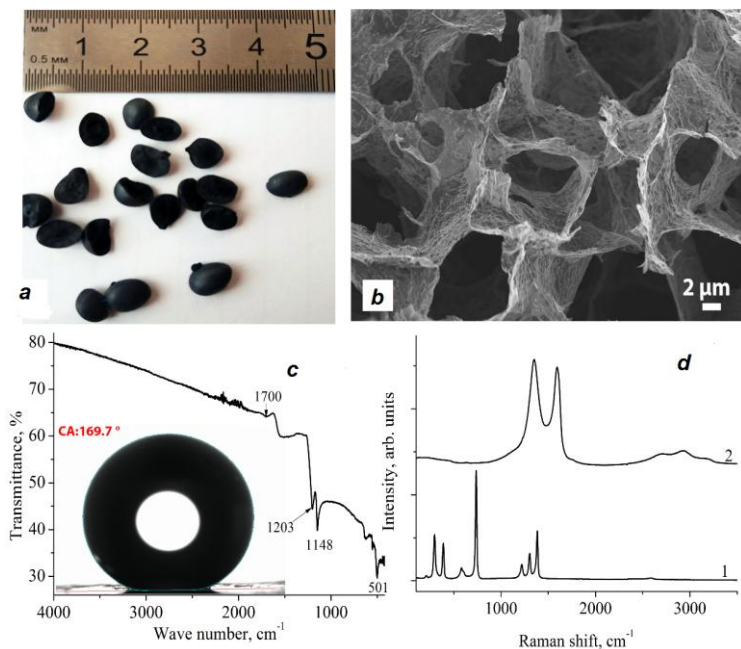


Fig. 1. *a* – Photograph of the T50 aerogel granules. T60 aerogel has the same form; *b* – Micrograph of the split of a T50 aerogel granule; *c* – IR spectrum of the T50 aerogel. Inset – a photograph of a water droplet on the aerogel surface; *d* – Raman spectra of the PTFE film (1) and the T50 aerogel (2)

The D/G intensity ratio ( $I_D/I_G$ ) can be used as a measure of the disorder in the  $\text{sp}^2$ -lattice. It can be used also to derive the characteristic size of the  $\text{sp}^2$ -domains  $L_a$  in rGO:

$$L_a = (2.4 \cdot 10^{-10}) \lambda_L^4 (I_D/I_G)^{-1}, \quad (3)$$

where  $\lambda_L$  is the excitation laser wavelength in nm. For the T50 sample,  $L_a$  estimated in this way was found to be 7.6 nm. From the Ra-

man spectra, we may conclude that carbon in PTFE/rGO aerogels retains the  $sp^2$  structure close to that in rGO.

The XPS spectrum of C1s (Fig. 2) is dominated by two peaks (peaks 2 and 6) at  $E_b$  292.2 and 284.6 eV, which are due to the carbon atoms of PTFE and reduced graphene oxide (rGO), respectively. Based on the results obtained for graphene oxides, one can consider the peak 5 at 285.8 eV to be associated with the carbon atoms of the epoxy ( $>C-O-C<$ ) and/or hydroxyl ( $>C-OH$ ) groups present on the GNP surfaces.

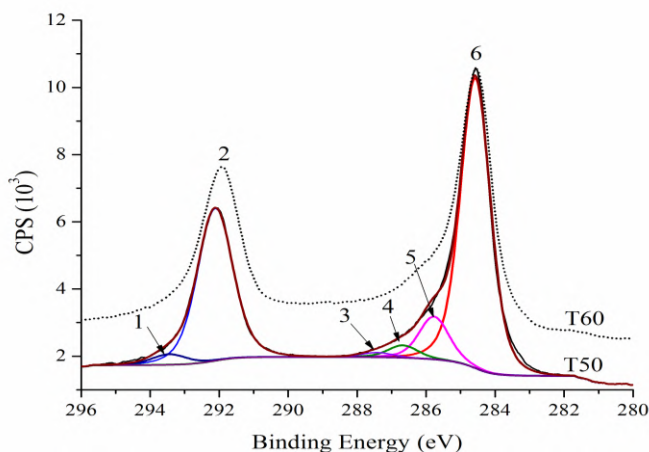


Fig. 2. C1s XPS spectra of T60 and T50 aerogels

**3.3. Contact wetting angles.** To measure the CWA in a correct way, the aerogel samples were obtained in the form of cylinders with a diameter of  $\sim 2$  cm, one of the base surfaces of which was formed as flat by the gravity. Such surfaces were non-wettable by water to an extent that it was difficult to stop the water droplet from movement over the surface. The characteristic values of  $\theta_w$  for such surfaces were measured to be in the range of 166–170 degrees.

**3.4. Pore size distribution.** Integral curves of pore volume distribution over effective radii for T60 (A) and T50 (B) aerogels,

for octane (1) and water (2) are shown in Fig. 3, and the corresponding differential curves are shown in Fig. 4. Since the contact angle of octane with most materials is close to zero [5], curves (1) describe the pore size distribution of all pores whereas “water” curves (2) describe only the pore size distribution of hydrophilic pores. It should also be noted that the mass porosity of the aerogel measured with octane is in correlation with the content of rGO in the sample ( $11.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  for T60,  $13.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  for T50 and  $28.1 \text{ cm}^3/\text{g}$  for clean rGO aerogel). Integral curves of pore surface distribution over their radii for aerogels T60 (A) and T50 (B), measured with octane (1) and water (2) are shown in Fig. 4C and Fig. 4D, respectively. The differential curves of pore surface distribution over radii for the aerogels T60 (A) and T50 (B) measured with octane (1) and water (2) are shown in Fig. S3. From figures 4C, 4D and S3 it is seen that pores with  $r$  from 3 to 10 nm make the dominant contribution to the surface area measured by octane, while the pores with  $r$  from 3 to 100 nm make the main contribution to the surface area measured by water. The main contribution to the specific surface of the smallest pores follows from equation (2).

The porosimetric curves for octane and with water intersect at 30 nm for T50 and at 56 nm for T60 (Fig. 3, Fig 4). The intersection of porometric curves in the region of small pores is especially clearly seen in Fig. 3. The octane has a high wettability towards almost all materials with  $\theta_o \sim 0^\circ$  [5]; therefore, the intersection of the curves in this case means that both aerogel samples are much better wetted by water than by octane. This phenomenon can be called "superhydrophilicity." This is explained by swelling of the sample material in water in the range of mesopores, probably due to the hydration of the surface groups  $-\text{CO}$ ,  $-\text{COH}$ .

The wetting of rough surfaces is determined mainly not by the chemistry, but by the topography of the surface. According to the Wenzel equation

$$\cos \theta_r = \gamma \cos \theta_s , \quad (4)$$

where  $\gamma$  is the roughness factor (the ratio of the rough outer surface area to the area of the corresponding smooth surface),  $\theta_r$  is the wetting angle of the rough surface, and  $\theta_s$  is the wetting angle of the corresponding smooth surface. From this equation, it follows that in the case of a hydrophilic surface, roughness improves wetting, and in the case of a hydrophobic surface, roughness, on the contrary, worsens wetting.

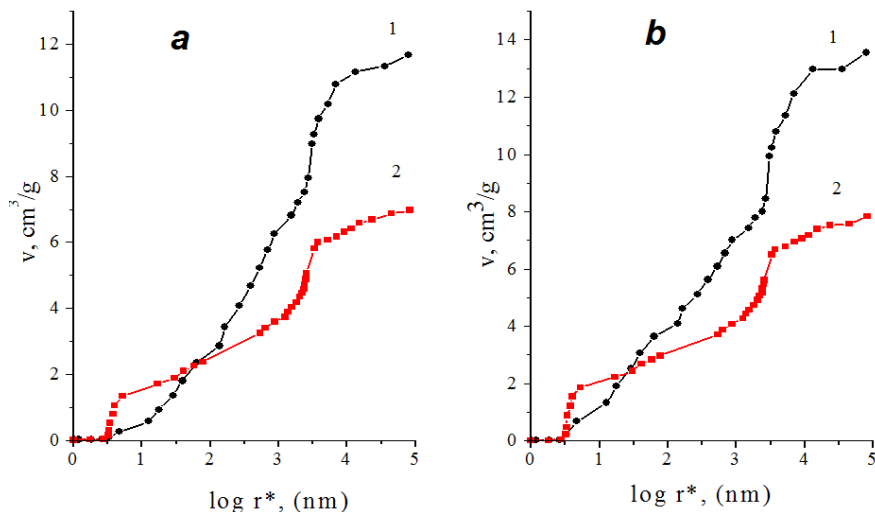


Fig. 3. Integral curves of pore volume distribution for the T60 (a) and T50 (b) versus  $\log r^*$  for octane (1) and water (2)

The roughness is characterized by the presence of protrusions and depressions on the surface of the sample of a relatively large size. As can be seen from Figs. 3 and 4, pores of such a large size (from 10 to 100  $\mu\text{m}$ ) are present on the pore distribution curves for the T50 and T60 aerogels. They make a corresponding small contribution to the total surface of all pores; however, they probably provide a sufficiently large value of the roughness factor of their outer surface.

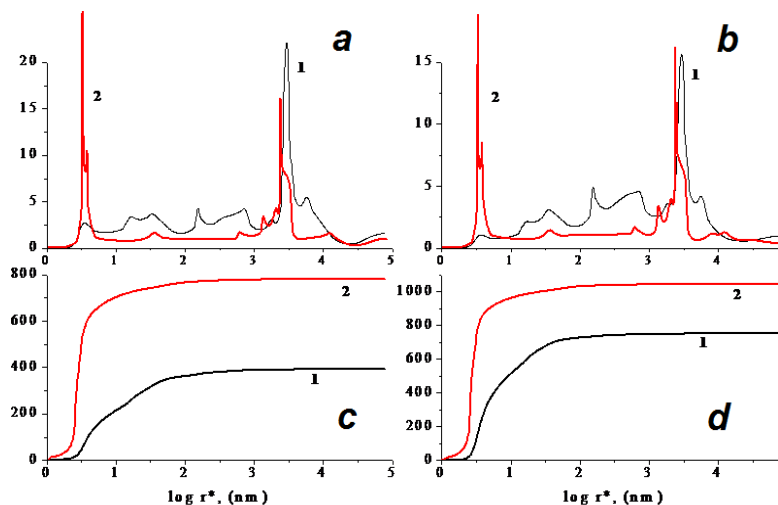


Fig. 4. Differential curves of pore volume distribution for the T60 (a) and T50 (b) versus  $\log r^*$  for octane (1) and water (2); integral curves of pore surface distribution on the effective radius  $r^*$  obtained with octane (1) and with water (2) for T60 (c) and T50 (d)

**3.5. Volt-farad curves in  $H_2SO_4$  aqueous solution.** An additional method for proving the presence of hydrophilic pores in samples T50 and T60 was the measurement of cyclic volt-farad (CVF) curves in a 1 M  $H_2SO_4$ . Fig. 5 shows such curves for the samples T50 and T60. It can be seen that the maximum values of the specific capacitance  $C$  are 12.5 and 7 F/g for T50 and T60, respectively (at the potential scan rate 1mV/s). The corresponding values calculated from the rGO mass in the composite aerogel (or  $C_{rGO}$ ) will be 25 and 17.5 F/g, correspondingly. Specific capacitance of about 100 F/g was obtained for the clean rGO aerogel.

**3.6. Electroreduction of molecular oxygen.** Electroreduction of molecular oxygen in fuel cells is known to proceed at a gas diffusion electrode containing both the fluid (hydrophilic) and gaseous (hydrophobic) pores. As it follows from subsections 3.2 and 3.3, both aerogel samples studied meet these conditions. There-

fore, we investigated this reaction at platinum supported on T50 and T60 aerogel samples.

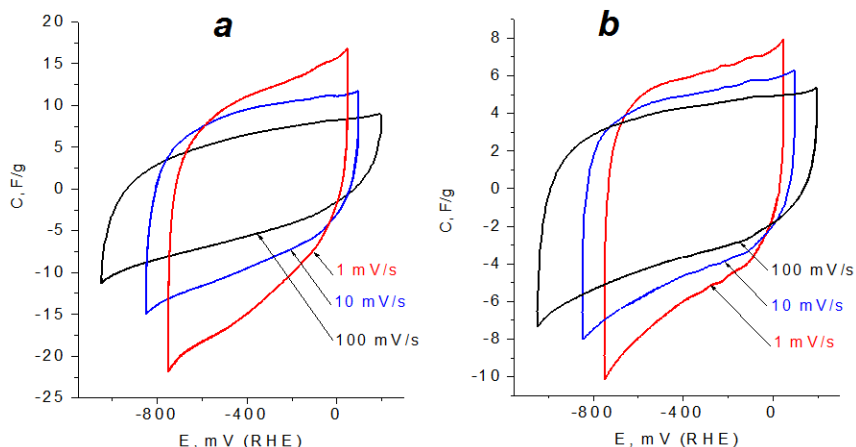


Fig. 5. CVF curves for the T50 (a) and T60 (b) in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Fig. 4, *a* presents cyclic voltammograms obtained at the initial GC electrode (curve 1), GC with a T50 aerogel film prior to (curve 2) and after platinum electrodeposition (curve 3) in argon-purged 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. Subtracting curve 1 from curve 2 in Fig. 4, *a* one can estimate the contribution of the processes proceeding at the aerogel film (Fig. 4, *b*, curve 1) and determine the capacitance of the latter from the equation:  $C = I/wg$ , where  $C$  is specific capacity of the T50 aerogel film (F g<sup>-1</sup>),  $I$  – measured current,  $w$  – potential scan rate and  $g$  – the aerogel film mass. The resulting value – 12,4 F g<sup>-1</sup> – is in good agreement with the cyclic volt-farad measurements (see subsection 3.4).

Fig. 6 shows cathodic polarization curves of the oxygen reduction at platinum deposited on the aerogel T50 film (curves 2 – 6) at various electrode rotation rates in sulfuric acid solution, saturated with oxygen at atmospheric pressure. For comparison, a similar dependence obtained at the conventional catalyst Pt (20%)/Vulcan XC-72 is also shown (curve 1).

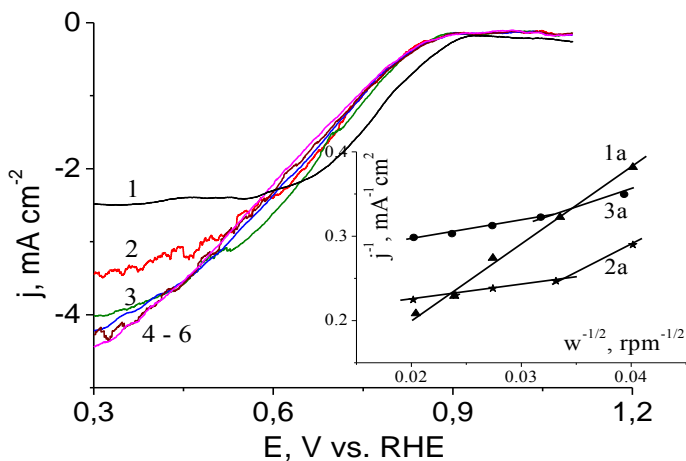
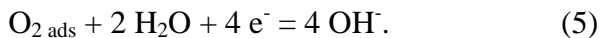


Fig. 6. Polarization curves of the oxygen reduction at a conventional platinum catalyst Pt(20%)/Vulcan XC-72 (1) and at platinum, electrodeposited on the T50 aerogel film (2–6) in a 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aqueous solution, saturated with oxygen at atmospheric pressure, obtained at the potential scan rate  $5 \text{ mV s}^{-1}$  and the electrode rotation rate (rpm): 600 (1, 2); 900 (3); 1350 (4); 1750 (5); and 2500 (6). Platinum loading for both electrodes is  $14 \mu\text{g cm}^{-2}$ . Inset: Koutecky–Levich plots for the oxygen reduction at a conventional catalyst Pt (20%)/Vulcan XC-72 (1a) and at platinum, electrodeposited on the T50 (2a) or T60 (3a) film. Electrode potential is 0.3 V

As one can see from the figure, the dependence of the reduction current density on the electrode potential for platinum supported on the T50 film has a somewhat higher slope than for conventional catalyst, and the reduction half-wave potential is shifted  $\sim 50\text{--}70 \text{ mV}$  negatively, which indicates the reaction inhibition in the case of a hydrophobic aerogel support. As a result, the mass-specific activity  $j^{0.9 \text{ V}}$  of the aerogel-supported platinum is twice lower than that of the conventional catalyst (25 vs.  $50 \text{ mA mg}_{\text{Pt}}^{-1}$ , respectively). In the case of Pt in acid solution it is four electrons:



Thus, for platinum deposited on the aerogel a significant inhibition of the oxygen electroreduction, as compared to a standard electrode, is observed in the potential region of the kinetic and mixed control of the reduction rate, due, most probably, to a high electric resistance and superhydrophobic properties of the aerogel support.

**Conclusions.** Nanocomposite PTFE/rGO aerogels of the 60:40 and 50:50 compositions have been synthesized. For the outer surface of the aerogels, the contact wetting angles measured by the sessile drop method ranged from  $166^{\circ}$  to  $170^{\circ}$ , which defines the surface of the aerogels as superhydrophobic. Using the method of standard contact porosimetry (MSCP), the intersection of the porometric curves in the region of small pores for octane and water was detected. Thus, the aerogel granules are superhydrophobic on the outside and superhydrophilic on the inside in the region of small pores. Besides, cyclic volt-farad curves for aerogels were measured in an aqueous solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , and the very possibility of measuring the capacitance of such objects indicates that the studied aerogels do have hydrophilic porosity, and their specific capacity increases with an increase in the rGO fraction. When studying the oxygen electroreduction reaction, it was found that under certain conditions the limiting diffusion currents at platinum deposited on the studied composites are higher than those at the standard Pt (20%)/Vulcan XC-72 catalyst, which is explained by the superhydrophobic properties of the surface of these nanocomposites. This makes PTFE/rGO aerogels promising catalyst carriers for advanced fuel cells.

## References

1. Baskakov S. A., Baskakova Y. V., Kabachkov E. N., Dremova N. N., Michtchenko A., Shulga Y. M. Novel Superhydrophobic Aerogel on the Base of Polytetrafluoroethylene. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2019. – P. 32517–32522.

2. Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. – 2008. – Vol. 77, Is. 7. – P. 583.
3. Shirtcliffe N. J., McHale G., Atherton S., Newton M. I. An introduction to superhydrophobicity // Adv. Colloid Interface Sci. 2010. – Vol. 161, Is.1-2. – P. 124–138.
4. Xu L., Xiao G., Chen C., Li R., Mai Y., Sun G., Yan D. Superhydrophobic and superoleophilic graphene aerogel prepared by facile chemical reduction // J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain. – 2015. – Vol. 3, Is.14. – P. 7498–7504.
5. Gould R. F. Contact Angle, Wettability, and Adhesion, Copyright, Advances in Chemistry Series. In Contact Angle, Wettability, and Adhesion; Robert F. Gould, Ed.; Advances in Chemistry; AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, 1964. – Vol. 43.
6. Volfkovich Y. M., Bagotzky V. S. The method of standard porosimetry 2. Investigation of the formation of porous structures // J. Power Sources. – 1994. – Vol. 48, Is. 3. – P. 339–348.
7. Volfkovich Y. M., Filippov A. N., Bagotsky V. S. Structural properties of porous materials and powders used in different fields of science and technology: – London, Springer-Verlag: Ser. Engineering Materials and Processes, 2014.
8. Dzyazko Y. S., Ponomaryova L. N., Volfkovich Y. M., Trachevskii V. V., Palchik A. V. Ion-exchange resin modified with aggregated nanoparticles of zirconium hydrophosphate. morphology and functional properties // Microporous Mesoporous Mater. – 2014. – Vol. 198. – P. 55–62.
9. Volfkovich Y. M., Blinov I. A., Sakars A. V. Porosimetric Device. 7059175. – June 13, 2006.
10. Denoyel R., Giesche H., Groen J., Klobes P. Liquid Intrusion and Alternative Methods for the Characterization of Macroporous Materials (IUPAC Tech. Report). Pure and Applied. – 2011.
11. Conway B. Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications: – Berlin, Germany. Springer Science & Business Media, 2013.

12. Zheng J. P., Huang J., Jow T. R. The limitations of energy density for electrochemical capacitors // J. Electrochem. Soc. 1997. – Vol. 144. – P. 2026–2031.

13. Pandolfo A. G., Hollenkamp A. F. Carbon properties and their role in supercapacitors // J. Power Sources. – 2006. – Vol. 157. – P. 11–27.

14. Inagaki M., Konno H., Tanaike O. Carbon materials for electrochemical capacitors // J. Power Sources. – 2010. – Vol. 195. – P. 7880–7903.

## **ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ МАГНИТОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ Mn, Zn- и Ni, Zn, Cu-ФЕРРИТОВ**

**Ю. С. Гайдук<sup>1</sup>, К. А. Шевцова<sup>2</sup>, Е. В. Коробко<sup>2</sup>,  
А. В. Горошко<sup>3</sup>, М. А. Моховиков<sup>1</sup>, А. Е. Усенко<sup>1</sup>,  
В. В. Паньков<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, г. Минск

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова

НАН Беларуси, г. Минск

<sup>3</sup>Хмельницкий национальный университет,  
г. Хмельницкий, Украина

Перспективным является применение микро- и наноразмерных ферритмагнитных частиц в качестве компонентов комплексной дисперсной фазы при создании магнитореологических жидкостей (МРЖ) для систем управляемых устройств гидроавтоматики. Важное значение при поиске эффективных магнитных материалов для МРЖ имеет величина напряжения сдвига суспензий, содержащих магнитные частицы при воздействии магнитного поля, а также значения коэрцитивной силы. Магнитные свойства нанопорошков, которые могут быть компонентами МРЖ, определяются их химическим составом, типом кристаллической решетки, степенью ее дефектности, размером и формой частиц, морфологией. Их проявление зависит от степени взаимодействия частиц между собой и дисперсионной средой в магнитном поле [1, 2]. Целью настоящего исследования являлось изучение структуры, морфологии, магнитных свойств нанопорошков ферритов и оценка их эффективности при использовании в управляемых жидкотекучих суспензиях.

**Методика эксперимента.** Порошки образцов марганец-цинкового феррита ( $\text{Mn}_{0,5}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) (1) получены методом низкотемпературного синтеза в условиях термовибропомола смеси  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ,  $\text{ZnO}$  [3]. Порошки образцов никель-цинк-медного феррита  $\text{Ni}_{0,20}\text{Cu}_{0,20}\text{Zn}_{0,60}\text{Fe}_{1,96}\text{O}_4$  (2) получены при помощи высокоэнергетического помола смеси оксидов никеля, меди, цинка и железа, соответствующей составу.

Рентгенографические исследования проведены на дифрактометре ДРОН-3 ( $\text{CoK}\alpha_1$ -излучение,  $\lambda = 0,179026$  нм). ИК-спектры записывали с помощью спектрометра AVATAR 330 (ThermoNicolet) в области волновых чисел  $\nu = 400 - 700 \text{ см}^{-1}$  с точностью  $\pm 1 \text{ см}^{-1}$ . Микроструктуру образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 и про-свечивающего электронного микроскопа HitachiH 800 с ускоряющим напряжением 200 кэВ.

Петли гистерезиса при температурах 2, 10, 50, 100 и 300 К при индукции магнитного поля  $B_{\text{max}} = 8$  Тл получены в результате исследования магнитных характеристик материалов на установке Cryogen Free Measurement System Cryogenic Ltd. Масса образца (1) составила 0,1006 г, масса образца (2) – 0,0541 г.

Зависимости напряжения сдвига ( $\tau$ ) суспензий, содержащих 20 мас.% ферритмагнитных частиц (дисперсионная среда Mobil 22), от величины индукции приложенного магнитного поля определяли на реометре PhysicaMCR 301 AntonPaar в режиме постоянной скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 200 \text{ с}^{-1}$  при температуре  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Обсуждение результатов.** Данные РФА-анализа (рис. 1) и ИК-спектроскопии для образцов (1) и (2) подтверждают формирование шпинельной структуры ферритов.

Для эффективного использования ферритов в составе МРЖ частицы должны обладать высокой намагниченностью насыщения и небольшой коэрцитивной силой, создающей эффект памяти. Величина намагниченности насыщения для наночастиц имеет меньшие значения, чем для микронных частиц.

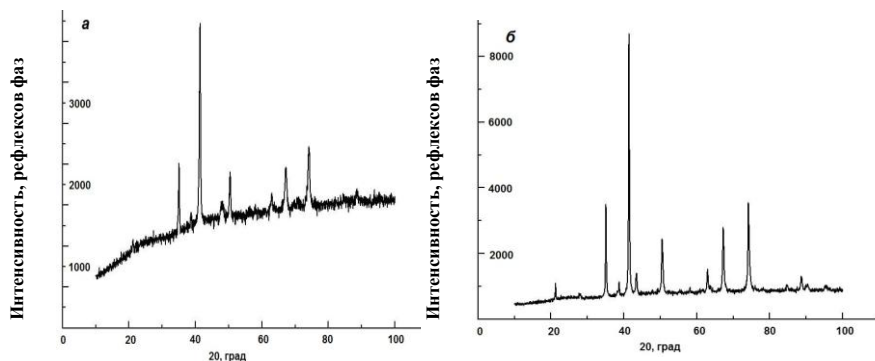


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ: *а* – (Mn,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1); *б* – (Ni,Zn,Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2)

На рис. 2 представлены кривые намагниченности порошков (Mn,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и (Ni,Zn,Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> при 300 К. Видно, что абсолютное значение изменения удельной намагниченности для образца (1) больше, чем для образца (2); значение удельной намагниченности образца (1) составляет  $M \sim 60 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  и образца (2)  $M \sim 53 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$ . Для игольчатого магнетита оно равно  $M = 112 \text{ А} \cdot \text{м}^2/\text{кг}$  [1]. Оба порошка имеют величину коэрцитивной силы  $\sim 400 \text{ Ое}$ . Как правило, МРЖ с такими материалами позволяют достичь более высоких напряжений сдвига при воздействии магнитного поля.

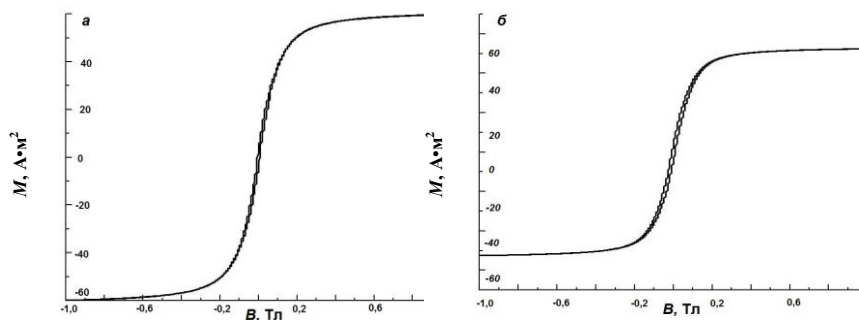


Рис. 2. Кривые намагниченности порошков ферритов: *а* (Mn,Zn)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (1); *б* (Ni,Zn,Cu)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2) при 300 К

Размер частиц исследованного порошка (1) по результатам ПЭМ-микроскопии (рис. 3, *а*) составляет 100–150 нм и 150–200 нм для образца (2) (СЭМ-микроскопия, рис. 3, *б*). Частицы образуют агломераты размером 0,5–1,0 мкм и более.

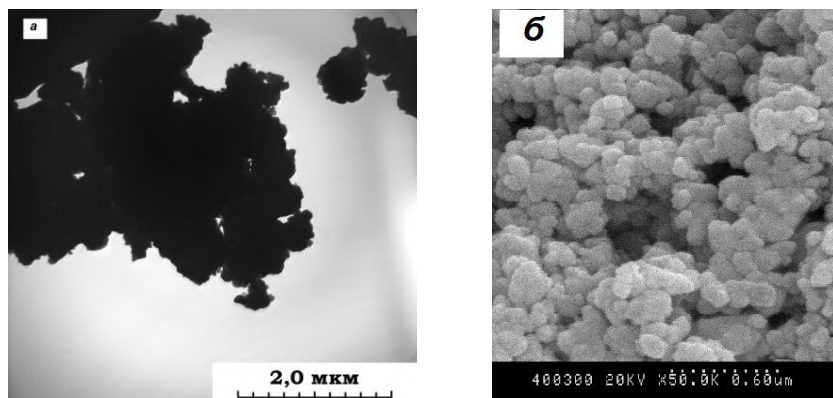


Рис. 3. Изображения порошков ферритов: *а* –  $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1) (ПЭМ); *б* –  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (2) (СЭМ)

Зависимости, представленные на рис. 4, демонстрируют возрастание напряжения сдвига суспензий, содержащих ферромагнитные частицы, от индукции магнитного поля. В наибольшей степени данный эффект выражен для суспензии, приготовленной с использованием порошка  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (2), несмотря на более низкое значение удельной намагнитченности по сравнению с  $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1). Вероятно, это связано с особенностями распределения частиц в обоих порошках по форме и размеру для образцов (1) и (2). Помимо величины удельной намагнитченности форма частиц так же может вносить существенный вклад в величину напряжения сдвига суспензии.

Порошки (1) и (2) отличаются более высокими значениями удельной намагнитченности по сравнению с исследованными ранее материалами, полученными методом соосаждения водных растворов солей (например, для цинк-кобальтового феррита в работе [2]).

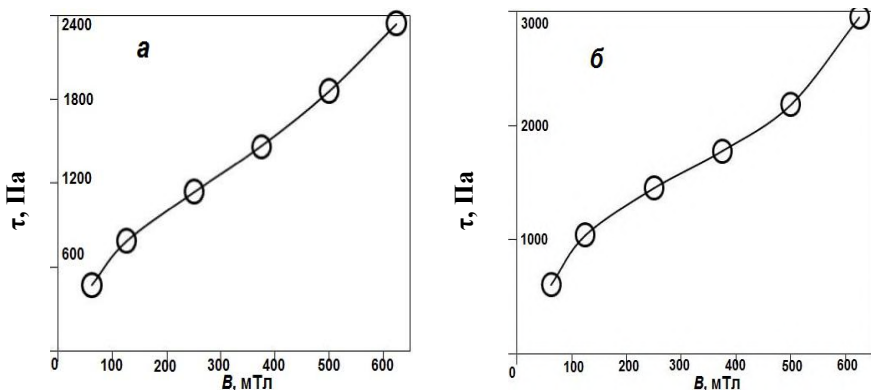


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига МРЖ, содержащих 20 мас.% магнитных наночастиц: а  $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (1); б –  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$  (2) в магнитном поле при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 200 \text{ c}^{-1}$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$

Результат обусловлен применением и особенностями метода низкотемпературного термовибропомола, который характеризуется в целом возможностью получения материалов с высокой степенью кристалличности по сравнению с применяемыми ранее методами непосредственного получения наноразмерных ферритов, основанными на соосаждении из растворов солей металлов. Высокая степень кристалличности, а также и больший средний размер частиц (100–200 нм), по сравнению с результатами при методах соосаждения (50–60 нм), приводят к снижению вклада приповерхностного слоя в величину удельной намагниченности. Для приповерхностного слоя имеет место случайное распределение спин-спиновых взаимодействий, отсутствие дальнего порядка и конкуренция ферромагнитных и антиферромагнитных взаимодействий. В результате, намагниченность частиц образцов (1) и (2), имеющих размер в диапазоне 100–200 нм, оказывается выше, и, как следствие, наблюдаются более высокие значения напряжения сдвига в магнитореологических суспензиях.

**Выводы.** Высокое значение напряжения сдвига (2,5 кПа и выше) при сравнительно невысокой индукции магнитного поля (~600 мТл) позволяет считать полученные образцы наполнителя, образец (1)  $(\text{Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$  и образец (2)  $(\text{Ni,Zn,Cu})\text{Fe}_2\text{O}_4$ , перспективными материалами для создания составов МРЖ с комплексной дисперсной фазой, эффективно управляемых магнитным полем.

## Литература

1. Коробко Е. В., Паньков В. В., Котиков Д. А. [и др.] // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 20–23 августа 2018 г. – С. 69–71.
2. Synthesis, structure, and magnetic properties of cobalt-zinc nanoferrite for magnetorheological liquids / Yu. S. Haiduk, E. V. Korobko, K. A. Shevtsova [et al.] // Condensed Matter and Interphases. – 2020. – Vol. 22, No. 2. – P. 28–38.
3. Механизм образования марганец-цинковых ферритов в условиях термовибропомолы / Л. М. Летюк, В. В. Паньков, Л. А. Башкиров, С. В. Литвинов, В. А. Ткаченко // Порошковая металлургия. – 1988. – № 11. – С. 36 – 41.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭНДОЭДРИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНОЛОКОРТИЗОНА

Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, Т. В. Безъязычная<sup>1</sup>,  
В. И. Поткин<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>1,2</sup>, С. А. Кутень<sup>3</sup>,  
С. Г. Стёпин<sup>4</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>5</sup>,  
А. П. Низовцев<sup>6</sup>, С. Я. Килин<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси  
по материаловедению», г. Минск

<sup>3</sup>Институт ядерных проблем Белорусского  
Государственного университета, г. Минск

<sup>4</sup>Витебский государственный ордена Дружбы народов  
медицинский университет, г. Витебск

<sup>5</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск

<sup>6</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

*Проведено DFT-моделирование строения и электронной  
структуры эндоэдрических производных фуллеренолокорти-  
зона в качестве агентов терапии онкологических заболеваний.*

Кроме традиционной – лучевой терапии (строго дозиро-  
ванных коллимированных пучков заряженных (электроны,  
протоны) или нейтральных (гамма-кванты, нейтроны) частиц  
[1], в практику клинической радиационной онкологии интен-  
сивно внедряются новые технологии лечения опухолевых забо-  
леваний: адресное введение в организм компонентов, тропных  
к опухолевым тканям и способных в них селективно накапли-  
ваться и уничтожать опухолевые новообразования под дейст-  
вием самопроизвольного радиоактивного распада [2].

В данном сообщении представлены результаты квантово-химического моделирования [3, 4] строения и электронной структуры фуллереноловых кластерных систем – производных фуллеренола и кортизона (рис. 1, 2) (второго по значимости после кортизола глюкокортикоидного гормона коры надпочечников у человека, который в небольшом количестве секретируется надпочечниками в кровь) [5]. Данные структуры изучаются с целью разработки новых радионуклидных наноразмерных агентов-истребителей опухолевых новообразований [6, 7].

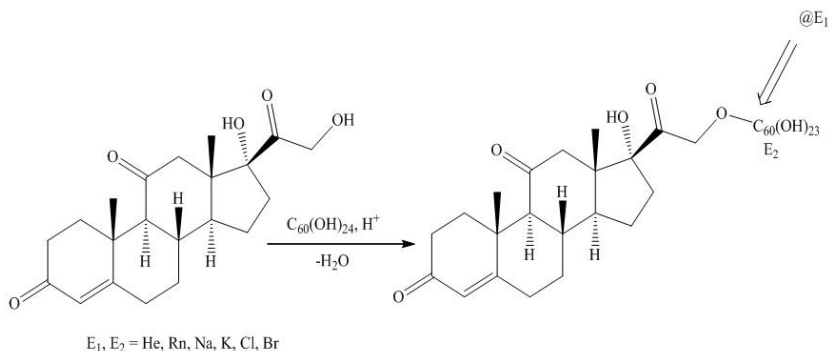


Рис. 1. Схема построения эндоэдрических (@) фуллерено-локортизоновых кластеров  $(E_1)@C_{60}(\text{OH})_{23}\text{OC}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5(E_2)$

Расчеты соединений были проведены методом DFT/BP/RI/def2-SVP/D3 с использованием программного пакета ORCA. В процессе расчетов проводилась полная оптимизация всех геометрических параметров конъюгатов. Для соединений были рассчитаны полные энергии систем и такие квантово-химические дескрипторы биологической активности, влияющие на их фармакокинетические свойства, как заряды на атомах, дипольные моменты и локализация граничных орбиталей. Необходимость предварительного квантово-химического моделирования такого рода объектов обусловлена очень высокими трудоемкостью, стоимостью и сложностью их практического синтеза [8].

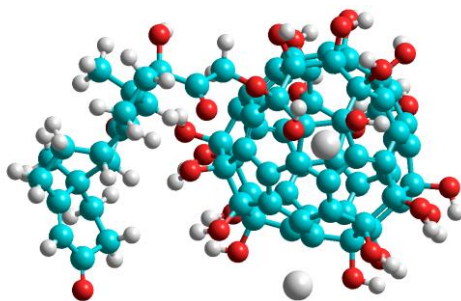


Рис. 2. Квантово-химическая модель эндоэдрического (@) бисрадонсодержащего фуллеренолокортизонового кластера  $(\text{Rn})@C_{60}(\text{OH})_{23}\text{OC}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_5(\text{Rn})$

Квантово-химическое моделирование позволяет, в частности, сделать выводы об устойчивости и возможности существования фуллеренолокортизоновых кластеров, распределении в них электронной плотности и наметить пути их практического получения. Из данных квантово-химических расчетов следует, что энергия взаимодействия ( $\Delta E_{\text{взаим}}$ ) эндоэдрических кластеров, полученная по формуле

$$\Delta E_{\text{взаим(кластер)}} = E_{\text{(кластер)}} - [E_{\text{(«пустой»)}} + E_{\text{(атомы включения)}}],$$

показывает, что термодинамическая устойчивость [9, 10] эндоэдрических фуллереноловых кластерных систем  $(@)C_{60}$  на  $\sim 150\text{--}250$  кДж/моль ниже, чем устойчивость систем, состоящих из «пустых» фуллереноловых кластеров  $C_{60}$  и изолированных недиссоциированных молекул галогенидов щелочных металлов (NaCl или KBr).

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2020».

## Литература

1. Mayles P. Handbook of Radiation Therapy Physics: Theory and Practice / P. Mayles, A. Nahum, J. C. Rosenwald. – Taylon & Francis, 2007. – 1450 p.

2. Vorst A. V. RF/Microwave Interaction with Biological Tissues / A. V. Vorst, A. Rosen, Y. Kotsuka. – IEEE Press, Wiley Interscience, A John Wiley & Sons., Inc., Publ., 2006. – 346 p.

3. General atomic and molecular electronic-structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No. 7. – P. 1347–1363.

4. Perspective of fullerene derivatives in PDT and radiotherapy of cancers / M. A. Orlova, T. P. Trofimova, A. P. Orlov [et al.] // British Journal of Medicine & Medical Research. – 2013. – Vol. 3, No. 4. – P. 1731–1756.

5. Физер Л. Стероиды / Л. Физер, М. Физер – Пер. с англ. Изд. 4. – М.: Мир, 1964. – 982 с.

6. Квантово-химическое моделирование метотрексат-фуллереноловых радионуклидных агентов терапии онкологических заболеваний / Е. А. Дикусар, А. Л. Пушкарчук, Т. В. Безъязычная и др. // Весці НАНБ. Сер. хім. навук. – 2019. – Т. 55, № 2. – С. 163–170.

7. DFT Simulation of methotrexate fullerenol radionuclide agents of cancer therapy / E. A. Dikusar, T. V. Bezyazychnaya, V. I. Potkin [et al.] // Nonlinear Dynamics and Application: Proceeding of the 23 Annual Seminar NPC'S'2017. – Vol. 23. – Minsk, May, 16–19. – 2017.

8. Sandler S. I. Chemical, Biochemical, and Engineering Thermodynamics / S. I. Sandler. – A John Wiley & Sons., Inc., Publ. 2006. – 760 p.

9. Demerel Y. Nonequilibrium Thermodynamics / Y. Demerel. – 3rd Ed. Elsevier Science, 2014. – 792 p.

10. Молекулярное моделирование: теория и практика / Х.-Д. Хельтье, В. Зиппль, Д. Роньян [и др.]. – М.: Лаборатория знаний, 2010. – 318 с.

## **ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНЫ С Gd: ЭКСТРАКЦИЯ НА РАЗНЫХ ТИПАХ ЭКСТРАКЦИОННЫХ УСТРОЙСТВ**

**В. И. Елесина<sup>1,2</sup>, Г. Н. Чурилов<sup>1,2</sup>,  
Н. Г. Внукова<sup>1,2</sup>, Н. С. Николаев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ИФ СО РАН, ФИЦ КНЦ СО РАН

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет  
г. Красноярск, Россия, churilov@iph.krasn.ru

В работе приводятся сравнительные характеристики результатов жидкостной экстракции фуллеренов из фуллерен-содержащей углеродной сажи с Gd, полученной методом распыления графитовых электродов в плазме дугового ВЧ-разряда кГц-диапазона частот, выделенных на двух типах экстракционных устройств: разработанном нами экстракторе, обеспечивающем механоактивационное воздействие на компоненты обрабатываемой смеси веществ, и на экстракторе по методу Сокслета (без механического перемешивания фаз). Эндометаллофуллерены с Gd на нашем экстракторе были выделены впервые. Показана зависимость полноты экстракции и фракционного состава фуллереновых смесей от типа экстракционного устройства. Найдены условия экстракции, при которых на экстракторе с механоактивационным воздействием за короткое время можно выделить наибольшее количество фуллерена C<sub>84</sub>, иных высших фуллеренов и эндометаллофуллеренов с Gd.

Фуллерены и эндометаллофуллерены (ЭМФ) – основа для разработки новых высокотехнологичных материалов [1]. Полигидроксिलированные фуллерены на основе ЭМФ с Gd обладают высокой биосовместимостью и широким спектром биологической активности, что делает их перспективными для создания медицинских и фармакологических препаратов: радиопротекторов, антиоксидантов, противоопухолевых аген-

тов и т.д. В этой области интересно изучение биологических эффектов фуллеренолов  $\text{Gd@C}_{82}\text{O}_x(\text{OH})_y$ , поскольку наблюдается зависимость состава фуллеренола от характера модификации поверхности фуллерена  $\text{Gd@C}_{82}\text{--C}_{2v}$ . Для того чтобы проводить подобные исследования необходимо значительное количество ЭМФ. Анализ литературы показывает отсутствие эффективных методик их выделения. Весьма ограничено число работ, направленных на установление закономерностей процессов выделения ЭМФ, как и закономерностей использования при экстракции разных типов оборудования. Вместе с тем конструкция экстракционного аппарата влияет на степень превращения (конверсию) и избирательность процесса. Скорость разделения зачастую определяет производительность всего экстракционного процесса. В экстракторе по методу Сокслета полная экстракция занимает весьма значительное время. Большинство экстракторов с механическим воздействием, кроме указанного, также характеризуются неравномерностью протекания процесса высоким расходом экстрагента. Используемый нами экстрактор лишен таких недостатков, его конструкция описана в работе [2].

Цель данной работы – найти условия экстракции, при которых можно быстро выделить наибольшее количество ЭМФ из фуллеренсодержащей углеродной сажи (сажи).

Для выделения фуллеренов нами выбран метод жидкостной экстракции, отличающийся низкой температурой проведения процесса, возможностью подбора высокоселективных экстрагентов. При выделении использовались разработанный нами экстрактор с механо-активационным воздействием, позволяющий выделить фуллерены из тонкого слоя, существенно сокращая продолжительность процесса экстракции (экстрактор), а также для проведения сравнительного анализа, – экстрактор по методу Сокслета (аппарат Сокслета).

Располагая экстрактором, показавшим свою эффективность [2], у нас возникло предположение, что на нем можно

выделять фуллерены, используя в качестве экстрагента более дешевый и менее опасный – толуол. С целью проверки данного предположения были выделены фуллерены и ЭМФ с Gd из сажи, полученной методом распыления графитовых электродов в плазме дугового ВЧ-разряда [3]. В электродах (графитовые стержни ТУ 3497-001-51046676-2008, диаметр 6 мм, длина 100 мм) высверливалось осевое отверстие диаметром 3 мм, которое заполнялось смесью порошков графита и  $Gd_2O_3$  (1:1). Стержни предварительно отжигались в вакууме при температуре 1800 °С. Вся сажа делилась на 2 равные части, каждая из которых обрабатывалась толуолом при комнатной температуре в обоих устройствах. экстракция фуллеренов в аппарате Сокслета производилось по стандартной технологии. Слив раствора фуллеренов осуществлялся однократно. Для проведения экстракции на экстракторе из сажи и экстрагента (100 мл на 1 г) готовилась суспензия, которая подавалась в экстрактор, механически перемешивалась вращающимися лопастями и тонким слоем распределялась по внутренней поверхности фильтровальной гильзы, где находится граница раздела фаз.

Под действием центробежной силы радиальный поток экстрагента растворял и выносил фуллерены наружу. Слив раствора фуллеренов осуществлялся постепенно, в 2-3 этапа. Это делалось для того чтобы посмотреть состав смеси, выделившейся в начале экстракции, в процессе либо в конце экстракции (получилось 3 экстракта, отличающихся по интенсивности окраса). Для проверки воспроизводимости результатов экстракции на каждом устройстве эксперименты по выделению проводились три раза. Время, затраченное на выделение фуллеренов на экстракторе, составило 15 мин, а на аппарате Сокслета – до 18 ч. Все полученные на обоих устройствах фуллереновые смеси фильтровались, экстрагент отгонялся на ротном испарителе RV 8 ИКА. Далее осуществлялось их разделение методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на хроматографе Agilent 1200 Series с колонкой

Cosmosil Buckyprep-M (10 мм × 250 мм). В качестве элюента использовался толуол (скорость потока 1,6 мл/мин).

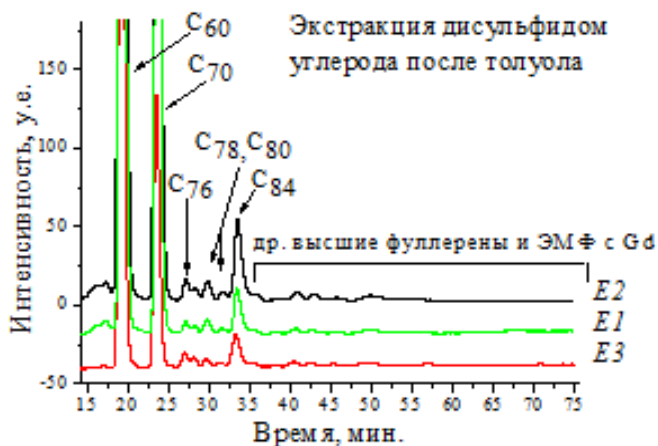
Количественное содержание фуллеренов разного типа в экстракте оценивалось по ВЭЖХ хроматограммам. Относительное содержание каждой компоненты в смеси было рассчитано путём нормализации площади каждого пика относительно общей площади всего спектра на хроматограмме. Для этого был использован специально разработанный программный алгоритм, который проводил численное интегрирование спектра методом трапеций, используя линейное приближение для учёта фона. Также все полученные экстракты с ЭМФ были проанализированы методом атомно-эмиссионной спектроскопии, пользуясь методикой [4] производился расчет количества образовавшихся ЭМФ с Gd.

Поскольку содержание фуллеренов, выделенных толуолом, с использованием обоих устройств в среднем составило незначительное количество (1,3 вес.%), а анализ содержания металла во всех смесях методом атомно-эмиссионной спектроскопии не позволил установить наличие Gd, была проведена последующая экстракция фуллеренов более сильным растворителем – дисульфидом углерода. Для этого сажи, оставшиеся после обработки толуолом, были высушены и повторно обработаны как в аппарате Сокслета, так и экстракторе. Полученные экстракты были отфильтрованы, разделены и исследованы по аналогичной указанной выше методике.

Результаты показали, что дисульфидом углерода из саж, обработанных толуолом, с использованием аппарата Сокслета было выделено 0,74 вес.% фуллеренов (2,2 вес.% ЭМФ), а с использованием экстрактора – 1,2 вес.% (3,26% C<sub>84</sub>; 3,1 вес.% ЭМФ). Результаты ВЭЖХ представлены на рисунке и в таблице.

Использование толуола при выделении ЭМФ с Gd на обоих экстракционных устройствах оказалось неэффективным, ЭМФ вообще выделены не были. Общее количество выделенных фуллеренов низкое, что может быть объяснено специфици-

кой сажи, содержащей металл. Вместе с тем при повторном выделении фуллеренов из той же сажи на экстракторе дисульфидом углерода получилось не только выделить такое же количество смеси фуллеренов (1,2 вес.%), но и в ее составе получить высшие фуллерены и ЭМФ. Экстрактор позволил получить значительные количества  $C_{84}$  (3,26%) и иных высших и ЭМФ с Gd (10,18%), их содержит третий, последний по времени выхода и менее окрашенный экстракт (E3).



Типичные общие хроматограммы фуллереновых смесей, полученных из саж, сначала обработанных толуолом, затем повторно обработанных дисульфидом углерода в экстракторе: (E1) – первый экстракт, самый насыщенный по цвету; (E2) – второй экстракт, менее насыщенный по цвету; (E3) – третий, слабоокрашенный экстракт

Подводя итоги можно отметить, что при выделении фуллеренов  $C_{60}$  и  $C_{70}$  выгодно использовать экстрактор по методу Сокслета, тогда как при выделении высших фуллеренов и ЭМФ – экстрактор с механо-активационным воздействием. Использование на экстракторе дисульфида углерода позволило быстро образовывать растворы, значительно обогащенные высшими фуллеренами и ЭМФ.

Относительное содержание фуллеренов разного вида  
в экстрактах, % (экстрагент – дисульфид углерода после  
толуола)

Устройство	Экстракт	Тип фуллерена			
		C <sub>60</sub>	C <sub>70</sub>	C <sub>x</sub> (70 < x ≤ 84)	C <sub>k</sub> (k > 84) + ЭМФ с Gd
Экстрактор	E1	64,04	29,83	3,37	2,76
	E2	67,1	27,49	3,47	1,94
	E3	60,74	22,72	6,36	10,18
Аппарат Сокслета	S	55,10	28,40	11,10	5,40

**Примечание.** Стандартное отклонение значений измерений составляло ±0,04 – ±0,06.

Сущность влияния конструкции экстрактора на результаты выделения нами видится в определенной взаимосвязи физических и химических факторов, необходимых для успешного протекания процессов. Конструкция аппарата является средством воздействия на эту взаимосвязь путем изменения скорости отдельных физических и химических стадий процесса (регулирование скорости вращения, перемешивание, совмещение процесса выделения с фильтрацией и т. д.), что очень важно. Как показали результаты, механическое воздействие позволяет увеличить коэффициент массоотдачи от поверхности частиц к экстрагенту, что существенно сокращает время экстракции и исключает повторную сорбцию. Таким образом, можно определить условия экстракции, при которых за короткое время получается смесь, в значительной степени обогащенная высшими фуллеренами и ЭМФ. Полученные результаты имеют важное значение, позволят проводить выделение ЭМФ с Gd с большей эффективностью.

Авторы благодарят Дудника А. И., Осипову И. В. за проведение синтеза сажи и атомно-эмиссионной спектроскопии с

использованием оборудования Kirensky Institute of Physics FRC KSC SB RAS.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта 18-29-19003.

## **Литература**

1. A multiple gadolinium complex decorated fullerene as a highly sensitive T1 contrast agent / L. A Wang, X. Zhu, X. Tang [et al.] // Chemical Communications. – 2015.– – Vol. 51 (21). – P. 4390–4393.

2. Ultrafast method of fullerenes extraction from carbon condensate / G. N. Churilov, V. I. Elesina, A. I. Dudnik [et al.] // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. – 2019. – Vol. 27 (3). – P. 225–232.

3. Plasma Synthesis of Fullerenes / G. N. Churilov // Instruments and Experimental Techniques. – 2000. – Vol. 43 (1). – P. 1–10.

4. Express analysis of endohedral fullerenes amount contained at fullerene mixture / G. N. Churilov, A. A. Popov, U. E. Guliaeva [et al.] // Nanosystems: physics, chemistry, mathematics. – 2016. – Vol. 7 (1). – P. 140–145.

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ЭРС

**Л. С. Ещенко<sup>1</sup>, О. В. Понятовский<sup>1</sup>,  
Е. В. Коробко<sup>2</sup>, З. А. Новикова<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный технологический  
университет, г. Минск

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск

Известно, что электрореологические суспензии (ЭРС) способны обратимо изменять на несколько порядков реологические свойства под воздействием внешнего электрического поля, в результате чего возможно легко управлять их физическим состоянием и использовать как преобразователь электрической энергии в механическую в различных устройствах и технологиях.

Среди многочисленных составов суспензий [1–4] известно использование в качестве дисперсной фазы неорганических соединений, которые показали свою эффективность в электрическом поле. Так, применение фосфатов металлов в ЭРС определяло активность суспензий в зависимости от их состава и структуры. Из фосфорсодержащих соединений наибольший интерес представляют ортофосфаты поливалентных металлов, отличающиеся рядом специфических свойств благодаря химической природе ортофосфатного аниона.

Целью данной работы является получение микрокристаллических безводных ортофосфатов алюминия и железа и исследование их электрореологической чувствительности.

Для получения ЭРС использовали  $AlPO_4$ ,  $FePO_4$ , синтез которых осуществляли согласно схеме (рис. 1). Исходными реагентами для получения фосфата алюминия служили

$\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Алюмофосфорсодержащий раствор получали растворением  $\text{Al}(\text{OH})_3$  в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (50 мас.%) при мольном соотношении  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{P}_2\text{O}_5 = 1:2,75$ . Кристаллизацию гидратированного ортофосфата алюминия из полученного раствора осуществляли при 95–97 °С и постоянном объеме реакционной массы. Гидратированный ортофосфат железа получали методом химического осаждения при pH 1,0–1,1. В качестве реагентов использовали  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

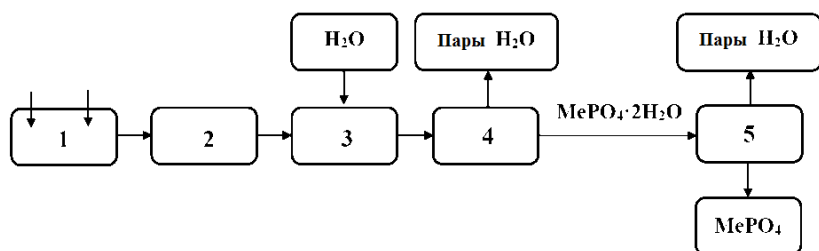


Рис. 1. Схема стадий получения наполнителей: 1 – приготовление исходных растворов реагентов; 2 – гидротермальная кристаллизация гидратированного алюмофосфата или химическое осаждение железосфосфата; 3 – фильтрация, отмывка; 4 – сушка; 5 – термообработка

Термическую дегидратацию гидратированных ортофосфатов алюминия и железа осуществляли в муфельной печи в политермическом и изотермическом режимах. Химический состав синтезированных соединений определяли на основании результатов химического анализа на содержание основных компонентов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ). С помощью рентгеновского дифрактометра 08 ADVANCE фирмы BRUKER AXS (Германия) установлен фазовый состав гидратированных и безводных ортофосфатов алюминия и железа. Размер частиц и распределение их по размерам определяли с помощью лазерного микроанализатора FRITSCH ANALYSETTE 22 (Германия).

**Результаты и их обсуждение.** На основании определения содержания основных компонентов в синтезированных орто-

фосфатах алюминия и железа установлен их состав, соответствующий формулам  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Согласно рентгенофазовому анализу синтезированные продукты имеют моноклинную структуру, идентичную природным соединениям: метаварисциту  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и фосфосидериту  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Для ортофосфатов алюминия и железа характерен полидисперсный состав при размере частиц от 0,1 до 20 и от 0,5 до 50 мкм соответственно.

Исследование процесса термической дегидратации фосфатов алюминия и железа показало, что отщепление двух молекул воды в изотермических условиях происходит при 100 °С в течение 7 ч для фосфата алюминия и 200 °С в течение 2 ч для фосфата железа. В политермическом режиме установлен интервал температур обезвоживания фосфата алюминия и железа в диапазоне 80–240 °С и 80–300 °С соответственно. Для  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  характерно образование при термической дегидратации промежуточных фаз переменного состава, которые при температуре термообработки выше 550 °С переходят в тридимитоподобную фазу  $\text{FePO}_4$ , а выше 700 °С – в кварцеподобную фазу. Тридимитоподобная и кварцеподобная фазы образуются и при термической дегидратации  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Они являются стабильными в широком температурном интервале 200–1000 °С. Следует отметить влияние температуры на количественное соотношение между этими фазами в продуктах термообработки  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , что следует из таблицы.

Согласно экспериментальным данным, преобладающий размер частиц в зависимости от условий термообработки соответствует 3–12 мкм для  $\text{AlPO}_4$  и 10–50 мкм для  $\text{FePO}_4$  (таблица).

В соответствии с полученными данными наработаны образцы безводных ортофосфатов алюминия и железа с тридимитоподобной и кварцеподобной структурами, которые использованы в составе ЭРС. Содержание дисперсной фазы в суспензиях составляло 20 мас.%. В качестве дисперсионной

среды использовали трансформаторное масло. Оценку электрореологической чувствительности суспензий при комнатной температуре проводили в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси на ротационном вискозиметре «Rheotest 2.1» при скорости сдвига  $17,5 \text{ с}^{-1}$ . Критерием оценки ЭР-активности суспензий, характеризующим степень структурирования частиц безводных ортофосфатов алюминия и железа, принято отношение значений напряжения сдвига в электрическом поле к значению напряжения сдвига без поля ( $\tau_E/\tau_{E=0}$ ) (рис. 2).

Суспензии с частицами  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$  отличаются ЭР-активностью, несмотря на подобие их структур, аналогичных  $\text{SiO}_2$ . Наибольший ЭР-эффект проявляют алюмофосфаты, полученные термообработкой  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в интервале температур  $800\text{--}900^\circ\text{C}$  (образцы № 4, 5). Понижение температуры термообработки  $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  до  $700\text{--}500^\circ\text{C}$  (образцы № 1, 2) приводит к снижению ЭР-активности ЭРС с частицами  $\text{AlPO}_4$  до  $50\text{--}100 \text{ Па}$  (рис. 2, а).

Установлено, что ЭР-активность ЭРС с частицами  $\text{FePO}_4$  также зависит от температуры и продолжительности термообработки. Максимальное значение относительного напряжения сдвига  $\tau_E/\tau_{E=0}$  при напряженности электрического поля  $E = 3,5 \text{ мВ/мм}$  составляет  $190 \text{ Па}$  для суспензии с частицами образца дисперсного наполнителя № 8 (рис. 2, б).

Для суспензии с частицами образца дисперсного наполнителя № 7 характерно резкое снижение напряжения сдвига до  $14 \text{ Па}$ , что соответствует условиям термообработки ( $550^\circ\text{C}$ ,  $40 \text{ мин}$ ), при которых, скорее всего, не происходит окончательного формирования тридимитоподобной структуры (таблица).

Более низкая ЭР-активность суспензий с частицами образцов дисперсного наполнителя  $\text{FePO}_4$  по сравнению с суспензиями с частицами образца дисперсного наполнителя  $\text{AlPO}_4$ , по-видимому, связана с различной дисперсностью (таблица).

Условия получения и состав безводных ортофосфатов алюминия и железа

Состав гидратированного ортофосфата	Номер образца	Условия термообработки		Фазовый состав ортофосфата	Преобладающий размер частиц, мкм
		Температура Т, °С	Продолжительность, мин		
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1	500	30	*тридимитоподобный, кварцеподобный $\text{AlPO}_4$	3–5
	2	700	30	*тридимитоподобный, кварцеподобный $\text{AlPO}_4$	3–7
	3	800	30	тридимитоподобный, *кварцеподобный $\text{AlPO}_4$	5–10
	4	800	40	тридимитоподобный, *кварцеподобный $\text{AlPO}_4$	5– 0
	5	900	30	тридимитоподобный, *кварцеподобный $\text{AlPO}_4$	5–12
$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6	700	40	кварцеподобный $\text{FePO}_4$	20–50
	7	550	40	тридимитоподобный $\text{FePO}_4$	10–20
	8	550	80	тридимитоподобный $\text{FePO}_4$	10–30
	9	550	130	тридимитоподобный $\text{FePO}_4$	15–30

\* – преобладающая фаза

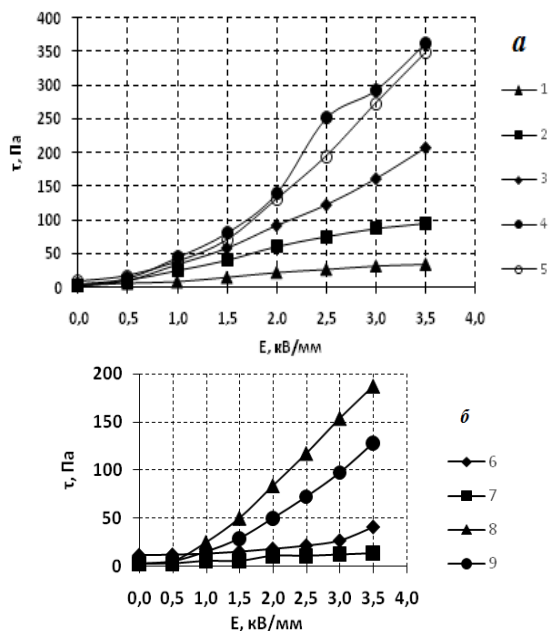


Рис. 2. Зависимость напряжения сдвига от напряженности электрического поля ЭРС на основе алюмофосфатов № 1–5 (а) и ЭРС на основе железофосфатов № 6–9 (б). Нумерация образцов соответствует таблице

Кроме дисперсности частиц исследуемых фосфатов на электрочувствительность суспензий должны оказывать влияние концентрация дефектов и подвижность входящих в их состав атомов или ионов, что зависит от многих факторов, в том числе и свойств фосфатов, определяемых природой катиона.

## Литература

1. Исследование влияния состава гидратированных оксидов хрома на их электрореологическую активность /

Л. С. Ещенко, Е. В. Лаевская, Е. В. Коробко, Н. А. Бедик // Коллоидный журнал. – 2015. Т. 77, № 3. – С. 311–317.

2. Time stability studies of electrorheological response of dispersions with different types of charge carriers / E. V. Korobko, Z. A. Novikova, E. S. Sermyazhko, A. N. Murashkevich , L. S. Eshchenko // Journal of Intelligent Material Systems and Structures. – 2015. – Vol. 26, № 14. – P. 1782–1788.

3. Получение наполнителей для ЭРС на основе гидратированного ортофосфата алюминия / Л. С. Ещенко, Е. В. Лаевская, Е. В. Коробко, З. А. Новикова // Тр. БГТУ. Сер. химия. – 2015. – № 3. – С. 56–63.

4. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский, Е. В. Коробко, Н. А. Журавский, З. А. Новикова // Коллоидный журнал. – 2014. – Т. 76, № 4. – С. 506–512.

## **ВЫЗОВЫ, ЦЕННОСТИ, ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ДОПОЛНЯЮЩИХ ФОРМ ОБРАЗОВАНИЯ**

**К. Э. Жаафар<sup>1</sup>, Э. М. Шпилевский<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Образовательный центр «PROFI», г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск

*Основываясь на анализе возникших в последние десятилетия проблем в образовательной сфере, сделано прогнозирование путей развития дополнительных форм образования, роль которых возрастет в ближайшие годы.*

Ещё совсем недавно социальными вызовами большинства стран был запрос на продление жизни и повышение её качества (жилье, питание, образование, медицина, духовные нужды, экологическая среда), т. е. запрос на безопасность, здоровье и качество – жить безопасно и с удовольствием. В настоящее время в тенденции запросов главенствует выживание, чтобы человечеству и каждому отдельному человеку вообще выжить. Это связано как с развитием технологий, в том числе информационных, с борьбой за ресурсы, так и другими глобальными вызовами, причём некоторые из них являются целью, некоторые – инструментом, а некоторые – следствием.

В центр внимания сейчас выходит уже даже не продовольственная безопасность, а техногенная, информационная и гуманитарная. Последняя подразумевает как выживание человечества как биологического вида, так и человека как высоко-нравственной личности, интересы которой выходят за рамки потребления, человека созидателя, а не потребителя.

Ныне мировое сообщество вступает в новый этап экономического развития – этап, в котором будут главенствовать компьютеризация и автоматизация производственных процес-

сов, инновационные технологии. Грядущие технические и технологические новшества повысят производительность труда, что повлечет за собой новые глобальные вызовы, повлияет на развитие общества и взаимоотношение людей, к названным проблемам в воспитании и образовании добавит новых. Уже в ближайшие десятилетия в результате развития информационных технологий, нарастающей роботизации и проникновения в различные сферы человеческой деятельности аддитивных технологий повысятся возможности медицины, возрастет продолжительность жизни людей.

Интернет демократизировал общество, открыв молодёжи информацию и возможности. Отмена цензуры сняла запрет на нецензурные выражения не только в сфере развлечений, но и в ряде театральных постановок и даже кино. СМИ, индустрия развлечений и отдыха освободили себя от функций просвещения и воспитания. В нынешнее время социальная жизнь молодых людей по большей части происходит в Интернете. Чтобы провести время со своими друзьями, им нет необходимости выходить из комнаты. Интернет стал инструментом быстрой связи, дающий возможность не только получения оперативной информации, но и возможность действий управленческого и экономического характера, включая банковские операции. Конечно, иногда этот инструмент превращают в свою противоположность – как источник дезинформации, обмана, мошенничества.

Интернет-информация, интернет-словари содержат во многих случаях ошибочность определений, отдельные мнения выдают за научные знания и не только не способствуют развитию школьников, но и разрушают их еще не окрепшую структуру знаний.

Лженаучной информацией засорены педагогические и методические публикации. «Методисты»–самоучки якобы бросают вызов привычному и ищут «новые» пути решения методических и воспитательных вопросов. Свои опусы они

выдают за создание новых методик, якобы формирующего будущего человека с учётом современных вызовов и стремительных изменений в обществе. Не редко в «продвинутых» публикациях попираются, а иногда даже высмеиваются выверенные столетиями необходимые качества: коллективизм, патриотизм, трудолюбие, возвышенная любовь, уважение к старшим. При этом индивидуализм раздувается до беспредельного, разрушающего личность эгоизма, оправдывают уклонение от ответственности, нарушение трудовой или технологической дисциплины, предательство объясняют «необходимой» коммерцией, личной выгодой или просто «он же не хочет» или «это его право». Ответственность и дисциплина трактуются как «нарушение прав и свобод».

Однако научно-технический прогресс приносит «позитив» и «негатив» «в одном пакете» как вишню вместе с косточкой. И здесь ничего ни поделаешь, надо любым негативом управлять.

Мощные все усиливающиеся потоки информации создают трудности в сфере образования самим объемом информации и возможностью этот объем сепарировать и структурировать. Дополнительные формы образования, как более гибкие, в ближайшем будущем получат, по мнению авторов, широкое распространение в четырех направлениях:

- а) повышение квалификации и переподготовка профессиональных кадров;
- б) расширение кругозора, развитие творчества;
- в) организация культурного досуга и самореализация Личности;
- г) организация активного долголетия.

Однако, анализируя возникшие в последние два-три десятилетия проблемы в молодежной политике и культуре, возникнет вопрос: как человечеству избежать деградации?

Мир стремительно меняется, и традиционная система подготовки кадров не успевает за переменами. В результате

люди теряют работу, а работодатели не могут найти нужных им специалистов. Мировой ВВП недополучает из-за более низкой, чем позволяет оборудование, производительности труда \$5 трлн. в год [1]. Если в середине прошлого века технические знания устаревали за 10 лет, то сейчас – за 2–5 лет [2]. Но государства и работодатели во многих странах не готовы обеспечить систему переподготовки в течение всей жизни, да и у самих работников часто нет культуры постоянного развития. Молодые люди ищут уникальных феноменов, им хочется чудес, они ищут чего-то сложного, и все же самая простая и самая важная вещь в жизни – это найти свое истинное "я".

Традиционная система образования отличается довольно высокой инертностью, хотя классические университеты к формированию образовательных программ привлекают работодателей, создают условия, при которых студенты могут подстраивать свою подготовку под определенные запросы, выбирая отдельные курсы. Но людям нужно дать возможность учиться всю жизнь, при необходимости осваивать новые навыки или профессии.

Постоянно учиться, развивать систему непрерывного образования в течение жизни – на это поле активно пытаются зайти и государственные органы, и вузы, и частные компании. Инвестировать в это нужно как работодателям, так и самим работникам. Если специалист понимает, что его профессия начинает отмирать, то, значит, надо переучиваться и не ждать, что устаревшую технологию будут поддерживать извне. Развивать технологии, обучать, заботиться о профессиональном росте работников, повышать производительность труда – важнейшее дело работодателя. При этом вопрос профессионального роста, научного и технологического признания будет стоять не менее остро, чем объем социального пакета и уровень оплаты труда.

Первоочередной мерой в области повышения квалификации и переподготовки кадров должно стать превращение этой системы в самый действенный механизм перехода от совре-

менного индустриального производства (и рыночных отношений) к (научно-информационным) технологиям будущего, которые подразумевают расширение научного, информационного и планового компонентов.

Поскольку в ближайшие годы появятся новые категории взрослого населения — частично занятые, «самозанятые» и нежелающие работать, а все хотят жить полноценно и развиваться, различные формы дополнительного образования, по мнению авторов, найдут широкий круг приверженцев. Возможности гибкой подстройки под аудиторию, использование интерактивных и компьютерных методик позволят осуществлять учение и обучение увлекательно, интересно, умножая мотивацию к познанию нового. Формирование инновационного мышления в обществе и инновационной среды во всех структурах образовательной системы должно стать общей задачей всех ступеней и форм образования.

## **Литература**

1. Морозевич А. Н., Шрубенко А. Г. Управленческое образование: новое качество, инновации, компетентность // Практика управления. — 2009. — № 3. — С. 7–23.

2. Жаафар К. Э., Шпилевский Э. М. Современные проблемы создания и реализации инноваций // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. ст. — Минск: Институт тело- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2013. — С. 395–402.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ КВАНТОВОЙ ЕМКОСТИ ТОПОЛОГИЧЕСКИХ ИЗОЛЯТОРОВ**

**В. А. Зайцев, А. Л. Данилюк**

Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

Представлены результаты моделирования квантовой емкости топологического изолятора в зависимости от энергии Ферми и напряженности внешнего магнитного поля до 100 кЭ. Показано, что осцилляции квантовой емкости при варьировании энергии Ферми и напряженности магнитного поля обуславливаются видом плотности состояния и квантованием уровней по Ландау. Полученные результаты могут использоваться для интерпретации экспериментальных данных по уточнению плотности состояний топологических изоляторов.

Одним из интенсивно развивающихся направлений физики твердого тела является поиск и исследование новых материалов, демонстрирующих уникальные электронные свойства. Использование таких материалов в области обработки информации позволит создать приборы нового поколения, обладающие более высокими параметрами по сравнению с существующими. К таким перспективным материалам относится класс узкозонных полупроводников с инвертированной запрещенной щелью, так называемые топологические изоляторы (ТИ).

ТИ относятся к физическим объектам, которые являются изоляторами в объеме, но проводят по поверхностным или граничным состояниям. В этих материалах проводимость осуществляется по краевым электронным состояниям в случае двумерных топологических изоляторов или по поверхностным

состояниям, если речь идет о трехмерных топологических изоляторах. Появление проводящих электронных состояний в топологических изоляторах определяется свойствами объема изолятора и не связано со структурой границы. Проводящие состояния в топологических изоляторах не могут быть устранены изменением структуры границы: они являются устойчивыми по отношению к рассеянию на дефектах, изменению формы границы и ее химической пассивации [1, 2]. Такие необычные свойства поверхности ТИ дают потенциальную возможность для их использования в новых спинтронных и магнитоэлектрических приборах, а также для создания квантовых компьютеров.

Ключевым условием для реализации топологического изолятора является особая структура электронных состояний, вызванная сильным спин-орбитальным взаимодействием в материале. Топологические изоляторы демонстрируют уникальные свойства, обусловленные поверхностными состояниями дираковского типа, которые защищены симметрией обращения времени. Теория предсказывает, что поверхностные состояния демонстрируют квантовый спиновый эффект Холла.

Однако до настоящего времени исследование поверхностных состояний ТИ с помощью обычных транспортных измерений остается серьезной проблемой из-за влияния вклада объемных носителей заряда. Экспериментальное наблюдение осцилляций Шубникова–де Гааза в измерениях квантовой емкости дает хорошие перспективы изучения их свойств, причем измерения квантовой емкости существенно защищены от объемных помех.

Квантовая емкость позволяет напрямую исследовать поверхностную плотность состояний, которая чувствительна к механизмам рассеивания [3, 4]. Таким образом, измерение квантовой емкости дает количественное описание плотности состояний (DOS) на уровне Ферми. Величина квантовой емкости определяется в виде [3]

$$C_Q = e \frac{\partial Q}{\partial \varepsilon_F} = e^2 \frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon_F} = e^2 D_T(H), \quad (1)$$

где  $n_e$  – концентрация носителей заряда,  $\varepsilon_F$  – энергия Ферми,  $e$  – элементарный заряд. Температурная зависимость DOS от напряженности внешнего магнитного поля  $H$  определяется соотношением

$$D_T(H) = \frac{\partial n_e}{\partial \varepsilon_F} = \int_0^\infty d\varepsilon \frac{\partial f(\varepsilon - \varepsilon_F)}{\partial \varepsilon_F} D(\varepsilon), \quad (2)$$

где  $f(\varepsilon - \varepsilon_F)$  – функция Ферми–Дирака. При низкой температуре можно допустить, что  $D_T(H) = D(\varepsilon_F)$ . Для гауссова уширения уровней Ландау DOS на единицу площади имеет вид [3]

$$D(\varepsilon_F) = D_0 \left[ 1 + 2 \sum_{\tau_z k=1}^{\infty} (-1)^k \exp \left[ - \left( \frac{2\sqrt{2}\pi k \varepsilon_F \Gamma}{(h/2\pi)^2 \omega^2} \right)^2 \right] \cos \left[ \frac{2\pi k}{(h/2\pi)^2 \omega^2} (\varepsilon_F^2 - (\Delta_z + \tau_z \Delta_h)^2) \right] \right], \quad (3)$$

где  $D_0 = |\varepsilon_F| / \pi (h/2\pi)^2 v^2$ ;  $\omega = v \sqrt{e\mu_0 H / (h/2\pi)}$ ;  $\Gamma$  – ширина распределения Гаусса для уровней Ландау ( $\Gamma$  – индуцированное примесями уширение уровней Ландау),  $\omega$  – циклотронная частота дираковских фермионов,  $\tau_z = \pm 1$  обозначает симметричные и антисимметричные поверхностные состояния ТИ соответственно,  $\Delta_z = (1/2)g\mu_B\mu_0 H$ ,  $g$  – фактор Ланде,  $\mu_B$  – магнетон Бора,  $\Delta_h$  – матричный элемент гибридизации  $\Delta_h$  между верхней и нижней поверхностями ТИ (учитывает туннелирование между двумя поверхностными состояниями ТИ),  $D_0$  – плотность состояний в нулевом магнитном поле,  $v$  – скорость Ферми для дираковских фермионов,  $h$  – постоянная Планка,  $\mu_0$  – магнитная постоянная.

С помощью уравнений (1)–(3) вычислена квантовая емкость модельного ТИ в зависимости от энергии Ферми и напряженности магнитного поля. Использовались следующие значения параметров:  $\nu = 3 \cdot 10^5$  м/с,  $\Delta_z = 2$ -5 мэВ,  $\Gamma = 0.3$  мэВ,  $\Delta_h = 2$ -5 мэВ,  $H = 1$ -100 кЭ,  $\varepsilon_F = -0.05 \dots +0.05$  эВ.

Полученные результаты расчета квантовой емкости  $C_Q$  в зависимости от энергии Ферми приведена на рис. 1, а в зависимости от напряженности магнитного поля – на рис. 2.

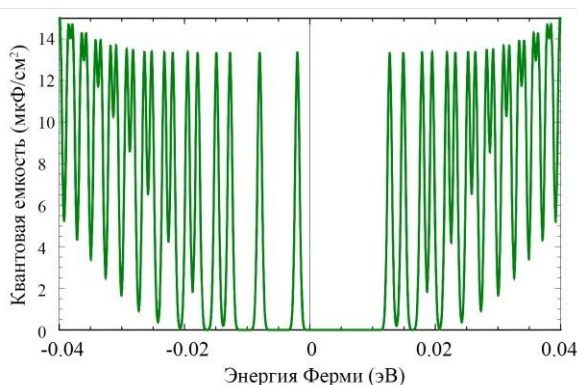


Рис. 1. Зависимость квантовой емкости от энергии Ферми при  $H = 30$  кЭ,  $\Delta_z = 5$  мэВ,  $\Delta_h = 4$  мэВ

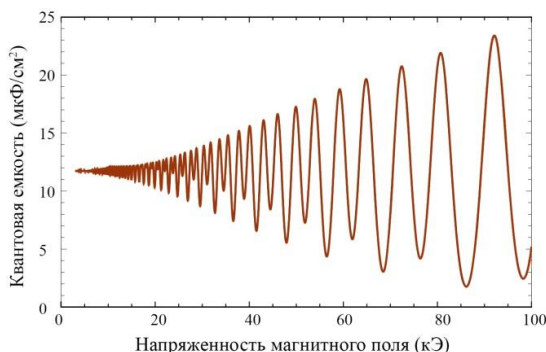


Рис. 2. Зависимость квантовой емкости от напряженности магнитного поля при  $\Gamma = 0.3$  мэВ,  $\varepsilon_F = 0.03$  эВ,  $\Delta_h = 4$  мэВ,  $n_e = 4 \cdot 10^{15}$  м<sup>-2</sup>,  $\nu = 3 \cdot 10^5$  м/с

Полученные закономерности квантовой емкости соответствуют колебаниям плотности состояний ТИ в магнитном поле из-за квантования уровней Ландау. Как можно видеть из рис. 1, амплитуда колебаний квантовой емкости и, соответственно, плотности состояний уменьшается с ростом энергии Ферми при постоянной напряженности магнитного поля, в тоже время эта амплитуда нарастает с увеличением напряженности магнитного поля, рис. 2.

Это соответствует экспериментальным данным по измерению осцилляций Шубникова–де Гааза. Полученные результаты моделирования могут быть использованы для интерпретации экспериментальных данных по измерению квантовой емкости, магнитосопротивления и уточнению деталей плотности состояний топологических изоляторов.

## Литература

1. Hasan M. Z. Colloquium: Topological insulators / M. Z. Hasan, C. L. Kane // *Reviews of Modern Physics*. – 2010. – Vol. 82, Iss.4. – P. 3045–3068.
2. Qi X.-L. Topological insulators and superconductors / X.-L. Qi, S.-C. Zhang // *Reviews of Modern Physics*. – 2011. – Vol. 83, Iss.4. – P. 1057–1110.
3. Quantum capacitance of an ultrathin topological insulator film in a magnetic field / M. Tahir, K. Sabeeh U. Schwingenschlögl // *Scientific Reports* – 2013. – Vol. 3. – Art. 1261.
4. Квантовая емкость трехмерного топологического изолятора на основе HgTe / Д. А. Козлов [и др.] // *Физика низких температур* – 2017. – Т. 43, № 4. – С. 537–545.

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА БИОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ МАГНЕТИТА И ГИДРОКСИАПАТИТА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЗОЛОТА, СЕРЕБРА И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Ж. В. Игнатович, Е. Е. Шумская, Х. А. Новик,  
А. В. Петкевич, Ю. В. Синютин, Е. В. Королева

Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск  
ignatovich@ichnm.by

**Введение.** Наночастицы (НЧ) оксидов железа и их композиты с частицами золота и серебра находят широкое применение в целевой доставке лекарственных веществ благодаря их низкой токсичности и хорошей биосовместимости [1].

Нами разработан новый способ получения бионанокompозитов соединений C1-C6 ряда 2-аминопиримидина (БАС) с магнитным носителем на основе наноразмерного гидроксиапатита (ГА), покрытого НЧ магнетита, рис. 1.

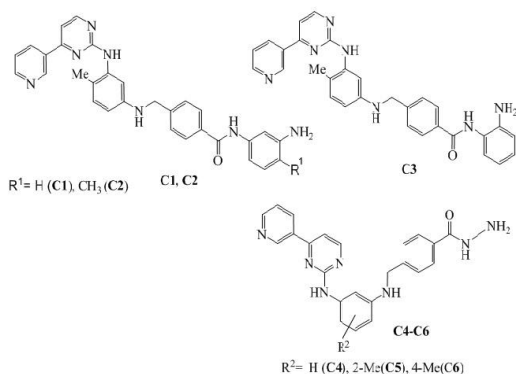


Рис. 1. Бионанокompозиты соединений C1-C6

На основе производных 2-аминопиримидина разработаны противоопухолевые лекарственные препараты, используемые в терапии хронического миелолейкоза, стромальных опухолей желудочно-кишечного тракта и др. [2]. С целью повышения биосовместимости композитов их поверхность модифицировали НЧ золота или серебра и полиальдегиддекстраном (ПАД). ПАД в качестве основы нанокompозита может за счет наличия альдегидных групп образовывать ковалентные связи с биоактивными соединениями и пролонгировать их высвобождение из композита. Известно, что ПАД легко метаболизируется в организме и не отторгается тканями человека [3].

**Приборы и методы.** В работе использовали  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , поливинил-пирролидон (ПВП) К 25, декстраны Т 20 и Т 500, наноразмерный ГА, полученный по методу [4]. Биокompозиты получали на основе соединений C1-C6 (БАС), синтезированных по методике [5]. Начальные концентрации компонентов в реакционной среде оставляли 10–30 об.% ДМСО, 0.05–0.50 мМ БАС C1-C6, 90 мМ  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , 2.0 М аммиака, 0.004н HCl, 15 мМ  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 30 мМ  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Для получения композита  $[(\text{ГА})\text{Fe}_3\text{O}_4]\text{ПАД-C1-C6}[\text{Ag}]$  (или Au) в конце синтеза в реакционную среду вносили 7,2 мкл водного раствора  $\text{AgNO}_3$  (или  $\text{HAuCl}_4$ ). Золи центрифугировали 5 мин при 5000 об/мин, супернатант удаляли, осадок промывали этанолом и диспергировали в водном растворе 0.1 г/л ПВП или дистиллированной воде. ИК спектры получены на Фурье-спектрометре Bruker Tenzor 27 (в таблетках KBr) в области 400–4000  $\text{см}^{-1}$ . Размер и форму частиц оценивали методом просвечивающей электронной микроскопии («JEM-100CX», Япония) и сканирующей электронной микроскопии («JEOL JCM-6000 Plus Neoscope», Япония). Гидродинамические характеристики частиц определяли на анализаторе ZetaSizer Nano-ZS («Malvern», Великобритания) в золях на дистиллированной воде. Магнитные характеристики композитов

регистрировались на вибрационном магнитометре (Cryogenic LTD) в магнитных полях до 30000 Э при температуре 300 К.

**Результаты и обсуждение.** Частицы исходного наноразмерного ГА имеют вытянутую овальную форму (длина ~75 нм), которая изменяется после связывания с НЧ магнетита. На ПЭМ изображении композита (ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> можно различить от одной до нескольких НЧ магнетита на поверхности ГА (рис. 2, а).

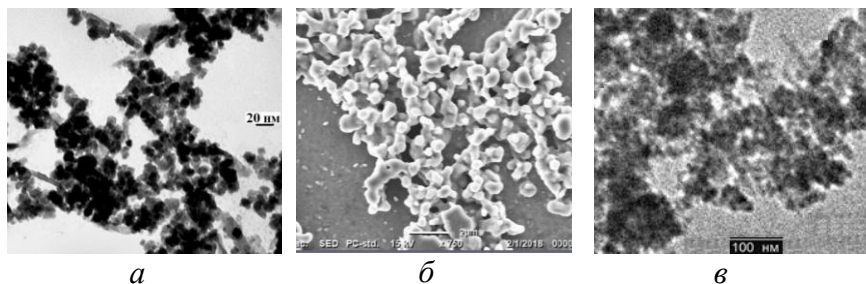


Рис. 1. ПЭМ изображение композита (ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (а), СЭМ изображение (б) и ((ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ПАД-С5 (в),  $\times 100000$  раз

Малый размер, низкие значения коэрцитивности ( $H_c$ ) и квадратичности петель гистерезиса ( $M_r/M_s$ ) свидетельствуют о парамагнитных свойствах композитов, что не позволяет частицам агломерировать (табл. 1). Относительно большое значение намагниченности насыщения ( $M_s$ ) образцов определяет простоту манипулирования НЧ в магнитном поле. Незначительные отличия величин  $M_r/M_s$  образцов указывают, что при осаждении БАС на поверхность НЧ изменения незначительны. Изменение величины  $M_s$  указывает на изменение доли магнитного компонента в составе образца и может отражать эффективность присоединения БАС к магнитному ядру-носителю.

Присутствие БАС и ПАД в структуре магнитных наноносителей подтверждается элементным составом композитов ((ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ПАД-БАС (получен на ЭДС-детекторе JEOL (Япония)): С (5–6%), N (5–7%), О (38–41%), Р (2–3%), Fe (40–42%), Са (6–8%).

Таблица 1

## Магнитные свойства образцов биокomпозитов

Образец	Нс, ое	Мг (остаточная намагнич.), А•м/кг	Ms (намагнич. насыщения), А•м/кг	Мг/Ms
((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД-С1	38	1,4	37,1	0,0377
((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД-С2	38	1,4	41,0	0,0342
((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД-С3	36	1,1	27,4	0,0401
((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД-С4	39	1,6	36,5	0,0438
((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД-С5	44	1,45	29,2	0,0497
((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД-С6	44	1,2	25,2	0,0476

В ИК спектрах композитов ((ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ПАД-БАС имеются полосы валентных колебаний групп NH бензогидразидов С4-С6 в области 3500–3430 см<sup>-1</sup>, амидной (БАС) и альдегидной (ПАД) групп С=О в области 1699–1680 см<sup>-1</sup> и полосы деформационных колебаний NH групп при 1590–1580 см<sup>-1</sup>.

Массовая доля (ω, %) включенных в композиты БАС С1-С6, определенная по формуле  $\omega = m_{\text{в}} \cdot 100 / (m_{\text{ск}} + m_{\text{в}})$ , где  $m_{\text{в}}$  – количество (мг) включенного БАС;  $m_{\text{ск}}$  – масса (мг) высушенных композитов, содержащих БАС, составляет 15–25%. Эффективность включения БАС в композиты 90–94%. Потери БАС при двукратной промывке осадков не более 5% от массы включенного. Практически полное высвобождение БАС из биокomпозита [(ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]С2 проходит в кислой среде, моделирующей среду желудка, в течение 4–6 ч. В композитах с ПАД ((ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ПАД-С6 из-за медленного гидролиза в кислой среде ковалентной связи С = N время высвобождения БАС составляет 20–21 ч.

Таблица 2

Гидродинамические характеристики композитов  
на основе гидроксиапатита и магнетита

Образец	Диаметр частиц, ±10 нм	Индекс полидисперс- ности PdI	ξ- потенциал, мВ
(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	730	0.570	-8.5
[(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <b>C1</b>	870	0.007	-23.1
[(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <b>C2</b>	840	0.136	-24.1
[(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <b>C3</b>	920	0.064	-22.8
[(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <b>ПАД-С4</b>	900	0.111	-6.4
[(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <b>ПАД-С5</b>	1070	0.217	-19.6
[(ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> ] <b>ПАД-С6</b>	580	0.104	-21.5
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C3</b> ] <b>Au</b>	935	0.316	5.92
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C3</b> ] <b>Ag</b>	870	0.186	-14.5
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C1</b> ] <b>Au</b>	1376	0.076	10.5
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C1</b> ] <b>Ag</b>	1120	0.350	11.3
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C5</b> ] <b>Au</b>	805	0.290	-11.5
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C5</b> ] <b>Ag</b>	933	0.388	-24.8
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C6</b> ] <b>Au</b>	725	0.204	-9.46
[((ГА)Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )ПАД- <b>C6</b> ] <b>Ag</b>	1370	0.193	-16.3

Гидродинамические характеристики композитов (табл. 2) указывают, что биокомпозиты на основе НЧ гидроксиапатита, магнетита, НЧ Ag, Au и производных 2-ариламинопиримидина имеют в сравнении с исходными НЧ (ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> больший гидродинамический диаметр и отличаются величиной ξ-потенциала от образцов композитов [(ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]**БАС**, [(ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>]**ПАД-БАС**. Наибольшее по модулю значение ξ-потенциала у биокомпозита [((ГА)Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)ПАД-**C1**]**Ag**. Суще-

ственные различия в размерах частиц обусловлены агломерацией НЧ и композитов в водной среде.

**Выводы.** Предложенная методика получения композитов позволяет формировать магнитный наноноситель и одновременно функционализировать его БАС. Свойства композитов незначительно варьируются в зависимости от иммобилизуемого БАС, и существенного изменения в магнитных свойствах композитов разного состава не происходит. Высвобождение БАС из композитов происходит в течение 4–6 часов, при наличии ПАД из-за медленного гидролиза в кислой среде ковалентной  $-C=N-$  связи увеличивается до 20–21 ч.

## Литература

1. Nanochemistry and nanomedicine for nanoparticle-based diagnostics and therapy / G. Chen [et al.] // Chem. Rev. – 2016. – Vol. 116, № 5. – P. 2826–2885.
2. Aminopyrimidine derivatives as protein kinases inhibitors. Molecular design, synthesis, and biologic activity / E. V. Koroleva [et al.] // Russ. J. Org. Chem. – 2016. – Vol. 52. – P. 139–177.
3. Functionalized magnetic dextran-spermine nanocarriers for targeted delivery of doxorubicin to breast cancer cells / S. Tarvirdipour [et al.] // Int. J. of Pharmaceutics. – 2016. – Vol. 501. – P. 331–341.
4. Ionic substitutions in calcium phosphates synthesized at low temperature / E. Boanini, M. Gazzano, A. Bigi // Acta Biomaterialia. – 2010. – Vol. 6, № 6. – P. 1882–1894.
5. Синтез новых производных арилкарбоновых кислот, с одержащих гетероциклические заместители / Е. В. Королева [и др.] // Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 1. – С. 63–69.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОКОНТАКТНОГО СПЕКАНИЯ

**В. А. Ковтун, В. Н. Пасовец**

Университет гражданской защиты МЧС Беларуси,  
г. Минск

*Экспериментальным путем оптимизированы технологические режимы электроконтактного спекания наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов. Анализ результатов исследований по влиянию технологических режимов электроконтактного спекания на физико-механические характеристики получаемых покрытий показал, что сформированные при давлении прессования 400 МПа и плотности тока 400 А/мм<sup>2</sup> обладают микротвердостью 1400–1500 МПа, пористостью 3–4%, интенсивностью изнашивания 0,06–0,08 мкм/км.*

**Введение.** Совмещение процессов прессования и спекания позволяет получать порошковые покрытия со значениями плотности близкими к литым материалам при использовании меньших температур нагрева. В последнее время значительно возрос интерес к методам быстрой консолидации исходных компонентов на основе прямого воздействия электрическим током с одновременно прикладываемым давлением. Пропускание электрического тока непосредственно через образец обеспечивает выделение джоулева тепла непосредственно внутри образца, что ведет к очень высоким скоростям нагрева (до 800 °С·с<sup>-1</sup>) и, как правило, более равномерному распределению температуры. Высокие скорости нагрева позволяют замедлить

процесс роста зерен и избежать поверхностной диффузии, которые обычно наблюдаются при низких скоростях нагрева. Однако, несмотря на важность данного вопроса, влияние скорости нагрева исходных компонентов при электроконтактном спекании на свойства получаемых покрытий остается мало изученным.

Цель работы заключалась в исследовании влияния технологических режимов формирования порошковых наноструктурированных покрытий на их триботехнические и физико-механические характеристики.

**Материалы и методика эксперимента.** В работе в качестве металлической матрицы покрытий использовался порошок меди ПМС-1 ГОСТ 4960-2017. В качестве наноразмерного наполнителя матрицы использовались УНТ. Содержание УНТ в материале составляло 0,07 мас. %.

Формирование покрытий осуществлялось со скоростью 0,4 м/мин при пропускании электрического тока плотностью 100–600 А/мм<sup>2</sup> и приложении давления 100–500 МПа. Интенсивность изнашивания определяли по изменению его линейных размеров в направлении, нормальном к поверхности трения. Пористость покрытий определяли методом гидростатического взвешивания по ГОСТ 18898-73. Микротвердость покрытий определялась с помощью нанотестера FISCHERSCOPE H100C по стандартным методикам.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ результатов исследований по влиянию величины давления электродов на физико-механические характеристики формируемых методом электроконтактного спекания покрытий на основе порошковых систем медь–УНТ показал, что повышение давления при нанесении исходной порошковой смеси на металлическую ленту от 100 МПа до 400 МПа позволяет улучшить такие физико-механические характеристики покрытий, как микротвердость (рис. 1), пористость (рис. 2) и интенсивность изнашивания (рис. 3). Так, покрытия на основе порошковой системы

медь–УНТ, полученные при давлении электродов 400 МПа, имеют следующие величины физико-механических характеристик: микротвердость 1400–1500 МПа, пористость 3–4 %, интенсивность изнашивания 0,06–0,08 мкм/км.

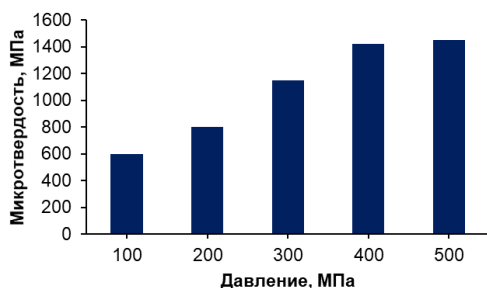


Рис. 1. Зависимость микротвердости покрытий на основе порошковых систем медь–УНТ от давления электродов

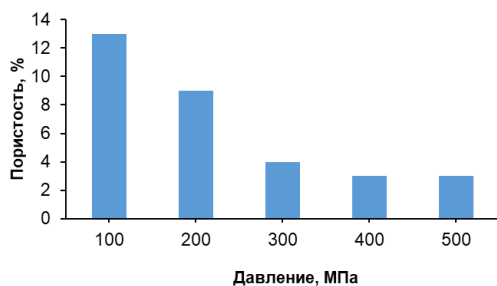


Рис. 2. Зависимость пористости покрытий на основе порошковых систем медь–УНТ от давления электродов

Результаты исследований показали, что дальнейшее увеличение давления электродов до 500 МПа практически не приводит к изменению физико-механических характеристик исследуемых наноструктурированных порошковых материалов.

Анализ результатов исследований по влиянию плотности тока на физико-механические характеристики получаемых покрытий показал, что при повышении плотности тока спекаемых порошковых материалов на основе порошковой системы медь–

УНТ от  $100 \text{ А/мм}^2$  до  $400 \text{ А/мм}^2$  наблюдается улучшение таких характеристик, как микротвердость, пористость и интенсивность изнашивания (рис. 4–6).

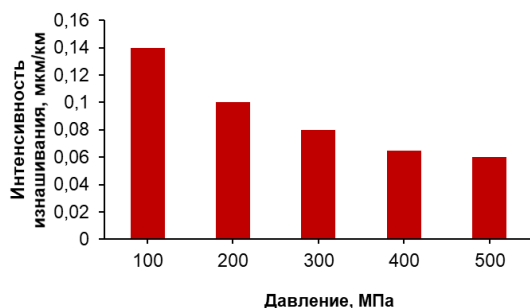


Рис. 3. Зависимость интенсивности изнашивания порошковых покрытий на основе систем медь–УНТ от давления электродов

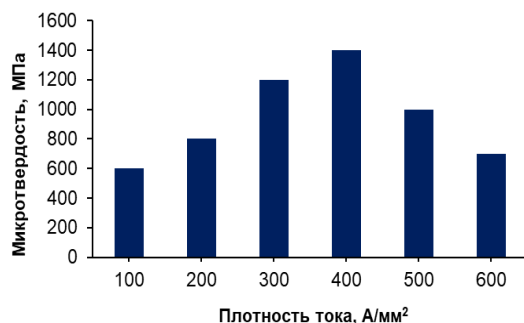


Рис. 4. Зависимость микротвердости покрытий на основе порошковых систем медь–УНТ от плотности тока спекания

Результаты исследований также позволили установить, что порошковое покрытие, полученное при плотности тока спекания  $400 \text{ А/мм}^2$ , имеет микротвердость  $1450\text{--}1500 \text{ МПа}$ , пористость  $3\text{--}5 \%$ , интенсивность изнашивания  $0,06\text{--}0,065 \text{ мкм/км}$ . Дальнейшее увеличение плотности тока спекания выше  $400 \text{ А/мм}^2$  ведет к ухудшению исследуемых физико-механических характеристик, что вероятно связано с пережогом материала.

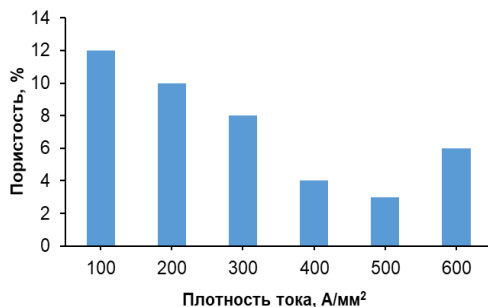


Рис. 5. Зависимость пористости покрытий на основе порошковых систем медь–УНТ от плотности тока спекания

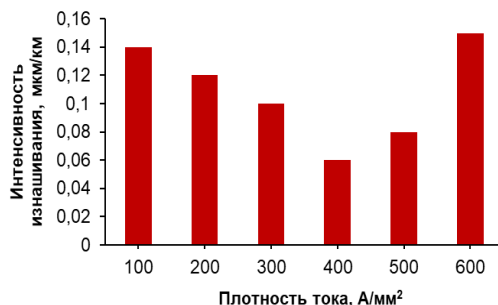


Рис. 6. Зависимость интенсивности изнашивания порошковых покрытий на основе систем медь–УНТ от плотности тока спекания

Необходимо отметить, что значительное улучшение физико-механических характеристик композиционных материалов на основе порошковых систем медь – УНТ при повышении плотности тока спекания до величины  $400 \text{ А/мм}^2$  связано с формированием прочных металлических контактов между порошковыми частицами металлической матрицы, процессами упрочнения медной матрицы наноразмерными УНТ и отсутствием разрушения и деструкции наноразмерного наполнителя.

**Вывод.** Экспериментальным путем оптимизированы технологические режимы электроконтактного спекания наноструктурированных металлополимерных композиционных

материалов. Анализ результатов исследований по влиянию технологических режимов электроконтактного спекания на физико-механические характеристики получаемых покрытий показал, что сформированные при давлении прессования 400 МПа и плотности тока 400 А/мм<sup>2</sup> обладают микротвердостью 1400–1500 МПа, пористостью 3–4%, интенсивностью изнашивания 0,06–0,08 мкм/км.

## ПЛАЗМОН-ПОЛЯРИТОНЫ НА ГИПЕРБОЛИЧЕСКОЙ МЕТАПОВЕРХНОСТИ

**С. Н. Курилкина, В. Н. Белый, Н. С. Казак**

Институт физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

Метаповерхности (МП), обладающие ультратонкой планарной легко реализуемой структурой, совместимой с оптоэлектронными компонентами и интегральными схемами, представляют собой платформу для наблюдения и практического использования необычных взаимодействий света и вещества [1]. В настоящем сообщении рассмотрены свойства особого класса МП – гиперболические метаповерхности (ГМП), которые в приближении эффективной среды можно характеризовать одноосным тензором проводимости  $\sigma$ . При этом мнимые части собственных значений  $\sigma$  для указанных МП имеют различные знаки. Данные искусственно синтезированные материалы могут рассматриваться как двумерный аналог гиперболических метаматериалов.

Возможны различные дизайны гиперболической метаповерхности. Для оптического излучения, например, подобные МП могут быть реализованы на основе двумерных решеток анизотропных наночастиц золота, размещенных на диэлектрической подложке. В работе [2] в качестве последней использована пластина плавленого кварца с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon = 2.1$ , а плазмонные наночастицы эллиптической формы с большей (меньшей) осью 134 нм (103 нм) и толщиной 20 нм упакованы в квадратную решетку с периодом 200 нм.

Собственные значения  $\sigma_{\perp}$ ,  $\sigma_{\parallel}$  описывающего резонансное взаимодействие между отдельными плазмонными наночасти-

цами одноосного тензора проводимости в дипольном приближении задаются формулой Лорентца–Друде [3]:

$$\sigma_s(\omega) = \sigma_s^\infty + i \frac{\omega}{\omega^2 - \omega_s^2 + i\gamma_s\omega} . \quad (1)$$

В выражении (1)  $s = \perp, \parallel$ ; в абсолютных единицах здесь и ниже представлены следующие величины:  $\omega_s$  – резонансные частоты в направлении главных осей тензора проводимости,  $\gamma_s$  – постоянные затухания,  $\sigma_s^\infty$  – проводимости, обусловленные недипольным откликом либо конечностью толщины плазмонного слоя.

Как видно из рис. 1, возможно реализовать условия, когда мнимые части  $\sigma_s$  будут иметь одинаковые (отрицательные или положительные), либо различные знаки, что соответствует случаю ГМП.

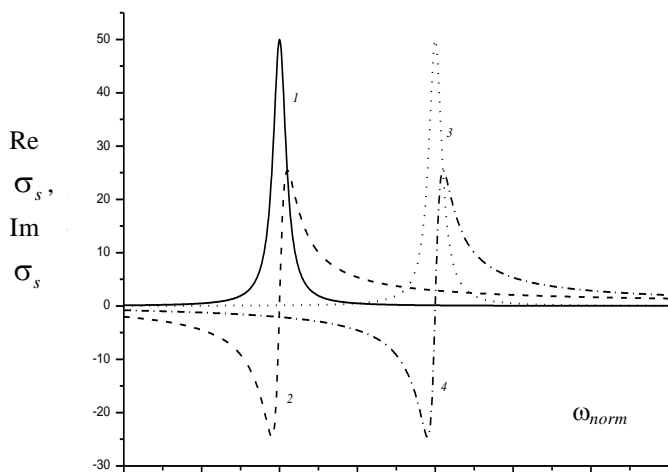


Рис. 1. Частотная зависимость действительных (кривые 1, 3) и мнимых (кривые 2, 4) частей проводимостей метаповерхности на основе одноосной плазмонной решетки [2]: продольной (кривые 1, 2) и поперечной (кривые 3, 4)

Этот режим для случая структуры на основе золотых анизотропных наночастиц реализуется в диапазоне нормированных частот  $\omega_{\parallel} < \omega < \omega_{\perp}$  ( $1 < \omega < 1.2$ ).

Выберем систему координат таким образом, чтобы ось X была ортогональна метаповерхности, разделяющей изотропные диэлектрики: верхний с диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon_1$  и нижний с проницаемостью  $\varepsilon_2$ . Ось Z, образующая угол  $\varphi$  с продольной главной осью тензора  $\sigma$ , коллинеарна направлению распространения возбуждаемого поверхностного плазмон-поляритона (ППП) (рис. 2). Этот режим для случая структуры на основе золотых анизотропных наночастиц реализуется в диапазоне нормированных частот  $\omega_{\parallel} < \omega < \omega_{\perp}$  ( $1 < \omega < 1.2$ ).

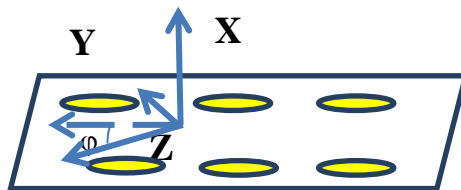


Рис. 2. Используемая система координат

Дисперсионное уравнение, определяющее условие существования ППП, получаем из уравнений Максвелла с учетом экспоненциального затухания поля при удалении от МП, а также граничных условий для векторов напряженности электрического  $\mathbf{E}$  и магнитного  $\mathbf{H}$  поля:

$$[\mathbf{n}, \mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1] = (4\pi/c)\sigma\mathbf{E}, \quad [\mathbf{n}, \mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1] = 0.$$

Здесь  $\mathbf{n}$  – единичный вектор, ортогональный МП, индекс 1 (2) соответствуют верхнему (нижнему) полупространству относительно метаповерхности. В результате получаем

$$F = \left( \frac{\chi_1}{k_0} + \frac{\chi_2}{k_0} - i\sigma_{yy} \right) \left( \frac{k_0\varepsilon_1}{\chi_1} + \frac{k_0\varepsilon_2}{\chi_2} + i\sigma_{zz} \right) - \sigma_{yz}^2 = 0, \quad (2)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{\perp} \cos^2 \phi + \sigma_{\parallel} \sin^2 \phi, \quad \sigma_{zz} = \sigma_{\parallel} \cos^2 \phi + \sigma_{\perp} \sin^2 \phi, \\ \sigma_{yz} = \delta \sin 2\phi, \quad \delta = (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) / 2.$$

Здесь величина  $\chi_{1,2}^2 = \mathbf{k}_z^2 - \varepsilon_{1,2} \mathbf{k}_0^2$  определяет глубину проникновения поверхностного плазмон-поляритона в граничащие с МП среды,  $k_0 = \omega / c$ . Как следует из (2), в общем случае возбуждаемые на метаповерхности ППП не являются чисто ТЕ или ТМ поляризованными. При симметричном окружении ( $\chi_1 / k_0 = \chi_2 / k_0 = \tilde{\chi}$ ;  $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = \varepsilon$ ) из уравнения (2) следует

$$\tilde{\chi}(\phi) = \frac{1}{2i\sigma_{zz}} \left\{ - \left( 2\varepsilon + \frac{1}{2} (\sigma_{yy}\sigma_{zz} - \sigma_{yz}^2) \right) \pm \right. \\ \left. \pm \sqrt{\left( 2\varepsilon + \frac{1}{2} (\sigma_{yy}\sigma_{zz} - \sigma_{yz}^2) \right)^2 - 4\sigma_{yy}\sigma_{zz}} \right\} \quad (3)$$

и, следовательно, можно получить аналитическое выражение для эффективного показателя преломления ППП  $n^* = k_z / k_0$ :

$$n^{*2} = \tilde{\chi}^2 + \varepsilon. \quad (4)$$

В случае асимметричного окружения для определения  $n^*$  может быть использован метод полюсов коэффициента отражения, суть которого сводится к следующему. Вблизи полюса функции  $F(n^*)$  (соответствующего возбуждению плазмон-поляритона) ее фаза  $\Phi$  испытывает быстрое изменение, которому отвечает максимум кривой  $f(\text{Re}n^*) = \partial\Phi/\partial(\text{Re}n^*)$ . Указанный максимум определяет действительную часть эффективного показателя преломления  $n^*$ , а полная ширина этого максимума уровню 0.5 – мнимую часть  $n^*$ . Данный метод использован нами для оценки  $n^*$  локализованных плазмон-поляритонов, возбуждаемых на ГМП

на основе одноосной решетки золотых анизотропных наночастиц (рис. 3). При расчете полагалось  $\omega = 1.1$ .

Результаты численного моделирования показали, что асимметрия диэлектрического окружения обуславливает изменение как фазовой скорости  $V = c / n^*$  обоих ППП, так и их затухания. Так, например, если при  $\varepsilon = 2.1$  для  $\varphi = 0^\circ$  имеем  $n_1^* = 2.692 + 0.109i$ ,  $n_2^* = 7.172 + 1.118i$ ; при  $\varphi = 10^\circ$  получаем  $n_1^* = 2.562 + 0.095i$ ,  $n_2^* = 8.418 + 1.437i$ ; при  $\varphi = 20^\circ$  находим  $n_1^* = 2.337 + 0.065i$ ,  $n_2^* = 13.194 + 2.914i$ . Если же  $\varepsilon_1 = 1.33$ ,  $\varepsilon_1 = 2.1$ , то при  $\varphi = 0^\circ$   $n_1^* = 2.355 + 0.058i$ ,  $n_2^* = 6.794 + 1.117i$ ; при  $\varphi = 10^\circ$   $n_1^* = 2.287 + 0.049i$ ,  $n_2^* = 7.887 + 1.406i$ ; при  $\varphi = 20^\circ$   $n_1^* = 2.175 + 0.029i$ ,  $n_2^* = 12.159 + 2.756i$ . Отметим, что в случае как симметричного, так и асимметричного диэлектрического окружения плазмон-поляритон с меньшей фазовой скоростью обладает большим затуханием.

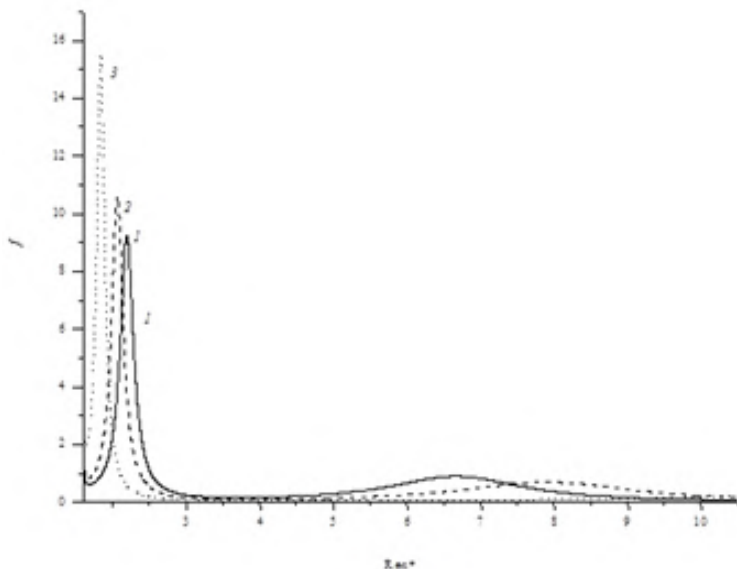


Рис. 3. Зависимость  $f^{Ren*}$  для ГМП, синтезированной в работе [2]:  $\omega = 1.1$ ,  $\varepsilon_1 = 1.3$ ,  $\varepsilon_2 = 2.1$ , 1 –  $\varphi = 0^\circ$ , 2 –  $10^\circ$ , 3 –  $20^\circ$

Представляет интерес случай, когда мнимая часть продольной (поперечной) проводимости МП оказывается близкой к нулю. Как показал расчет, проведенный в соответствии с (3), (4) для случая симметричного окружения метаповерхности, в этом случае кривая  $n^*(\phi)$  «выползает» вблизи  $X(Y)$ . Плоские участки поверхности показателей преломления соответствуют коллинеарному направлению групповых скоростей [4]. Таким образом, в указанных направлениях имеет место каналирование энергии поверхностных плазмон-поляритонов.

Установленные особенности ППП могут быть использованы при разработке устройств наноплазмоники.

## Литература

1. Gomez-Diaz J. S. Hyperbolic metasurfaces: surface plasmons, light-matter interactions, and physical implementation using graphene strips / J. S. Gomez-Diaz, M. Tymchenko, A. Alù // Optical Material Express. – 2015. – Vol. 5, No. 10. – P. 2313.
2. Effective surface conductivity of optical hyperbolic metasurfaces: from far-field characterization to surface wave analysis / O. Yermakov [et al.] // Scientific reports. – 2018, - Vol. 8. – No. 1. – P. 14135.
3. Kotov V. Hyperbolic hybrid waves and optical topological transitions in few-layer anisotropic metasurfaces / V. Kotov, Yu. Lozovik. arXiv:1909.05427v3 [cond-mat.mes-hall] 20, June 2020.
4. Федоров Ф. И. Теория гиротропии // Ф. И. Федоров. – Мн.: Наука и техника, 1976.

**ПРОПУСКАНИЕ СВЕТА ПОЛИМЕР-  
ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ ПЛЁНКАМИ,  
ДОПИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ  
НАНОТРУБКАМИ**

**В. А. Лойко<sup>1</sup>, А. В. Конколович<sup>1</sup>, А. А. Мискевич<sup>1</sup>,  
Д. Манаила-Максимеан<sup>2</sup>, О. Данила<sup>2</sup>, В. Цырку<sup>2</sup>,  
А. Бэрар<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики НАН Беларуси, г. Минск,

<sup>2</sup>Политехнический университет, г. Бухарест, Румыния  
loiko@ifanbel.bas-net.by

Разработана оптическая модель для определения коэффициента когерентного (направленного) пропускания капсулированных полимером жидкокристаллических (КПЖК) плёнок, допированных углеродными нанотрубками (УНТ) при однородном нормальном межфазном сцеплении на границе раздела жидкокристаллическая (ЖК) капля – полимерная матрица. Она основана на приближениях Фолди–Тверского, аномальной дифракции, соотношениях Максвелла–Гарнетта и концепции параметров порядка.

**Введение.** В последние годы наметился интерес к исследованию диэлектрических и оптических свойств композитных материалов на основе ЖК и КПЖК, допированных углеродными нанотрубками [1, 2]. Это связано с тем, что нанотрубки в композитном материале дают дополнительные возможности для формирования и управления его электрооптическим откликом.

В данной работе мы предлагаем электрооптическую модель для анализа коэффициента когерентного пропускания КПЖК-УНТ плёнок.

**Оптическая модель. Основные соотношения.** Рассмотрим КПЖК-УНТ плёнку. Схематическое изображение отдельной капли ЖК в поперечном сечении плёнки показано на рис. 1.

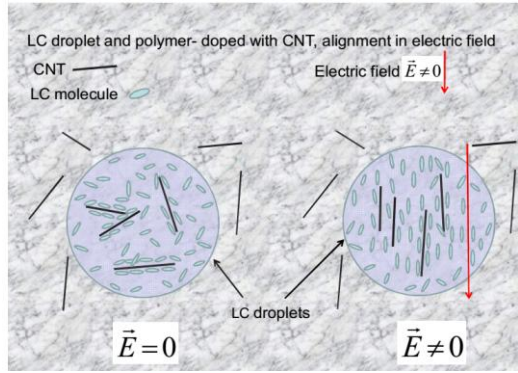


Рис. 1. Переориентация жидкого кристалла электрическим полем  $E$  в поперечном сечении КПЖК плёнки, допированной углеродными нанотрубками (carbon nanotubes, CNTs). В отсутствие управляющего поля ( $E = 0$ ) ориентация нанотрубок является хаотической по всему объёму композита. При наложении поля ( $E \neq 0$ ) длинные оси молекул ЖК и нанотрубки в ЖК каплях (LC droplets) ориентируются вдоль поля

Для определения коэффициента когерентного пропускания  $T_c$  КПЖК-УНТ плёнки при однородном нормальном межфазном сцеплении получены следующие аналитические соотношения [3]:

$$T_c = \exp(-\gamma), \quad \gamma = \frac{3c_d}{4a_{ef}} Q, \quad Q = 4 \operatorname{Re} K_h, \quad (1)$$

$$\operatorname{Re} K_h = \frac{1}{2} - \frac{\sin v}{v} + \frac{1 - \cos v}{v^2}, \quad v = 2ka_{ef} \left( \frac{n_{d+CNT}}{n_{p+CNT}} - 1 \right), \quad (2)$$

$$n_{d+CNT} = \left( \frac{1 + 2c_d^{CNT}}{1 - c_d^{CNT}} \right)^{1/2} n_d, \quad n_{p+CNT} = \left( \frac{1 + 2c_p^{CNT}}{1 - c_p^{CNT}} \right)^{1/2} n_p, \quad (3)$$

$$n_d = n_m - \frac{1}{3} \Delta n S_d(E), \quad n_m \frac{2n_{\perp} + n_{\parallel}}{3}, \quad \Delta n = n_{\parallel} - n_{\perp}, \quad (4)$$

$$S_d(E) = 1 - \exp(-e), \quad (5)$$

$$e = E \frac{2a_{ef}}{A} \left( \frac{1 + 2c_d^{CNT}}{1 - c_d^{CNT}} \right)^{1/2} \left( \frac{\varepsilon_0 \Delta \varepsilon_{LC}}{K} \right)^{1/2} \left( \frac{3}{2 + x\beta} \right) \left( 1 - c_d \frac{x\beta - 1}{x\beta + 2} \right)^{-1}, \quad (6)$$

$$x = \frac{1 - c_p^{CNT}}{1 + 2c_p^{CNT}} \frac{1 + 2c_d^{CNT}}{1 - c_d^{CNT}}, \quad (7)$$

$$A = 10 \left( \frac{\varepsilon_a^2 - 1}{\varepsilon_a^2 + 1} \right)^{1/2}, \quad \beta = \frac{\sigma_d}{\sigma_p}, \quad \sigma_d = \sigma_{iso} + \frac{2}{3} (\sigma_{\parallel} - \sigma_{\perp}) S_d(E), \quad (8)$$

$$\sigma_{iso} = \frac{\sigma_{\parallel} + 2\sigma_{\perp}}{3}, \quad (9)$$

$$c_d^{CNT} = \frac{f_{LC} \rho_{LC}}{f_{LC} \rho_{LC} + f_p \rho_p} c_{CNT}, \quad c_p^{CNT} = \frac{f_p \rho_p}{f_{LC} \rho_{LC} + f_p \rho_p} c_{CNT}, \quad (10)$$

$$c_d = f_{LC} \frac{f_{LC} \rho_{LC} + f_p \rho_p}{\rho_{LC}}. \quad (11)$$

Здесь  $\gamma$  – показатель ослабления плёнки,  $l$  – её толщина;  $c_d$  – объёмный фактор заполнения плёнки каплями ЖК;  $Q$  – фактор эффективности ослабления отдельной капли;  $K_h$  – функция Хюлста;  $k = 2\pi n_p / \lambda$ ,  $\lambda$  – длина волны падающего света;  $a_{ef}$  – эффективное значение длины малой полуоси каплей вдоль нормали к пленке;  $n_{d+CNT}$  и  $n_{p+CNT}$  – показатели преломления ЖК каплей и полимерной матрицы при наличии нанотрубок;  $n_d$  и  $n_p$  – показатели преломления ЖК каплей и полимерной матрицы в отсутствие нанотрубок;  $n_m$  – средний показатель преломления ЖК;  $\Delta n$ ,  $n_{\perp}$  и  $n_{\parallel}$  – двулучепреломление, обыкновенный и необыкновенный показатели преломления жидкого кристалла;  $S_d(E)$  – параметр порядка ЖК каплей, зависящий от управляющего электрического поля;  $E$ ,  $e$  – безразмерное нор-

мированное значение управляющего поля,  $\varepsilon_a$  – параметр анизотропии капель, определяемый как отношение большой оси капель в плоскости плёнки к малой оси вдоль нормали к плёнке;  $K$  – среднее значение модуля упругости ЖК;  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная;  $\Delta\varepsilon_{LC}$  – диэлектрическая анизотропия жидкого кристалла;  $\sigma_p$  и  $\sigma_d$  – электрические проводимости полимерной матрицы и капель жидкого кристалла соответственно;  $\sigma_{\parallel}$  и  $\sigma_{\perp}$  – проводимости ЖК параллельно и ортогонально его оптической оси (директору),  $c_d^{CNT}$  и  $c_p^{CNT}$  – объёмные факторы заполнения капель жидкого кристалла и полимерной матрицы углеродными нанотрубками;  $c_{CNT}$  – объёмный фактор заполнения всего образца нанотрубками;  $f_{LC}$  и  $f_p$  – массовые доли ЖК и полимера,  $\rho_{LC}$  и  $\rho_p$  – их плотности соответственно;  $\rho_{gr}$  – плотность графита.

**Результаты.** На рис. 2 представлены рассчитанные в рамках разработанной модели (соотношения (1)–(11)) зависимости коэффициента когерентного пропускания  $T_c$  от управляющего поля  $E$  для КПЖК плёнки без нанотрубок ( $c_{CNT} = 0$ ) и композитной КПЖК-УНТ плёнки при разных значениях объёмного фактора заполнения  $c_{CNT}$ .

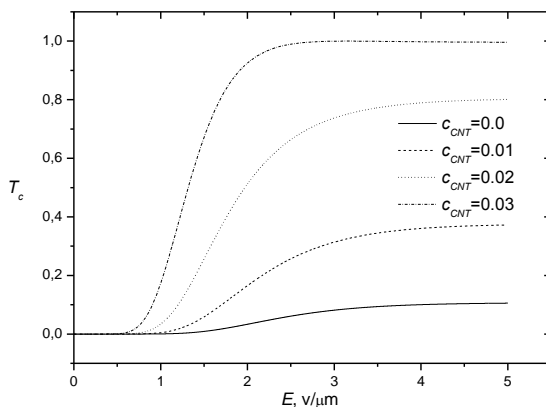


Рис. 2. Зависимости коэффициента когерентного пропускания  $T_c$  КПЖК плёнки от управляющего поля  $E$  при разных значениях фактора заполнения  $c_{CNT}$  нанотрубками

Расчёты выполнены для монодисперсных сферических капель при следующих параметрах:  $n_{\perp} = 1.52$ ,  $n_{\parallel} = 1.745$ ,  $n_p = 1.503$ ,  $A = 0.456$  ( $\varepsilon_a \approx 1$ ),  $\sigma_p = 10^{-9}$  См/м,  $\sigma_{\parallel} = 5.7 \cdot 10^{-8}$  См/м,  $\sigma_{\perp} = 2.6 \cdot 10^{-8}$  См/м,  $K = 1.17 \cdot 10^{-11}$  Н,  $\Delta\varepsilon_{LC} = 14$ , толщина плёнки  $l = 50$  мкм, длина волны падающего света  $\lambda = 0.6328$  мкм,  $f_{LC} = 0.4$ ,  $f_p = 0.6$ ,  $\rho_{LC} = 1.03$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_p = 1.18$  г/см<sup>3</sup>, радиус капель  $a = 2.5$  мкм.

Из рис. 2 видно, что допирование КПЖК плёнок углеродными нанотрубками позволяет существенно улучшать их электрооптический отклик: повышать светопропускание плёнок и снижать значения управляющего электрического поля.

**Заключение.** Разработанная модель позволяет проводить анализ электрооптического отклика в прямопрошедшем свете для КПЖК-УНТ плёнок в зависимости от их толщины, оптических параметров жидкого кристалла и полимера, их проводимостей, размеров ЖК капель, массовых долей компонент (ЖК, полимер, УНТ) в составе композита. Она позволяет определять оптимальные параметры плёнок для повышения их коэффициента пропускания и снижения управляющего электрического поля вследствие допирования капель ЖК и полимерной матрицы углеродными нанотрубками.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф20РА-003).

## Литература

1. Yadav S. P. Carbon nanotube dispersion in nematic liquid crystals: An overview / S. P. Yadav, S. Singh // Progress in Mater. Sci. – 2016. – Vol. 80. – P. 38–76.
2. Effects of a chemically modified multiwall carbon nanotubes on electro-optical properties of PDLC films / Y. Wu, H. Cao, M. Duan, E. Li, H. Wang, Z. Yang, D. Wang, and W. He // Liquid Crystals – 2017. – Vol. 45(7). – P. 1023–1031.

3. Optical model to describe coherent transmittance of polymer dispersed liquid crystal film doped with carbon nanotubes / V. A. Loiko, A. V. Konkolovich, A. A. Miskevich, D. Manaila-Maximean, O. Danila, V. Cîrcu, A. Bărar // JQSRT – 2020. – Vol. 245. – P. 106892 (1–5).

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЙ,  
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННОГО  
НАПЫЛЕНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ  
РЕЖИМАХ, НА ОСНОВЕ ПОРОШКА  
ГИДРОКСИАПАТИТА**

**О. А. Маркелова, В. М. Таран**

Саратовский государственный технический университет  
имени Ю. А. Гагарина, г. Саратов, Россия  
markelovaoa@bk.ru

Исследованы условия и определены режимы плазменного напыления пористых наноструктурированных покрытий на основе порошка гидроксиапатита. Изучены структурно-морфологические, гидрофильные и прочностные характеристики покрытий.

Покрытия на основе порошков кальцийфосфатов, полученные методом плазменного напыления, отличаются высокой пористостью (40–60%) и наличием остеостимулирующих свойств, что позволяет использовать их в качестве покрытия внутрикостных имплантатов [1, 2].

Достоинством технологии плазменного напыления является то, что она позволяет формировать покрытия на основе порошков кальцийфосфатов, обладающих заданным комплексом физико-химических и медико-биологических свойств, например, пористостью от 20 до 60%, адгезионной прочностью от 6 до 15 МПа и выше, гидрофильными свойствами и другими [3]. В связи с этим целью работы является определение режимов плазменного напыления порошка гидроксиапатита с целью формирования покрытий, обладающих заданными функциональными характеристиками.

Покрyтие формировали с использованием установки плазменного напыления УПН-28 при токах дyги плазмoтрона 300, 350, 400 А, дистанции напыления 100 мм, дисперсности порошка гидроксипатита до 90 мкм.

Исследование полученного покpытия с использованием растровой и оптической микроскопии показывает, что в общем случае покpытие сформировано частицами округлой формы размером от 30 до 100 мкм. При этом с увеличением тока дyги плазмoтрона размер отдельных образований в покpытии уменьшается, увеличивается количество наночастиц (размер 100 нм и менее), что связано с дроблением проплавленной частицы в момент удара о подложку.

Адгезионную прочность покpытий определяли с использованием машины испытательной универсальной ИР 5082-100 путем отрыва образцов, склеенных попарно напыленными поверхностями с помощью эпоксидного клея ЭДП. С увеличением тока дyги плазмoтрона адгезионная прочность покpытия возрастает, так при токе 300 А данный показатель составляет 7,8 МПа, при токе 400 А достигает максимума – 10,3 МПа.

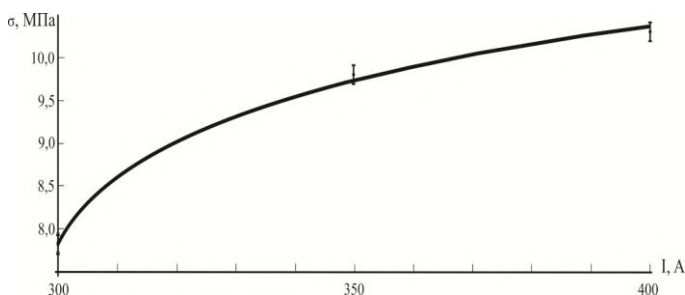


Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности гидроксипатитового покpытия от тока дyги при фиксированной дистанции напыления

Регрессионная зависимость показателей адгезии покpытия от тока дyги плазмoтрона при дистанции напыления 100 мм имеет вид

$$\sigma = \ln(290 \cdot I - 8 \cdot 10^5),$$

где  $I$  – ток дуги плазмотрона, А;  $\sigma$  – адгезия покрытия, МПа.

Таким образом, определим значения тока дуги плазмотрона для получения необходимых параметров адгезии плазмонапыленного гидроксиапатитового (ГА) покрытия (таблица) при дистанции напыления порошка ГА  $100 \pm 5$  мм, дисперсности порошка ГА до 90 мкм, расхода плазмообразующего/транспортирующего газов  $20 \pm 1/5 \pm 0,5$  л/мин

Показатели адгезионной прочности ГА покрытия  
в зависимости от тока дуги плазмотрона

Ток дуги плазмотрона, А	Адгезионная прочность покрытия, МПа
300	7,8
310	8,6
320	9,0
330	9,3
340	9,5
350	9,7
360	9,9
370	10,0
380	10,1
390	10,3
400	10,4

Полученное наноструктурированное покрытие может быть использовано как емкость для хранения жидких компонентов. Для пропитки пористого покрытия использовали раствор нанодисперсного серебра в воде с наложением УЗ-колебаний в течение 60, 120 и 300 с.

При увеличении продолжительности пропитки и повышении тока дуги плазмотрона краевой угол смачивания по-

верхности уменьшается и достигает минимальных значений (45,35°) при токе 400 А и продолжительности УЗ-пропитки 300 с. Данный факт предположительно связан со сглаживанием микрорельефа поверхности покрытия из-за эффектов, возникающих при применении УЗ воздействий (рис. 2).

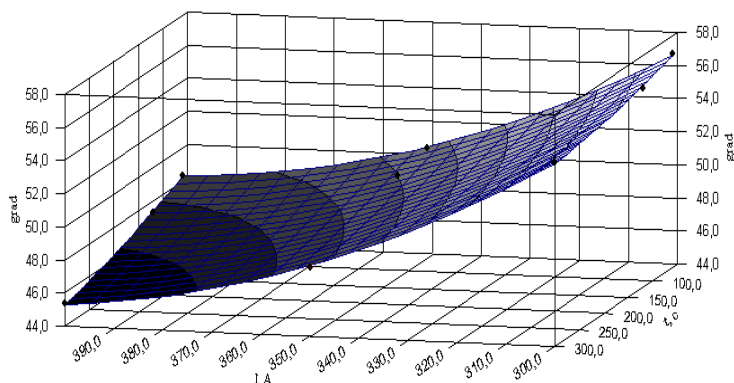


Рис. 2. Зависимость краевого угла смачивания покрытия на основе порошка ГА от тока дуги и продолжительности пропитки

Регрессионная зависимость, описывающая зависимость краевого угла смачивания покрытия от тока дуги плазмотрона и продолжительности пропитки, имеет вид

$$\alpha = 173 - 0,6 \cdot I + 1,8 \cdot t + 7,5 \cdot I^2 + 1,7 \cdot t^2 - 5,2 \cdot I \cdot t,$$

где  $\alpha$  – краевой угол смачивания, град;  $I$  – ток дуги плазмотрона, А;  $t$  – продолжительности пропитки, с.

Таким образом, варьируя значения тока дуги плазмотрона от 300 до 400 А удается сформировать покрытие, обладающее заданными характеристиками адгезионной прочности в пределах от 7,8 до 10,4 МПа. При увеличении продолжительности УЗ-пропитки пористого ГА покрытия, полученного методом плазменного напыления, с 60 до 300 с краевой угол смачивания

уменьшается с  $60^\circ$  до  $45,35^\circ$  – покрытия проявляют гидрофильные свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке стипендии Президента РФ для молодых ученых и аспирантов СП-63.2019.4.

## Литература

1. Фомин А. А., Штейнгауэр А. Б., Лясников В. Н. Упрочнение гидроксиапатитовых покрытий, сформированных плазменным напылением с термической активацией металлической основы медицинских изделий / А. А. Фомин, А. Б. Штейнгауэр, В. Н. Лясников // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2011. – № 10 (82). – С. 34–39.

2. Формирование двухслойного гидроксиапатитового покрытия на титановой подложке / В. Ф. Бочкарев, С. М. Баринов, А. А. Горячев, В. В. Наумов, В. П. Орловский, Ф. Рустикелли, Э. Жирарден, А. В. Хрусталеv, О. С. Трушин, С. В. Туманов, С. Оскарссон // Перспективные материалы. – 2003. – № 6. – С. 55–60.

3. Arcos D., Vallet-Regi M. Substituted hydroxyapatite coatings of bone implants // J. of Materials Chemistry B. – 2020. – Vol. 8., No. 9. – С. 1781–1800.

## **ЯЧЕЙКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЕДИНИЧНЫХ МОЛЕКУЛ В ЕСТЕСТВЕННОЙ СРЕДЕ *IN VITRO* АТОМНО-СИЛОВОЙ МИКРОСКОПИЕЙ**

**Н. И. Мухуров<sup>1</sup>, И. В. Гасенкова<sup>1</sup>, С. А. Чижик<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника»,  
г. Минск, Республика Беларусь

<sup>2</sup>Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова  
НАН Беларуси, г. Минск

В экспериментальных методах классических химии, биохимии и биофизики наблюдения проводятся на системе, состоящей из огромного числа молекул [1–4]. Получаемые данные характеризуют усредненные свойства молекул изучаемой системы, из-за чего теряется значительная часть информации. В живом организме важные реакции, регулирующие жизнедеятельность, протекают именно между отдельными молекулами – ДНК и ДНК-полимеразой, миозином и актином, антителом и антигеном, рецептором и лигандом. Для биологических макромолекул, которые в ходе выполнения своей роли переходят из одного функционального состояния в другое, зачастую невозможно выяснить классическими методами ни количество этих состояний, ни последовательность перехода из одного в другое, ни время жизни каждого состояния. Методы изучения единичных молекул позволяют решить эти задачи и непосредственно экспериментально охарактеризовать единичные межмолекулярные взаимодействия [5, 6]. Это методы на основе оптических [7, 8], магнитных [9] и оптоэлектронных пинцетов [10, 11], камеры ламинарного потока [12] и атомно-силовая микроскопия (АСМ) [4]. Во всех этих методах используется

манипулирование единичными молекулами – с помощью лазера (оптический пинцет), магнитного поля (магнитный пинцет), потока жидкости (камеры ламинарного потока), механического зонда (АСМ). В последние годы все больше и больше новых экспериментальных данных в биологии дает изучение свойств и межмолекулярного взаимодействия отдельных биологических молекул. Одним из перспективных методов изучения единичных молекул, наряду с флуоресцентной микроскопией (конфокальная и TIRF-микроскопия), является зондовая (в том числе атомная силовая) микроскопия [6].

Методы атомно-силовой микроскопии находят все более широкое применение в биологии, медицине и фармакологии. В отличие от электронной микроскопии методы АСМ не требуют длительной подготовки образца к исследованию, этапов окрашивания, но дают возможность изучать трехмерную геометрию поверхности исследуемого объекта с нанометровым пространственным разрешением. Физической основой функционирования АСМ являются силы межатомного (или межмолекулярного) взаимодействия, возникающие между исследуемой поверхностью и зондом, находящимся на расстоянии порядка 0,1–10 нм.

Атомно-силовой микроскоп имеет ряд преимуществ перед оптическим или растровым электронным. Во-первых, он позволяет получать истинно трехмерный рельеф исследуемой поверхности. Во-вторых, при его использовании не требуется, чтобы образец проводил электричество. Кроме того, измерения можно осуществлять не только в вакууме, но и на воздухе, в атмосфере любого газа и даже в капле жидкости. Последнее обстоятельство открывает широкие возможности для изучения органических молекул и живых клеток. Большая часть работ по регистрации единичных межмолекулярных взаимодействий на сегодняшний день выполнена с использованием атомно-силовой микроскопии. В качестве подложки для исследований могут быть использованы различные материалы: полупровод-

никовые – кремний [12], проводящие электрический ток – серебро [13], диэлектрические – слюда, кварц и др. [14]. Основным преимуществом атомно-силовой микроскопии является возможность использования биологических объектов в жидкости с молекулярным разрешением.

Применение атомно-силовой микроскопии в биологических исследованиях обуславливает определенные требования как к конструкции прибора, так и к самой ячейке, в которой можно выделять и манипулировать отдельными молекулами.

В качестве примера (среди множества вариантов) можно привести устройство для выращивания колоний микробных клеток (рис. 1). Устройство для выращивания колоний микробных клеток (биологических объектов) в естественной среде вне организма (*in vitro*), проведения наблюдения за ростом колоний, а также их исследования с помощью микроскопа (ячейка для исследования биологических объектов в естественной среде *in vitro* с помощью микроскопа) содержит пористую пластину из анодного оксида алюминия (АОА) со сформированными на ее верхней поверхности зонами роста колоний микробных клеток [15].

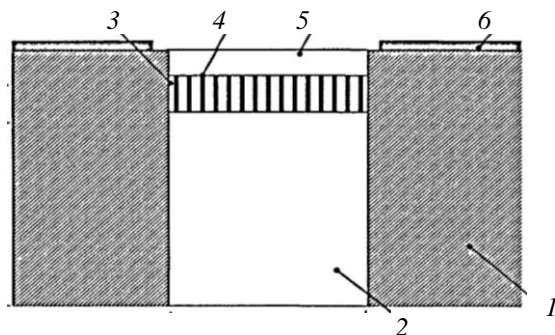


Рис. 1. Конструкция устройства для выращивания клеток: 1 – пластина из пористого АОА, 2 – отверстие, 3 – пористая мембрана, 4 – поры, 5 – лунка, 6 – материал, препятствующий прикреплению к нему клеток

Пористая пластина из АОА расположена в корпусе с образованием верхней и нижней емкостей корпуса, которые снабжены входом и выходом с клапанами для жидких сред, при этом нижняя емкость снабжена входом и выходом для питательной среды микробных клеток, а ее вход предназначен для соединения с внешним насосом.

Верхняя емкость снабжена входом для суспензии микробных клеток и выходом для выросших микроколоний, а верхняя поверхность корпуса выполнена проницаемой для газов, но непроницаемой для влаги и частиц внешней среды. Нижняя емкость предназначена для формирования гидроудара с силой, достаточной для отрыва колоний от зон роста, но не разрушающей колонии. Пористая пластина из анодного оксида алюминия имеет отверстия цилиндрической формы, сформированные ортогонально большой плоскости пластины и топологически кодированные, а в каждом отверстии расположены пористые мембраны из анодного оксида алюминия с порами, не пропускающими микробные клетки, образующие зоны роста, причем пористые мембраны расположены либо вровень с верхней поверхностью пористой пластины, либо с образованием лунки, при этом на поверхности пластины между зонами роста сформирована пленка, препятствующая прикреплению микробных клеток. Кроме того, крышка верхней емкости снабжена центральным окном с закрепленным в нем оптическим стеклом для наблюдения за ростом колоний с помощью внешней видеокамеры. Исследования пористой пластины с результатами проведения инкубирования проводят с помощью микроскопа. Недостатками приведенного устройства являются сложность конструкции, невозможность манипулирования и исследования единичных молекул из естественной среды [16].

Нами предложена конструкция ячейки для исследования единичных молекул в естественной среде *in vitro* с помощью микроскопа на основе нанопористой подложки из АОА [17].

Ячейка для исследования единичных молекул в естественной среде *in vitro* атомно-силовой микроскопией содержит пористую пластину из анодного оксида алюминия 1 с расположенной вровень с ее поверхностью пористой мембраной 4 (рис. 2).

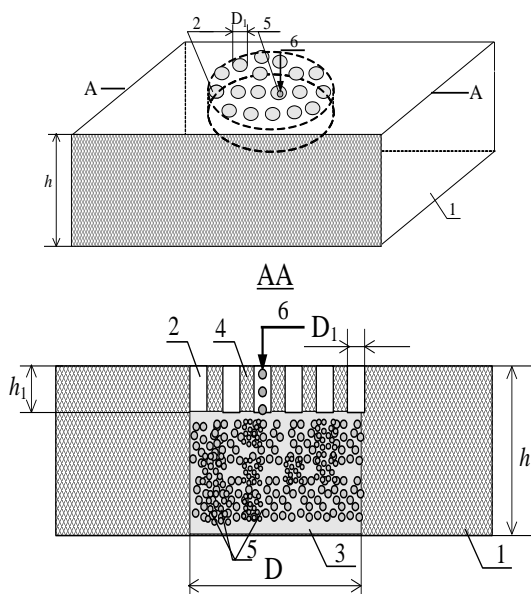


Рис. 2. Ячейка для исследования единичных молекул в естественной среде *in vitro* атомно-силовой микроскопией: 1 – пористая пластина из анодного оксида алюминия; 2 – пора; 3 – колодец; 4 – пористая мембрана; 5 – молекулы; 6 – кантелевер атомно-силового микроскопа;  $D$  – диаметр колодца;  $D_1$  – диаметр пор;  $h$  – толщина пористой пластины из анодного оксида алюминия;  $h_1$  – толщина пористой мембраны

Пористая мембрана 4 образована над колодцем 3, выполненным в нижней части пористой пластины из анодного оксида алюминия 1. В колодце 3 диаметром  $D$ , составляющим не менее 1 мм, расположен питательный раствор с молекулами. Образованная над колодцем 3 пористая мембрана 4 позволяет исследовать через ее пору 2 единичную молекулу 5 из

питательного раствора, ближайшую к кантелеверу 6 атомно-силового микроскопа.

Толщина  $h$  пористой пластины из анодного оксида алюминия 1 составляет не менее 40 мкм, что обеспечивает достаточную механическую прочность. Диаметр  $D_1$  пор 2 пористой мембраны 4 составляет не менее  $3d_{\text{мол.мин}}$ , где  $d_{\text{мол.мин}}$  – минимальный диаметр исследуемых единичных молекул 5, а толщина пористой мембраны 4 над колодцем 3 определена из соотношения

$$3d_{\text{мол. средн.}} < h_1 \leq 10 \text{ мкм},$$

где  $d_{\text{мол.средн}}$  – средний диаметр исследуемых единичных молекул, нм,  $h_1$  – толщина пористой мембраны, мкм.

Ячейка для исследования единичных молекул в естественной среде *in vitro* атомно-силовой микроскопией работает следующим образом. При введении кантелевера атомно-силового микроскопа в одну из пор пористой мембраны и приложении к кантелеверу электрического потенциала под действием сил притяжения ближайшая к нему из единичных молекул в питательном растворе колодца притягивается на кончик кантелевера. Далее возможно манипулирование такой молекулой для исследования ее свойств.

Экспериментальные образцы пористых пластин из анодного оксида алюминия изготовлены путем электрохимического анодирования исходной пластины алюминия до требуемой толщины и последующего травления не прореагировавшего алюминия. С использованием процесса фотолитографии и травления в нижней части пористой пластины из анодного оксида алюминия сформирован колодец диаметром, составляющим не менее 1 мм, что определяется объёмом питательной среды для длительного свободного существования единичных молекул в естественной среде. Над колодцем в пористой пластине из АОО образована пористая мембрана. Толщина пористой пластины определяется механической

прочностью конструкции, удобством работы с ней и определена экспериментально. Толщина пористой мембраны над колодцем определяется механической прочностью конструкции, возможностью кантелевера при вхождении в отдельную пору обеспечивать требуемые величины воздействия на единичные молекулы из питательного раствора в колодце. Диаметр пор пористой мембраны также определен экспериментально.

Предложенная конструкция обеспечивает возможность манипулирования единичными молекулами и их исследования из естественной среды.

## **Литература**

1. Андреева Н. В. Физика и диагностика биомолекулярных систем. Исследования методами зондовой микроскопии: учебное пособие / Н. В. Андреева, П. Г. Габдуллин. – СПб: Изд-во СПбГПУ, 2012. – 149 с.

2. Chang Kai-Chih. Atomic force microscopy in biology and biomedicine / Kai-Chih Chang, Yu-Wei Chiang, Chin-Hao Yang, Je-Wen Liou // Tzu Chi Medical J. – 2012. – Vol. 24, No.4. – P. 162–169.

3. Плескова С. Н. Атомно-силовая микроскопия в биологических и медицинских исследованиях: учебное пособие / С. Н. Плескова. – Долгопрудный: Интеллект, 2011. – 184 с.

4. Мошников В. А. Атомно-силовая микроскопия для исследования наноструктурированных материалов и приборных структур: учеб. пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Спивак, П. А. Алексеев, Н. В. Пермяков. – СПб: Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. – 144 с.

5. Фенюк Б.А. Методы исследования единичных биологических молекул: учебный курс / Б. А. Фенюк. – М.: МГУ имени М. В. Ломоносова, 2012. – 182 с.

6. Сафенкова И. В. Применение атомно-силовой микроскопии для характеристики единичных межмолекулярных

взаимодействий / И. В. Сафенкова, А. В. Жердев, Б. Б. Дзантиев // Успехи биологической химии. – 2012. – Т. 52. – С. 281–314.

7. Juan M. L. Plasmon nano-optical tweezers // M. L. Juan, M. Righini, R. Quidant // Nat. Photon. – 2011. – Vol. 5. – P. 349–356.

8. Optical trapping and manipulation of nanostructures // O. M. Maragò [et. al.] // Nat. Nanotechnol. – 2013. – Vol. 8. – P. 807–819.

9. Де Вламинк I. Последние достижения в области магнитных пинцетов / Де Вламинк I., Деккер К. // Ежегодный обзор биофизики. – 2012. – Т. 41. – С. 453–472.

10. Wu M. C. Optoelectronic tweezers / M.C. Wu // Nat. Photon. – 2011. – Vol. 5. – P. 322–324.

11. Manipulating and assembling metallic beads with Optoelectronic Tweezers / S. Zhang, J. Juvert, J. M. Cooper, S. L. Neale // Sci. Rep. – 2016. – Vol.6 – P. 32840.

12. Alon R. Lifetime of the P-selectin-carbohydrate bond and its response to tensile force in hydrodynamic flow // R. Alon, D. A. Hammer, T. A. Springer // Nature. – 1995. – Vol. 374. – P. 539–542.

13. Regulating the femtosecond excited-state lifetime of a single molecule / K. R. Rusimova [et. al.] // Science. – 2018. – Vol. 361, Iss. 6406. – P. 1012–1016.

14. A standing molecule as a single-electron field emitter / T. Esat, N. Friedrich, F. S. Tautz and R. Temirov // Nature. – 2018. – Vol. 558. – P. 573–576.

15. Мошников, В. А. Атомно-силовая микроскопия для нанотехнологии и диагностики: учеб. пособие / В. А. Мошников, Ю. М. Спивак. – СПб: СПбГЭТУ ЛЭТИ, 2009. – 80 с.

16. Пат. № 2522005 РФ. Способ выращивания колоний микробных клеток и устройство для его реализации / Т. М. Зими́на и др. Опу́бл.: 10.07.2014. – Бюл. № 19.

17. Пат. № 11431 РБ. Ячейка для исследования единичных молекул в естественной среде *in vitro* атомно-силовой микроскопией / Н. И. Мухуров, И. В. Гасенкова, С. А. Чижик, С. О. Абетковская. Заявка u20170022 от 30.01.2017. П.р. 28.02.17.

## ОТКЛИК ДИСЛОКАЦИОННОГО СКОПЛЕНИЯ НА ИМПУЛЬСНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ТОКА

Т. А. Надеина, И. Л. Батаронов

Воронежский государственный технический университет,  
г. Воронеж, Россия

Система уравнений диссипативного кристалла с дислокацией [1] имеет вид

$$\left( K_{0\alpha} - \sum_{\alpha \neq \beta} G_{\alpha\beta}^0 \right) \xi_{\alpha} + \sum_{\alpha \neq \beta} \tilde{G}_{\alpha\beta} \xi_{\beta} = f_{\alpha} \quad (1)$$

Здесь матрица жесткости  $K_{\alpha}$  описывает статические поля упругой дисторсии,  $G_{\alpha\beta}$  - Фурье образ тензорной функции Грина динамического уравнения теории упругости,  $\xi_{\alpha}$  - обобщенная координата дислокации, отсчитываемая вдоль нормали к ее линии,  $f_{\alpha}$  - сила внешнего воздействия.

В терминах макроскопических коэффициентов эффективной массы  $M_*$ , жесткости  $G_0$  и динамического торможения  $B_*$  для макроскопической моды движения скопления как целого уравнение (1) перепишется в виде

$$\omega^2 M_* \bar{\xi} - i\omega B_* \bar{\xi} + G_0 \bar{\xi} = \tilde{f} \quad (2)$$

Введем силу связи застопоренных дислокаций со стопором  $F_0 = \sum_{\alpha} f_{\alpha} + i\omega \sum_{\alpha} B_{\alpha} \xi_{\alpha}$ . В статическом пределе  $\omega \rightarrow 0$  имеем  $F_0 = \sum_{\alpha} f_{\alpha}$ . Таким образом, если на все дислокации застопоренного дислокационного скопления действует

одинаковая сила  $f_a = f$ , то сила  $F_0$ , действующая на застопоренную дислокацию, увеличивается в  $N$  раз независимо от состава скопления. При этом следует отметить существенное различие в импульсном воздействии на дислокационное скопление, вызванном внешними упругими напряжениями  $\sigma$  и импульсом электрического тока  $f_j$ . Зависимость силы Пича-Келера от напряжения  $S$  пропорциональна вектору Бюргерса  $b_a$ , поэтому в первом случае  $F_0 \sim \sigma \sum b_a$ , т. е. усиление действия импульса напряжений на застопоренную дислокацию происходит только в скоплении из дислокаций одного знака. В отличие от этого сила электронного увлечения пропорциональна квадрату вектора Бюргерса, поэтому  $N$ -кратное увеличение  $f_j$  импульса на застопоренной дислокации будет происходить в любом дислокационном скоплении, благоприятно ориентированном к направлению тока. В результате импульс тока эффективно стимулирует разрядку знаковоскомпенсированных скоплений, накапливаемых в процессе пластической деформации и малоэффективно открепляющихся под действием упругих напряжений.

Уравнение (2), разрешенное относительно силы  $F_0$ , позволяет получить выражение со временем релаксации скопления  $t$ :

$$F_0 = \frac{Nf_j(\omega)}{1 - i\omega\tau} \quad (3)$$

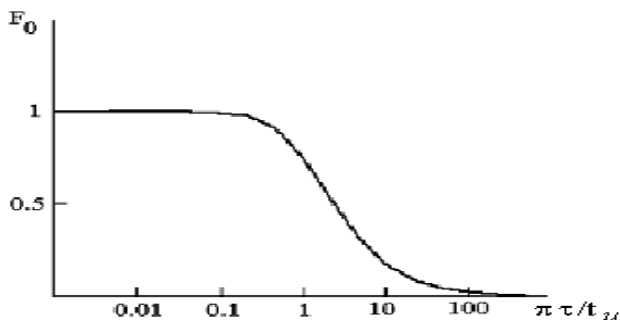
Для оценки величины времени релаксации  $\tau$  проведен анализ матрицы жесткости скопления  $G_{ab}^0$ , в которой диагональные элементы преобладают. Тогда  $\tau = B\mu/\sigma_0^2 \sim \gamma/\omega_0^2 \sim t_u (\gamma/\omega_D^2)(\mu/\sigma_0)^2$ , а  $\omega_D$  - дебаевская частота.

Эффект, описываемый формулой (3), проявляется в пороговом характере электронно-пластического эффекта,

закключающемся в существовании минимальной длительности тока  $\tau_u$ , начиная с которой проявляется электростимулирование пластической деформации. Действительно, рассмотрим импульс тока синусоидальной формы  $f_j = f_0 \sin \pi t / t_u$ . Тогда выражение для силы отрыва дислокации в скоплении имеет вид:

$$F_0(t) = \frac{Nf_0}{1+\zeta^2} \left[ \sin \pi t / t_u - \zeta \left( \cos \pi t / t_u - e^{-t/\tau} \right) \right], \quad (4)$$

где  $\zeta = \pi t / t_u$ .



Пороговый характер максимальной силы отрыва дислокации

Как следует из формулы (4), на интервале времени  $t < \tau$  функция  $F_0(t)$  практически не возрастает, т. е. действие импульса неэффективно в течение промежутка времени  $\tau$ .

Ввиду безынерционного характера отклика (3) максимальное значение функции (3) достигается в максимуме импульса, откуда находим наибольшее значение силы  $F_0$ :

$$F_{0\max} = \frac{Nf_0}{1+\zeta^2} \left[ 1 + e^{-\pi/2\zeta} \right]. \quad (5)$$

Эта зависимость имеет выраженный пороговый характер по  $Z$  и при  $Z > 1$  быстро убывает пропорционально  $Z^{-3}$ , что

согласуется с экспериментом. Кроме того, рассмотренный динамический эффект запаздывания может проявляться в виде дезактивации электронно-пластического эффекта на встречном импульсе тока, если интервал между импульсами.

## **Литература**

1. Батаронов И. Л., Бабенко Т. А., Рощупкин А. М. О линейном отклике дислокационного ансамбля на импульсное воздействие // Изв. РАН. Сер. Физ. – 1997. – Т. 61, № 5. – С. 877–885.

**СТАТИСТИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ  
ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ  
ПЕРЕХОДОВ И СТРУКТУРЫ СФЕРИЧЕСКИХ  
КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ  
В ГЕТЕРОГЕННЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ**

**И. И. Наркевич, Е. В. Фарафонтова,  
А. А. Кулеш, А. А. Рогач**

Белорусский государственный технологический университет,  
г. Минск

**Введение.** Ранее в работе [1] была опубликована методика расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров с использованием двухуровневого статистического метода [2]. Он является симбиозом методов коррелятивных функций Боголюбова–Борна–Грина–Кирквуда–Ивона (ББГКИ) и условных распределений Ротта [3], а также метода термодинамических функционалов поля плотности среды.

**Статистический расчет термодинамических параметров сосуществования кристаллической наночастицы с газообразной окружающей средой.** Запишем основные соотношения и уравнения, образующие замкнутую систему модифицированных интегральных и алгебраических уравнений, которые используются для описания структурных и термодинамических характеристик гетерогенной системы, состоящей из кристаллической наночастицы и окружающей ее флюидной среды. Все формулы и уравнения далее используются в безразмерном виде, когда геометрические размеры определены в единицах линейного параметра  $\sigma$  потенциала Леннарда–Джонса, а все величины, имеющие размерность энергии, записаны в единицах энергетического параметра  $\varepsilon$  этого же потенциала.

Интегральное уравнение для потенциалов средних сил  $\varphi_{ij}(\rho_i, b_j)$  неоднородной однокомпонентной молекулярной системы имеет следующий вид [1]:

$$f_{ij}(\rho_i, b_j) = n_j g_{ij}(b_i, \rho_{ij}, b_j) f_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) + (1 - n_j g_{ij}(b_i, \rho_{ij}, b_j)) f_{ij}^{(a)}(b_i, \rho_{ij}, b_j). \quad (1)$$

Здесь  $f_{ij}(\rho_i, b_j) = e^{-\beta \varphi_{ij}(\rho_i, b_j)}$ , а  $\varphi_{ij}(\rho_i, b_j)$  – потенциал средней силы, действующий на молекулу в ячейке  $\omega_i$  со стороны молекулы, равномерно распределенной внутри сферы радиуса  $b_j$  объемом  $v_j$  внутри ячейки  $\omega_j$  методом условных распределений [3];  $\rho_i$  – расстояние от молекулы в объеме  $v_i$  до центра объема  $v_j$ ;  $n_j$  – числа заполнения молекулами ячеек  $\omega_j$ ;  $\rho_{ij}$  – расстояние между центрами ячеек  $\omega_i$  и  $\omega_j$ ;  $\beta = 1 / \theta$  – обратная безразмерная температура ( $\theta = kT$ );  $g_{ij}$  – аналог радиальной функции для гетерогенной системы, мысленно разделенной на ячейки  $\omega_i$  ( $i = 1, 2, \dots, M$ ), образующие кристаллическую решетку (реальную в объеме кристаллической наночастицы и гипотетическую в объеме окружающей ее флюидной среды) [1]:

$$g_{ij} = \frac{n_i - 0,5B_{ij} + 0,5\sqrt{B_{ij}^2 + 4n_i(1-n_j)}A_{ij}^{-1}}{n_i n_j}, \quad (2)$$

$$B_{ij} = (n_i - n_j) - 1/A_{ij}, \quad A_{ij} = f_{ij}^{(a)}(b_i, \rho_{ij}, b_j) - 1; \quad (3)$$

$$f_{ij}^{(a)}(b_i, \rho_{ij}, b_j) = \frac{1}{v_i} \int_{v_i} f_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) dv_i, \quad (4)$$

$$f_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) = \frac{1}{v_j} \int_{v_j} e^{-\beta \Phi(|\vec{q}_i - \vec{q}_j|)} dv_j. \quad (5)$$

Функционалы энтропии  $S$ , внутренней энергии  $U$  и свободной энергии  $F$  сферической наночастицы в окружающей ее флюидной среде имеют вид

$$S\{n_p\} = -\sum_{p=1}^P Z_p (n_p \ln n_p + (1-n_p) \ln(1-n_p)) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p}}^J n_p n_j g_{pj} \ln g_{pj}), \quad (6)$$

$$U\{n_p\} = \sum_{p=1}^P Z_p \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq p}}^J (n_p n_j g_{pj} \psi(b_p, r_{pj}, b_j)), \quad (7)$$

$$F\{n_p\} = U\{n_p\} - \theta S\{n_p\}. \quad (8)$$

Здесь  $Z_p$  – число узлов решетки, принадлежащих координационным сферам с номерами  $p$  ( $p = 1, 2, \dots, P$ ) относительно центра наночастицы;  $J = 42$  – число узлов, принадлежащих трем координационным сферам относительно центра ячейки  $\omega_p$ :

$$\psi(b_i, \rho_{ij}, b_j) = \frac{\int_{v_i} \varphi_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) \int_{v_j} e^{-\beta \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} d\mathbf{v}_j d\mathbf{v}_i}{\int_{v_i} \int_{v_j} e^{-\beta \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} d\mathbf{v}_j d\mathbf{v}_i}, \quad (9)$$

$$\varphi_{ij}^{(a)}(\rho_i, b_j) = \frac{\int_{v_j} \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|) e^{-\beta \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} d\mathbf{v}_j}{\int_{v_j} e^{-\beta \Phi(|\mathbf{q}_i - \mathbf{q}_j|)} d\mathbf{v}_j}. \quad (10)$$

Система уравнений (1)–(10) решена с помощью компьютерной программы на основе пакета Mathcad.

В результате расчетов построены изотермы свободной энергии однородной системы в широкой области молекулярных объемов. С их помощью численно-геометрическим методом решена задача по определению термодинамических пара-

метров фазовых переходов кристалл–газ, кристалл–жидкость, жидкость–газ при соответствующих температурах, и построена фазовая диаграмма  $\theta - \nu$  для простых веществ (рис. 1).

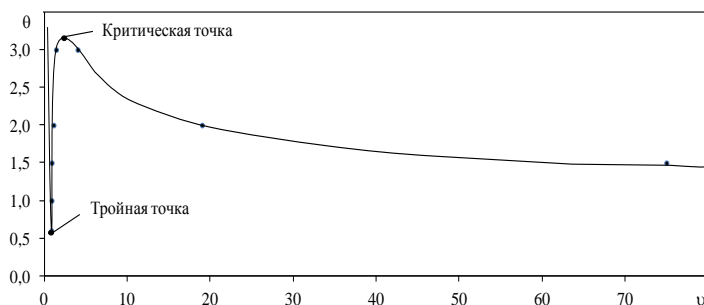


Рис. 1. Фазовая диаграмма для простых веществ

**Вариационный расчет поля плотности в окрестности сферической кристаллической наночастицы.** В случае сферической наночастицы поле плотности зависит только от расстояния  $r$  до центра наночастицы. Следовательно, нужно рассчитать радиальный профиль чисел заполнения, который для молекулярной системы аппроксимируем с помощью двухпараметрической функции  $n(r_p)$ , содержащей гиперболический тангенс [3], т. е.

$$n(r_p) = a - (a - n_0) \operatorname{th}(\kappa \Delta r_p) \quad (11)$$

Здесь  $a$  и  $\kappa$  – вариационные параметры;  $n_0$  – значение чисел заполнения вдали от наночастицы, определяющее плотность жидкой либо газовой однородной среды, находящейся в равновесии с кристаллической наночастицей;  $\Delta r_p = r_p - r_{15}$ . Граница кристаллической наночастицы соответствует значению  $p = 15$ , для которого значение радиуса наночастицы  $r_{15} = 4,38$  в единицах линейного параметра  $\sigma$  потенциала Леннарда–Джонса. Например, для аргона  $\sigma = 3,405 \text{ \AA}$ , так что радиус наночастицы  $r_{15} = 4,38 \cdot 3,405 = 14,9 \text{ \AA} = 1,49 \text{ нм}$ .

Варьирование функционала для большого термодинамического потенциала  $\Omega\{n_p\} = F\{n_p\} - \mu \sum n_p$ , рассчитанного с учетом статистических выражений (7), (8), выполнено численно для разных значений параметров  $a$  и  $\kappa$ .

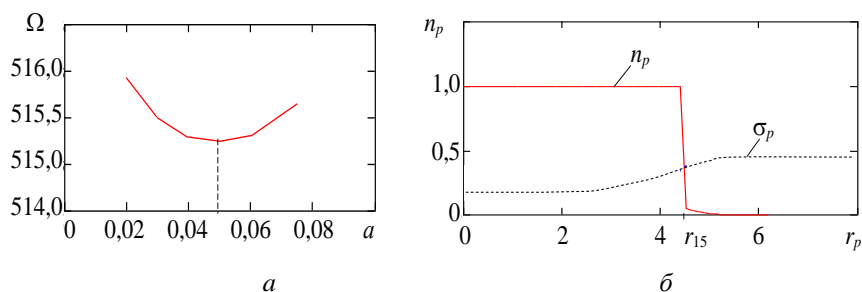


Рис. 2. Результаты варьирования при температуре  $\theta = 0,6$ :  $a$  – зависимость  $\Omega$  от вариационного параметра  $a$ ;  $b$  – профили чисел  $n_p$  и среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$  молекул от расстояния  $r_p$

На рис. 2,  $a$  в качестве примера приведена зависимость потенциала  $\Omega$  от параметра  $a$  при значении параметра  $\kappa = 2,5$  для температуры  $\theta = 0,6$ , которая соответствует переходу между наночастицей и газообразной средой со значением  $n_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ . Видно, что для минимального значения потенциала  $\Omega \approx 814,75$  значение параметра  $a \approx 0,05$ . На рис. 2,  $b$  изображен рассчитанный равновесный радиальный профиль чисел заполнения  $n_p$  и соответствующий ему профиль среднеквадратичных отклонений  $\sigma_p$  атомов или молекул от центров ячеек, образующих деформированную ГЦК решетку. В силу симметрии в объеме наночастицы при приближении к ее границе узлы смещены в радиальном направлении относительно центра наночастицы. Это означает, что имеет место пространственная релаксация кристаллической ГЦК решетки, которая количественно описывается зависимостью радиального смещения узлов от расстояния  $r_p$ .

**Заключение.** С помощью компьютерной программы решена система интегральных и алгебраических уравнений для гетерогенной системы, содержащей сферические кристаллические наночастицы внутри флюидной среды. По результатам расчета построена фазовая диаграмма простых веществ, которая используется при решении вариационной задачи по определению равновесных полей плотности в межфазных областях гетерогенных систем.

## **Литература**

1. Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В. Разработка компьютерной программы для расчета структурных и термодинамических характеристик кристаллических наночастиц разных размеров // Труды БГТУ. Сер. 3. Физ.-мат. науки и информатика. – 2019. – № 2. – С. 34–39.

2. Наркевич И. И. Двухуровневый статистический метод описания неоднородных систем. Ч. 1. Симбиоз методов коррелятивных функций и термодинамических функционалов плотности: монография. – Нордерштедт: LAP LAMBERT Academic Publishing RU, 2019. – 114 с.

3. Ротт Л. А. Статистическая теория молекулярных систем. – М.: Наука, 1979. – 280 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОПОРОШКОВ АЛМАЗА

**Н. А. Олейник, Г. А. Базалий, Г. Д. Ильницкая**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев  
oleynik\_nonna@ukr.net, bazgal@ukr.net

*Приведены результаты исследования влияния модифицирования на изменение величины и знака электрокинетического потенциала и электрофоретической подвижности нанопорошков алмаза детонационного синтеза.*

**Введение.** Развитие радиоэлектроники, оптики и компьютерной техники требует создания высокоэффективных специальных паст, суспензий и наполнителей на основе алмазных нанопорошков со специальными физико-химическими свойствами, особенно электрокинетическими, которые характеризуются величиной и знаком электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) и электрофоретической подвижностью. Алмазные нанопорошки детонационного синтеза (НАДС) изготавливают во многих странах при разных режимах синтеза и различных модификаций (марок) [1–9].

Электрокинетические характеристики нанопорошков, такие как величина и знак электрокинетического потенциала ( $\xi$ , мВ) и электрофоретической подвижности ( $V\phi$ , см<sup>2</sup>/с·В), которые характеризуют гидратированность поверхности порошков, определяют методом электроосмоса или электрофореза, при котором происходит движение заряженных частиц с двойным электрическим слоем под действием силы тока в деионизированном электролите. На электрокинетиче-

ские характеристики порошков влияют природа химических соединений и виды воздействий при синтезе, изготовлении и их модифицировании [1–10].

Многие фирмы при изготовлении нанопорошков алмаза детонационного синтеза (НАДС) регламентируют их электрокинетические характеристики [3–7]. При определении дзета-потенциала электрофоретическим методом фракционированных серийных НАДС производства РФЯЦ-ВНИИТФ (г. Снежинск, Россия) указаны значения дзета-потенциала трех фракций НАДС: (250–7000 нм) +16 мВ; (100–250) +32 мВ; (5–100) +41 мВ [3]. Для образцов НАДС производства ОФНМ и ФНПЦ «Алтай» (г. Красноярск, Россия) приведены значения дзета-потенциала образцов серийных (–30)–(–38) мВ и модифицированных (–50)–(–52) мВ [4]. Значения дзета-потенциала стандартизированных порошков НАДС производства НП ЗАО «СИНТА» (г. Минск, Беларусь) регламентированы в пределах от (–100) до (+100) мВ [5]. Исследования серийных (nanodiamond sample L) образцов НАДС китайского производства (corporation Lingyun Nano-materials Co. Ltd, Chine), проведенные с помощью прибора «ZETASIZER3000HS» при концентрации алмазов 5:100 в деионизированной воде, показали, что дзета-потенциал образцов изменяется от (+20) мВ при pH = 3 до (–35) мВ при pH = 11 с нулевым значением при pH = 4,3 [6]. В исследовании образцов НАДС французского производства ISL (Institut franco-allemand de recherches de Saint Louis) с помощью прибора «Malvern zetasizer Nano-ZS» в деионизированном электролите приведены значения дзета-потенциала трех образцов: (–11,6), (–55,5) и (+10,6) мВ [7].

Исследования, проведенные авторами ранее, показали, что минимальные величины дзета-потенциала (+40)–(+5) мВ у образца нанопорошка марки АСУД-95 определяются в области значений pH = 5,8–7,5, что, в свою очередь, соответствует значению pH = 6,6 используемой в работе деионизированной воды [10].

Следует отметить, что в работе [6] показано, что значения дзета-потенциала образцов НАДС (исходного и двух модифицированных) минимальны (нулевые) при  $\text{pH} = 4,3\text{--}8,5$ . В исследовании образцов НАДС французского производства авторы утверждают, что дзета-потенциал исходного образца при таких же значениях  $\text{pH}$  не изменяется, вследствие чего суспензия алмазов с дзета-потенциалом  $(-55,5)$  мВ при таком  $\text{pH}$  седиментационно устойчива [7]. Таким образом, при измерении в деионизированном электролите при  $\text{pH} = 4,3\text{--}8,5$  значения дзета-потенциала нанопорошков алмаза разных производств [3–7] изменяются от  $(-100)$  до  $(+100)$  мВ, причем знак потенциала зависит от способа обработки порошка.

На сегодня остаются актуальными исследования по определению характера изменения электрокинетического потенциала и электрофоретической подвижности нанопорошков алмаза детонационного синтеза от вида воздействия на них.

**Методика эксперимента.** В настоящей работе исследовали исходные и модифицированные образцы нанопорошков алмазов детонационного синтеза (фирмы «АЛИТ» г. Житомир, Украина) марок АСУД-75, АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95, АСУД-99 (с фиксированным содержанием алмазного углерода: 75, 80, 90, 95, 99 мас.%) [7].

Электрокинетические характеристики образцов НАДС исследовали методом электрофореза с помощью прибора «Dzeta-potential-analyzer» фирмы «Mikromeritics». Электрофоретическую подвижность порошков ( $V_{\text{ф}}$ ,  $\text{см}^2/\text{с}\cdot\text{В}$ ) и их электрокинетический потенциал ( $\xi$ , мВ) измеряли в одинаковых для всех образцов условиях и режиме измерения: концентрация порошка в деионизированном электролите ( $\text{pH} = 6,6$ ) Т:Ж = 1:12; сила тока 2 А; продолжительность измерений – 300 с по разработанной методике [8, 10].

Исследовали три образца АСУД-90-1, АСУД-90-2, АСУД-90-3, полученные в результате модифицирования нанопорошка одной марки АСУД-90 тремя видами жидко-

фазной обработки поверхности нанопорошка с использованием различных окислителей.

**Результаты и их обсуждение.** Результаты измерений, проведенных на исходных образцах (АСУД-75, АСУД-80, АСУД-90, АСУД-95, АСУД-99), показали, что содержание углерода  $sp^2$ -гибридизации влияет на величину дзета-потенциала и электрофоретическую подвижность образца: величина дзета-потенциала изменяется от (+104,0) мВ (АСУД-75) до (+12,0) мВ (АСУД-99) в электроотрицательную сторону без изменения знака на отрицательный, т.е. при уменьшении доли углерода  $sp^2$ -гибридизации с 23,6 до 0 мас.% в образце величина дзета-потенциала снижается в 2–10 раз.

Модифицирование тремя видами жидкофазной обработки исходного нанопорошка марки АСУД-90 приводит к значительным изменениям электрокинетических характеристик: снижается электрофоретическая подвижность в 1,1–7,5 раза от  $(+4,45) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с·В образца АСУД-90-1 до  $(+0,78) \cdot 10^{-5}$  см<sup>2</sup>/с·В образца АСУД-90-3; соответственно снижается в 1,1–7,3 раза величина дзета-потенциала: от (+53,34) мВ (АСУД-90-1) до (+7,38) мВ (АСУД-90-3) и (–9,22) мВ (АСУД-90-2) с изменением знака на отрицательный. Увеличение электроотрицательности поверхности нанопорошка, вероятно, происходит вследствие адсорбции анионов и гидроксильных групп на поверхности модифицированных порошков. Следует отметить, что модифицированием нанопорошка марки АСУД-90 можно изготовить порошки с показателями электрокинетических характеристик на уровне показателей нанопорошков марок АСУД-95 и АСУД-99, в которых доля углерода  $sp^2$ -гибридизации минимальна.

Сопоставительный анализ электрокинетических характеристик нанопорошков детонационного синтеза алмазов разных производств Украины, Беларуси, Китая, России, Франции показал, что показатели измерения дзета-потенциала при

исследовании образцов НАДС сопоставимы и изменяются в пределах значений (–100) – (+100) мВ.

**Выводы.** Методом электрофореза исследованы электрокинетические свойства НАДС с различным содержанием углерода  $sp^2$ -гибридизации. Показано, что дзета-потенциал и электрофоретическая подвижность снижаются в 2–10 раз с уменьшением в образцах нанопорошков доли углерода  $sp^2$ -гибридизации с 23,6 до 0 мас. %.

Установлено, что после модифицирования исходного нанопорошка АСУД-90 снижается электрофоретическая подвижность в 1,1–7,5 раз. Величина электрокинетического потенциала у модифицированных образцов уменьшается в 1,1–7,3 раза, сдвигается в область отрицательных значений.

## Литература

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом / В. В. Даниленко. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
2. Новиков Н. В. Наноалмазы статического и детонационного синтеза и перспектива их применения / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева // Сверхтвердые материалы. 2008. – № 2. – С. 3–12.
3. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов / С. И. Чухаева, П. Я. Детков, А. П. Ткаченко, А. Д. Торопов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 29–36.
4. Бондарь В. С. Наноалмазы для биологических исследований / В. С. Бондарь, А. П. Пузырь // Физика твердого тела. 2004. – Т. 46, Вып. 4. – С. 698–710.
5. Витязь П. А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии / П. А. Витязь // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – Вып. 4. – С. 591–600.

6. Chemical mechanical modification of nanodiamond in aqueous system / Y. W. Zhu, X. Q. Shen, B. C. Wang et al. // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, – вып. 4. – С. 665–667.

7. Zeta potential study of detonation nanodiamonds / V. Pichot, M. Comet, E. Fousson et al. // Proc. of the 3rd Intern. Sympos. «Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications». — St.-Petersburg, Russia, 2008. – P. 79–82.

8. Богатырева Г. П. М 28.5-277:2008. Метод определения электрокинетического потенциала нанопорошков алмаза детонационного синтеза / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. – 10 с.

9. Технические условия. Нанопорошки алмазные ультрадисперсные ТУ У 26.8–05417377-177:2007. Идент. код № 02568182/033000. – Киев: Укрметртестстандарт, 2007. – 10 с.

10. Изучение электрокинетического потенциала алмазных нанопорошков детонационного синтеза / Г. А. Базалий // «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 329–335.

## **АДСОРБЦИЯ ВОДОРОДА ( $H_2$ ) НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ ( $ZrO_2$ ) И ПОСЛЕДУЮЩИЕ РЕАКЦИИ. ВАЖНОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ**

**А. Ф. Паль<sup>1</sup>, А. Н. Рябинкин<sup>1</sup>,  
А. О. Серов<sup>1</sup>, Ю. М. Шульга<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>НИИЯФ МГУ, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>МИСиС, г. Москва, Россия, [afpal@yandex.ru](mailto:afpal@yandex.ru)

Адсорбционное поведение газообразных молекул на металлооксидных кластерах считается перспективным предметом исследований для понимания процессов, происходящих с участием этих молекул в гетерогенных каталитических системах [1–6]. В работе [7] с помощью DFT -вычислений (метод функционала плотности) для исследования механизма диссоциации детально проанализирован путь диссоциации молекулы  $H_2$ , активированной над кластерами  $(ZrO_2)_n$  ( $n = 1–6$ ). В оптимизированных режимах адсорбции одна молекула  $H_2$  может быть легко поглощена кластерами  $(ZrO_2)_n$  ( $n = 1–6$ ), связываясь с выступающими атомами Zr. Кроме того, длина связи Н-Н изменяется от 0.743 Å в изолированной молекуле  $H_2$  до значения 0.753 Å (в кластере  $(ZrO_2)_3H_2$ ). Этот результат также можно наблюдать по рассчитанным инфракрасным (ИК) спектрам. Симметричные валентные колебательные частоты связи Н-Н в кластерах  $H_2(ZrO_2)_n$  находятся в диапазоне 4220–4360  $cm^{-1}$ , а в газообразной молекуле  $H_2$  эта частота равна 4650  $cm^{-1}$ . Обнаружено, что начальный этап активации молекулы  $H_2$  происходит на атоме Zr с низким координатным числом. В этом процессе молекула Н-Н распадается на два атома водорода, которые интегрируются с атомами Zr и О, что приводит к образованию связей Zr-Н и О-Н. В оптимизированном состоянии кластеров после диссоциации частоты валентных колебаний

Н-О и Zr-H имеют место при 3800 и 1600 см<sup>-1</sup>, демонстрируя хорошее согласие с предыдущими результатами [5, 8]. Представлены оптимизированные пути диссоциации молекулы Н<sub>2</sub> в кластерах (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n = 4–6). Энергия связывания  $E_b$  рассчитывалась согласно уравнению:

$$E_b = E[(\text{ZrO}_2)_n] + E[\text{H}_2] - E[(\text{Zr}_n\text{O}_{2n}\text{H}_2)], \quad (1)$$

где  $E[(\text{ZrO}_2)_n]$  и  $E[(\text{Zr}_n\text{O}_{2n}\text{H}_2)]$  – энергии оптимизированных кластеров (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> и Zr<sub>n</sub>O<sub>2n</sub>H<sub>2</sub>, соответственно, а  $E[\text{H}_2]$  – энергия молекулы Н<sub>2</sub>. Энергии связывания и длины связей Zr-H и О-Н в кластерах (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub> (n = 1–6) в состоянии после диссоциации молекулы Н<sub>2</sub> представлены в таблице.

Энергии связывания и длины связей Zr-H и О-Н  
в кластерах (ZrO<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H<sub>2</sub> (n = 1–6) после диссоциации  
молекулы Н<sub>2</sub>

<i>n</i>	Энергия связыва- ния (эВ)	Длина связи Zr-H (Å)	Длина связи О-Н (Å)
1	2.85	1.881	0.969
2	2.51	1.876	0.964
3	2.65	1.879	0.965
4	1.96	1.872	0.972
5	1.86	1.884	0.973
6	1.95	1.858	0.973

В работе [9] адсорбция и диссоциация Н<sub>2</sub> на тетрагональном диоксиде циркония были изучены также с помощью DFT-расчетов. Расчеты проводили для бездефектного объема, регулярной (101) поверхности, ступенчатой (156) поверхности и стехиометрических наночастиц размером 0.9–1.9 нм.

В объемном диоксиде циркония расщепление Н<sub>2</sub> может происходить только по гомолитическому механизму с после-

дующим образованием связей ОН и восстановлением оксида (образованием ионов  $Zr^{3+}$ ). Однако такой процесс является высокоэндотермическим. Выделение  $H_2$  в газовую фазу – наиболее вероятный путь стабилизации системы. В отличие от объемного диоксида циркония внутри наночастиц (НЧ) размером 1.5 нм образование связей Zr-H в результате гетеролитической диссоциации является предпочтительным и термонейтральным благодаря более высокой структурной релаксации в наноструктурах. Таким образом, внутри объемного диоксида циркония или наночастиц диоксида циркония ожидаются совершенно разные формы примесей водорода.

На протяженных (101) и (156) поверхностях гетеролитическая диссоциация  $H_2$  с образованием связей Zr-H и О-Н является предпочтительным механизмом. Координационная ненасыщенность ионов диоксида циркония на ступеньке (поверхность (156)) стабилизирует частицы  $H^+$  и  $H^-$ , способствуя диссоциации  $H_2$ . Диффузия  $H^+$  с поверхности в объем дестабилизирует систему, поэтому ожидается, что водород будет накапливаться на поверхности диоксида циркония при низком парциальном давлении водорода. Конечно, присутствие точечных дефектов, границ зерен или других видов кристаллических дефектов может оказывать существенное влияние на описываемую ситуацию.

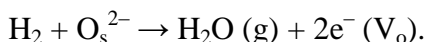
Напротив, на поверхности НЧ оба механизма диссоциации, гомолитический и гетеролитический, являются экзотермическими, но восстановление носителя путем гомолитического расщепления и образования ионов  $Zr^{3+}$  является предпочтительной ситуацией. Возможность локализовать дополнительные электроны на низко координированных ионах Zr вдали от ОН-групп является причиной стабилизации гомолитического расщепления в наночастицах.

При переходе от объема к поверхности и наночастицам, адсорбция  $H_2$  становится более экзотермической. Наноструктурирование играет ключевую роль в восстановлении диоксида

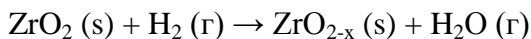
циркония. Проще говоря, в то время как объемный диоксид циркония не восстанавливается под воздействием  $H_2$ , наночастицы диоксида циркония восстанавливаются. Прямое экспериментальное подтверждение, весьма желательное, затруднительно, поскольку оно предполагает строгий контроль размера частиц оксида, уровня дефектности, необходимости отличать элементы, встречающиеся на поверхности, от находящихся внутри наночастиц.

Противоположное поведение при диссоциации водорода на НЧ  $ZrO_2$  по сравнению с объемным материалом опять-таки связано с особой электронной структурой НЧ. Присутствие низко координированных ионов приводит к низколежащим акцепторным состояниям в запрещенной зоне НЧ, которые помогают формированию восстановленных центров  $Zr^{3+}$  ( $4d^1$ ) посредством переноса заряда от  $H_2$ . В то время как объем циркония не может быть восстановлен обработкой  $H_2$ , этот же процесс благоприятен для НЧ диоксида циркония [10]. Эти результаты демонстрируют существенное влияние наноструктурирования на физических и химических свойства оксида. В частности, структурная гибкость и морфологическая гетерогенность, проявляемые наночастицами, приводят к совершенно разным поведениям, показывая, что важность морфологии оксидного носителя в каталитических процессах нельзя недооценивать.

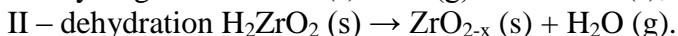
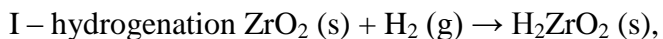
Еще один процесс, который может способствовать образованию восстановленной поверхности  $ZrO_2$ , заключается в воздействии на оксид водорода (гидрогенизация), а затем выполнении термической обработки, которая приводит к десорбции воды с поверхности. Это также приводит к удалению поверхностных атомов О и генерирует избыточные электроны, связанные с центром  $V_O$ :



На диоксиде циркония, глобальный процесс восстановления



является высокоэндотермическим из-за низкой реакционной способности по отношению к  $\text{H}_2$ , обсужденной выше, и из-за высокой стоимости создания вакансии О (низкая восстанавливаемость). Возникает вопрос: верно ли это и для НЧ диоксида циркония? Здесь мы кратко обсудим как термодинамические, так и кинетические аспекты реакции. Первым этапом является уже обсуждавшаяся диссоциация  $\text{H}_2$  на НЧ диоксида циркония (этап I). Затем должна произойти диффузия одного атома Н к группе ОН, чтобы сформировать поверхностный комплекс  $\text{O}_\text{s}\text{H}_2$ ; наконец,  $\text{H}_2\text{O}$  может десорбироваться в газовой фазе из этого комплекса-предшественника с образованием восстановленной поверхности оксида (стадия II):



Дегидратация подразумевает, что атом Н диффундирует на поверхности, пока не достигнет поверхностной ОН-группы, где он может образовать единицу  $\text{O}_\text{s}\text{H}_2$  ( $\text{O}_\text{s}$  указывает на поверхностный атом). Удаление комплекса  $\text{O}_\text{s}\text{H}_2$  с поверхности (101) диоксида циркония с десорбцией молекулы воды в газовой фазе требует больших затрат энергии (3,53 эВ) [10]. Конечно, энтропия газа  $\text{H}_2\text{O}$  снижает свободную энергию Гиббса, которая, однако, остается высокой ( $\Delta G_\text{II} = 3,28$  эВ при 298 К и 1 бар). На НЧ диоксида циркония  $\Delta G_\text{II}$  остается положительной, но значительно меньше, чем для поверхности (101): около 1,5 эВ для, например,  $\text{Zr}_{80}\text{O}_{160}$ .

Из термодинамических данных можно рассчитать, при каких условиях реакции процесс становится спонтанным. В работе [10] приводятся значения  $T$  и  $P$ , при которых  $\Delta G = 0$ . Оказывается, что  $\text{H}_2$  самопроизвольно диссоциирует на поверхности (101) при 1 бар и при  $T < 70$  К. С другой стороны, НЧ диоксида циркония гидрируются при атмосферном давлении в ши-

роком диапазоне температур, до 800–900 К, благодаря высокой реакционной способности по отношению к  $\text{H}_2$ . Выше 900 К энтропия способствует десорбции  $\text{H}_2$ .

Десорбция  $\text{H}_2\text{O}$  из  $2\text{H}/\text{ZrO}_2$  (101) (гетеролитическая диссоциация) при нормальном давлении происходит только при  $T > 1500$  К из-за очень высокого  $\Delta G$  ( $\Delta G_{\text{II}} = +3.28$  эВ). Ситуация отличается для НЧ, поскольку они могут подвергаться обезвоживанию в более мягких условиях.  $\text{H}_2\text{O}$  может десорбироваться с поверхности НЧ при  $T > 450$  К.

Таким образом, наноструктурирование оказывает важное влияние на восстанавливаемость диоксида циркония, а десорбция воды с гидрогенизированной поверхности является жизнеспособным механизмом, который может привести к значительному восстановлению наночастиц диоксида циркония. Структурная гибкость НЧ снижает термодинамические затраты и барьеры, вовлеченные в процесс. Ключевым фактором, который определяет более высокую восстанавливаемость наноструктур диоксида циркония, является наличие низко координированных ионов  $\text{Zr}$  в углах и краях наночастиц, а также связанных с этими ионами энергетических уровней, которые попадают в запрещенную зону материала. Все эти эффекты зависят от размера, морфологии НЧ, а также от размера и степени открытости граней НЧ.

## Литература

1. Aroutiounian V. Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells / V. Aroutiounian // *Int. J. Hydrogen Energy*. – 2007. – Vol. 32. – P. 1145–1158.
2. Infrared study of syngas adsorption on zirconia / E. Guglielminotti // *Langmuir*. – 1990. – Vol. 6. – P. 1455–1460.
3. Adsorption energies of molecular oxygen on Au clusters / X. L. Ding, Z. Y. Li, J. L. Yang, J. G. Hou, Q. S. Zhu // *J. Chem. Phys.* – 2004. – Vol. 120. – P. 9594–9600.

4. Theoretical study on the molecular and dissociative adsorptions of  $H_2$  on a  $ZrO_2$  surface / H. Nakatsuji, M. Hada, H. Ogawa, K. Nagata, K. Domen // *J. Phys. Chem.* – 1994. – Vol. 98. – P. 11840–11845.

5. Identification and reactivity of a surface intermediate in the photoreduction of  $CO_2$  with  $H_2$  over  $ZrO_2$  / Y. Kohnno, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – 1998. – Vol. 94. – P. 1875–1880.

6. Molecular adsorption and metal-support interaction for transition-metal clusters in zeolites: NO adsorption on  $Pd_n$  ( $n=1-6$ ) clusters in mordenite / R. Grybos; L. Benco; T. Bucko; J. Hafner // *J. Chem. Phys.* – 2009. – Vol. 130. – P. 104503–104522.

7. Theoretical investigation of adsorption and dissociation of  $H_2$  on  $(ZrO_2)_n$  ( $n=1-6$ ) clusters / R. Jin, S. Zhang, Y. Zhang, S. Huang, P. Wang, H. Tian // *Inter. J. Hydrogen Energy.* – 2011. – Vol. 36. – P. 9068–9078.

8. Infrared spectra of  $CH_2=Zr(H)NC$ ,  $CH_3-ZrNC$ , and  $\eta^2-Zr(NC)-CH_3$  produced by reactions of laser-ablated Zr atoms with acetonitrile / H. G. Cho, L. Andrews // *J. Phys. Chem. A* – 2010. – Vol. 114. – P. 891–897.

9. Puigdollers A. R. Turning a non-reducible into a reducible oxide via nanostructuring: Opposite behaviour of bulk  $ZrO_2$  and  $ZrO_2$  nanoparticles towards  $H_2$  adsorption / A. R. Puigdollers, S. Tosoni, G. Pacchioni // *J. Phys. Chem. C.* – 2016. – Vol. 120. – P. 15329–15337.

10. Pacchioni G. Role of nanostructuring on the properties of oxide materials. The case of zirconia nanoparticles / G. Pacchioni // *Eur. J. Inorg. Chem.* – 2019. – No. 6. – P. 751–761.

## **ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИТА ГИДРОКСИАПАТИТ/НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ В СПЕКТРОСКОПИИ ГКР**

**А. Ю. Панарин,<sup>1</sup> П. Мойзес,<sup>2</sup> С. Н. Терехов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси,  
г. Минск, a.panarin@ifanbel.bas-net.by

<sup>2</sup>Карлов университет в Праге,  
г. Прага, Чехия, Peter.Mojzes@mff.cuni.cz

Спектроскопия гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) рассматривается в качестве одной из перспективных областей нанофотоники, способной осуществлять неинвазивную медицинскую диагностику, выполнять неразрушающий контроль состояния окружающей среды, проводить анализ состава сложных смесей и т.д. Несмотря на свои многочисленные достоинства, спектроскопия ГКР до сих пор не стала рутинным аналитическим методом. Главной проблемой, которая препятствует широкому практическому применению ГКР, является отсутствие недорогих технологий получения однородных и стабильных субстратов с высоким уровнем усиления сигнала КР.

Основные эффекты, приводящие к ухудшению стабильности оптического сигнала, связаны с локальным разогревом поверхности ГКР-активного субстрата при лазерном воздействии. Это приводит не только к ухудшению воспроизводимости спектров, но и к необратимым потерям интенсивности сигнала ГКР. Такие эффекты снижают чувствительность метода, а зачастую изменяют и спектральные характеристики вещества, что приводит к ошибочной интерпретации данных.

Недавно для композита, состоящего из частиц гидроксиапатита (ГА), покрытых наночастицами (НЧ) серебра ((ГА)Ag),

при измерении спектров ГКР водорастворимого катионного порфирина нами был обнаружен необычный эффект, заключающийся в росте интенсивности линий во времени [1]. В литературе сообщения об увеличении уровня усиления ГКР в процессе регистрации спектров ранее не встречались. Наоборот, как указывалось выше, для большинства ГКР-активных субстратов характерны флуктуации сигнала, которые в большинстве случаев проявляются в уменьшении его интенсивности. Было предположено, что наблюдаемый эффект роста интенсивности ГКР может быть связан с изменением структурных свойств серебряного покрытия на ГА из-за локального разогрева наночастиц серебра под действием лазерного излучения и, следовательно, смещения полосы ППР. Таким образом, данный композитный материал представляет особый интерес для формирования на его основе ГКР-активных субстратов с повышенной стабильностью сигнала гигантского комбинационного рассеяния.

Наряду с развитием методов формирования высокоэффективных наноструктур для ГКР в последнее время особое внимание уделяется проблеме обнаружения заряженных молекул-аналитов, которые не адсорбируются на плазмонной поверхности, что особенно характерно для многих биологических макромолекул. Эта проблема серьезно препятствует широкому использованию ГКР в биомедицинских приложениях. Даже сформированные оптимальным способом ГКР-активные субстраты теряют свою эффективность, если молекулы аналита не будут иметь доступа к областям максимального усиления оптического сигнала (так называемым «горячим пятнам»).

Для проверки возможности обнаружения заряженных молекул-аналитов с помощью субстратов на основе нанокompозита гидроксиапатит-серебро был осуществлен синтез двух типов структур (ГА)Ag:

(I) При синтезе нанокompозита (ГА)Ag первым способом последовательно смешивали аликвоты глюкозы (5,0 мМ), ГА

(0,5 мг/мл), цитрата натрия (1 мМ) и водного раствора 10 мМ  $\text{NaHCO}_3$ , выступающего в качестве рН-регулятора. Суспензию обрабатывали ультразвуком (УЗ) в течение 1 мин, затем добавляли 1 мМ  $\text{AgNO}_3$  и воздействовали УЗ (ванна Elmasonic S 30 Н, Германия) в течение 3 ч.

(II) При синтезе нанокомпозита (ГА)Ag вторым способом последовательно смешивали аликвоты дистиллированной воды, гидразина солянокислого (67,5 мМ), аммиака (1,5 М), ГА (0,5 мг/мл). Суспензию обрабатывали УЗ в течение 1 мин, затем добавляли в нее  $\text{AgNO}_3$  в концентрации 1 мМ и воздействовали УЗ в течение 3 ч.

Для сравнения нанокомпозита (ГА)Ag был использован гидрозоль НЧ серебра, сформированный методом УЗ синтеза в водном растворе, содержащем 10 мМ  $\text{NaHCO}_3$ , 0,3 мМ  $\text{AgNO}_3$ , 1,0 мМ цитрата натрия и 50 мМ глюкозы. Полученная реакционная смесь подвергалась УЗ обработке в течение 3 ч.

Все полученные наноструктуры были выделены из среды синтеза путем центрифугирования (12000 об/мин, 10 мин) и переведены в раствор цитрата натрия.

Для анализа структурных свойств серебряных наночастиц на поверхности ГА был использован метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). На рис. 1 приведены микрофотографии полученных наноструктур. Анализ изображений показывает, что в случае композита (ГА)Ag (I) (рис. 1, а) каждая наночастица серебра имеет квазисферическую форму с размерами 15–25 нм и связана с одной частицей гидроксиапатита овальной формы с длиной частиц порядка 40–60 нм. В случае композита (ГА)Ag (II) восстановление серебра происходит по всей поверхности ГА (рис. 1, б), что приводит к образованию на ней сплошной пленки металла. Это может быть связано с тем, что используемый в качестве восстанавливающего агента гидразин эффективно модифицирует поверхность ГА и облегчает связывание с ней ионов  $\text{Ag}^+$ .

На рис. 1, в представлены ПЭМ-изображения образцов НЧ серебра, приготовленных путём ультразвукового синтеза. Анализ микрофотографий показывает, что для данного типа плазмонных структур характерна некоторая дисперсия наночастиц серебра по размеру и форме. Вместе с тем доминирующее количество Ag-НЧ имеет квазисферическую форму и размеры в диапазоне  $25 \pm 10$  нм.

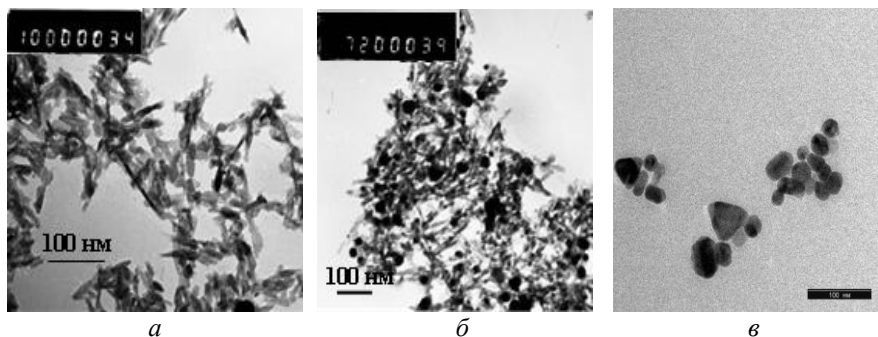


Рис. 1. ПЭМ изображения композита ГА(Ag), полученного в среде с использованием в качестве восстановителя глюкозы (а) и гидразина (б), а также НЧ Ag (в)

Формирование плазмонных покрытий на поверхности стекла осуществлялось методом капельного осаждения. Стекланные подложки были предварительно очищены в растворе «пираньи» ( $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2 = 7:4$ ), после чего тщательно промыты в дистиллированной воде и прокалены при температуре  $110\text{--}130^\circ\text{C}$  в течение 3 ч. На подложку площадью около  $1\text{ см}^2$  наносилось 150 мкл коллоидного раствора и образец выдерживался несколько часов на воздухе до полного высыхания. В результате на поверхности стеклянной подложки формировалась тонкая и достаточно однородная пленка из частиц (ГА)Ag.

Для изучения полученных ГКР-активных субстратов были взяты два противоположно заряженных порфирина: катионный CuTMPyP4 и анионный CuTSPP4. Они имеют одинаковую величину заряда и аналогичную структуру. На плазмон-

ные пленки методом капельного осаждения наносился катионный/анионный порфирин с концентрацией  $10^{-6}$  М. Регистрация спектров гигантского комбинационного рассеяния производилась с помощью модульного КР-спектрометра, оснащенного спектрографом Spex 270M (Jobin Yvon) и ПЗС детектором, охлаждаемым жидким азотом (Princeton Instruments). Источником возбуждения служил He-Cd лазер ( $\lambda_{\text{возб}} = 441.6$  нм) с мощностью порядка 2 мВт.

Приготовленные ГКР-активные субстраты на основе (ГА)Ag демонстрируют высокую чувствительность при регистрации CuTMpyP4. Скорее всего, это связано с тем, что плазмонные пленки имеют слабый отрицательный заряд и катионный порфирин достаточно хорошо сорбируется на их поверхность. При этом эффективность усиления сигнала ГКР композитными плазмонными структурами (ГА)Ag примерно на порядок выше по сравнению с плазмонными покрытиями из НЧ серебра.

Эффективность усиления сигнала ГКР анионного порфина CuTSPP4 достаточно низка как для плазмонных структур на основе (ГА)Ag (I), так и для плёнок из Ag-НЧ и находится на пределе чувствительности экспериментального оборудования. Следует отметить, что композитные структуры (ГА)Ag (II) демонстрируют на 1,5-2 порядка более высокий уровень оптического сигнала для CuTSPP4. В то же время для этой структуры ГКР активность для анионного аналита остается примерно на порядок ниже по сравнению с наблюдаемой для катионного порфирина (рис. 2).

Таким образом, нанокомпозит (ГА)Ag (II) является перспективным для регистрации как катионных, так и анионных аналитов. Вместе с тем необходима разработка методов химической модификации данной наноструктуры для увеличения эффективности усиления сигнала ГКР для отрицательно-заряженных соединений.

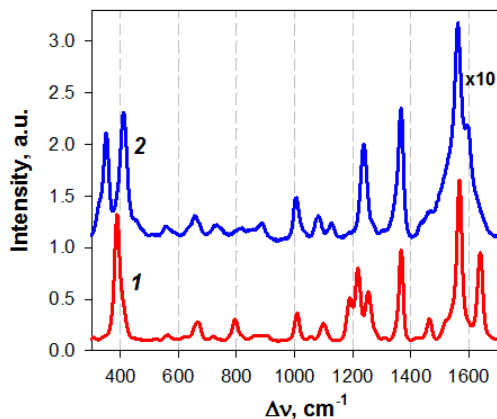


Рис. 2. Спектры ГРП CuTMруP4 (1) и CuTSPP4 (2) на плазмонной пленке из нанокompозита (ГА)Ag, синтезированного по методике (II)

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект Ф20-021).

## Литература

1. Exposure-robust SERS-active substrates based on silvered hydroxyapatite templates / S. N. Terkhov [et al.] // Physics, Chemistry and Applications of Nanostructures. Reviews and Short Notes to Nanomeeting – 2015 / Eds. V. I. Borisenko, S. V. Gaponenko, V. S. Gurin, C. H. Kam, – Singapore, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2015. – P. 488–491.

## **ПРОЯВЛЕНИЕ ЭФФЕКТА МИГРАЦИИ ЭНЕРГИИ ПЛАЗМОННОГО РЕЗОНАНСА В СПЕКТРАХ РЕЗОНАНСНОГО РАССЕЯНИЯ КОМПЛЕКСОВ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА С ВОДОРАСТВОРИМЫМ ПОРФИРИНОМ**

**А. Ю. Панарин, С. Н. Терехов**

Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси  
г. Минск, terekhov@imaph.bas-net.by

Развитие высокочувствительных методов детектирования биомолекул, а также клеточной и молекулярной визуализации живых систем с помощью плазмонных наночастиц (НЧ) представляет значительный интерес для многих областей биомедицины. Эффективным для этих целей может быть применение абсорбционной наноспектроскопии, которая основана на явлении миграции энергии плазмонного резонанса (МЭПР). Данная методика впервые была предложена в 2007 г. [1]. Она заключается в том, что молекулы, адсорбированные на наночастицах благородных металлов, способны поглощать часть энергии плазмонного резонанса. В результате в спектре резонансного светорассеяния регистрируются «провалы» на длинах волн, совпадающие с максимумами оптического поглощения исследуемого соединения, что даёт информацию об изучаемых объектах. Поскольку резонансная миграция энергии является прямым переносом, провалы могут быть зарегистрированы обыкновенной оптической системой, что свидетельствует о высокой чувствительности метода МЭПР.

То, что механизмом, ответственным за образование спектральных провалов, является именно резонансный перенос энергии, было подтверждено в ряде экспериментов: на металлических частицах — в их спектре рассеяния не наблюда-

лось провалов; уменьшением интенсивности провалов при смещении спектра рассеяния; отсутствием провалов при модификации НЧ золота синтетическими пептидами, не поглощающими свет в видимой области.

Следует заметить, однако, что наличие провалов в спектрах резонансного светорассеяния плазмонных НЧ в присутствии красителей может быть обусловлено не только эффектом МЭПР, но и поглощением рассеянного излучения молекулами красителя. Так, недавно в спектрах рассеяния комплексов порфиринов с НЧ серебра нами наблюдались характерные провалы на частотах поглощения порфирина, происхождение которых до конца не было понятным [2].

Настоящая работа посвящена выяснению роли эффекта перепоглощения в образовании провалов в спектрах резонансного светорассеяния плазмонных наночастиц, модифицированных молекулами красителей. С этой целью нами проведено исследование спектров рассеяния коллоидных растворов НЧ серебра и их комплексов с водорастворимым катионным Cu (II) - 5,10,15,20-тетракис (4-N-метил пиридиний) порфирином (CuTMpyP4). Регистрация спектров резонансного светорассеяния осуществлялась при разной длине оптического пути рассеянного излучения. Предполагалось, что в соответствии с законом Бугера глубина провалов в спектрах рассеяния должна зависеть от длины оптического пути. В то же время она будет постоянной в случае реализации эффекта МЭПР.

Синтез НЧ серебра проводили в водной среде, содержащей 10 мМ NaHCO<sub>3</sub>, 0.5 мМ AgNO<sub>3</sub>, 5.0 мМ цитрата натрия и 50 мМ глюкозы, в условиях ультразвуковой обработки (Elmasonik S 30 Н, Германия) в течение 20 мин. Полученные НЧ серебра очищали от компонентов среды синтеза путём центрифугирования (20000 об/мин, 30 мин), осадок промывали водным раствором 0.5 мМ цитрата натрия.

Спектры рассеяния регистрировали с помощью экспериментальной установки, приведенной на рис. 1. Порядок прове-

дения измерений, а также методика корректировки полученных спектров описаны в работе [3].

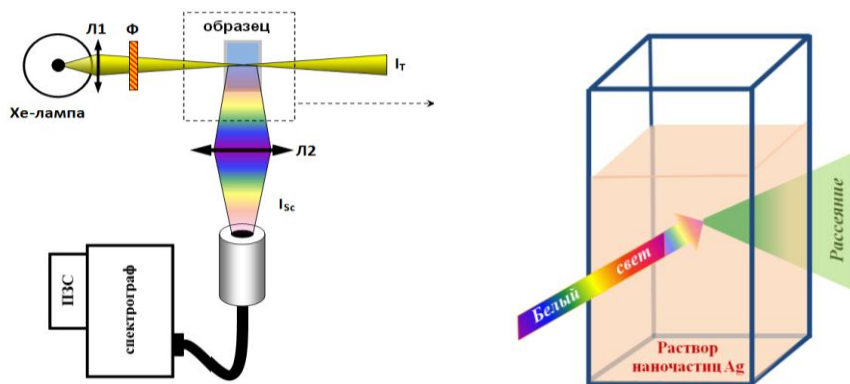


Рис. 1. Схема экспериментальной установки для регистрации спектров резонансного светорассеяния образцов в растворе. Л1, Л2 – линзовые объективы; Ф – светофильтр, ПЗС – детектор. На вставке показан ход лучей в кювете для возбуждающего и рассеянного излучения

На рис. 2 приведены спектры резонансного рассеяния коллоидных растворов НЧ серебра в отсутствие порфирина. Спектры регистрировались для трёх вариантов падающего излучения относительно стенок 10 мм спектрофотометрической кюветы. Соответственно, самый короткий оптический путь для рассеянного излучения был в случае 1, длина пути в случаях 2 и 3 увеличивалась примерно в 5 и 10 раз. Нумерация спектров соответствует нумерации трёх различных вариантов положения падающего луча. Видно, что все спектры имеют один максимум около 420 нм, что согласно литературным данным соответствует среднему размеру НЧ серебра ~50 нм. При этом интенсивность спектров несколько снижается при переходе от 1 к 3, что может быть связано с ухудшением фокусировки для регистрации рассеянного света. Однако форма всех трёх спектров остаётся одинаковой, никаких новых максимумов или провалов не наблюдается.

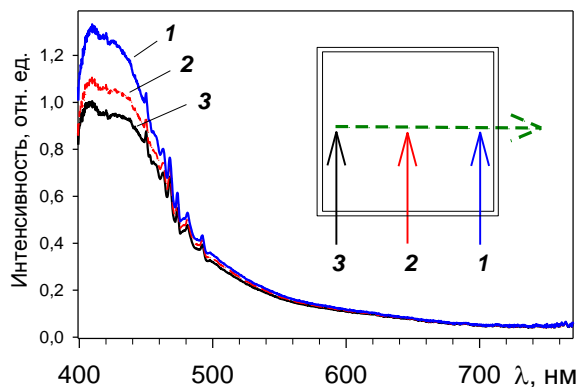


Рис. 2. Спектры рассеяния коллоидного раствора НЧ серебра при разной геометрии падающего и рассеянного излучения. Ход лучей в 10 мм кювете показан на вкладке

На рис. 3 показаны спектры резонансного рассеяния раствора НЧ серебра в присутствии водорастворимого катионного порфирина CuTMpyP4, полученные при трёх вариантах геометрии падающего света.

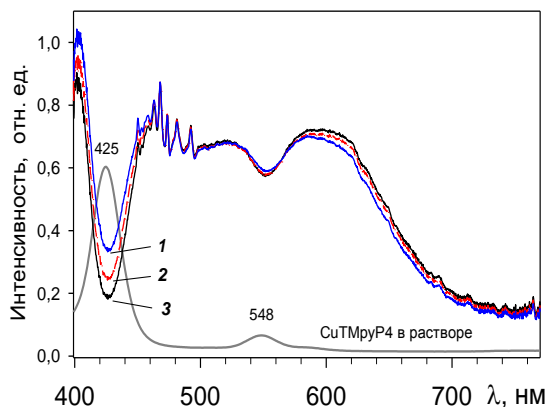


Рис. 3. Спектры рассеяния раствора НЧ серебра в присутствии CuTMpyP4 при разной геометрии. Нумерация спектров соответствует рис. 2

Видно, что спектр комплекса наночастиц с CuTMруР4 кардинально отличается от коллоидного спектра раствора НЧ серебра в отсутствие порфирина. Это связано с индуцированной молекулами катионного порфирина агрегацией НЧ серебра [2], которая проявляется в уширении полосы поверх-ностного плазмонного резонанса и смещении её максимума в длинноволновую сторону.

Обращает на себя внимание присутствие двух провалов в спектрах рассеяния смеси НЧ серебра с CuTMруР4, положение которых совпадает с максимумами поглощения порфирина (спектр поглощения водного раствора CuTMруР4 показан на рис. 3 серым цветом). Для того чтобы провести анализ вкладов в интенсивность провалов эффектов МЭПР и перепоглощения спектры, изображённые были нормированы на интенсивность сигнала рассеяния в интервале 490–510 нм. Именно в этом интервале спектр поглощения порфирина имеет низкую интенсивность, следовательно, возможное влияние поглощения рассеянного излучения будет минимальным.

Сравнительный анализ нормированных спектров рассеяния НЧ серебра в комплексе с CuTMруР4 (рис. 3, спектры 1–3) показал, что интенсивность провала в области *Q*-полосы поглощения (максимум при 548 нм) не зависит от геометрии эксперимента. Это означает, что в данном случае наличие провалов обусловлено эффектом МЭПР, в то время как перепоглощение не влияет заметным образом на их интенсивность.

Глубина провала в области полосы поглощения Core (максимум 425 нм), напротив, постепенно увеличивается при смещении падающего луча с положения 1 к 3. Известно, что коэффициент экстинкции полосы Core имеет существенно большую величину по сравнению с его значением для *Q*-полосы. Это приводит к заметному вкладу в увеличение глубины провалов, наряду с МЭПР, поглощения рассеянного света.

Таким образом, анализ полученных данных показал, что провалы в спектрах в области *Q*-полос поглощения CuTMруР4

связаны с явлением МЭПР, в то время как падение интенсивности на максимуме полосы Core, для которой характерен высокий коэффициент экстинкции, обусловлено как эффектом МЭПР, так и перепоглощением рассеянного излучения молекулами порфирина.

Работа выполнена при финансовой поддержке ГКПНИ «Фотоника, опто- и микроэлектроника 1.4.01».

## Литература

1. Quantized plasmon quenching dips nanospectroscopy via plasmon resonance energy transfer / G. L. Liu, Y.-T. Long, Y. Choi, T. Kang, L. P. Lee // *Nat. Methods.* – 2007. – Vol. 4. – P. 1015–1017.
2. Спектральное проявление поверхностного плазмонного резонанса наночастиц серебра при взаимодействии с водорастворимыми металлопорфиринами / А. Ю. Панарин, А. В. Абакшонок, А. Н. Еремин, С. Н. Терехов // *Оптика и спектр.* – 2017. – Т. 122. – С. 933–938.
3. Спектральная настройка плазмонного резонанса нанокompозита (Au)Ag со структурой ядро/оболочка / А. Ю. Панарин, А. В. Абакшонок, В. Е. Агабеков, А. Н. Еремин, С. Н. Терехов // *Журн. прикл. спектр.* – 2014. – Т. 81. – С. 940–946.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ТРЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

**В. Н. Пасовец, В. А. Ковтун**

Университет гражданской защиты МЧС Беларуси,  
г. Минск

*Проведенный комплекс триботехнических и микроструктурных исследований позволил установить механизм трения наноструктурированного металлополимерного композиционного материала, который заключается в том, что при трении без смазки содержащийся в материале ПТФЭ позволяет сформировать разделительные слои, находящиеся на поверхности трения, способствующие снижению коэффициента трения и силы трения в контакте, минимизации периода приработки деталей узлов трения, а также повышению степени нагруженности композита в зоне контакта. При разрушении данных слоев в процессе трения наноструктуры углерода, распределенные в объеме металлической матрицы, по мере изнашивания материала выходят на поверхность, перемещаются по поверхности за счет эффекта качения, возникающего между сопряженными поверхностями, препятствуют развитию процессов схватывания при взаимодействии микронеровностей контактирующих поверхностей материала и контртела, что позволяет снизить коэффициент трения и интенсивность изнашивания материала.*

**Введение.** Порошковые композиты являются перспективными самосмазывающимися материалами для изготовления деталей, работающих без смазки или в условиях ее ограниченной подачи [1]. При этом композиты на основе медной матрицы, обладающей умеренной склонностью к схватыванию, хорошей пластичностью, высокой теплопроводностью и отно-

сительной дешевизной, имеют значительный потенциал для применения в узлах трения машин и механизмов различного назначения. Однако в связи с возрастающей энергонагруженностью деталей современной техники от данных композитов требуется все более высокая прочность в сочетании с высокими триботехническими характеристиками. На сегодняшний день известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) и луковичные наноструктуры углерода (ЛНУ) используются в качестве упрочняющих фаз в композитах с металлической матрицей благодаря их структуре и высокой прочности по сравнению с металлической матрицей [2]. Опубликованные результаты исследований указывают на возрастание физико-механических и триботехнических характеристик композиционных материалов с металлической матрицей при введении УНТ и ЛНУ [1]. Применение полимерных наполнителей, в том числе плакированных металлами, позволяет повысить нагрузку на узел трения.

Цель работы состояла в исследовании механизма трения порошковых композиционных материалов на основе порошковых систем медь–плакированный медью политетрафторэтилен (ПТФЭ)–наноструктуры углерода.

**Материалы и методика эксперимента.** В работе в качестве металлической матрицы использовался порошок меди ПМС-1 ГОСТ 4960-2017 (АО «Урал-электромедь», РФ). В качестве наноразмерных наполнителей матрицы при разработке новых наноструктурированных композиционных материалов использовались УНТ (ООО НПК «Современные технологии синтеза», РФ) и ЛНУ (ИПМ НАНУ, Украина). Содержание наноструктурного наполнителя в материале составляло 0,07 мас.%, политетрафторэтилена – 6 мас.%.

На рис. 1 показана схематическая иллюстрация процесса формирования наноструктурированных металлополимерных композитов. Образцы формировались путем прессования при давлении 400 МПа. Спекание производилось путем пропуска электрического тока плотностью  $400 \text{ А/мм}^2$  в течении 1,5 с.

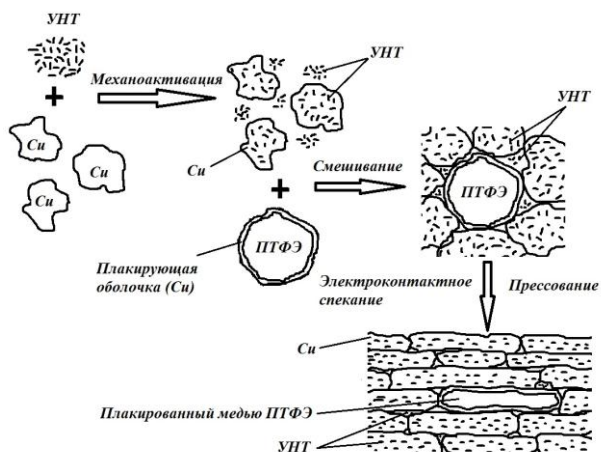


Рис. 1. Схема формирования порошковых наноструктурированных металлополимерных композиционных материалов

Микроструктурные исследования поверхности трения образцов проводили с использованием сканирующей электронной микроскопии (VEGA II LSH, Tescan, Чехия) в сочетании с детектором EDX типа QUANTAX QX2 (Bruker/Roentec, Германия), позволяющим проводить рентгеноспектральный микроанализ.

**Результаты и их обсуждение.** Анализ полученных экспериментальных данных позволил предположить механизм трения наноструктурированного металлополимерного композиционного материала. Изначально при вступлении в контакт двух скользящих друг относительно друга поверхностей возникают силы трения, под действием которых происходит деформация неровностей. При этом компоненты различного структурного уровня, расположенные на поверхности трения, испытывают различные виды деформации: металлические частицы матрицы и металлическая оболочка полимерного наполнителя – упругую и пластическую, полимерный наполнитель – вязкоупругую и вязкопластическую, наноструктурный наполнитель деформации не подвергается.

При скольжении наноструктурированного металло-полимерного порошкового материала по поверхности контртела происходит удаление из зоны трения загрязняющих частиц и частиц износа. Полимерный наполнитель создает разделительные слои на поверхности трения и частично переносится на поверхность контртела.

В процессе трения на некоторых участках поверхности возможно разрушение поверхностных разделительных полимерных слоев и возникновение процессов образования связей, которые определяют адгезионную составляющую при трении. Таким образом, слои ПТФЭ не являются сплошными и из-за слабой адгезии к металлу могут уноситься из зоны трения при достижении критической толщины 10–40 нм (рис. 2).

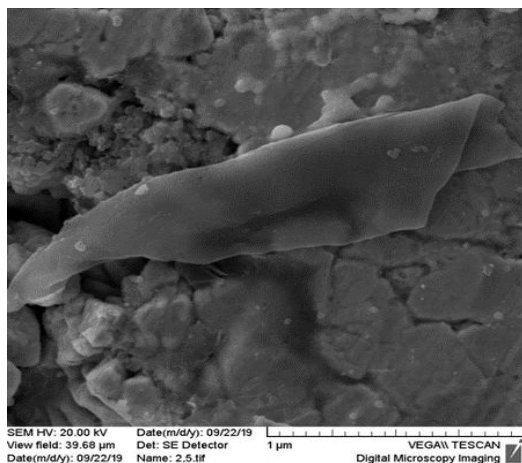


Рис. 2. Разрушение полимерного слоя на поверхности трения порошкового наноструктурированного металлополимерного композиционного материала

Повышение давления в контакте сопряженных трущихся поверхностей или увеличение скорости скольжения приводит к разрушению разделительных полимерных слоев и возможности возникновения процессов схватывания металлической матрицы

композиционного материала с поверхностью металлического контртела. Однако частицы наноструктурного наполнителя, находящиеся в зоне контактного взаимодействия поверхностей трения композиционного материала и контртела, на участках, в которых должно произойти взаимодействие поверхностей материалов, препятствуют процессу схватывания (рис. 3, а).

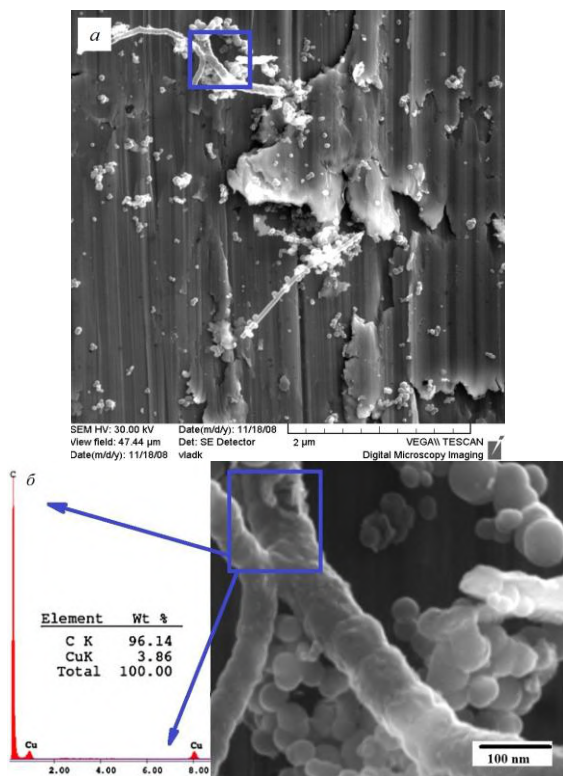


Рис. 3. Поверхность трения порошкового наноструктурированного металлополимерного композиционного материала

Результаты рентгеноспектрального микроанализа показаны на рис. 3, б. Как видно, элементное значение указывает на высокую интенсивность пика углерода и низкую интенсив-

ность пика меди, что говорит о неповрежденности наноструктурного наполнителя.

**Заключение.** Проведенный комплекс исследований позволил установить механизм трения наноструктурированного металлополимерного композиционного материала, который заключается в том, что при трении без смазки содержащийся в материале ПТФЭ позволяет сформировать разделительные слои, находящиеся на поверхности трения, обладающие небольшим сопротивлением сдвигу, оказывающие смазывающее действие и способствующие снижению силы трения и повышению износостойкости пары трения. Таким образом, на поверхности трения формируется устойчивая пленка, которая снижает коэффициент трения и интенсивность изнашивания пары трения в процессе эксплуатации без подвода внешней смазки. При этом наноструктуры углерода, содержащиеся в составе композита, внедряются в полимерный компонент, повышают несущую способность разделительных слоев, а при разрушении данных слоев препятствуют развитию процессов схватывания.

## Литература

1. Порошковые нанокомпозиты триботехнического назначения: монография / В. Н. Пасовец [и др.]. – Минск: КИИ, 2016. – 295 с.
2. Numerical stress state evaluation of powder nanofilled metal-polymer composite materials at electrocontact sintering / Kovtun V. [et al.] // Journal of Theoretical and Applied Mechanics. – 2019. – Vol. 49, No. 4. – P. 343 – 359.

## ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА МОРФОЛОГИЮ И СОСТАВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ПЛЕНОК CdPbS

А. В. Поздин<sup>1</sup>, Л. Н. Маскаева<sup>1,2</sup>, В. Ф. Марков<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет имени первого Президента  
России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия  
andrej.pozdin@yandex.ru

<sup>2</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, г. Екатеринбург

*Гидрохимическим осаждением на подложках из кремния (111), ситалла, предметного стекла и стекла с электропроводящим слоем ИТО получены пленки CdPbS толщиной ~190 нм. Растровой электронной микроскопией и EDX анализом выявлены особенности морфологии и элементного состава синтезированных пленок. Установлен незначительный избыток суммы металлов (Cd + Pb) в слое по сравнению с халькогеном (S). По знаку термоэдс установлен n-тип проводимости синтезированных пленок.*

**Введение.** Как известно, трехкомпонентные соединения на основе сульфидов кадмия и свинца CdPbS давно привлекают внимание исследователей как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения.

Судя по литературным данным, эти соединения, обладая переменной шириной запрещенной зоны в пределах (0.4–2.42 эВ), имеют большие потенциальные возможности для создания ИК-детекторов, нанолазеров, приборов экологического контроля, а также высокоэффективных солнечных элементов [1, 2].

С развитием тонкопленочных технологий и уменьшением размеров устройств опто- и наноэлектроники, фотовольтаики и сенсорной техники актуальной становится проблема получения

трехкомпонентных тонкопленочных CdPbS толщиной менее 200 нм, их стабильности на подложках различного типа. Поэтому настоящая работа посвящена исследованию морфологии и состава пленок CdPbS, химически осажденных на подложки различной природы.

**Методика эксперимента.** Тонкопленочные соединения CdPbS получали химическим осаждением тиомочевинной из цитратно-аммиачной реакционной смеси при фиксированных концентрациях ацетата свинца 0,04 моль/л и хлорида кадмия 0,06 моль/л.

В качестве подложек для осаждения в работе использовали ситалл, кремний с ориентацией (111), предметное стекло и стекло с электропроводящим слоем ИТО. Предварительно обезжиренные подложки, закрепленные во фторопластовые держатели, помещали в реакторы, которые погружали в жидкостный термостат «ТС-ТБ-10». Длительность процесса при  $353 \pm 0.1$  К составила 30 мин.

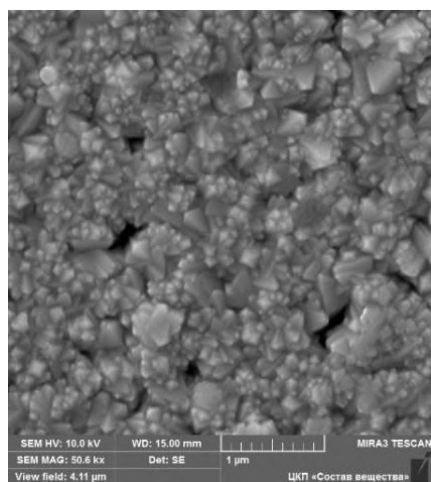
Оценку толщины пленок проводили при помощи микроинтерферометра Линника МИИ-4М с точностью измерения, равной 22%.

Изучение морфологических особенностей и элементного состава пленок проводили методом растровой электронной микроскопии с использованием микроскопа MIRA 3 LMU при ускоряющем напряжении электронного пучка 10 кВ, а также растрового электронного микроскопа JEOL JSM-5900 LV с приставкой для энерго-дисперсионного (EDX) анализа (EDS Inca Energy 250).

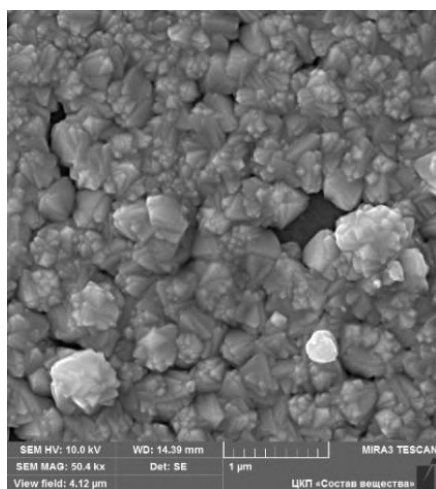
Определение типа проводимости синтезированных пленок осуществляли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов.

**Результаты и обсуждения.** Объектом исследования являлись пленки тройных соединений CdPbS толщиной ~190 нм с хорошей адгезией к подложкам. На рисунке приведены электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS, осаж-

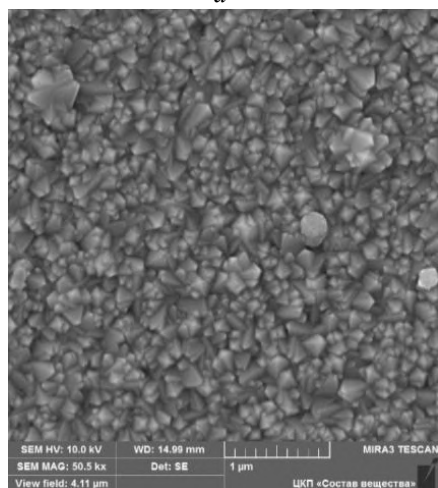
денных на различные подложки: ситалл (а), стекло, покрытое электропроводящим слоем ИТО (б), кремний (в) и предметное стекло (г).



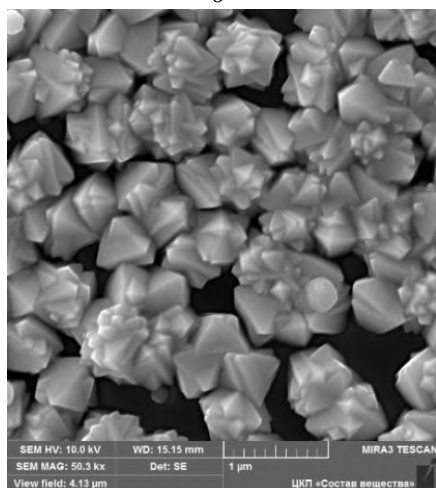
а



б



в



г

Электронно-микроскопические изображения пленок CdPbS, синтезированных в течение 30 мин при 353 К на подложках из ситалла (а), стекла + ИТО (б), кремния (в) и предметного стекла (г)

Анализ электронно-микроскопических изображений пленок показывает, что природа подложки существенно влияет на архитектуру и размеры кристаллитов, из которых сформирована пленка CdPbS. Исследование микроструктуры синтезированной пленки CdPbS на ситалловой и кремниевой подложках (а, в) показало, что наблюдаемый средний размер пирамидок составляет 30–100 нм, а расположенные между ними кристаллиты, растущие гранью (111), имеют размеры от 110 до 350 нм.

Поверхность пленки твердого раствора на поверхности стекла, покрытого электропроводящим слоем ИТО (б), представляет слепленные пирамидки со сглаженными ребрами. Пленка CdPbS, выращенная на предметном стекле, состоит из хорошо ограненных кристаллитов (г), большинство из которых достигает 300–500 нм, между ними располагаются пирамидки с размерами 30–120 нм.

Для установления элементного состава синтезированных пленок был проведен локальный энергодисперсионный микроанализ. Результаты элементного анализа на содержание свинца, кадмия и серы, приведенные в таблице, позволяют заключить, что природа материала подложки оказывает незначительное влияние на состав пленок. Установлено, что соотношение суммы металлов (Cd + Pb) к халькогену (S) составляет 1.02–1.06, т.е. существует незначительный недостаток серы.

Элементный состав пленок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ , полученных гидрохимическим осаждением на подложках различной природы

Подложка	Содержание элементов, ат. %			(Cd+Pb)/S
	S $\pm$ 0.14	Cd $\pm$ 0.10	Pb $\pm$ 0.23	
Ситалл	49.43	5.30	45.27	1.02
Стекло + ИТО	48.54	5.42	46.04	1.06
Кремний	48.62	6.84	44.54	1.06
Предметное стекло	49.09	7.09	43.82	1.04

Определение типа проводимости пленок  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  осуществляли по знаку термоэдс при создании градиента температур в области зондовых контактов. Результаты показали, что материал подложки, на который нанесена пленка твердого раствора, не влияет на тип проводимости обсуждаемых в работе пленок. Исследование показало, что пленки  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  можно отнести к *n*-типу проводимости, что согласуется EDX анализом, установившим нестехиометрию с избытком по сумме металлов ( $\text{Cd} + \text{Pb}$ ) по сравнению с халькогеном S.

**Закключение.** Совместным гидрохимическим осаждением сульфидов свинца и кадмия в течение 30 мин из цитратно-аммиачной реакционной смеси получены пленки тройных соединений  $\text{CdPbS}$  толщиной  $\sim 190$  нм с хорошей адгезией к подложке (ситалл, стекло, кремний, стекло с ИТО). Результаты растровой электронной микроскопии показали, что материал подложки оказывает существенное влияние на архитектуру и размеры кристаллитов, из которых сформирована пленка  $\text{CdPbS}$ . EDX анализом показано, что в синтезированном трехкомпонентном тонкопленочном соединении наблюдается недостаток серы по сравнению с суммой металлов ( $\text{Cd} + \text{Pb}$ ), что согласуется с установленным *n*-типом проводимости.

## Литература

1. Пленки пересыщенных твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ : прогнозирование состава, химический синтез, микроструктура / Л. Н. Маскаева [и др.] // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90, № 5. – С. 553–563.
2. Особенности формирования тонких пленок пересыщенных твердых растворов  $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$  / Л. Н. Маскаева [и др.] // Журнал общей химии. – 2018. – Т. 88, № 2. – С. 319–328.

## КОМПОЗИТ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ- ФУЛЛЕРЕН C<sub>60</sub>: СПЕКТРЫ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

А. О. Поздняков<sup>1,2</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>3,4</sup>,  
М. И. Чернышов<sup>1</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>,  
А. А. Хрущинский<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,  
г. Санкт-Петербург, ao.pozd@mail.ioffe.ru

<sup>2</sup>Институт проблем машиноведения РАН, г. Санкт-Петербург

<sup>3</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск,  
alex51@bk.ru

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем Белорусского государственного  
университета, г. Минск, kut@inp.bsu.by

*Обсуждены термодесорбционные масс-спектры (ТДМС) субмикронных слоев полиметилметакрилата (ПММА) в сопоставлении со спектрами композитов ПММА-фуллерен C<sub>60</sub> после ультрафиолетового (УФ) облучения. Особенности ТДМС спектров, обусловленные присутствием C<sub>60</sub> в матрице ПММА и/или вызванные УФ облучением, проинтерпретированы энергетически выгодными комплексами фуллерен-ПММА, рассчитанными методами квантовой химии.*

Изменения молекулярной структуры ПММА и его композитов при облучении представляют интерес для понимания механизмов стабилизации свойств этих материалов [1]. Метод ТДМС представляет собой информативный подход к исследованию термостабильности композитов полимер-фуллерен [2–5]. Этим методом в настоящей работе описаны ТДМС спектры тонких субмикронных пленок ПММА и ПММА-C<sub>60</sub> и проведены квантово-химические расчеты молекулярных структур, которым могут быть приписаны

наблюдаемые в эксперименте особенности полученных спектров.

Использованы ПММА (средневзвешенный  $M_w = 5 \cdot 10^5$ , Fluka), фуллерен  $C_{60}$  (sublimed, чистота 99,9%, Aldrich) и толуол ОСЧ. Пленки ПММА и ПММА- $C_{60}$  получены из раствора полимера и смеси отдельных растворов фуллерена и полимера в толуоле после выдержки растворов смеси в течение нескольких суток. Детали подготовки пленок и условия облучения см. [3, 4]. При регистрации ТДМС спектров мономера ММА (основные линии масс-спектра  $m/z = 41, 69$ . a.m.u.) использован режим скорости нагревания вида  $\beta(t) = A \exp(-t/\tau)$  с предельной температурой нагревания  $\sim 420^\circ\text{C}$  ( $\tau \sim 21$  с). Расчетная толщина пленок составляла  $\sim 0.1$  микрометра.

В спектрах ПММА регистрируются два интенсивных пика десорбции мономера  $A$  и  $B$  (рис. 1, кривая, показанная маленькими полыми ромбами), на которых образуется  $\sim 10$  и  $90\%$  мономера, соответственно. После облучения чистого ПММА в течение  $\sim 5$  мин в спектрах возрастает и смещается к более высоким температурам стадия  $A$  (рис. 1, спектр, показанный крупными темными ромбами), при этом интенсивность стадии  $B$  снижается. В спектре облученного композита (кривая 3 – время облучения также  $\sim 5$  мин) интенсивность стадии  $A$  также возрастает, но не достигает уровня, регистрируемого при облучении чистого ПММА. При этом в спектре облученного композита возникает стадия образования мономера  $C$ , которая отсутствует в спектре облученного чистого ПММА. Поскольку в спектрах чистого полимера (кривая 2) при тех же дозах УФ облучения возникновение особенностей в области стадии  $C$  не регистрируется, естественно полагать, что стадия  $C$  обусловлена УФ-индуцированным связыванием  $C_{60}$  с макромолекулой. Температурное положение стадии  $C$  находится в интервале температур регистрации стадий  $A$  и  $B$ .

Это указывает на то, что термостабильность образующихся связей ПММА- $C_{60}$  ниже, чем термостабильность связей, деструкция которых приводит к формированию мономера на стадии В, но выше, чем у связей, деструкция которых приводит к формированию мономера на стадии А.

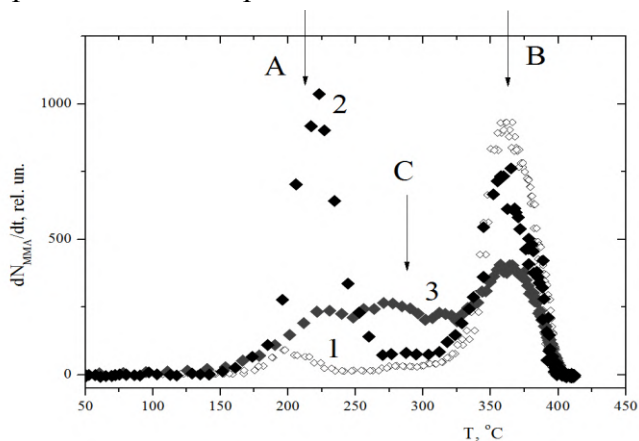


Рис. 1. ТДМС мономера ММА в координатах скорость десорбции–температура при нагревании пленок чистого ПММА без облучения (1), чистого ПММА после УФ облучения в течение 5 минут (2), композита ПММА- $C_{60}$  с концентрацией  $C_{60}$  ~8 мас.% после 5 мин УФ облучения (3)

Для описания возможных структур образующихся связей полимер–фуллерен нами сделаны квантово-химические оценки энергетически более выгодных комплексов ПММА- $C_{60}$ . Расчеты выполнены с использованием метода функционала плотности (DFT), уровень теории DFT/B3LYP/6-31G, реализованного в квантово-химическом программном пакете QC Firefly [6], в котором частично использован исходный код программы GAMESS (US) [7].

В качестве основной структуры, моделирующей макромолекулу ПММА, использованы два мономера (2ММА). Геометрия структуры 2ММА после оптимизации представлена на рис. 2, а. Далее рассчитывалась геометрическая структура и

полная энергия ( $E_{\text{tot}}$ ) комплексов 2ММА- $C_{60}$ , моделирующих связи ПММА- $C_{60}$ . Рассматривались три комплекса: комплекс 1, который образуется при фотолизе боковых эфирных групп (разрыв связи O1-C11 на рис. 2, а), комплекс 2 образуется при гомолитическом разрыве углерод-углеродной связи основной цепи по закону случая (связь C5-C7 на рис. 2, а), комплекс 3 образуется при отщеплении боковых метильных групп (разрыв связи C20-C22 на рис. 2, а) [8].

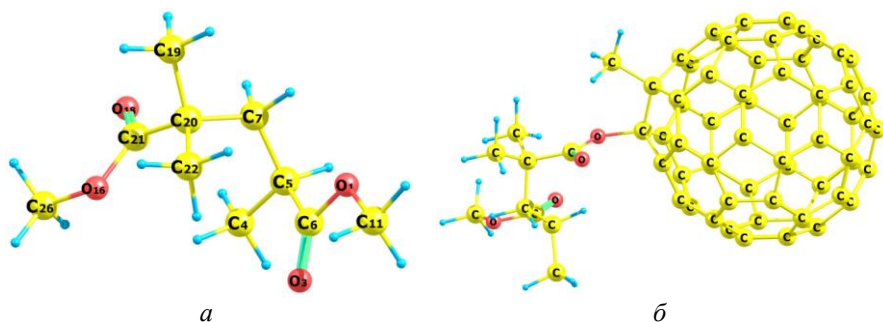


Рис. 2. а – модель ПММА: 2 молекулы метилметакрилата (2ММА), б – конфигурация наиболее энергетически выгодного варианта присоединения для комплексов  $C_{60}$ -2ММА

Для всех комплексов рассматривались два варианта присоединения к фуллерену, а именно вариант 1, в котором образовавшиеся при разрыве связей 2ММА структурные элементы присоединяются к соседним атомам С фуллерена, как это показано на рис. 2, б и вариант 2 присоединяются к атомам С, расположенным на противоположных сторонах фуллерена.

В таблице приведены значения полных энергий для трех комплексов  $C_{60}$ -2ММА для двух вариантов присоединения. Как видно из таблицы, наиболее предпочтительным является комплекс 1, который формируется при отрыве  $CH_3$ -группы от атома кислорода с присоединением к фуллерену по варианту 1. Возможность формирования других комплексов менее предпочтительна.

Разница значений  $E_{\text{tot}}$  комплексов 2ММА-С<sub>60</sub>  
для различных вариантов присоединения 2ММА

Комплекс	Вариант 1 [кДж/моль]	Вариант 2 [кДж/моль]
1	0.0	94.868
2	81.442	125.891
3	66.427	75.319

За ноль принята  $E_{\text{tot}}$  наиболее устойчивого комплекса. Номера комплексов в левой колонке соответствуют приведенным в тексте номерам.

Таким образом, показано, что УФ облучение композита ПММА-С<sub>60</sub> приводит к росту новой стадии термостимулированной десорбции мономера при нагревании композита, что сопровождается снижением образования мономера на высокотемпературной стадии деструкции. Квантово-химическим моделированием предложен энергетически выгодный вариант присоединения фуллерена к боковой сложноэфирной группе, происходящий при отрыве СН<sub>3</sub>-группы от атома кислорода, который может объяснить формирование новой стадии деструкции композита.

## Литература

1. Михеев Ю. А., Ершов Ю. А. // Журнал Физ. Химии. – 2004. – Т. 78, No. 5. – С. 775–788.
2. Поздняков О. Ф., Попов Е. О., Поздняков А. О. // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т. 38, No. 23. – С. 19–24.
3. Поздняков А. О. // Письма в ЖТФ. – 2019 – Т. 45, № 10. – С. 49–51
4. Pozdnyakov A. O., Nikolaev V. I., Pushkarchuk A. L. [et al.] // Nonlinear Phenomena in Complex Systems. – 2018. – Vol. 21, No. 3. – P. 1–7.
5. Manring L. E., Sogah D. Y., Cohen G. M. // Macromolecules. – 1989. – Vol. 22, No. 12, – P. 2673–2677.

6. Granovsky Alex A., Firefly version 8, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>

7. General atomic and molecular electronic-structure system / M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz [et al.] // J. Comput. Chem. – 1993. – Vol. 14, No. 7. – P. 1347–1363.

8. Renby and J. Rabek. Photodegradation, Photo-oxidation, and Photostabilization of Polymers. New York: 1975. John Wiley & Sons Ltd.

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЬЮГАТА ЦИСПЛАТИН-ФУЛЛЕРЕНОЛ

А. Л. Пушкарчук<sup>1</sup>, Т. В. Безъязычная<sup>1</sup>, В. И. Поткин<sup>1</sup>,  
Е. А. Дикусар<sup>1</sup>, А. Г. Солдатов<sup>1,2</sup>, С. Я. Килин<sup>3</sup>,  
А. П. Низовцев<sup>3</sup>, С. А. Кутень<sup>4</sup>,  
В. А. Пушкарчук<sup>5</sup>, Dominik Ludewig Michels<sup>6</sup>,  
Dmitry Lyakhov<sup>6</sup>, В. А. Кульчицкий<sup>7</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по  
материаловедению», г. Минск

<sup>3</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

<sup>4</sup>Институт ядерных проблем, Белорусского государственного  
университета, г. Минск

<sup>5</sup>Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, г. Минск

<sup>6</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science and Engineering  
Division, King Abdullah University of Science and Technology, Saudi  
Arabia

<sup>7</sup>Институт физиологии НАН Беларуси, г. Минск

*Приводятся результаты моделирования методом DFT атомной и электронной структуры водорастворимых производных конъюгатов цисплатина и наноуглеродных структур, таких как фуллеренол (C<sub>60</sub>OH<sub>24</sub>), а также результаты изучения возможных механизмов биологической активности данных комплексов.*

В эпоху повышения эффективности методов лечения и препаратов, используемых в современной нейроонкологии, большое значение приобретает направленная доставка диагностических и лекарственных субстанций в опухоль. Целью работы является исследование оптимальных и радио-

нальных подходов к созданию наноконтейнеров для адресной доставки лекарственных препаратов (цисплатин).

Водорастворимые производные углеродных наноструктур представляют собой перспективный материал для использования в качестве средства доставки лекарственных препаратов [1]. Возможность эффективного использования конъюгатов цисплатина и наноуглеродных структур описана в работах [2–5].

В данной работе изложены результаты изучения методами компьютерной квантовой химии структурных и электронных характеристик конъюгатов на основе  $C_{60}OH_{24}$ , а также возможных механизмов формирования соответствующих конъюгатов. Рассматривались конъюгаты цитотоксического препарата цисплатина (*цис*- $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$ ), который обозначим как Cis, и фуллеренола. Исследуемый комплекс, состоящий из  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$ , показан на рис. 1.

Поскольку исследование биологической активности и возможная доставка таких конъюгатов в экспериментах (*in vitro* и *in vivo*) имеет место в водном растворе, то при моделировании таких структур следует учитывать наличие растворителя – воды. В проведенных расчетах для учета растворителя использовался метод COSMO [6], который реализован в пакете квантово-химической программы ORCA [7]. Расчеты проводились методом DFT (уровень теории DFT/B3LYP/SV/Lanl2DZ). Результаты расчета структурных параметров Cis и конъюгата без учета и с учетом растворителя приведены на рис. 1, 2.

Как видно из рис. 1, взаимодействие  $C_{60}(OH)_{24}$  с Cis в вакууме приводит к увеличению длины связи Pt-N по сравнению с результатом для чистого Cis (примерно на 0,062–0,057 Å) и уменьшению длины связи Pt-Cl (примерно на 0,062–0,057 Å). Эффект сольватации для комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$  приводит к противоположной тенденции: уменьшению длины связи Pt-N (примерно на 0,038–0,043 Å) и увеличению длины связи Pt-Cl примерно на 0,027–0,024 Å по сравнению с комплексом в вакууме.

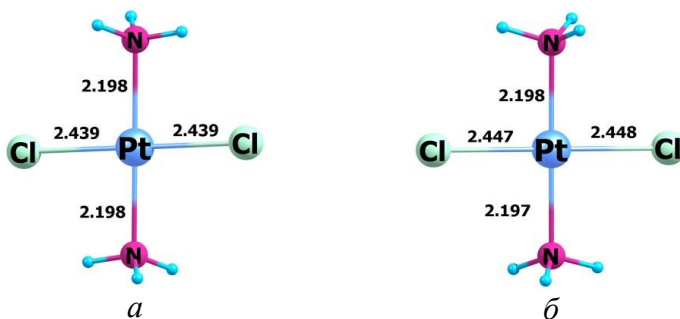


Рис. 1. Молекула Cis после расчета методом DFT: *a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды). Расстояния приведены в Å

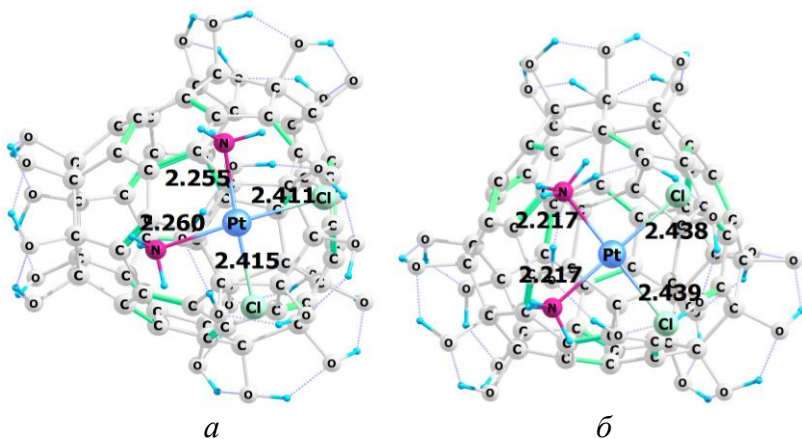


Рис. 2. Комплекс  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$  после расчета методом DFT: *a* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды). Расстояния приведены в Å

Из результатов расчета структурных параметров следует, что в водном растворе связи Pt-Cl ослабевают, а Pt-N усиливаются, что может привести к отрыву остатка цисплатина от конъюгата  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$ .

Таким образом, можно предположить, что эти эффекты могут привести к повышению противоопухолевых свойств цисплатина, входящего в состав конъюгата.

Для изучаемых соединений выполнены также расчеты электронной структуры. Проводилась оценка локализации верхней заполненной молекулярной орбиталью и нижней свободной молекулярной орбиталью (ВЗМО и НСМО соответственно).

На рис. 3 приведены результаты расчета электронной структуры комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$  в рамках метода DFT без учета и с учетом сольватации. По оси  $OY$  приведены значения энергий МО в эВ. Стрелками отмечены заселенные электронами МО, направления стрелок обозначают соответствующую ориентацию спина.

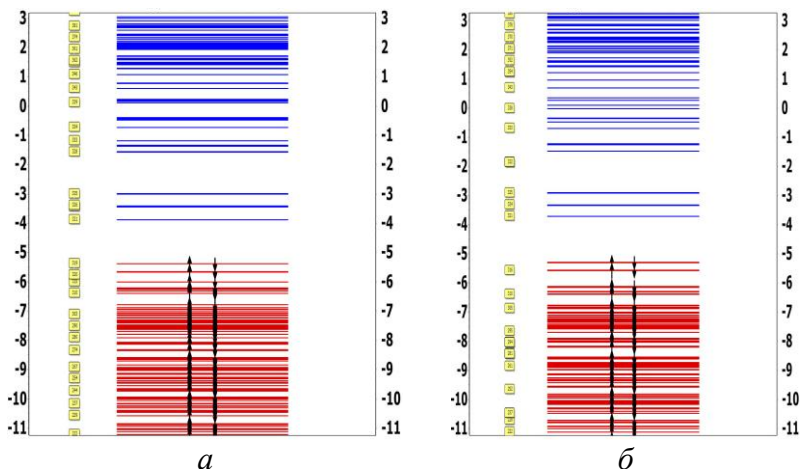


Рис. 3. Электронная структура комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$  после расчета методом DFT: *а* – в безводной среде, *б* – с учетом растворителя (воды)

Локализация ВЗМО и НСМО для соответствующих комплексов в безводной и водной среде показана на рис. 4 и 5 соответственно.

Анализ локализации МО, полученных после расчета электронной структуры, показал, что в случае учета растворителя возрастает вклад орбиталей атомов  $C_{60}(OH)_{24}$  в

формирование ВЗМО, которая является граничной орбиталью и обуславливает реакционную способность комплекса. Это может привести к повышению вероятности прямого участия атомов фуллеренола в реакциях, обуславливающих биологическую активность данного конъюгата, и показывает, что фуллеренол является не только носителем цисплатина, но и способен непосредственно принимать участие в процессах воздействия на опухоль.

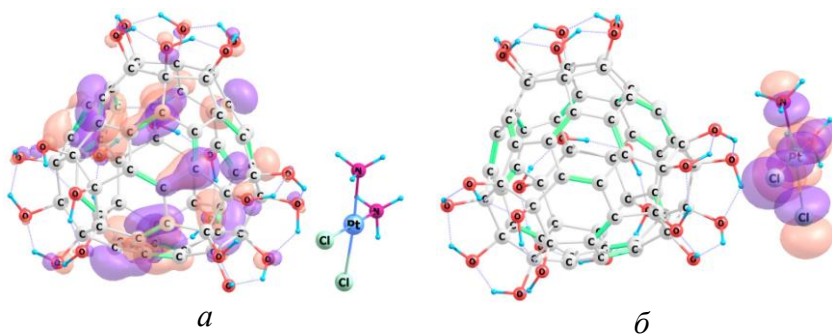


Рис. 4. Локализация: *a* – ВЗМО, *б* – НСМО комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$  после расчета методом DFT в безводной среде

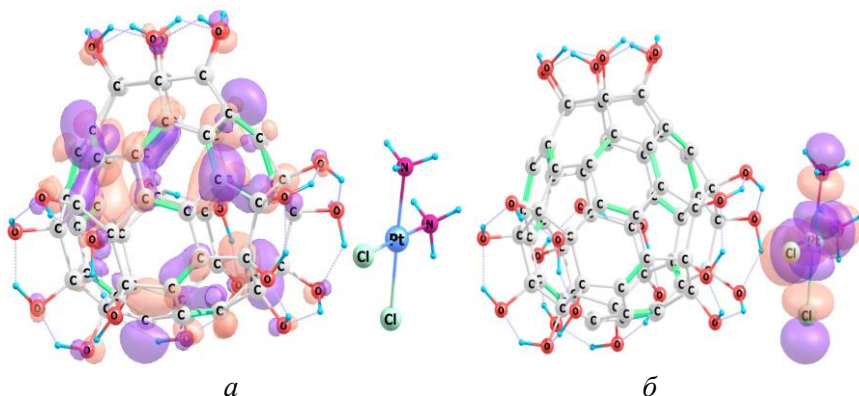


Рис. 5. Локализация: *a* – ВЗМО, *б* – НСМО комплекса  $C_{60}(OH)_{24} + Cis$  после расчета методом DFT с учетом растворителя (воды)

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция – 2020».

## Литература

1. Bianco A., Kostarelos K., Prato M. Opportunities and Challenges of Carbon-based Nanomaterials for Cancer Therapy // Expert Opin. Drug Delivery. – 2008. – Vol. 5. – P. 331–342.
2. Injac R., Prijatelj M., Strukelj B. Fullerenol nanoparticles: toxicity and antioxidant activity // Methods Mol Biol. – 2013. – Vol. 1028. – P. 75–100.
3. Elshater A. A, Haridy MAM, Salman MMA Fullerene C60 nanoparticles ameliorated cyclophosphamide-induced acute hepatotoxicity in rats. // Biomed Pharmacother. – 2018. – Vol. 97. – P. 53–59.
4. Противоопухолевая активность производных фуллерена и возможности их использования для адресной доставки лекарств / М. А. Орлова, Т. П. Трофимова, А. П. Орлов [и др.] // Новые направления медицинской науки. Онкогематология. – 2013. – Т. 2. – С. 83–89.
5. Perspective of fullerene derivatives in PDT and radiotherapy of cancers / М. А. Орлова, Т. П. Трофимова, А. П. Орлов [et al.] // British Journal of Medicine & Medical Research. – 2013. – Vol. 3, No. 4. – P. 1731–1756.
6. Klamt A. Schüürmann G. COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient // J. Chem. Soc., Perkin Trans. – 1993. – Vol. 2. – P. 799–805.
7. Neese F. The ORCA program system // Computational Molecular Science. – 2012. – Vol. 2. – P. 73–78.

**ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ GeV  
В ОБЪЕМЕ И ПРИПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ  
НАНОАЛМАЗА ДЛЯ КВАНТОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ:  
МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕТОДОМ DFT**

**В. А. Пушкарчук<sup>1</sup>, А. Л. Пушкарчук<sup>2</sup>, С. А. Кутень<sup>3</sup>,  
С. Я. Килин<sup>4</sup>, А. П. Низовцев<sup>4</sup>, D. Michels<sup>5</sup>,  
D. Lyakhov<sup>5</sup>, F. Jelezko<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет информатики  
и радиоэлектроники, г. Минск

<sup>2</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси,  
г. Минск

<sup>3</sup>Институт ядерных проблем, Белорусского  
государственного университета, г. Минск

<sup>4</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

<sup>5</sup>Computer, Electrical and Mathematical Science  
and Engineering Division, King Abdullah University of Science  
and Technology, Saudi Arabia

<sup>6</sup>Institute for Quantum Optics, Ulm University, Ulm, Germany

Центр окраски «германий-вакансия» (GeV) в алмазе может быть использован, в частности, в качестве датчиков температуры. В связи с этим целью данного исследования было изучение изменений геометрических характеристик и электронной структуры GeV центра в зависимости от его локализации в объеме и ближайших относительно поверхности (100) слоях наноалмаза в кластерном приближении.

Центр «германий-вакансия» в алмазе, по аналогии с известным центром «азот-вакансия» (NV), может быть использован для интегрированных квантово-оптических и квантово-информационных систем, включая датчики температуры [1, 2]. Идея термометрии на основе GeV основана на

оптических измерениях спектрального сдвига безфононной линии и ширины спектра в качестве функции перепадов температуры [1, 2].

В то же время оптические характеристики GeV центра, расположенного вблизи поверхности, могут быть изменены вследствие формирования дефектных уровней энергии в запрещенной зоне, обусловленных поверхностными примесями и оборванными связями на поверхности алмаза. Но, как отмечалось в [3], геометрия и оптические свойства одиночного центра окраски, расположенного в непосредственной близости от поверхности алмаза с использованием различных видов модификации поверхности, остаются плохо изучены, несмотря на теоретические и экспериментальные исследования о влиянии различных дефектов поверхности на спектры фотолюминесценции центров окраски вблизи поверхности алмаза.

Таким образом, как отмечалось выше, электронная структура центра GeV определяет его оптические свойства. По этой причине целью этого исследования было сравнительное изучение геометрических характеристик и электронной структуры GeV центра, расположенного в объеме и вблизи (100) поверхности наноалмаза. Поверхность (100) была выбрана потому, что в настоящее время она является наиболее часто используемой и перспективной.

**Методы и основные результаты.** Ниже представлен анализ результатов компьютерного моделирования для отрицательно заряженного GeV<sup>-</sup> центра окраски с использованием теории функционала плотности (DFT), для выяснения пространственной структуры и электронных свойств «объемного» пассивированого атомами Н алмазоподобного кластера C<sub>69</sub>[GeV]H<sub>84</sub>, состоящего из 69 атомов углерода и содержащего GeV<sup>-</sup> центр в его центральной части и 84 атомов водорода, которые насыщают оборванные связи на поверхности. Помимо этого, мы

рассмотрели «поверхностный» кластер  $C_{64}[GeV]H_{68}(100)_{H11}$ , который имеет одну оборванную связь на (100) поверхности наноалмаза [4]. «Поверхностный» кластер был получен из «объемного»  $C_{69}[GeV]H_{84}$  (рис. 1, а) путем удаления пяти атомов углерода для формирования поверхности (100), которая в данном случае состоит из 6 поверхностных атомов C, для которых 11 из 12 оборванных связей были насыщены атомами водорода, в то время как одна осталась ненасыщенной. Для этого кластера обозначение (100)<sub>H11</sub> означает, что 11 атомов водорода адсорбируются на поверхности (100) (рис. 1, б).

Расчеты DFT проводились с использованием программного пакета ORCA [5]. Пространственная структура кластеров оптимизирована с использованием DFT/UKS/PW91/RI/def2-SVP уровня теории.

Как показано в [6], выбранные функционал и базисный набор дают достаточно хорошие результаты в оптимизации геометрии и в расчете электронной структуры для GeV центра. GeV<sup>-</sup> центр имеет дублетное спиновое состояние ( $S = 1/2$ ). Во время оптимизации геометрии атом Ge перемещается в новое междоузельное положение алмазной решетки, так как он значительно больше атомов углерода (рис. 1, а). Расчеты методом DFT были выполнены с полностью релаксированными «поверхностными» кластерами с реконструированной симметрией (рис. 1, б).

Ниже представлен предварительный анализ электронной структуры «объемного» кластера и возможного влияния на электронную структуру кластера поверхностной оборванной связи. Результаты расчета электронной структуры исследуемых кластеров показаны на рис. 2.

Установлено, что GeV центр в объеме наноалмаза формирует два уровня в запрещенной зоне, похожие на уровни, которые формирует SiV центр. Нижний уровень заполняется  $\beta$ -электронами, а верхний –  $\alpha$ -электронами. Данные результаты совпадают с результатами расчета других авторов [6].

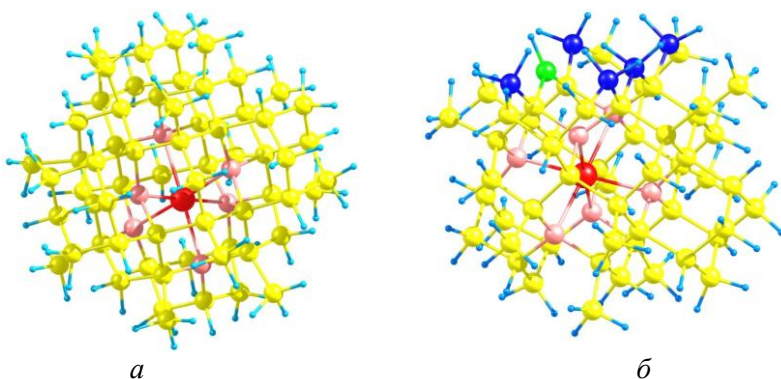


Рис. 1. Структуры кластеров: *a* – «объемный»  $C_{69}[GeV]H_{84}$ ; *б* – «поверхностный»  $C_{64}[GeV]H_{68\_}(100)\_H11$ , оптимизированных методом DFT/UKS/PW91/RI/def2-SVP. Обозначения атомов: С – желтый, Ge – красный, С ближайшие соседи к атому Ge – розовый, поверхностные С – темно-синий, с оборванными связями – зеленый, Н – синий

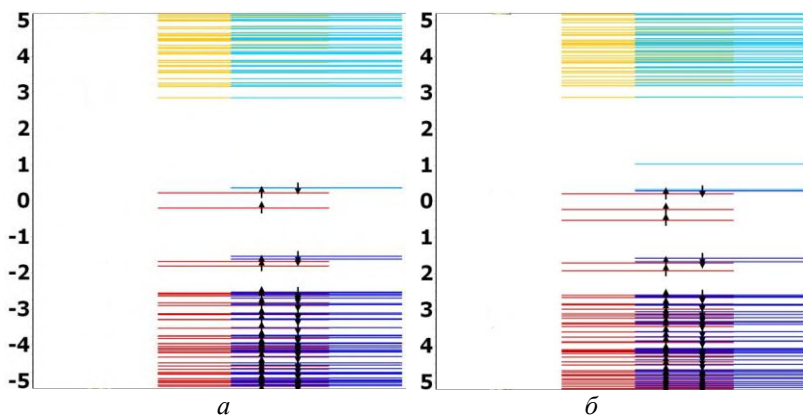


Рис. 2. Электронная структура кластеров: *a* – «объемного»  $C_{69}[GeV]H_{84}$ ; *б* – «поверхностного»  $C_{64}[GeV]H_{68\_}(100)\_H11$ , рассчитанная методом DFT/UKS/PW91/RI/def2-SVP. Энергия приведена в эВ. Направление стрелок указывает на ориентацию спина ( $\alpha$  и  $\beta$ ) для данного электронного уровня. Красный цвет обозначает занятые уровни для  $\alpha$  ориентации, а синий – для  $\beta$  ориентации. Желтый обозначает незанятые уровни для  $\alpha$  ориентации, а голубой – для  $\beta$  ориентации

Впервые было показано, что образование изолированной оборванной связи на (100) поверхности наноалмаза приводит к образованию незанятого состояния в запрещенной зоне в районе 1 эВ, которое расположено на расстоянии 1,9 эВ от края зоны проводимости. Данное состояние может оказывать существенное влияние на оптические свойства GeV центра в наноалмазе.

Работа частично поддержана ГПНИ «Конвергенция-2020», а также БРФФИ.

## Литература

1. Germanium-vacancy color center in diamond as a temperature sensor / Jing-Wei Fan, Ivan Cojocaru, Joe Becker, Ilya V. Fedotov // *ACS Photonics*. – 2018. – Vol. 5, No. 3. – P. 765–770.
2. Fiber-optic quantum thermometry with germanium-vacancy centers in diamond / Sean Blakley, Xiaohan Liu, Ilya Fedotov, Ivan Cojocaru, Christopher Vincent, Masfer Alkahtani // *ACS Photonics*. – 2019. – Vol. 6, No. 7. – P. 1690–1693.
3. A theoretical study of the energetic stability and geometry of silicon-vacancy color centers in diamond (001) surfaces / Yuanhui Pan, Wei Shen, Shengnan Shen, Hui Li // *Appl. Sci.* – 2019. – Vol. 9, No. 24. – P. 5471.
4. DFT simulation of spin properties of the germanium-vacancy center in volume and near-surface of diamond for magnetic resonance imaging applications / V. A. Pushkarchuk, S. A. Kuten, A. P. Nizovtsev, S. Ya. Kilin // *Int. J. of Nanoscience*. – 2019. – Vol. 18. – P. 1940012.
5. Frank Nees. The ORCA program system // *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci* – 2012. – Vol. 2, No. 1. – P. 73–78.
6. A DFT calculation of EPR parameters of a germanium-vacancy defect in diamond / A. Komarovskikh, A. Dmitriev, V. Nadolnny, Yu. Palyanov // *Diamond and Related Materials*. – 2017. – Vol. 76. – P. 86–89.

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ТИПА CORE-SHELL**

**С. П. Романчук, С. А. Корчагин, Д. В. Терин**

Саратовский государственный технический университет  
имени Ю. А. Гагарина, г. Саратов, Россия

*Представлен программный комплекс моделирования электродинамических свойств нанокomпозиционных материалов с включениями типа core-shell, позволяющий проводить исследования в области проектирования новых функциональных материалов. Основой модели служит теория эффективной среды, адаптированная для композиционных материалов с включениями типа core-shell. Результаты позволяют делать экспресс анализ электродинамических свойств на основе известной структуры и состава материала. Показана возможность подбора компонент и строения нанокomпозиционного материала с заданными характеристиками, применяя генетический алгоритм.*

**Введение.** Проектирование нанокomпозиционных материалов с заданными характеристиками является стратегическим направлением современной науки. Это связано с востребованностью в новых материалах секторов высокотехнологического производства. Последние годы проектирование материалов привлекает особый интерес и становится предметом исследований отечественных и зарубежных Форсайт-проектов [1]. Результаты исследований демонстрируют возрастающую необходимость экспресс-анализа свойств нанокomпозиционных материалов для совершенствования методов проектирования и производства.

Специализированное программное обеспечение является необходимым инструментом в области моделирования электродинамических свойств материалов. При разработке программ для проектирования нанокompозитов важной задачей является выбор, адаптация, разработка и реализация в программном коде математических моделей, описывающих взаимодействие электромагнитного излучения с нанокompозиционными средами.

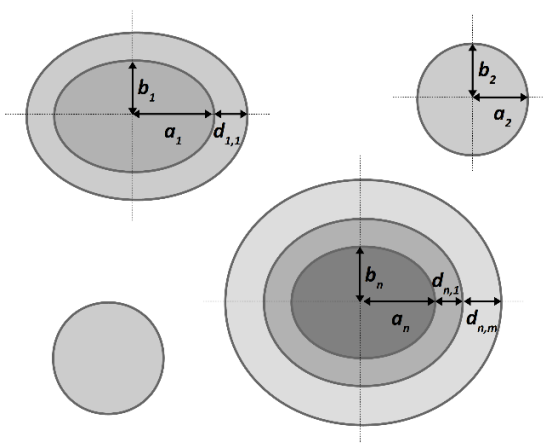


Рис. 1. Модель нанокompозита из смеси аппроксимированных по форме многослойных частиц

**Модель.** В настоящее время интерес исследователей вызывают нанокompозиционные смеси, в состав которых входят core-shell и core-multishell частицы [2, 3]. Многослойная морфология частиц позволяет защитить компоненты от агрессивной среды и задать частице требуемые свойства.

Эффективные свойства смесей со сфероидными частицами описаны моделями Максвелла–Гарнетта и Бруггемана для матричных и статистических смесей соответственно [4, 5]. Модифицированная формула для  $n$ -компонентных смесей, где частицы покрыты  $m$ -количеством оболочек (рис. 1):

$$\sum_{i=1}^n v_i \frac{B(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_e) + A\varepsilon_{ij}}{B\rho_i(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_e) + B\varepsilon_e + A\rho_i\varepsilon_{ij}} = 0, \quad (1)$$

где  $A = \varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ip(j-1)}$ ,  $B = \varepsilon_{ij} - \rho_i(2 - v_{ij})(\varepsilon_{ij} - \varepsilon_{ip(j-1)})$ ,  
 $1 \leq j \leq m_i$ .

Для учета анизотропии смеси используется фактор деполяризации [6].

$$\rho_{\perp} = \frac{1}{1 - \xi^2} \left[ 1 - \xi \frac{\arcsin(\sqrt{1 - \xi^2})}{\sqrt{1 - \xi^2}} \right] \quad (2)$$

$$\rho_{\parallel} + 2\rho_{\perp} = 1, \xi = a/b$$

где  $a$ ,  $b$  – длины полярной и экваториальной осей сфероида соответственно.

Объектом исследования является пористый кремний, полученный методом металлстимулированного химического травления, который основан на замещении кремния при восстановлении ионов серебра на поверхности кремниевой подложки с использованием Ag в водном растворе  $\text{AgNO}_3$  [7]. Для проведения численного эксперимента выбрана модель нанокomпозиционного материала с core-multishell включениями. Многослойная частица состоит из ядра, покрытого двумя оболочками. Ядро частицы (Ag) – вытянутый вдоль оси вращения сфероид с соотношением главных осей  $a/b = 0,2$ , первая оболочка (Si), вторая оболочка ( $\text{SiO}_2$ ).

Продемонстрирована зависимость изменения свойств ( $n$ ,  $k$ ) нанокomпозита от изменения ширины внешней оболочки частицы (рис. 2).

**Программный комплекс.** Главным предназначением разработанного программного комплекса «Математическое моделирование и многокритериальный анализ нелинейных свойств композиционных материалов на основе моделей эффективной среды» [8] является прогнозирование эффективных

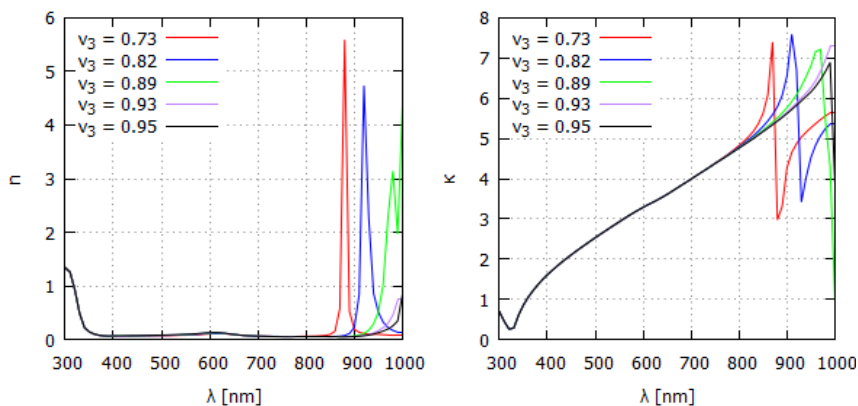


Рис. 2. Коэффициенты поглощения и отражения нанокопозита при различной ширине внешней оболочки многослойной частицы

свойств наноконпозиционных сред, основываясь на заданных характеристиках материала и внешних условиях среды. Приложение позволяет проводить экспресс-анализ электродинамических свойств наноконпозиционных материалов. Программный комплекс имеет модульную архитектуру, что позволяет масштабировать разработку на новые прикладные задачи.

**Генетический алгоритм.** Эвристические алгоритмы, в частности генетический, позволяет осуществлять подбор морфологии наноконпозита с требуемыми свойствами, учитывая нелинейную зависимость свойств материалов от состава, приводит к существенному сокращению времени на проектирование материалов. Генетический алгоритм является методом оптимизации, основанном на имитации естественного отбора, ориентирован на поиск субоптимального решения [9].

**Заключение.** Возрастающий интерес к проектированию новых функциональных материалов, что демонстрируют исследования разных лет, предъявляет новые требования к инструментарию исследователей в этой области. Разработанный программный комплекс экспресс-анализа свойств материалов

позволяет проводить численный эксперимент моделирования свойств нанокompозиционных материалов. Применение адаптированного для прикладной задачи генетического алгоритма, реализованного в программном коде, позволяет выполнять подбор структуры нанокompозиционного материала с требуемыми свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-07-00752.

## Литература

1. Вишневский К. О., Карасев И. О. Прогнозирование развития новых материалов с использованием методов Форсайта // ФОРСАЙТ. – 2010. – Т. 4, № 2. – С. 58–67.
2. Gongalsky M. B., Sviridov A. P, Bezsudnova Yu. I., Osminkina L. A. Biodegradation model of porous silicon nanoparticles // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. – 2020. – Vol. 190.
3. Романчук С. П., Терин Д. В., Кац А. М., Клинаев Ю. В. Математическое моделирование структур и процессов взаимодействия электромагнитного излучения с core-shell нанообъектами // Вестн. Саратовского гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 4, № 2 (60). – С. 98–102.
4. Maxwell-Garnett J. C. // Philos. Trans. R. Soc. – London, 1904. – P. 203–385.
5. Bruggeman D. A., Ann G. // Phys. (Leipzig) – 24 636 – P. 1935.
6. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства нанокompозитов на основе пористых систем // Успехи физических наук. 2007. – Т. 177 – № 6. – С. 619–638.
7. Nanostructured porous silicon layers formation at low doses of  $\gamma$ -radiation // О. Ya. Belobrovaya, V. V. Galushka, A. L. Karagaychev, V. P. Polyanskaya, V. I. Sidorov, D. V. Terin // Изв. Саратовского ун-та. Новая серия. Сер. Физика. – 2019. – Т. 19, вып. 4. – С. 312–316.

8. Программный комплекс «Математическое моделирование и многокритериальный анализ нелинейных свойств композиционных материалов на основе моделей эффективной среды»: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014615533 РФ / С. П. Романчук, Д. В. Терин; заявитель и патентообладатель Романчук Сергей Петрович, Терин Денис Владимирович. № 2014612918/69; заявл. 02.04.2014; зарегистр. 28.05.2014.

9. Романчук С. П., Корчагин С. А., Терин Д. В. Моделирование характеристик нанокomпозиционного материала со сферическими включениями при использовании генетического алгоритма // Матем. моделирование и численные методы. – 2018. – Т. 2, вып.18. – С. 20–31.

## СПИН-ПОЛЯРИЗОВАННЫЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК В $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ мол.% $\text{MnAs}$

Л. А. Сайпулаева<sup>1</sup>, З. Ш. Пирмагомедов<sup>1</sup>,  
М. М. Гаджиалиев<sup>1</sup>, А. Г. Алибеков<sup>1</sup>, Н. В. Мельникова<sup>2</sup>,  
В. С. Захвалинский<sup>3</sup>, А. И. Риль<sup>4</sup>, С. Ф. Маренкин<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт физики им. Х. И. Амирханова ДНЦ РАН,  
г. Махачкала

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Институт естественных наук  
и математики, г. Екатеринбург

<sup>3</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, г. Белгород

<sup>4</sup>Институт общей и неорганической химии  
им. Н. С. Курнакова РАН, г. Москва

<sup>5</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва

*Впервые измерены температурные зависимости электросопротивления и намагниченности  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  мол.%  $\text{MnAs}$  в интервале температур 10–350 К. Обнаружены аномалии, связанные с коллективным поведением ферромагнитных нанокластеров  $\text{MnAs}$ , сходным с кластерным стеклом (clusterglass): ниже температуры замораживания кластерного стекла  $T_{cg}$  электросопротивление имеет металлический характер, выше—полупроводниковый; намагниченность в состоянии кластерного стекла понижается при понижении температуры, причем после  $T_{cg}$  снижение более быстрое. Показано, что такое поведение обусловлено спиновой поляризацией собственных электронов в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  спин-поляризованными электронами, инжектируемыми в нее из ферромагнитных нанокластеров  $\text{MnAs}$ . С ростом намагниченности всего образца угол между намагниченностями отдельных нанокластеров уменьшается и спин-поляризованный ток*

*возрастает. Кроме того, увеличение концентрации собственных носителей в матрице приводит к увеличению спин-поляризованного тока. Эта концепция подтверждается и измерениями вольт-амперных характеристик при напряжениях до 5 В при различных температурах как до (77 и 172 К), так и после  $T_{cg}$  (273.15 и 373.15 К), обнаруживающими отклонение от омичности, возрастающее с напряжением. Это означает, что чем больше спиновая поляризация собственных электронов в  $Cd_3As_2$ , благодаря увеличению инжекции спин-поляризованных электронов из  $MnAs$  с напряжением, тем больше ток.*

**Введение.** В работе [1] были получены композиты с высокими значениями магнетосопротивления, в которых в качестве матрицы использовали полупроводниковые соединения арсенида кадмия, а в качестве ферромагнитных нанокластеров –  $MnAs$ . Было показано [2–6], что электрические и магнитные свойства нанокompозита  $Cd_3As_2 + MnAs$  определяются нанокластерами  $MnAs$ . Барические зависимости в области 3–4 ГПа удельного электросопротивления, коэффициента Холла, подвижности носителей заряда, концентрации носителей заряда и магнетосопротивления обнаруживают особенности, связанные с фазовыми переходами. Структурный переход от тетрагональной к моноклинной структуре в  $Cd_3As_2$  происходит в области 2.6–4.67 ГПа [7]. А спин-переориентационный переход в  $MnAs$  при ~3.8 ГПа и ~110 К [8] существенно влияет на транспорт носителей тока и магнетосопротивление данного композита. Пики магнетосопротивления на барических зависимостях повышаются с ростом магнитного поля. Исследования магнетосопротивления  $Cd_3As_2 + 44.7$  мол.%  $MnAs$  обнаруживают инверсию знака при 7.8 ГПа, причем отрицательное магнетосопротивление (ОМС) достигает 0.36%. Поведение электросопротивления  $Cd_3As_2 + 44.7$  мол.%  $MnAs$  при высоких давлениях (до 50 ГПа) хорошо согласуется с поведением легированных тройных оксидов переходных элементов и пленочных гетероструктур на их основе [9–11].

Основная цель статьи – объяснение природы обнаруженного нами отклонения от омичности зависимости тока от напряжения в нанокompозите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  мол.%  $\text{MnAs}$ .

**Методика исследований.** При изучении температурных зависимостей ВАХ образец с контактами помещали в герметически плотную камеру, заполненную газообразным гелием. Вначале камеру опускали в сосуд с жидким азотом для измерений в области температур 77–300 К, а затем помещали в термостат для измерений в интервале 300–372 К. Электродвижущую силу на образце и показания медь-константановых термопар измеряли потенциометром Ш-300. При определении зависимости ВАХ от температуры показания напряжения и тока снимали с помощью прибора Keithley 2000.

Исследование намагниченности  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  мол.%  $\text{MnAs}$  проводили с помощью СКВИД-магнитометра (Magnetic Property Measurement System-XL-7 ЕС) с чувствительностью при измерениях магнитного момента  $1 \cdot 10^{-12}$  Т·см<sup>3</sup>. Масса образца составляла 67.09 мг. Образец охлаждали без поля до температуры 10 К, затем нагревали до 350 К и измеряли намагниченность в поле 100 Э, вновь охлаждая образец.

**Результаты и обсуждение.** Нанокompозит  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  мол.%  $\text{MnAs}$  представляет собой сложную систему, состоящую из ферромагнитных гранул  $\text{MnAs}$ , расположенных случайным образом в полупроводниковой матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Такая морфология обуславливает неравномерное распределение электрического поля в объеме образца. Электронно-микроскопическое исследование  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  мол.%  $\text{MnAs}$  позволило установить, что размеры нанокластеров  $\text{MnAs}$  варьируются в пределах 10–50 нм [12]. Диапазон большинства характерных диаметров нанокластеров  $\text{MnAs}$  составляет 20–30 нм. Отдельные экземпляры с размерами более 50 нм, по нашему мнению, могут находиться только в приповерхностных областях, а не в объеме композита, поскольку последнее привело бы к существенному повышению энергий деформации как

матрицы, так и ее вкраплений. Следовательно, вполне обоснованно можно считать, что объемные физические свойства исследуемого нами композитного материала обусловлены нанокластерами MnAs с диаметрами от 20 до 30 нм.

Рентгенограмма  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7 \text{ мол.}\% \text{ MnAs}$  (рис. 1) подтверждает, что он состоит из двух фаз:  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и MnAs (некоторые рентгенограммы дают минорные пики, относящиеся к  $\text{CdAs}_2$ ).

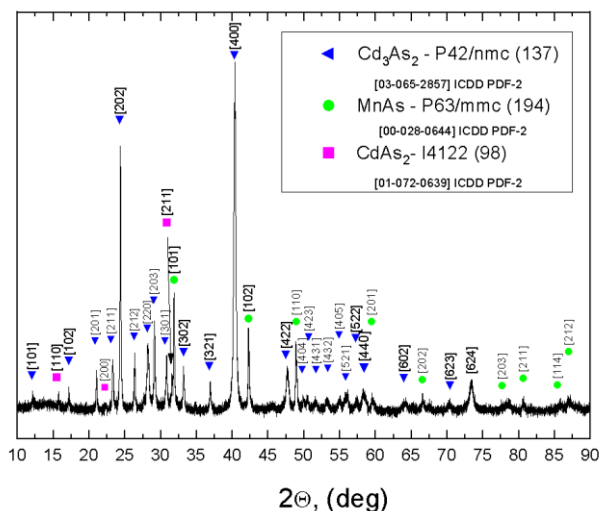


Рис. 1. Рентгенограмма образца  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{ MnAs}$

Микроструктура образца свидетельствует об эвтектическом разделении расплава при отвердевании на систему из двух веществ:  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  и MnAs, причем, последнее представлено в виде сфероподобных гранул, что может указывать на то, что такое разделение имело место еще в расплаве [12].

Из температурной зависимости электросопротивления композита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{ MnAs}$  (рис. 2) видно, что для него при температурах ниже критической температуры образования кластерного стекла (clusterglass)  $T_{\text{cg}} = 241 \text{ K}$  (точка максимума на графике) характерен металлический тип проводимости,

а выше этой температуры – полупроводниковый (термоактивационный) тип проводимости. Такое поведение электросопротивления согласуется с СЭМ-картиной скола исследованного образца [12], из которой видно, что образец представляет собой эвтектический сплав из практически несоприкасающихся друг с другом нанокластеров MnAs, внедренных в полупроводниковую матрицу Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>. Если бы величина перколяционной проводимости фазы Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> достигла бы существенного значения, то металлический характер проводимости наблюдался бы вплоть до температуры Кюри 325 К для MnAs. Как видно из рис. 2, выше  $T_{cg} \approx 241$  К металлическая проводимость сменяется «полупроводниковой». Так как двухфазная система из ферромагнитного MnAs и немагнитной матрицы Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> имеет место как выше, так и ниже  $T_{cg}$ , такое поведение трудно объяснить. Казалось бы, должно иметь место комплексное поведение, соответствующее сумме металлической и полупроводниковой электрической проводимости, и как результат их конкуренции наблюдаться некая монотонная вплоть до температуры Кюри  $T_C \approx 325$  К зависимость. Однако реальная картина на рис. 2 наводит на мысль о влиянии нанокластеров на резистивные свойства матрицы.

Ключом к разгадке такого аномального поведения электрической проводимости в мезоскопической нанокompозитной системе является модель двойного обмена по Зинеру, так как зависимости электросопротивления в манганитах и в нанокompозите Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> + 44.7% MnAs качественно совпадают. Однако манганиты являются микроскопической атомарной системой, в которой электрон переходит от катиона марганца Mn<sup>3+</sup> через диамагнитный анион кислорода O<sub>2</sub><sup>-</sup> к Mn<sub>3+</sub><sup>+</sup>. Причем, вероятность обмена существенно возрастает, когда спины электрона и катионов Mn<sub>3+</sub><sup>+</sup> и Mn<sub>3+</sub><sup>+</sup> сонаправлены, т.е. ферромагнитны. При этом электросопротивление при  $T < T_C$  ведет себя в соответствии с металлическим типом проводимости. Когда же спины соседних катионов не параллельны из-за температурной дез-

ориентации, т.е. в парамагнитном состоянии при  $T > T_C$ , электросопротивление имеет полупроводниковый тип.

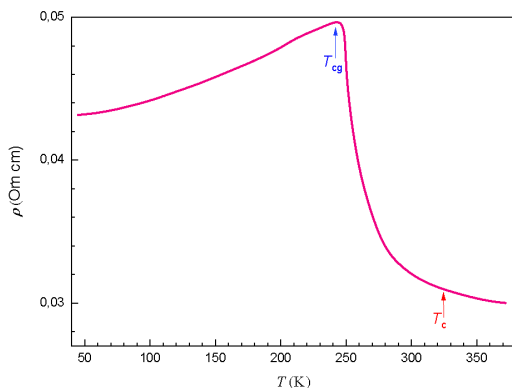


Рис. 2. Температурная зависимость электросопротивления нанокompозита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$  в интервале температур 40–380 К. Критическая температура кластерного стекла  $T_{cg} = 241$  К, точка Кюри  $T_C = 325$  К

Таким образом, точка Кюри  $T_C$  микроскопической системы с двойным обменом (например, манганита) аналогична точке кластерного стекла  $T_{cg}$  мезоскопической системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$ . Это, продолжая аналогию, позволяет предположить, что не только диполь-дипольное магнитное взаимодействие между нанокластерами  $\text{MnAs}$ , но и вызванная их намагниченностью спиновая поляризация тока, способствует ферромагнитному упорядочению.

На правдоподобность такого сценария указывает аномальное понижение намагниченности с падением температуры после перехода в ферромагнитное состояние (рис. 3). Обычно в подобном случае намагниченность возрастает вследствие уменьшения разупорядочивающего действия температуры. Действительно, с понижением температуры концентрация собственных носителей в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  уменьшается, что приводит к снижению спин-поляризованного тока между нанокластерами  $\text{MnAs}$ .

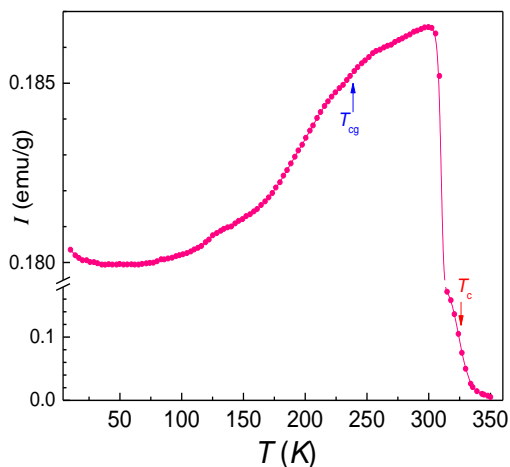


Рис. 3. Температурная зависимость удельной намагниченности  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$ . Точка Кюри  $T_C=325 \text{ K}$  соответствует точке перегиба кривой ( $\partial^2 I(T)/\partial T^2 = 0$ )

Это, в свою очередь, приводит к снижению намагниченности системы, обусловленной упорядочивающим действием спин-поляризованного тока. Уменьшение намагниченности при охлаждении образца от  $T_{cg}$  до 10 K составляет около 3,3%. Так что, хотя эффект и небольшой, но достоверный на фоне высокой точности измерений намагниченности. Это наводит на мысль о том, что в данном случае мы имеем дело с мезоскопическим вариантом двойного обмена: не только схлопывание углов между намагниченностями ферромагнитных нанокластеров приводит к заметному увеличению спин-поляризованного тока между ними, но сам этот ток, в свою очередь, благоволит ферромагнитному упорядочению намагниченностей нанокластеров, т. е. возрастанию намагниченности нанокompозита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$ . Следовательно, изменяя спин-поляризованный ток с помощью приложенного к образцу электрического поля, можно изменять намагниченность образца, так же, как это имеет место, например, в манганитах [9], в сверхпроводниках на основе железа [11], а также в многослойных магнитных

сэндвич-структурах на их основе [10], но с одним очень важным преимуществом – пробирочная «выплавка» нанокompозита намного дешевле изготовления полупроводниковой гетероструктуры методом молекулярно-лучевой эпитаксии. В макроскопическом аналоге двойного обмена вместо магнитоактивных катионов выступает мезоскопический кластер MnAs, а в качестве среды, передающей заряд и спин электрона, вместо аниона кислорода  $O_{2-}$ , выступает дираковский полуметалл  $Cd_3As_2$  n-типа проводимости. Примечательно, что также как и для систем с двойным обменом для исследованной нами наноструктурированной эвтектики из  $Cd_3As_2$  с ферромагнитными мезоскопическими вкраплениями MnAs присущи, как видно из упомянутого выше ОМС, структурные и магнитные фазовые переходы [5].

Как видно из рис. 3, с ростом температуры после  $T \approx 310$  К наблюдается резкое уменьшение магнитной восприимчивости материала, что объясняется переходом из «ферромагнитного» в парамагнитное состояние. «Температура Кюри»  $T_C$  композита, оцененная по точке перегиба кривой  $\chi(T)$  (где  $\partial^2\chi/\partial T^2 = 0$ ), полученной при постоянной напряженности магнитного поля 100 Э, составляет 325 К (см. рис. 3), что согласуется с данными, полученными ранее для композитов с другим содержанием кластеров MnAs [13] и близка к настоящей точке Кюри  $T_C = 318$  К истинного ферромагнетика MnAs. Как видно из рис. 4, для исследованного композита характерна малая величина коэрцитивной силы ( $< 10$  Э), что согласуется с малыми, т. е. суперпарамагнитными, размерами вкраплений MnAs в матрицу  $Cd_3As_2$ . Композит  $Cd_3As_2 + 44,7$  мол.% MnAs лишь по некоторым внешним проявлениям ведет себя как ферромагнетик, представляя собой комплекс нанокластеров MnAs в диэлектрическом «наполнителе»  $Cd_3As_2$ . В частности, он лишь имитирует точку Кюри. Вот почему температура Кюри для него взята в кавычки, а соответствующий индекс является строчной буквой, соответствующей первой букве слова critical, но не фамилии

Curie, начинающейся с заглавной буквы. Не называя композит  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44,7$  мол.%  $\text{MnAs}$  истинным ферромагнетиком, мы подразумеваем, что магнитные взаимодействия в его объеме неоднородны: лишь внутри кластеров существует ферромагнитное обменное взаимодействие, тогда как между ними имеет место лишь магнитное диполь-дипольное взаимодействие, которое при так называемой точке Кюри  $T_c = 325$  К оказывается способным ферромагнитно упорядочить суперпарамагнитные кластеры  $\text{MnAs}$ .

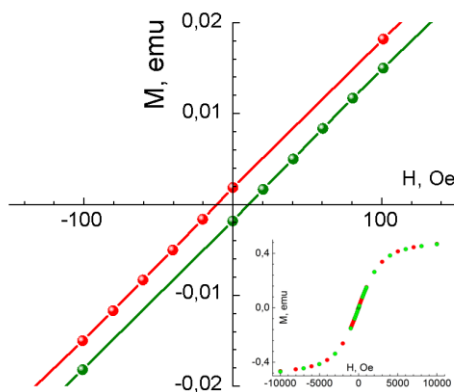


Рис. 4. Участок изотермической петли гистерезиса намагниченности  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44,7\%$   $\text{MnAs}$  при 300 К, демонстрирующий небольшую величину коэрцитивной силы (10 Э). Во вставке петля намагниченности – ввиду малости гистерезис незаметен. Зеленые точки сняты при росте магнитного поля, красные при сбавлении

Во многих работах не проводят терминологического различия, между истинным ферромагнитным и суперпарамагнитным состоянием. По-нашему, правы и те, и другие. Если рассматривать магнитные взаимодействия во всем объеме образца, то эти состояния следует различать. Если же интересует лишь внешнее упорядоченное состояние, когда все «магнитные стрелки» смотрят в одну и ту же сторону, то отсутствие строго-

го терминологического различия между ферромагнетизмом и суперпарамагнетизмом допустимо. Тем более, в действительности, суперпарамагнетизм не имеет ничего общего с парамагнетизмом: суперпарамагнетиком называют однодоменную ферромагнитную частицу лишь для того, чтобы подчеркнуть спонтанную неустойчивость ее намагниченности относительно направления внешнего магнитного поля, аналогичного поведению магнитного момента парамагнитного атома или молекулы, либо элементарной частицы, обладающей отличным от нуля магнитным моментом (электрон, протон и т. д.).

Для выявления возможного вклада в электрическую проводимость спиновой поляризации носителей тока нами были проведены измерения изотермических зависимостей электросопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{ MnAs}$  от приложенного напряжения как при температурах ниже  $T_{\text{cg}} = 241 \text{ K}$ , а именно при 77.8 и 172 K, так и выше нее, при 273.15 и 373.15 K (рис. 5).

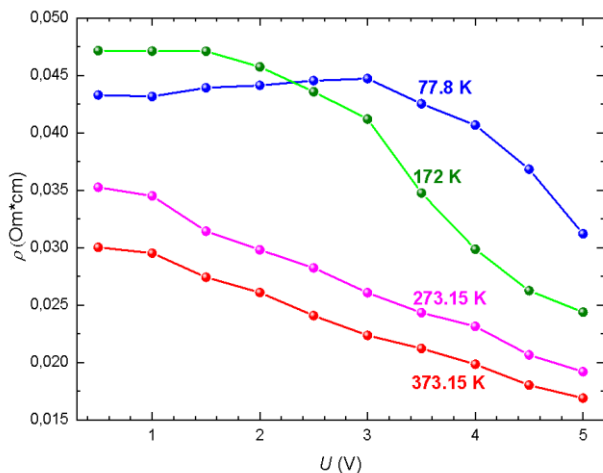


Рис. 5. Изотермические зависимости электросопротивления гранулированного нанокompозита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + \text{MnAs}$  от напряжения при различных температурах в ферромагнитном (77 и 172 K) и в парамагнитном (273.15 и 373.15 K) состояниях

В отсутствии спиновой поляризации носителей в исследованном образце ток пропорционален приложенному напряжению и выполняется закон Ома – электро-сопротивление постоянно. Однако электросопротивление зависит от напряжения (рис. 5). В состоянии кластерного стекла при  $T < T_{cg}$  сопротивление падает нелинейно и резко. При этом его относительное изменение при 172 К значительно выше, чем при азотной температуре, а именно, в 2.2 и 1.3 раза. То, что начало зависимости при 172 К выше, чем начало зависимости при 77 К, объяснимо «металлическим» характером проводимости в состоянии кластерного стекла, т.е. при  $T < T_{cg}$ .

При  $T > T_{cg} = 241$  К, т.е. при 273.15 и 373.15 К, электро-сопротивление понижается линейно, причем с почти одинаковыми наклонами прямых. При температурах выше  $T_{cg}$  начинает проявляться температурное разупорядочение направлений намагниченностей нанокластеров MnAs. Поэтому спиновая поляризация при  $T > T_{cg}$  проявляется слабее. При  $T > T_{cg}$  поведение электросопротивления сменяется на полупроводниковое, при котором с ростом температуры сопротивление понижается. Вот почему на рис. 5 зависимость при 373.15 К расположена ниже, чем зависимость при 273.15 К.

Уменьшение электросопротивления с увеличением приложенного напряжения объясняется усилением спиновой поляризации с ростом тока: чем больше спинполяризованных электронов проникает из нанокластеров MnAs во вмещающую их матрицу  $Cd_3As_2$ , тем сильнее они поляризуют собственные электроны этой матрицы; в результате ток увеличивается, так как электронам нет необходимости затрачивать энергию на переворот спина, как это происходит в том случае, когда его направление не совпадает с намагниченностью соседних нанокластеров MnAs. Это подтверждается зависимостями электросопротивления от магнитного поля на рис. 6.

Как видно из рис. 6, при температуре 300 К, т. е. вблизи ТС, электросопротивление практически линейно падает с уве-

личением магнитного поля. Это указывает на то, что упорядочение магнитным полем направлений намагниченностей нанокластеров MnAs благоприятствует протеканию электрического тока спин-поляризованных электронов между ними.

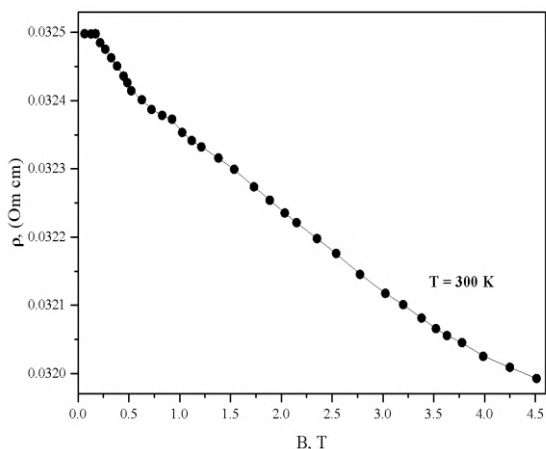


Рис. 6. Изотермическая магнитно-полевая зависимость удельного электросопротивления  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$  мол.% MnAs при 300 К

Отдельного рассмотрения требует изотермическая зависимость электросопротивления от напряжения при 373.15 К, так как она наблюдается, когда значительная доля нанокластеров MnAs уже парамагнитны: точка Кюри нанокластеров MnAs в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$   $T_C = 325$  К. Тем не менее, и в этом случае имеет место влияние спиновой поляризации. Возможно, что такое поведение обусловлено существованием некоторой концентрации ферромагнитных нанокластеров MnAs и выше точки Кюри, как это наблюдалось в манганитах [14]. Действительно, как видно из рис. 3, даже при температуре 350 К имеется некоторая отличная от нуля намагниченность, которая благодаря спин-поляризованному току, наведенному внешним электрическим полем, увеличивается и дотягивает до температуры даже выше, чем 373.15 К. Кроме того, благодаря термодинами-

ческим флуктуациям и мезоскопическим структурным неоднородностям (например, различным размерам нанокластеров и, следовательно, различным сжимающим их упругим силам со стороны матрицы  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ ) мезоскопические ферромагнитные состояния могут существовать значительно выше точки Кюри в парамагнитном состоянии. Такое поведение присуще комплексным соединениям переходных элементов: тройным сплавам, к которым относится и  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$ , тройным оксидам – манганитам, никелатам, кобальтитам и т.п. Что касается влияния «материнской породы» на содержащиеся в ней ферромагнитные включения, заметим, что точка Кюри для  $\text{MnAs}$  внутри  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  составляет 325 К, тогда как для  $\text{MnAs}$  в свободном виде – 318 К [15, 16], т. е. матрица  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , всесторонне сжимая нанокластеры  $\text{MnAs}$ , повышает их точку Кюри на целых 7 К. Это дает дополнительное технологическое преимущество наноккомпозитам, заключающееся в том, что подбором соответствующей матрицы возможно управлять магнитными характеристиками ее содержимого. Возможно также, что и сама матрица  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  проявляет магнитные свойства. С этой точки зрения наши результаты согласуются с тем, что в некоторых композитах на основе  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  достоверно установлено наличие двойного обмена и соответствующего ферромагнитного поведения [13, 17]. Спинполяризованный ток наблюдался в магнитных сэндвич-структурах [9–11], состоящих из слоев магнитного и немагнитного материала примерно той же толщины, что и расстояние между кластерами  $\text{MnAs}$ . Эти исследования поддерживают представленное нами объяснение поведения электросопротивления в наноккомпозите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$  спиновой поляризацией делокализованных электронов из нанокластеров  $\text{MnAs}$  собственными носителями тока в зоне проводимости  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ .

Низкая концентрация электронов в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , в особенности при низких температурах, при  $T < T_{\text{cg}}$ , не позволяет привлечь механизм обменного взаимодействия Рудермана-

Киттеля–Касуи–Йосиды (РККИ-механизм) для объяснения наблюдаемого эффекта спиновой поляризации электрического тока в нанокompозите  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$  изначальной РККИ-поляризацией магнитными моментами кластеров  $\text{MnAs}$  носителей тока в матрице  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Таким образом, предлагаемая нами интерпретация аномального понижения электросопротивления исследованного композита в зависимости от приложенного напряжения, как следствие спин-поляризованного тока в объемных гранулированных нанокompозитных структурах, приводящего к линейному понижению электросопротивления среды, представляется вполне актуальной.

**Заключение.** Исследованы ВАХ нанокompозита  $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7\% \text{MnAs}$  при различных температурах, температурные зависимости электросопротивления, удельной намагниченности, рассчитаны изотермы электросопротивления в ферро- и парамагнитном состояниях. Приведена интерпретация аномального понижения электросопротивления этого композита в зависимости от приложенного напряжения как следствие возникновения спин-поляризованного тока – спиновой поляризации делокализованных электронов из нанокластеров  $\text{MnAs}$  собственными носителями заряда в зоне проводимости  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Таким образом, предлагаемая нами интерпретация аномального понижения электросопротивления исследованного композита в зависимости от приложенного напряжения представляется вполне актуальной.

## Литература

1. Микроструктура кристаллов системы  $\text{Cd}_3\text{As}_2 - \text{MnAs}$  / А. И. Риль, А. В. Кочура, С. Ф. Маренкин [и др.] // Изв. Юго-Западного государственного университета. – 2017. – Т. 7, №2(23). – С. 120–134.
2. Сайпулаева Л. А., Алибеков А. Г. [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2018. – Т. 28, вып. 5.

3. Алибеков А. Г., Моллаев А. Ю., Сайпуллаева Л. А. [и др.] // ЖНХ. – 2017. – Т. 62.
4. Алибеков А. Г. [и др.] // Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52.
5. Мельникова Н. В., Тебеньков А. В., Суханова Г. В. [и др.] // ФТТ. – 2018. – Т. 60.
6. Физика твердого тела // 2019.
7. He L., Jia Y., Zhang S. [et al.] // Quantum Materials. – 2016. – Vol. 1. – P. 16014.
8. Глазков В. П., Козленко Д. П., Подурец К. М. [и др.] // Кристаллография. – 2003. – Т. 48.
9. Asamitsu A., Tomioka Y., Kuwahara H., Tokura Y. // Nature. 1997. – Vol. 388. – Is. 50.
10. Myers E. B., Ralph D. C., Katine J. A., Louie R. N., R. A. Buhrman // Science. 1999. – Vol. 285.
11. Choi S. [et al.] // Phys. Rev. Lett. 119, 227001 (2017).
12. Сайпуллаева Л. А., Гаджиалиев М. М., Пирмагомедов З. Ш., Эфендиева Т. Н., Алибеков А. Г., Абдулвагидов Ш. Б., Мельникова Н. В. Захвалинский В. С., Маренкин С. Ф. // ЖТФ. – Т. 90, вып. 7.
13. Маренкин С. Ф., Трухан В. М., Федорченко И.В. // ЖНХ. 2014. – вып. 59.
14. Matveev V. V., Ylinen E., Zakhvalinskii V. S. Laiho R., J. Phys.: Cond. Matt. 2007. – Vol. 19.
15. Ney A., Hesjedal T., Ploog K. H. // Phys. Rev. 2005. – Vol. 72.
16. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Мир, 1978.
17. Sapega V. F., Moreno M., Ramsteiner M., Daweritz L., Ploog, K. – Phys. Rew. 2002. – Vol. 66.

## **ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИХЛОРТРИФТОРЭТИЛЕНА**

**Т. Г. Сичкарь, Н. И. Шут, М. А. Рокицкий, А. Н. Шут**

НПУ имени М. П. Драгоманова, г. Киев, Украина

Полимерные композиционные материалы сегодня являются предметом интенсивных исследований и имеют широкие перспективы практического применения. Повышенный интерес к разработке и изучению свойств ПКМ обусловлен возможностью получения материалов с новыми или улучшенными полифункциональными свойствами. ПКМ могут приобретать уникальные свойства как полимера (химическая, термо- и радиационная устойчивости, ударная вязкость, прочность, пластичность и т.д.), так и наполнителя (высокие показатели физико-механических, электро- и теплофизических, магнитных, фотоэлектрических и др. свойств), а также новых свойств (электрооптических, магнитных, био- и хемосорбционных и др.).

Разработка новых ПКМ с заданными свойствами и исследования закономерностей их изменения позволяет создавать материалы для получения покрытий с динамично управляемыми электрофизическими параметрами. Создание композиционных материалов может базироваться не только на поиске и синтезе компонентов с уникальными свойствами, но и предоставлении особых свойств уже известным составляющим ПКМ. Такие свойства могут быть получены путем использования модификаторов поверхности частиц полимера и наполнителя в ультрадисперсном состоянии при условии соизмеримости их размера с радиусом действия сил межмолекулярного взаимодействия. Использование наноразмерных составляющих для

получения композиционных материалов позволяет регулировать их фазовое состояние и структуру. Равномерное распределение высокодисперсных частиц в полимерной матрице при получении ПКМ также является одним из важных факторов, которые приводят к улучшению их функциональных свойств. Одним из вариантов успешного решения задачи создания новых функциональных материалов является получение полимерных нанокомпозитов с использованием ультрадисперсных оксидов для получения электропроводящих соединений, что способствует повышению совместимости компонентов и улучшению электро-, тепло- и физико-механических свойств ПКМ.

Важные результаты при исследовании ПКМ содержащих ТРГ, получены авторами работ [1–3], в которых на основе экспериментальных исследований систем полиэтилен-ТРГ, полипропилен-ТРГ, полиамид-ТРГ, политетрафторэтилен-ТРГ и поливинилхлорид-ТРГ установлены закономерности изменения их макроструктуры, электрофизических и физико-механических свойств. Предложены модели процессов перколяции, построения кластеров в бинарных системах, реализации порогов перколяции и механизмов их образования в зависимости от изменения содержания компонентов [1–5]. Установлено, что для различных бинарных систем типа полимер-ТРГ порог перколяции имеет значения  $\sim 0,02\text{--}0,41$ . Величина порога перколяции зависит от химической природы компонентов, их свойств, технологических условий приготовления и методов испытания. Наличие достаточно низких порогов перколяции в композитах с ТРГ свидетельствует о склонности его частиц к эффективному с точки зрения электропереноса структурообразованию в среде полимерной матрицы. Показано, что исследованные системы наиболее отчетливо обнаруживают изменение электрофизических и сенсорных свойств в концентрационном интервале формирования структурного фазового перехода наполнителя. Для прогнозирования концентрацион-

ных зависимостей значений диэлектрической проницаемости ( $\epsilon'$ ) и электросопротивления ( $\rho_{\text{км}}$ ) композитов предложены математические зависимости. Установлено, что критические индексы перколяционных выражений не зависят от химической природы полимера и наполнителя, условий приготовления и наиболее вероятно связаны с фрактальными размерностями кластеров компонентов ПКМ [3].

Целью данной работы является установление закономерностей влияния изменения содержания компонентов и модифицирования поверхности электропроводящего наполнителя на электрофизические свойства композитов систем ПХТФЕ-ТРГ и ПХТФЕ-ТРГ/ $\text{SiO}_2$ , а также способов получения композиционных материалов с высокими показателями электрофизических свойств при малом содержании наполнителей с сохранением уникальных свойств полимера.

В качестве полимерной матрицы для композитов выбран модифицированный ПХТФЕ – тепло-, водо- и химически стойкий полимер. ПХТФЕ характеризуется стабильно высокими показателями диэлектрических свойств и ударной вязкости. В качестве дисперсных наполнителей использовали чистый дисперсный ТРГ и дисперсный, и химически модифицированный ультрадисперсным диоксидом кремния ( $S_{\text{уд}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) ТРГ (ТРГ/ $\text{SiO}_2$ ).

Дисперсные наполнители готовили в два этапа. На первом этапе проводили диспергирование терморасширенного графита, который заливали спиртом и в течение 10 мин обрабатывали ультразвуком с помощью диспергатора УЗДН-А на частоте 22 кГц с перерывом для охлаждения смеси до комнатной температуры. Содержимое сосуда (объем 150 мл) центрифугировали при скорости 500 об/мин. После завершения центрифугирования смесь охлаждали в закрытом сосуде до комнатной температуры. На втором этапе проводили модифицирование части диспергированного графита  $\text{SiO}_2$  добавлением к полученной смеси (дисперсный ТРГ–этиловый спирт) гидро-

золя с последующей обработкой ультразвуком на частоте 22 кГц в течение 1,5 мин. В дальнейшем смеси нагревали до 363 К, периодически перемешивали и высушивали до полного удаления спирта. Полученный порошкообразный композит помещали в герметически закрытый сосуд для проведения исследований методами электронной микро- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС).

Для получения ПКМ с разным содержанием компонентов в смеси дисперсный графит–этиловый спирт и модифицированный дисперсный графит–этиловый спирт добавляли порошкообразный ПХТФЕ. Смеси, периодически перемешивая, нагревали до полного удаления спирта ( $T < 363$  К). Из порошкообразных смесей методом термического прессования готовили образцы ПКМ с помощью установки, которая по заданной программе позволяет в автоматическом режиме многократно воспроизводить температурно-временной режим: скорость нагрева 3 К/мин; температура прессования  $T_{\text{прес}} = 523$  К; выдержка расплава при  $T_{\text{прес}}$  и давлении 30 МПа – 20 мин; охлаждение под давлением со скоростью 2 К/мин.

Измерения электропроводности производили двухконтактным методом с помощью измерителя импеданса Е7-14 на частотах 0,1, 1 и 10 кГц. Электронную структуру поверхности диспергированных образцов ТРГ и ТРГ/SiO<sub>2</sub> исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС) на электронном спектрометре с энергоанализатором РНОIBOS SPECS ( $E_{\text{MgK}\alpha} = 1253,6$  еВ,  $P = 200$  Вт,  $p = 2 \cdot 10^{-7}$  Па). Форму и размер диспергированного ТРГ и модифицированных и дисперсных частиц ТРГ/SiO<sub>2</sub> изучали с помощью электронного микроскопа РЭМ 200.

Как видно из рис. 1, а, диспергированные частицы ТРГ имеют форму пластин с размерами  $6 \times 10$  мкм и толщиной ~0,5–1,0 мкм. Фрагменты модификатора SiO<sub>2</sub>, их форма и размеры (60–120 нм) и взаимное расположение на поверхности частиц ТРГ представлены на рис. 1, б.

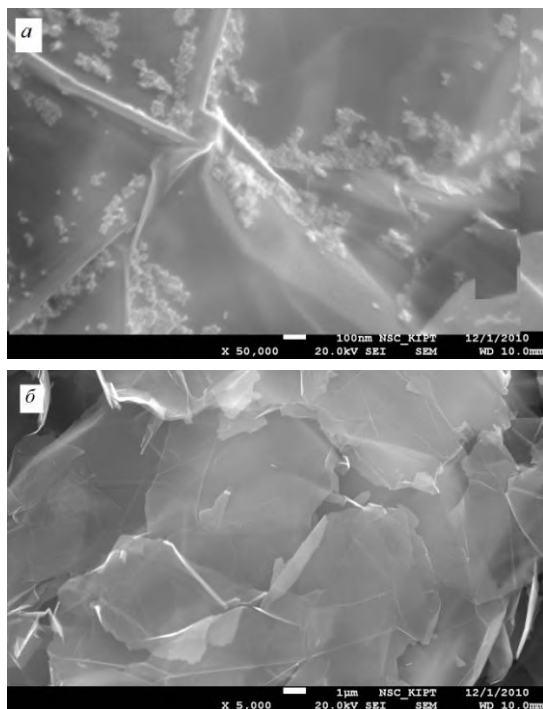


Рис. 1. Электронномикроскопические изображения диспергированного (а) и диспергированного и модифицированного кремния ТРГ (б)

Спектры  $C1s$ - и  $Si2p$ -уровней были разложены на компоненты с помощью метода Гаусса–Ньютона. Площадь компонентов определялась без учета фона методом Ширли [6]. На рис. 2, а представлены спектры  $C1s$ -уровней атомов ТРГ, а в таблице – площади отдельных компонентов образцов. На рис. 2, б представлены обзорные спектры исходного образца диспергированного ТРГ и образцов ТРГ, модифицированных 10%  $SiO_2$  и 30%  $SiO_2$  соответственно.

Результаты исследований электронной структуры поверхности исследуемых образцов не выявили химической связи C-S, однако возможным является наличие связей типа C-O-Si.

Фрагменты  $\text{SiO}_2$  представляют собой диэлектрические включения, электрически изолированные от поверхности углерода (рис. 1, б). ТРГ присутствует в образцах в трех основных состояниях, одно из которых с энергией связи  $E_{\text{св}}=284,3$  эВ плавно исчезает при увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  и может быть аморфной фазой ТРГ (рис. 2, а, таблица).

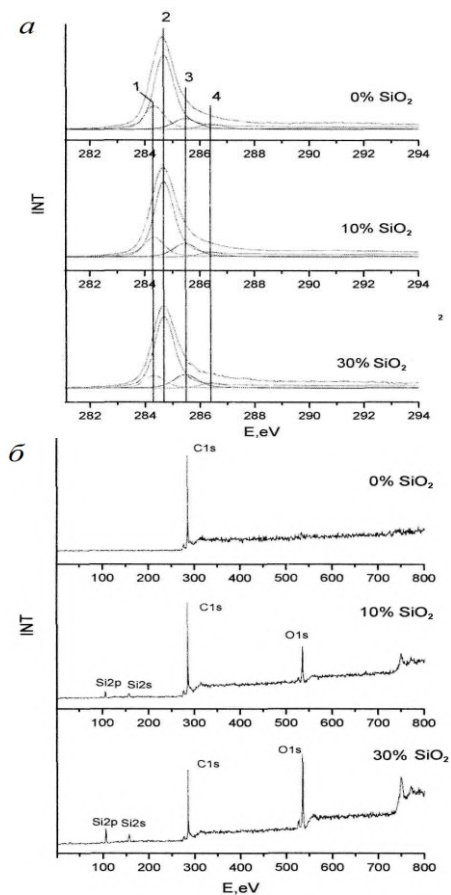


Рис. 2. Разложенные на компоненты спектры  $\text{C1s}$ -уровней атомов ТРГ модифицированного  $\text{SiO}_2$ , где энергии связи максимумов компонентов ( $E_b$ ) составляют: 1 – 284,3; 2 – 284,7; 3 – 285,4 и 4 – 286,4 эВ соответственно (а) и обзорные спектры образцов (б)

Энергии связи максимумов компонентов ( $E_b$ , эВ)  
и интегральные интенсивности компонентов и (%)  
Si2p- та C1s-спектров

Энергии связи максимумов компонентов ( $E_b$ , эВ)	Интегральные интенсивности компонентов и (%) Si2p- та C1s-спектров				
	C1s, 0%	C1s, 10%	C1s, 30%	Si2p, 10%	Si2p, 30%
Comp.a $E_b=104,9$ эВ, 1(%)				24,14	20,03
Comp.b $E_b=105,7$ эВ, 1(%)				58,60	54,57
Comp.b $E_b=106,7$ эВ, 1(%)				17,25	24,77
Comp.1 $E_b=284,3$ эВ, 1(%)	17,99	15,26	10,12		
Comp.2 $E_b=284,7$ эВ, 1(%)	56,73	57,32	57,42		
Comp.a $E_b=285,4$ эВ, 1(%)	10,26	12,63	13,25		
Comp.a $E_b=286,4$ эВ, 1(%)	5,42	5,10	5,59		
Comp. $E_b=287,6$ эВ, 1(%)	1,34	1,67	3,05		
Comp. $E_b=290,7$ эВ, 1(%)	8,27	8,01	10,5		

Как видно на рис. 3, а, при увеличении содержания наполнителей до 0,95 и 0,82 % (для ПКМ с модифицированным наполнителем) их электропроводность на частоте 0,1 кГц сначала монотонно возрастает по сравнению с электропроводностью полимера, а затем при увеличении содержания наполнителей до 1,57 и 1,32 % интенсивно (на ~7 порядков величины) возрастает.

Рост электропроводности композитов системы ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> более интенсивен. Их электропроводность в ~6 раз выше электропроводности композита с немодифицированным наполнителем. При дальнейшем увеличении содержания наполнителей (до 3,47%) скорость роста электропроводности обоих композитов значительно замедляется (рис. 3, а). Концентрационные зависимости  $\lg\sigma(C)$  на частотах 1,0 и 10 кГц проявляют такой же характер изменения электропроводности. Модифицирование поверхности дисперсного ТРГ ультрадисперсным диоксидом кремния приводит также к изменению температурной зависимости электропроводности композитов (рис. 3, б). Характер изменения зависимости  $\lg\sigma(T)$  композита ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub>, содержащего 1,55 % модифицированного наполнителя, при нагревании изменяется от нисходящей (для системы ПХТФЕ-ТРГ) к растущей.

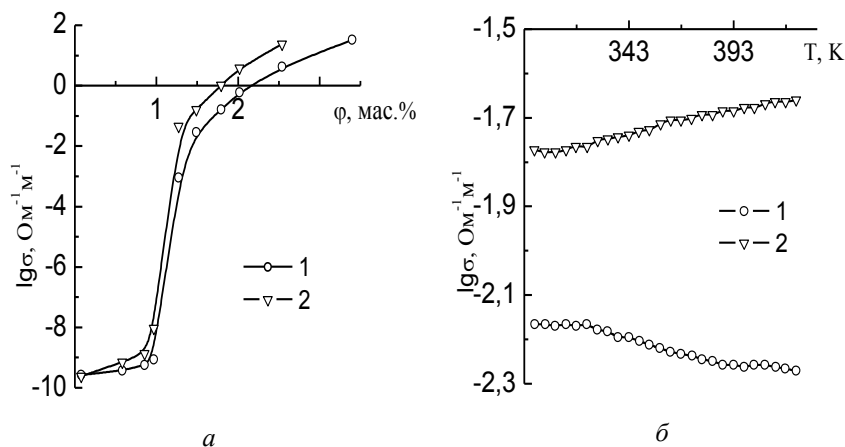


Рис. 3. Зависимость электропроводности  $\lg\sigma$  композитов систем: 1 – ПХТФЕ – 1,53% ТРГ; 2 – ПХТФЕ – 1,55% ТРГ/SiO<sub>2</sub> от содержания наполнителей (а) и от температуры (б)

Проведенная оценка толщины полимерного слоя между дисперсными проводящими частями ТРГ в системах с учетом их формы и размеров показала, что для содержания 1,55% ТРГ

она составляет 5,8 мкм, а для содержания 1,53% модифицированного ТРГ (ТРГ/SiO<sub>2</sub>) – 6,3 мкм.

Как известно [7, 8], электропроводность  $\sigma$  ПКМ с дисперсным наполнителем в переменных электромагнитных полях описывается выражением

$$\sigma = \varepsilon_0 \omega_0 \varepsilon'', \quad (1)$$

где  $\omega_0$  – циклическая частота электромагнитного поля;  $\varepsilon_0$  – абсолютная диэлектрическая проницаемость вакуума;  $\varepsilon''$  – мнимая составляющая комплексной диэлектрической проницаемости.

Электропроводность  $\sigma$  имеет две составляющие – сквозную  $\sigma_d$ , которая совпадает с электропроводностью при постоянном токе, и релаксационную  $\sigma_r$ :

$$\sigma = \sigma_d + \sigma_r. \quad (2)$$

Релаксационная составляющая  $\sigma_r$ , в свою очередь, определяется совокупностью релаксационных процессов в полимере, наполнителе и межфазном слое [8]. Среди них, как правило, доминирующим релаксационным процессом, определяющим  $\sigma_r$  композитов с электропроводным дисперсным наполнителем, является процесс межфазной поляризации [8]. Особенно это проявляется в высокочастотном диапазоне электромагнитных полей [7–9] и при высоких значениях межфазной поверхности, т.е. при малом размере дисперсных частиц наполнителя и зависит от соотношения содержания компонентов.

Композиты ПХТФЕ-ТРГ и ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> с концентрациями ниже порога перколяции  $C_1 = 0,95\%$  и  $C_2 = 0,82\%$ , ведут себя как диэлектрики (рис. 3, а). Их электропроводность при малом содержании наполнителя определяется релаксационной составляющей  $\sigma_r$ . Некоторый рост электропроводности с увеличением содержания наполнителя по сравнению с электропроводностью полимера (рис. 3, а) в сис-

теме ПХТФЕ-ТРГ связано преимущественно с возникновением процессов поляризации в межфазном слое полимер–дисперсный ТРГ [7, 8]. Более интенсивное нарастание электропроводности при увеличении содержания наполнителя как до, так и после порога перколяции в композитах системы ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> по сравнению с соответствующими композитами системы ПХТФЕ-ТРГ происходит за счет дополнительной межфазной поляризации в межфазных слоях ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> за счет возникновения межфазных слоев ТРГ/SiO<sub>2</sub> и ПХТФЕ-SiO<sub>2</sub>.

С увеличением содержания наполнителей ( $C_1 > 0,95\%$  и  $C_2 > 0,82\%$ ) электропроводность обеих систем интенсивно возрастает (рис. 3, *a*) вследствие перекрытия более электропроводящих полимерных слоев между дисперсными ведущими частицами ТРГ. Более высокая электропроводность композитов системы ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> при концентрациях выше порога перколяции по сравнению с системой ПХТФЕ-ТРГ связана, очевидно, с проявлением релаксационных составляющих  $\sigma(C)$  межфазных слоев ТРГ/SiO<sub>2</sub> и ПХТФЕ-SiO<sub>2</sub>. Подобный эффект роста электропроводности композитов с оксидными наполнителями по сравнению с электропроводностью проводящего наполнителя обнаружен в системах Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/AgI, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, AgI/SiO<sub>2</sub>, ПХТФЕ/SiO<sub>2</sub>, CuI/SiO<sub>2</sub> [8, 11], а также в системе пентапласт–AgI [9, 10]. Низкие пороги перколяции в обеих системах ( $C_1 = 0,95$  и  $C_2 = 0,82\%$ ) являются свидетельством высокой эффективности предложенного способа диспергирования ТРГ в спиртовой среде с последующим смешиванием смесей наполнителя с полимером, имеющим сопоставимую плотность, испарением спирта и термическим прессованием. Как показали электронно-микроскопические исследования, такой способ эффективно способствует диспергации и равномерному распределению диспергированных и модифицированных частиц ТРГ в среде полимерной матрицы.

Изменение наклона кривых  $\lg\delta(T)$  при нагревании от нисходящей зависимости в системе ПХТФЕ-ТРГ к растущей в системе ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> (рис. 3, б) связано с усилением полупроводниковой составляющей электропроводности углеродных атомов ТРГ в системе ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> и, возможно, с проявлением связей С-О-Si, возникающих на границе раздела компонентов ТРГ/SiO<sub>2</sub> (рис. 2, таблица).

Таким образом, получены композиты систем ПХТФЕ-ТРГ и ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> с малым содержанием (1,55–3,47%) наполнителей (ТРГ и ТРГ/SiO<sub>2</sub>) и высокими показателями электрофизических свойств с сохранением уникальных свойств полимера. Композиты системы ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> характеризуются более высокой электропроводностью по сравнению с системой ПХТФЕ-ТРГ, что, очевидно, связано с проявлением релаксационных составляющих  $\sigma(C)$  межфазных слоев ТРГ/SiO<sub>2</sub> и ПХТФЕ-SiO<sub>2</sub>. Предложенные способы улучшения электрофизических свойств композитов системы ПХТФЕ-ТРГ и ПХТФЕ-ТРГ/SiO<sub>2</sub> средствами диспергирования и модификации поверхности ТРГ ультрадисперсным диэлектриком – SiO<sub>2</sub> показали себя действенными и позволяют получить новые высокотехнологичные материалы для приборостроения и электротехники.

## Литература

1. Semko L. S. Badanie właściwości kompozytów z polipropylenu i grafitu termorozszerzalnego / L. S. Semko, P. E. Popov, V. L. Kocherov // Polimery. – 1997. – Vol. 42, No. 4. – P. 244–250.
2. Семко Л. С. Сучасні підходи до створення макроструктури полімерних композиційних систем / Л. С. Семко, Я. І. Кручек, П. П. Горбик // Хімічна промисловість України. – 1997. – № 4. – С. 46–50.
3. Влияние диоксида титана на электросопротивление и сенсорные свойства композиционных материалов и терморас-

ширеного графіта / Л. С. Семко, [и др.] // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 4. – С. 420–426.

4. Взаємозв'язок між структурою, електрофізичними і сенсорними властивостями композиційних матеріалів на основі полівінілхлориду та терморозширеного графіту / Л. С. Семко [и др.] // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т. 6, № 4. – С. 685–691.

5. Вплив газоподібних сполук на електричні властивості вуглець-наповнених полімерних композиційних матеріалів / Л. С. Семко [и др.] // Доповіді НАН України. – 2004. – № 6. – С. 100–106.

6. Briggs D. Practical surfaceanalysis by Auger and X-ray photoelectron spectroscopy / D. Briggs, M. P. Seah. – John Wiley and Sons Ltd, Chemsiter, 1983. – P. 533.

7. Особенности электрических свойств композитов с шунгитовым наполнителем / И. А. Чмутин [и др.] // Высокомо-  
мол. соед. – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1061–1070.

8. Махно, С. М. Електрофізичні властивості систем полімер–іонний провідник у надвисокочастотному діапазоні / С. М. Махно // Хімія, фізика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 115–121.

9. Мудрак І. М. Електрофізичні властивості систем пентапласт–йодид срібла / І. М. Мудрак // Фізика і хімія поверхні твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 1. – С. 166–169.

10. Rokits'kyi M. A. Electrophysical properties of polymer composites penton – silver iodide system in 8 – 12 GHz frequency region / M. A. Rokits'kyi // Functional Materials. – 2007. – Vol. 14, No. 1. – P. 125–129.

11. Уваров Н. Ф. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем / Н. Ф. Уваров, В. В. Болдырев // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 4. – С. 307–328.

## **АНОДИРОВАНИЕ ПОРОШКОВОГО НИОБИЯ**

**К. В. Степанова, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев,  
А. М. Шульга**

Петрозаводский государственный университет  
г. Петрозаводск, Россия  
lady.cristin4ik@yandex.ru

Информация об анодировании спеченных порошков (СП) ниобия практически отсутствует и ограничена изучением роста барьерных пленок. Формирование наноструктурированной анодной оксидной пленки (АОП) на поверхности частиц порошка должно привести к заметному увеличению удельной поверхности образца и росту химической активности материала. В связи с этим исследование анодного наноструктурирования СП ниобия является актуальной задачей и открывает перспективы создания новых функциональных наноматериалов. Ранее в работе [1] были установлены оптимальные условия анодирования спеченных порошков ниобия в гальваностатическом режиме (ГСР) при  $j_a = 0.1\text{--}0.2 \text{ мА/см}^2$  в растворе  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ , обеспечивающие формирование на поверхности частиц СП оксидной пленки  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  с регулярно-пористым слоем, прилежащим к металлу, поверх которого располагается кристаллический микроконусный слой. Микроконусы (высота до  $0.6 \text{ мкм}$ , эффективный диаметр основания до  $2 \text{ мкм}$ ) состоят из разветвленных волокон диаметром  $\sim 18\text{--}30 \text{ нм}$ , смыкающихся на вершине [1].

Данная статья посвящена изучению особенностей роста анодных оксидных пленок при вольтстатическом анодировании спеченных порошков ниобия во фторсодержащем электролите  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$ .

Объектами исследования являлись образцы из спеченного порошка Nb с удельной поверхностью  $S_{\text{уд}} = 800 \text{ см}^2/\text{г}$ . Анодирование проводилось в электролите 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$  при различных значениях напряжения  $U_a$ : 60, 70 и 75 В, полученных из зависимостей ГСР [1], причем подъем до заданного  $U_a$  осуществлялся со скоростью 100 МВ/с. Продолжительность процесса составляла 1 и 2 ч. В процессе роста АОП с помощью электронного самописца ЭРБИЙ-7115, связанного с компьютером, регистрировались зависимости плотности тока от времени –  $j_a(t)$ . Подробно методика анодирования и предобработки описана в работах [1–3].

Морфология поверхности до и после анодирования изучалась методом атомной силовой микроскопии (АСМ). Исследования проводили на сканирующем зондовом микроскопе СЗМ Солвер Некст (ЗАО «НТ МДТ», Россия) в полуконтактном режиме на воздухе. Размер области сканирования изменялся в диапазоне от 4 до 100  $\text{мкм}^2$  с учетом неоднородного рельефа поверхности порошковых образцов.

На первом этапе был реализован вольтстатический режим анодирования порошковых образцов с регистрацией зависимостей  $j_a(t)$ . Время выдержки при  $U_a$  составляло 1 ч. Как видно из рис. 1, ход кривых  $j_a(t)$  для всех использованных значений  $U_a$  типичен для формирования самоорганизованной нанопористой или нанотрубчатой АОП. Отметим, что при значениях  $U_a = 70$  и 75 В время достижения стадии стационарного роста составило  $t_{\text{стац}} \approx 1600\text{--}2000 \text{ с}$ , а соответствующая величина стационарного тока  $j_{\text{ст}} \sim 0.07 \text{ мА/см}^2$ , при этом температура электролита возросла на 6 °С в обоих случаях. При значении  $U_a = 60 \text{ В}$  наблюдается увеличение  $t_{\text{стац}}$  примерно в два раза ( $t_{\text{стац}} = 3000\text{--}3500 \text{ с}$ ), а  $j_{\text{ст}} \sim 0.05 \text{ мА/см}^2$ .

На втором этапе увеличили время анодирования образцов до 2 ч при аналогичных условиях. Установлено, что при напряжении 60 и 70 В также наблюдается типичная зависимость для формирования самоорганизованной нанопори-

стой / нанотрубчатой АОП. Можно отметить, что величина стационарного тока составила  $j_{\text{ст}} \sim 0.05 \text{ мА/см}^2$ , температура электролита в обоих случаях увеличилась на  $4^\circ\text{C}$ . При  $75 \text{ В}$  отмечается рост температуры электролита на  $10^\circ\text{C}$  ( $j_{\text{ст}} \sim 0.07 \text{ мА/см}^2$ ).

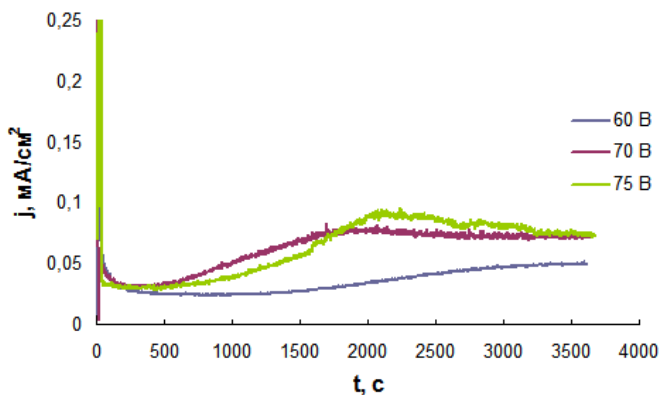


Рис. 1. Кривые  $j_a(t)$ , полученные при вольтстатическом анодировании в течение 1 ч образцов Nb в  $1 \text{ М H}_2\text{SO}_4 + 1\% \text{ HF}$  при различных значениях напряжения  $U_a$ : 60, 70 и 75 В

Далее было выполнено исследование морфологии образцов с использованием АСМ. В работе [1] с привлечением сканирующей электронной микроскопии было установлено, что микрочастицы неанодированного СП имеют неправильную форму с линейными размерами от 10 до 40 мкм (рис. 2, а). Вид АСМ-изображения спеченного порошка Nb (рис. 2, б) свидетельствует о том, что поверхность имеет довольно развитый рельеф и характеризуется присутствием удлинённых («волоконистых») образований. Ширина «волокон» находится в диапазоне от 80 до 160 нм, а длина – от 200 до 300 нм. Аналогичное строение СП Nb выявляется и на СЭМ-изображениях [3]. По всей видимости, такая морфология поверхности может быть объяснена особенностями изготовления цилиндрических образцов из спеченного порошка ниобия.

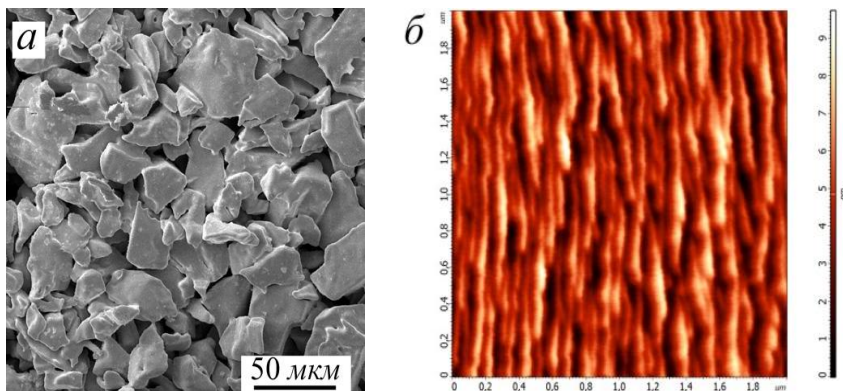


Рис. 2. СЭМ- (*а*) и АСМ-изображения (*б*) поверхности СП Nb до анодирования

На рис. 3 представлены изображения полученные после анодирования в ВСП при 60 В в течение 1 и 2 ч. Показано, что оксидирование при 60 В течение 1 ч приводит к образованию микроконусов с размерами оснований в диапазоне от 1.1 до 1.9 мкм и высотой от 0.6 до 1.2 мкм (рис. 3, *а*), причем микроконусы, в свою очередь, состоят из многослойных наноразмерных образований размером от 80–130 нм (рис. 3, *б*). Увеличение времени анодирования до 2 ч приводит к увеличению количества микроконусов на той же площади (рис. 3, *в*). При  $U_a = 70$  В (1 ч) размеры оснований микроконусов находятся в диапазоне от 0.7 до 1.4 мкм, а высота от 0.6 до 1.8 мкм.

На рис. 4 представлены изображения, полученные после анодирования в ВСП при 70 В в течение 1 ч. На поверхности наблюдается неоднородный микроконусный слой. Размеры оснований находятся в диапазоне от 0.7 до 1.4 мкм, а высота – от 0.6 до 1.8 мкм. Полученные результаты исследований микроконусных оксидных пленок, сформированных вольтстатическим анодированием спеченного порошка Nb, свидетельствуют о необходимости его дальнейшего изучения. Предложенный метод обработки поверхности перспективен для создания биосовместимых порошковых имплантатов.

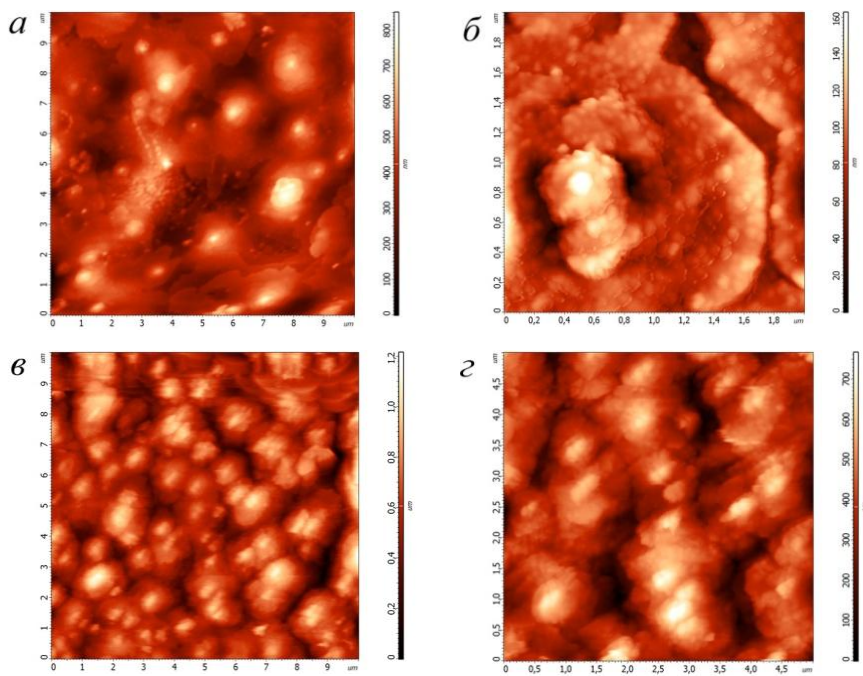


Рис. 3. АСМ-изображения поверхности СП Nb, анодированного в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1% HF при напряжении  $U_a = 60$  В в течение 1 ч (а, б) и 2 ч (в, г)

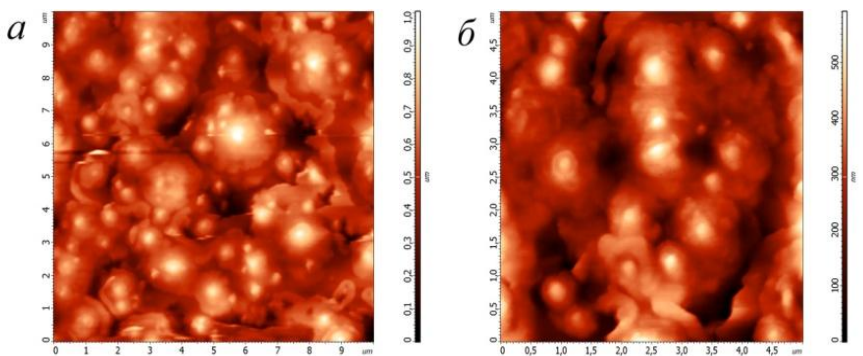


Рис. 4. АСМ-изображения поверхности СП Nb, анодированного в 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1% HF при напряжении  $U_a = 70$  В в течение 1 ч

## Литература

1. Микроконусные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия / Н. М. Яковлева, А. М. Шульга, К. В. Степанова, А. Н. Кокатев, В. С. Руднев, И. В. Лукиянчук, В. Г. Курявый // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2020. – Т. 22, № 1. – С. 124–134.

2. Нанопористые анодно-оксидные пленки на порошковом сплаве Ti-Al / К. В. Степанова, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, Х. Петтерссон // Уч. зап. ПетрГУ. Сер. Естественные и технические науки. – 2015. – Т. 147, № 2. – С. 81–86.

3. Наноструктурированные анодно-оксидные пленки на спеченных порошках ниобия / А. М. Шульга, Н. М. Яковлева, А. Н. Кокатев, Х. Петтерссон // Наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. статей. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. – С. 366–370.

## **МЕТАЛЛ-ГРАФЕНОВЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ**

**Б. П. Тарасов, А. А. Арбузов, А. А. Володин,  
П. В. Фурсиков, С. А. Можжухин, В. Б. Сон,  
Ю. Я. Шимкус, Э. Э. Фокина, В. Н. Фокин**

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

Обобщены результаты работ по разработке новых функциональных композитов металлов, сплавов, интерметаллидов и их гидридов с графеновыми структурами и по созданию на их основе водород-аккумулирующих материалов для компактного и безопасного хранения водорода, электродных материалов для никель-металлогидридных перезаряжаемых батарей, высокоэффективных катализаторов гидрирования металлов и органических соединений и водородных систем резервирования и аккумулирования энергии.

Синтез графеновых структур осуществлялся химическим и термическим восстановлением оксида графита и разложением углеводородов с осаждением графеноподобных структур на металлических подложках. Для синтеза графеноподобных материалов (ГПМ) на медных и никелевых подложках использована оригинальная установка каталитического синтеза углеродных нанотрубок (УНТ) и нановолокон (УНВ) [1].

Высокодисперсные металлические порошки для создания гидрид-графеновых композитов приготовлены методами гидридного и аммиачного диспергирования и разложением гидридов после механохимической обработки в среде водорода.

Металл-графеновые композиты получены одновременным восстановлением смесей оксида графита с солями метал-

лов (палладия, платины или никеля) или предварительной функционализацией оксида графена аминогруппами, на которых создаются центры роста наночастиц металла, что обеспечивает равномерность распределения и малый размер образующихся кластеров металлов (рис. 1) [2, 3].

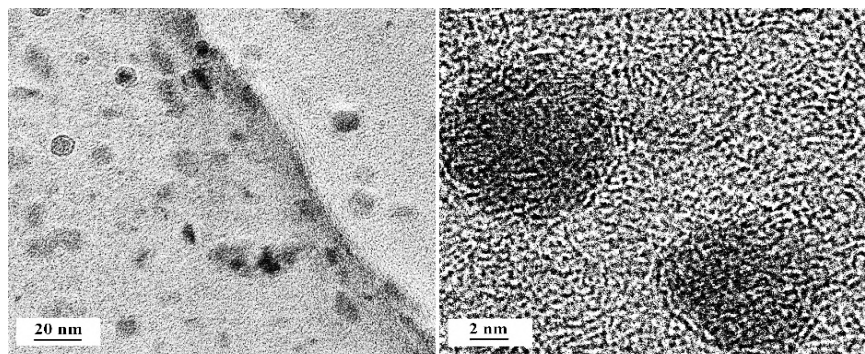


Рис. 1. Микрофотографии (СЭМ) Ni/ГПМ композитов

Трехмерные структуры типа графен–нанотрубка и графен–нановолокно с высокой удельной поверхностью получены выращиванием углеродных наноструктур каталитическим разложением углеводородов на металл–графеновых нанолитстах. Каталитическое разложение этилена на Ni/ГПМ при температурах 500–700 °С приводит к образованию на поверхности графеноподобного материала УНВ, а разложение метана при 900 °С – УНТ. Образующиеся УНТ и УНВ имеют диаметр в пределах от 5 до 20 нм, а длина увеличивается от 5 до 300 нм с повышением продолжительности синтеза от 1 до 60 мин (рис. 2). Такие трехмерные структуры имеют высокую удельную поверхность (более 700 м<sup>2</sup>/г) и привлекательны в качестве сорбентов газов, носителей металлических катализаторов и компонентов электропроводящих композитов [4].

Никель–графеновые катализаторы использованы для создания водород–аккумулирующих материалов на основе магния с обратимой емкостью более 6.5 мас.% водорода [5, 6]. Добавка

Ni/ГПМ способствует увеличению скорости гидрирования Mg за счет высокой каталитической активности наноразмерного Ni в реакции диссоциации молекул  $H_2$ , а покрытие ГПМ высокодисперсных частиц  $MgH_2$  сохраняет субмикронный размер образующихся при дегидрировании частиц Mg и обеспечивает высокую теплопроводность композитов  $Mg/MgH_2 + Ni/ГПМ$  (рис. 3).

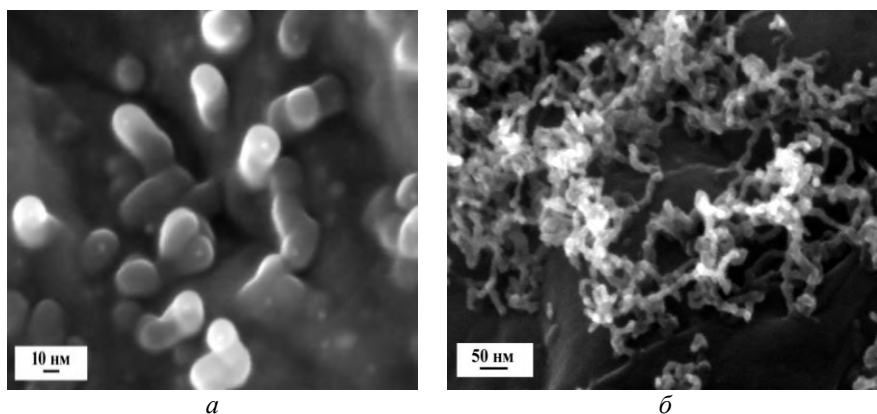


Рис. 2. Микрофотографии (СЭМ) УНТ/ГПМ композитов, полученных при длительности синтеза 1 (а) и 60 мин (б)

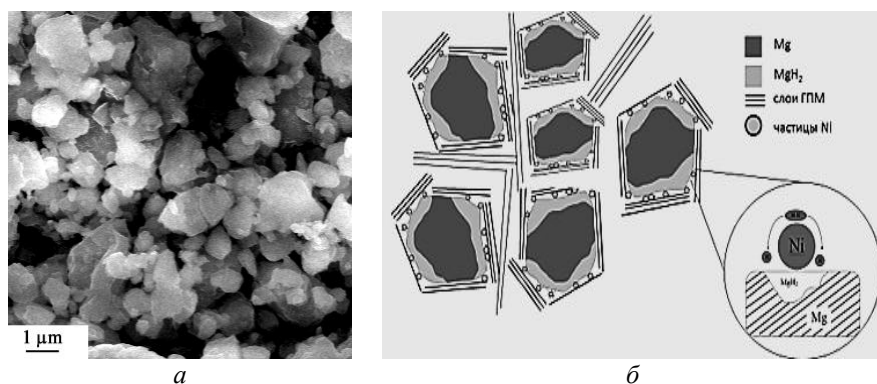


Рис. 3. СЭМ микрофотография (а) и строение (б)  $MgH_2 + Ni/ГПМ$  композита

Определены оптимальные методики формирования теплопроводящих интерметаллид-графеновых композитов, в том числе композита  $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Mg} + \text{ГПМ}$ . Увеличению теплопроводности порошкообразных гидридных фаз интерметаллидов способствует добавка до 5 мас.% графеноподобного материала с обработкой в мельнице в водородной среде. Из-за покрытия металлических частиц графеновой структурой обеспечивается хорошая теплопроводность и снижается возможность спекания металлических частиц при нагревании. Такие композиты обратимо сорбируют 5 мас.% водорода с высокой скоростью (90% поглощается за 5 мин при 300 °С). Полученные композиты легко прессуются, что удобно использовать для создания портативных металло-гидридных аккумуляторов и генераторов водорода.

Сформированы электропроводящие композиты  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  с графеновыми наноструктурами, углеродными нанотрубками и нановолокнами путем механохимической обработки соответствующих смесей в шаровой мельнице. Добавка углеродных наноматериалов к  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  увеличивает электропроводность на семь порядков (рис. 4, а).

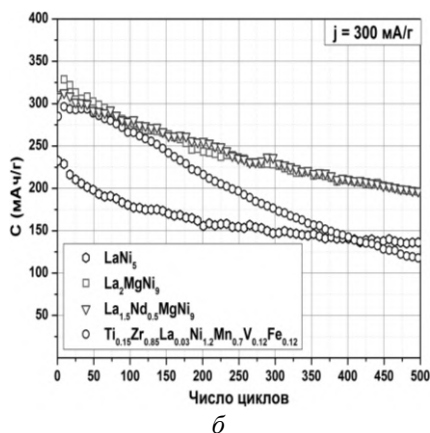
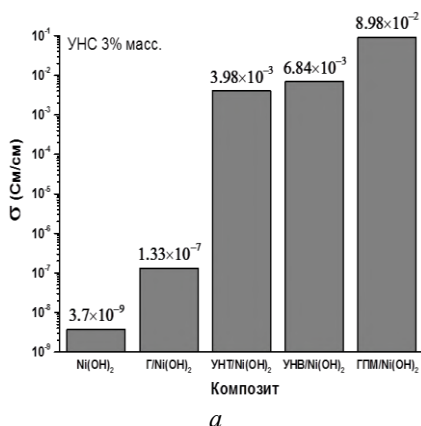


Рис. 4. Электропроводность композитов  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  с углеродными наноструктурами (а) и емкость композитных электродов (б)

На основе разработанных электропроводящих металлгидрид-графеновых и никельгидроксид-графеновых композитов приготовлены электроды для никель-металлогидридных перезаряжаемых источников тока [7]. Емкость таких электродов на 20% выше емкости использующихся в настоящее время электродов (рис. 4, б).

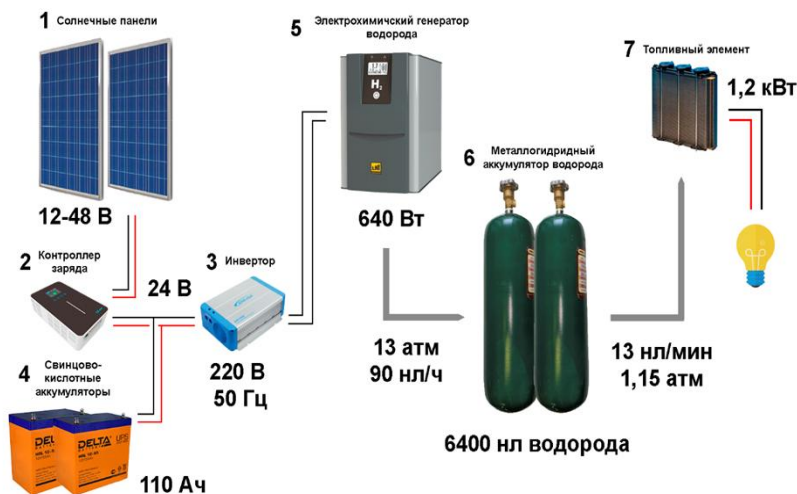


Рис. 5. Водородная система аккумулирования электроэнергии

Изготовлены прототипы аккумуляторов и компрессоров водорода, NiMH электрохимических источников тока и водородных систем резервирования и аккумулирования электроэнергии (рис. 5) [8–10].

Установлено, что их технико-эксплуатационные характеристики существенно улучшаются при использовании разработанных композитов металлгидридов с графеновыми структурами, на которые нанесены металлические катализаторы.

Работы выполнены при поддержке Минобрнауки РФ (соглашение № 05.574.21.0209, УИ RFMEFI57418X0209).

## Литература

1. Синтез графеноподобных наноструктур и формирование на их основе катализаторов и водород-аккумулирующих композитов / А. А. Арбузов, С. А. Можжухин А. А. Володин, П. В. Фурсиков, Б. П. Тарасов // Изв. АН. Сер. химическая. – 2016. – № 8. – С. 1893–1901.

2. Пат. RU 2660232 C1 от 15.06.2016 г. Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

3. Пат. RU 2551673 C1 от 27.12.2013 г. Палладий содержащий катализатор гидрирования и способ его получения (Арбузов А. А., Ключев М. В., Калмыков П. А., Тарасов Б. П., Магдалинова Н. А., Мурадян В. Е.).

4. Арбузов, А. А. Каталитический синтез и исследование углерод-графеновых структур / А. А. Арбузов, А. А. Володин, Б. П. Тарасов // Журнал физической химии. –2020. – Т. 94, № 5. – С. 760–765.

5. Hydrogen storage behavior of magnesium catalyzed by nickel-graphene nanocomposites / B. P. Tarasov, A. A. Arbuzov, S. A. Mozzhuhin, A. A. Volodin, P. V. Fursikov, M. V. Lototsky, V. A. Yartys // Int. J. of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44. – P. 29212–29223.

6. Пат. RU 2675882 C2 от 21.12.2016 г. Водород-аккумулирующие материалы и способ их получения. (Арбузов А. А., Можжухин С. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Тарасов Б. П.).

7. Володин А. А. Корреляция между характеристиками процессов газофазного и электрохимического гидрирования интерметаллических соединений / А. А. Володин, П. В. Фурсиков, Э. Э. Фокина, Б. П. Тарасов // Журнал физической химии. – 2020. – Т. 94, № 5. – С. 796–802.

8. Пат. RU № 167781 от 10.01.2017 г. Металлогидридный аккумулятор водорода многократного действия с улучшенным теплообменом (Тарасов Б. П., Каган К. Л., Фурсиков П. В., Фокин В. Н., Арбузов А. А., Володин А. А.).

9. Пат. RU № 2729567 от 07.08.2020 г. Способ повышения эффективности металлогидридных теплообменников (Тарасов Б. П., Фурсиков П. В., Фокин В. Н., Арбузов А. А., Володин А. А., Можжухин С. А., Шимкус Ю. Я.).

10. Metal hydride hydrogen storage and compression systems for energy storage technologies / B. P. Tarasov, P. V. Fursikov, A. A. Volodin, M. S. Bocharnikov, Yu Ya. Shimkus, A. M. Kashin, V.A. Yartys, S. Chidziva, S. Pasupathi, M. V. Lototsky // Int. J. of Hydrogen Energy. 2020. – Available online 6 August 2020. – DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.07.085.

**О РОЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
НАНОСТРУКТУРНЫХ ВИСКЕРСОВ  $\text{Al}_2\text{O}_3$   
С МАКРОМОЛЕКУЛАМИ ПОЛИМЕРОВ  
В КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ**

**Т. М. Ульянова<sup>1</sup>, П. А. Витязь<sup>2</sup>, Л. В. Овсенко<sup>1</sup>,  
Н. П. Крутько<sup>1</sup> Л. В. Кульбицкая<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, г. Минск

<sup>2</sup>Президиум НАН Беларуси, г. Минск

Постоянно возрастающие требования к экологической чистоте и снижению энергоемкости технологических процессов заставляют создавать новые технологии композиционных полимерных материалов (КМ). Общепринятый принцип разработки способов получения полимерных композиционных материалов предусматривает использование различных, в том числе органических, неорганических и гибридных наполнителей и модификаторов, изменяющих свойства исходных матриц [1, 2]. В последнее время для повышения эксплуатационных характеристик композитов в полимерные матрицы вводят небольшие добавки наноструктурированных веществ. При этом результат зависит как от природы, структуры и свойств, так и от количества введенных добавок. Как правило, зависимости состав–свойства носят параболический характер. Причины такого феномена обсуждаются в ряде работ [3]. Повышение физико-механических характеристик композитов связывают с формированием новых микроструктур в материале, препятствующих развитию трещин при испытаниях или увеличению количества контактов на границе фаз полимер–наполнитель за счет высокой дисперсности модификаторов. Либо понижение механических свойств обусловлено образованием локальных неоднородностей.

родностей, новых контактных структур на поверхности раздела фаз в объеме материала [4]. В настоящей работе мы попытались оценить изменение свойств материалов с точки зрения физико-химического взаимодействия компонентов на границе фаз матрица–модификатор–наполнитель.

**Экспериментальная часть.** В качестве матриц были выбраны полимеры различного строения и природы: эпоксидиановая смола ЭД-22, полиамидный полимер – фенилон С2 и политетрафторэтилен – фторопласт 4. Модификатором служил волокнистый наноструктурированный оксид алюминия трех кристаллических модификаций:  $\gamma$ ,  $\theta$  и  $\alpha$ . Наноструктурные волокна  $\text{Al}_2\text{O}_3$  синтезировали методом, включающим насыщение раствором соли алюминия капиллярного и внутримолекулярного пространства макромолекул волокнистой целлюлозы с последующей ее термообработкой по специальному режиму. В результате сложных процессов термолитиза целлюлозы при нагревании формировались волокна оксида алюминия, по физической форме полностью имитирующие исходный целлюлозный полимер, но состоящие из нанозерен  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . При термообработке в области 650–700 °С формировался оксид алюминия в  $\gamma$ -фазе с повышением температуры до 900 °С она превращалась в  $\theta$ -фазу, а при 1100 °С – в  $\alpha$ -фазу  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [5]. Волокна размалывались в мельнице с шарами оксида алюминия, рассеивались по фракциям. В результате получали игольчатый порошок микронного размера (вискерсы), обладающий развитой поверхностью, каждая частица которого состояла из нанопор и наночастиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 1). Роль вискерсов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в КМ двойная: с одной стороны, они должны выполнять функцию препятствия при развитии магистральной трещины в материале, с другой – они обладают большой поверхностью и некомпенсированной поверхностной энергией, повышающей их способность взаимодействовать с функциональными группами полимера.

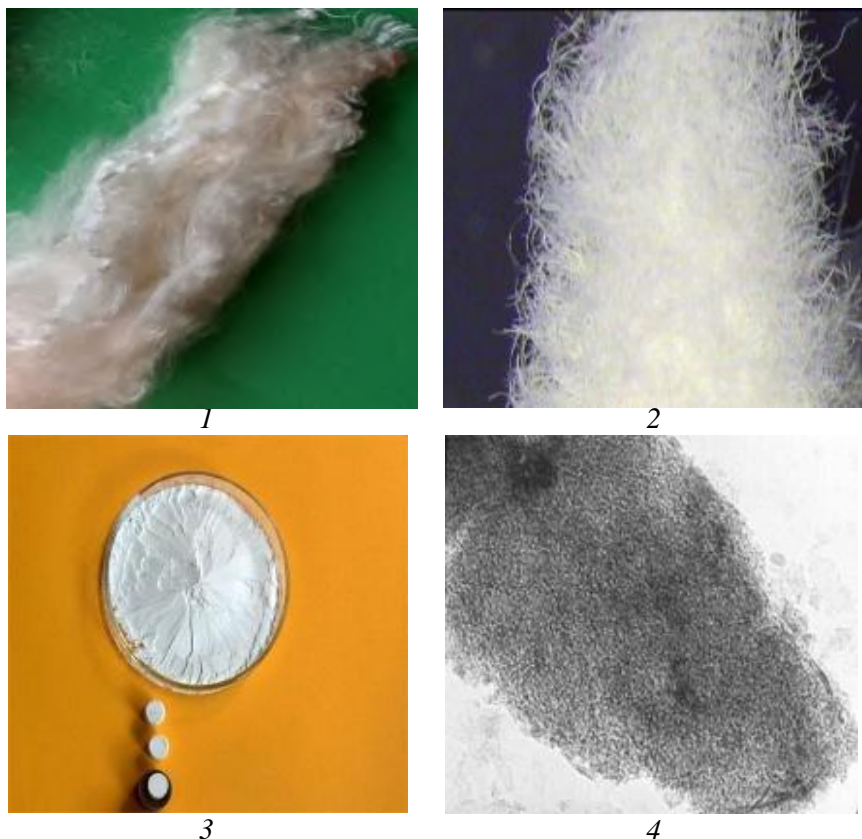


Рис. 1 Этапы образования наноструктурированных вискерсов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 1 – целлюлозные волокна, 2 – наноструктурные волокна оксида алюминия, 3 – вискерсы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 4 – наноструктура частицы

Синтезированные модификаторы отличались своей структурой и свойствами: у порошка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  размер кристаллитов составлял 6–7 нм, а удельная поверхность – 120–150  $\text{м}^2/\text{г}$ , с повышением температуры синтеза размер кристаллитов возрастал до 10–15 нм у  $\theta$ -фазы и до 40–45 нм – у  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , а удельная поверхность уменьшалась до 90 и 25  $\text{м}^2/\text{г}$  соответственно.

Исследование кристаллической структуры модификаторов и КМ выполнялось рентгеновским методом на дифрактометре Advance-8, запись рентгенограмм проводилась в интервале углов  $2\theta$  от 5 до  $70^\circ$ , излучение  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ ). Размер наночастиц порошков оксида алюминия рассчитывали по рентгеновским данным методом ОКР и определяли с помощью просвечивающего микроскопа JSM-200A при ускоряющем напряжении 200 кВ с увеличением  $\times 70000$ . Удельную поверхность вискерсов определяли по методу BET на адсорбционной вакуумной установке ASAP-2000. Взаимодействие полимера с наполнителем изучали по изменению ИК спектров с помощью ИК-Фурье микроскопа Hyperion.

Образцы композитов на основе матрицы ЭД-22 с модификаторами  $\theta$ - и  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  получали при добавлении к эпоксидиановому олигомеру отвердитель – триэтанол-аминотитанат (ТЭАТ) и затем соединяли с модификаторами в высокоскоростной мешалке. В качестве модельного армирующего компонента вводили в образцы стальную проволоку. Отверждение композита выполняли при  $160^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Степень взаимодействия на границе фаз наполнитель–матрица оценивали по адгезии композиционного материала к стальной проволоке, имитирующей прочные армирующие стекло- или углеродные волокна. Мерой адгезии служила сдвиговая прочность  $\tau$  на границе полимер–проволока [6]. Содержание  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  модификатора изменялось от 5 до 50 мас.%,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  – от 1 до 30 мас.%.

**Обсуждение результатов.** Максимальный эффект повышения адгезионной прочности проволоки к модифицированной матрице наблюдался в области добавок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  5–10 мас.% и составлял 27–30% (рис. 2).

Исследование изменения кристаллической и молекулярной структуры КМ показало, что с увеличением добавки модификатора степень упорядоченности в сетчатом полимере падала, рентгеновский спектр становился более размытым. Исследование изменения кристаллической и молекулярной структуры

ры КМ показало, что с увеличением добавки модификатора степень упорядоченности в сетчатом полимере падала, рентгеновский спектр становился более размытым.

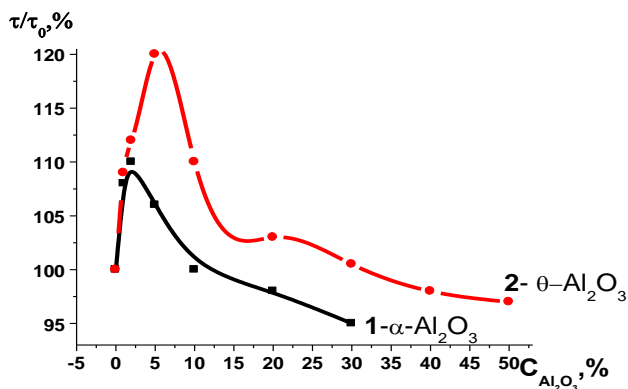


Рис. 2. Изменение сдвиговой прочности стальной проволоки к КМ на основе ЭД-22 с наполнителями: 1 –  $\alpha-Al_2O_3$ ; 2 –  $\theta-Al_2O_3$

ИК спектры также изменялись. Интенсивность полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи  $C=O$  с частотой  $1730-1770\text{ см}^{-1}$  с увеличением содержания  $\theta-Al_2O_3$  ослаблялась, и появлялась новая полоса поглощения  $1796\text{ см}^{-1}$ , обусловленная изменением валентных колебаний связи  $C=O$  в циклических ароматических кольцах полимера. Вместе с тем с увеличением добавки модификатора возрастала интенсивность полос поглощения валентных колебаний метиленовой группы  $2969-2875\text{ см}^{-1}$  (рис. 3). Как известно, структурная формула эпоксициановой смолы включает эпоксидные группы:  $CH_2-O-SH$  и  $CH_2-SH-CH_2$ , которые могут взаимодействовать с активными модификаторами. В результате изменяется расстояние между сетками полимера, и возникают внутренние напряжения, повышающие прочность контакта матрицы и армирующего волокна. Кроме того, иглообразные частицы  $Al_2O_3$  играют роль микропрепятствий для развития разрушающей трещины в КМ.

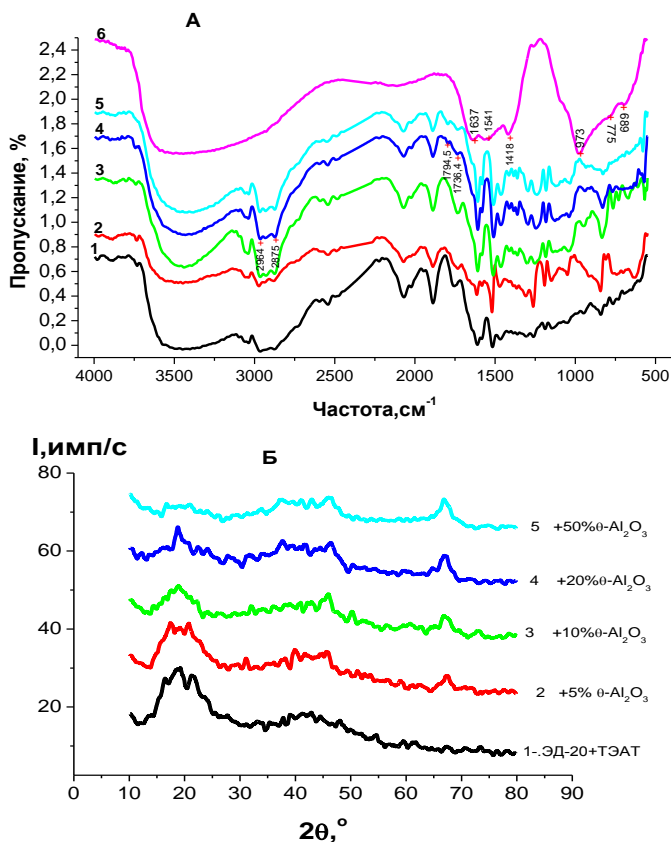


Рис. 3. ИК спектры – (А) и рентгенограммы (Б) ЭД22 и композитов с добавками модификатора  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (%): 1 – ЭД22, 2 – КМ+5, 3 – КМ+10, 4 – КМ+20, 5 – КМ+ 50; 6 – ИК спектр  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

В качестве следующей матрицы использовался ароматический полиамид–фенилон С2, характеризующийся высокими прочностными свойствами и хорошей термостойкостью (330 °С). Приготовление композиций на основе фенилона С2 и модификаторов  $\gamma$ -,  $\theta$ - и  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> осуществляли методом сухого смешивания исходных компонентов во вращающемся электромагнитном поле. Содержание наполнителей составляло

17 мас.%, смеси сушили и формовали при 300–320 °С, затем образцы композитов подвергали механической обработке для повышения точности размеров [7]. Исследования структуры и свойств КМ показали, что нанопорошки  $\gamma$ - и  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяют молекулярную структуру фенилона. При этом не нарушаются связи фенильных групп, но изменяется характер водородных связей, что подтверждается изменением интенсивности и положения полос поглощения ИК спектров в области частот 3500–3200  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4).

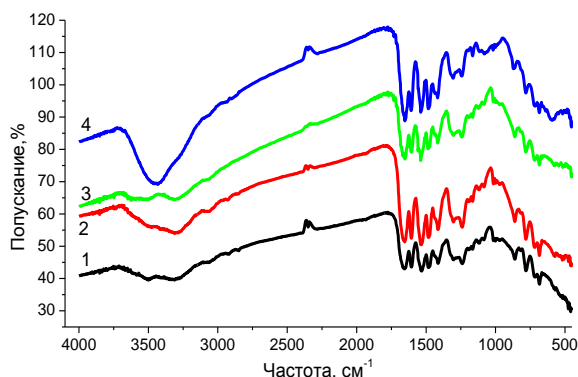
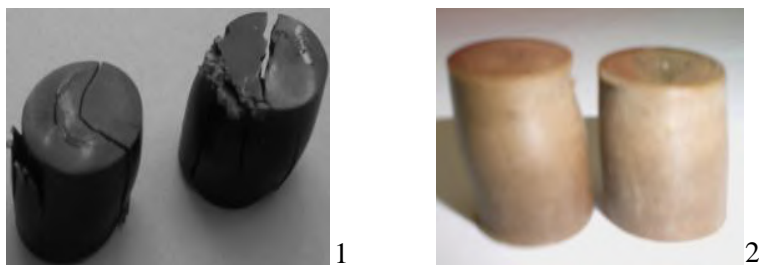


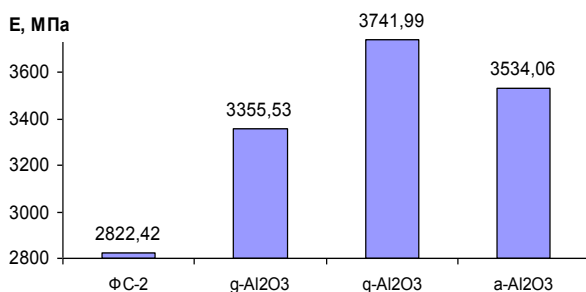
Рис. 4. ИК спектры образцов фенилона С2 (1) и с добавками 17мас.%  $\gamma$  (2),  $\theta$  (3),  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (4)

Исследование структуры и физико-механических свойств образцов композитов подтвердило образование прочных адгезионных контактов между наполнителем и матрицей. Матрица С2 и КМ разрушались при испытаниях по разным механизмам.

Разрушение фенилона С2 носит хрупкий характер с образованием трещин и сколов, в то время как у КМ разрушение происходит за счет потери устойчивости. Введение порошка  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  повышало также температуростойкость КМ, так, при нагревании на воздухе до 405 °С изменения формы и плавление не происходили, при этом модуль упругости возрастал на 32% (рис. 5).



Модуль упругости



3

Рис. 5. Разрушение матрицы C2 (1), KM (2), модуль упругости C2 и KM с  $\gamma$ -,  $\theta$ -,  $\alpha$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3)

Одним из широко используемых в технике материалов является политетрафторэтилен (ПТФЭ) – фторопласт 4. Он химически инертен и обладает способностью эксплуатироваться в подшипниках, узлах трения различных машин и механизмов без смазки. Поэтому повышение износостойкости и прочности путем комбинации его с различными наполнителями представляется весьма перспективным. Сложность в создании таких КМ заключается в трудности выбора совместимых веществ и однородного распределения наполнителя в объеме материала, у которого полимерные цепи завернуты в спирали. С целью получения однородного композита образцы готовили путем совместной активации полимера и модификатора в планетарной мельнице со скоростью вращения ротора 150 об/мин. Трибо-технические характеристики: коэффициент трения, массовую

скорость изнашивания определяли на машинах трения СМЦ-2 [8]. Было установлено, что добавка 0,1–0,5 % модификатора увеличивала прочность КМ при растяжении на 10–25 %, а относительное удлинение при разрыве возрастало в 1,5 раза. Вместе с тем скорость изнашивания материала уменьшилась в 1,5–2 раза. При введении модификаторов до 2–5 % скорость массового изнашивания снижалась в 150–200 раз при сохранении или незначительном снижении деформационно-прочностных характеристик. В литературе существуют противоположные мнения о природе взаимодействия компонентов. В работе [9] установлено, что химическое взаимодействие между алмазным наполнителем природного происхождения и ПТФЭ исключено, но формируется переходный слой особой структуры на границе раздела фаз. Автор в работе [10] высказал предположение, что введение в матрицу ПТФЭ керамических частиц с развитой удельной поверхностью (50–200 м<sup>2</sup>/г) вызывает существенное изменение процесса кристаллизации полимера и приводит к образованию надмолекулярных структурных элементов, нехарактерных для исходного ПТФЭ. Однако проведенные школой В.М. Бузника исследования показали, что, несмотря на высокую инертность ПТФЭ в его основной цепи  $\{CnF_{2n}\}_n$  в результате механических, температурных или радиационных воздействий могут появляться боковые группы – CF–CF<sub>3</sub> [11], которые способны взаимодействовать с тонкодисперсными активными наполнителями. Следует отметить, что совместное измельчение компонентов в скоростной мельнице вызывало разрыхление структуры ПТФЭ и снижение его кристалличности. Согласно рентгеновским данным полуширина основного пика ПТФЭ в области углов 18,26° с повышением содержания наполнителя от 0,5 до 5% увеличивалась на 50–58%, а вершина пика раздваивалась. В результате формировалось большее число контактов между полимерными сферолистами и вискерсами Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, что подтверждается микрофотографиями образцов на рис. 6.

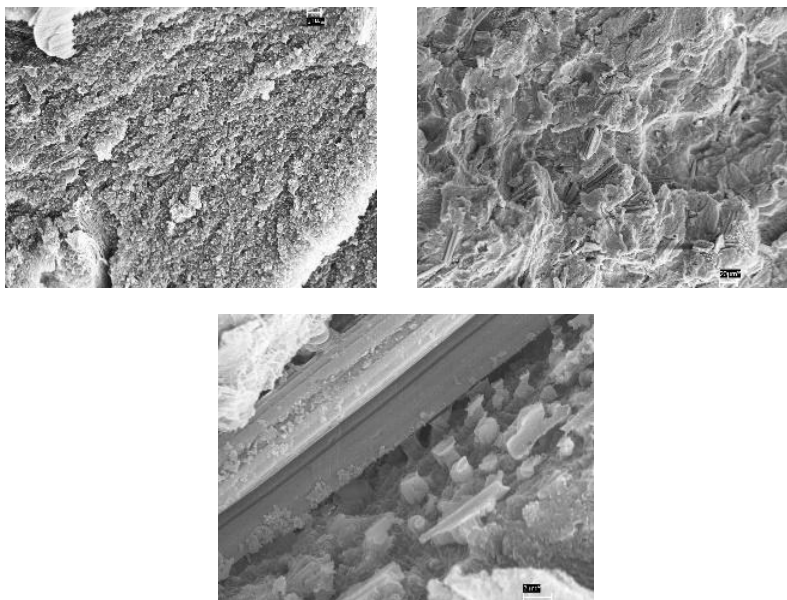


Рис. 6. Микроструктура ПТФЭ, КМ с  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ложе полимера с контактами после удаления вис커са  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из КМ

**Заключение.** На границе фаз: полимерная матрица–наноструктурный наполнитель происходит физико-химическое взаимодействие компонентов с помощью функциональных  $\text{CH-}$ ,  $\text{NH-}$ ,  $\text{OH-}$  групп матрицы и водородных связей наполнителя, в результате изменяется упорядоченность макромолекул полимера и его микроструктура.

Показано, что введение активных вискерсов оксида алюминия существенно изменяет триботехнические характеристики КМ: снижается и стабилизируется на минимальном уровне износ полимерного материала, снижается и стабилизируется коэффициент трения и температура в зоне трения.

Активные наполнители можно использовать для повышения адгезионных свойств матрицы и армирующего компонента, что важно при получении как высокопрочных жестких, так и эластичных полимерных композиционных материалов.

## Литература

1. Липатов Ю. С. Физико-химические основы наполнения полимеров. – М.: Химия, 1991. – 260 с.
2. Митронова Ю. Н. Исследование наполненных систем ПТФЭ – оксидный наполнитель и разработка машиностроительных триботехнических материалов на их основе: автореф. дис. канд. хим. наук. Якутск, 1999. – 24 с.
3. Горбаткина Ю. А. Адгезионная прочность в системах волокно–полимер. – М.: Химия. – 1987. – 192 с.
4. Люкшин Б. А., Панин С. В., Корниенко Л. А. и др. Дисперсно-наполненные полимерные композиты технического и медицинского назначения. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017 – 307 с.
5. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Витязь П. А., Титова Л. В., Медиченко С. В. Особенности формирования структуры тугоплавких соединений на основе  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  // Докл. НАН Беларуси. – Т. 48, 2004, № 2. – С. 103–108.
6. Горбаткина Ю. А., Иванова-Мумжиева В. Г., Путятин А. С., Ульянова Т. М. Прочность границы раздела фаз дисперсно-наполненных эпоксидных связующих с волокнами // Механика композитных материалов. – 2007. – Т. 43, № 1. – С. 3–14.
7. Ульянова Т. М., Крутько Н. П., Буря А. И., Титова Л. В. Структура и свойства композитов на основе фенилона с наноструктурным наполнителем  $Al_2O_3$  // Тез. докл. междунар. конф. Поликомтриб. Гомель: ИММС НАН Беларуси, 2011. – С. 214–215.
8. Охлопкова А. А., Слепцова С. А., Парникова А. Г., Ульянова Т. М., Калмычкова О. Ю. Триботехнические и физико-механические свойства нанокompозитов на основе ПТФЭ и оксида алюминия // Трение и износ. – 2008. – Т. 29, № 6. – С. 635–639.
9. Шиц Е. Ю., Охлопкова А. А., Попов С. Н., Сыромятникова А. С., Корякина В. В. Свойства и структура композицион-

ных материалов абразивного назначения на основе политетрафторэтилена и технических порошков природных алмазов // Вест. Северо-Восточного федерального ун. – 2016. – № 2 (52). – С. 87–96.

10. Смелов А. В. Механические свойства и трибологические возможности модифицированного политетрафторэтилена // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 6. Электронный ресурс: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=7728>.

11. Игнатьева Л. Н., Бузник В. М. ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. 52, № 3. – С. 139–146.

## **NANOSTRUCTURED CARBON XEROGEL FOR METHANE STORAGE**

**S. Filatov<sup>1</sup>, M. Dolgikh<sup>1</sup>, G. Ahremkova<sup>1</sup>, O. Filatova<sup>1</sup>,  
J. Zhang<sup>2</sup>, X. Yi<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute  
National Academy of Sciences, Belarus

<sup>2</sup>Advanced Materials Institute, Qilu University of Technology  
(Shandong Academy of Sciences), Jinan, China

Carbon nanostructured materials such as carbon aerogels and carbon xerogels were obtained by pyrolysis of organic aerogels at temperatures from 250 to 600 °C from resorcinol-formaldehyde resin in a nitrogen flow, followed by high-temperature activation with carbon dioxide at 900–1000 °C. Experimental studies aimed at synthesizing the synthesis and improving the structural and adsorption characteristics of carbon aerogels were carried out according to the classical scheme in three stages: sol-gel polymerization of organic oligomers (synthesis of organic aerogels), supercritical drying in a stream of carbon dioxide, and high-temperature carbonization of the resulting organic aerogels.

As a starting material for the production of nanostructured carbon xerogels, a phenol-formaldehyde resin with a given texture, synthesized using various catalysts, was used.

Aerogels are gel materials in which the liquid phase is completely replaced by the gas phase. Carbon aerogels are highly porous materials consisting of a three-dimensional framework formed by various extended forms of carbon nanomaterials, which are characterized by a low density (less than 100 mg/cm<sup>3</sup>). Among the known methods for the preparation of carbon aerogels, the most widespread are the methods based on the preparation of three-

dimensional polymer matrices using the sol-gel technology with their subsequent carbonization. At the same time, organic polymer matrices based on resorcinol-formaldehyde are often used to obtain carbon aerogel at the stage of sol-gel technology. The use of various solvent removal methods (solvent exchange method, subcritical, supercritical and freeze drying) allows the creation of aerogels with the required properties and structure [1–12].

Most often, carbon-based materials used as sorbents for methane storage are activated carbons and activated coke, as well as carbonated organic materials of plant origin. Recently, carbon-based nanostructured adsorbents obtained by carbonization of mesoporous phenol-formaldehyde resin and belonging to the class of carbon xerogels have begun to be considered as promising adsorbents suitable for methane storing and transporting.

This work is devoted to the study of methane adsorption in the pressure range of 0,1–4 MPa and the temperature range of 273–323 K on nanoporous carbon xerogels obtained by carbonization of resorcinol-formaldehyde aerogels.

In general, resorcinol-formaldehyde organic gels go through two main stages in the synthesis process. The first stage is associated with the preparation of a mixture of sols and the subsequent gelation and curing of the gel. The second stage is associated with the drying of the wet gel. The important factors affecting the properties of the organic gel in the first stage are the concentration of the catalyst, the initial pH of the gel and the presence of solids in the ash. The most important factors affecting the properties of the organic gel in the second step are the drying procedure (e.g., super- or subcritical drying) and the difference between the surface tension of the solvent before and after drying. Corresponding resorcinol formaldehyde carbon gels are produced from organic gels in a third step, which involves carbonation or activation.

**Sol-gel process.** In this research resorcinol-formaldehyde polymer was used as a precursor, Fig. 1. For its formation, we used

resorcinol (analytical grade, GOST 4352-77) and formaldehyde (analytical grade, GOST 1625-89).

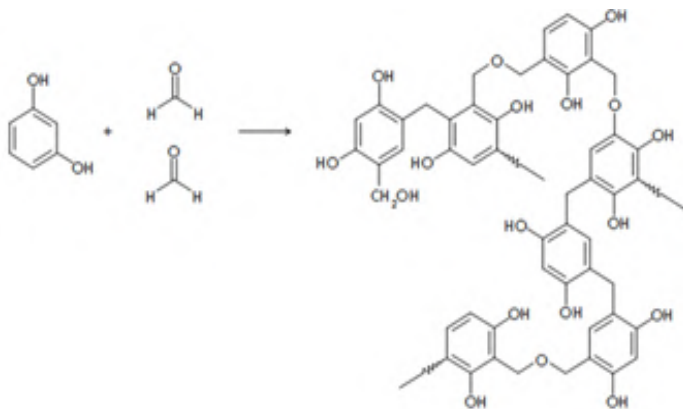


Fig. 1. Typical scheme of polycondensation of resorcinol-formaldehyde precursor of carbon xerogel

Resorcinol-formaldehyde gels were prepared in one step by the sol-gel transition. In the preparation of gels, resorcinol was preliminarily dissolved in acetone, a catalyst (KCl, NaOH,  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) was added in a number of experiments to the resulting solution, and formaldehyde was introduced dropwise with vigorous stirring. The gel was formed within 24–30 hours, after which it was washed five times with acetone to remove unreacted substances and dried in supercritical carbon dioxide at a temperature of 40 °C and a pressure of 10 MPa.

As an alternative method, the synthesis of resorcinol-formaldehyde polymer can be carried out by adding a 37% formalin solution to an aqueous solution of resorcinol and potassium hydroxide. As a result of the polymerization reaction, a gel was obtained, which was then washed with a large amount of acetone, filtered and dried to constant weight at 70–80 °C, and cured by heat treatment in air for several hours. At high curing temperatures (up to 200 °C), a highly crosslinked polymer matrix is formed.

An increase in temperature increases the rate of all reactions occurring during the polycondensation of resorcinol-formaldehyde resins. Depending on the number of active hydrogen atoms in the phenolic nucleus, the molar ratios of the initial reagents, the rate and depth of the reactions, a variety of intermediate and final products can be formed that differ in chemistry, composition and degree of polymerization from monomeric methylolphenols to polymethylene- or polydi-methyleneoxide phenols.

**Supercritical drying process.** The final stage in the preparation of a carbon xerogel is the removal of the solvent from the pores of the gel. The main challenge in the solvent removal process is to maintain the highly porous structure. The use of heat or freeze drying in most cases does not ensure the production of an aerogel, since during thermal drying a phase boundary forms inside the pores of the gel, which leads to the appearance of capillary pressure, which destroys the structure of the sample. In this case, the smaller the pore size, the greater the pressure and the greater the change in the structure of the sample. The use of heat drying does not allow obtaining material with a developed surface. During freeze drying, solvent crystals are formed inside the pores, which lead to the formation of macropores, thus reducing the specific surface area. Thus, only drying in the medium of supercritical fluids makes it possible to preserve the initial gel structure unchanged.

It should be noted that one of the key stages in the preparation of mesoporous carbon xerogels with a given pore size distribution is supercritical drying, during which the solvent is removed in the form of a supercritical fluid without changing the gel structure. In this case, the properties of aerogels can vary significantly depending on the supercritical fluid used. Avoiding supercritical drying leads to an increase in pore size.

**Pyrolysis process.** For the final stage of obtaining materials based on carbon aerogels, the pyrolysis process is used as a post-processing of aerogels based on organic resins (resorcinol-formaldehyde in our case). Pyrolysis is carried out in a tube furnace

in an inert atmosphere (nitrogen, argon) or in a vacuum at high temperatures (up to 1400 °C). Typical procedure (values, method) for the formation of carbon sorbents is pyrolysis at a temperature of 680–700 °C in a nitrogen flow (volumetric flow rate is 150 ml/min) for 1 hour, heating rate is 10 °C/min. To form the transport channels, the temperature is increased to 900 °C at a rate of 5 °C/min and is maintained for 40 minutes, after which it is reduced to room temperature (20 °C) at a rate of 10 °C/min. These temperatures ensure complete pyrolysis of the xerogel, Fig. 2.

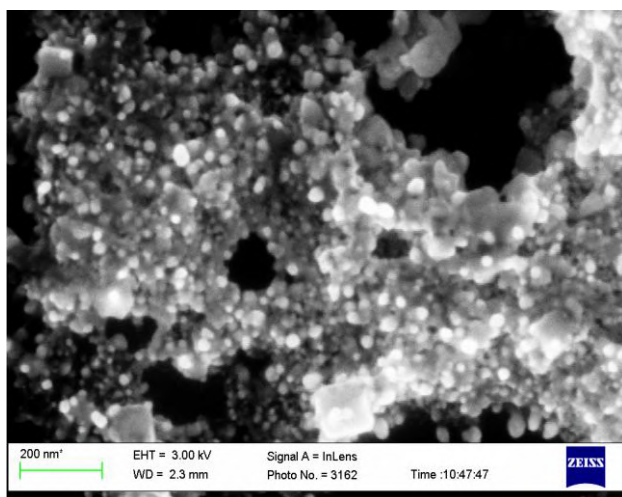


Fig. 2. Typical structure of carbon xerogel

During pyrolysis, the organic part of the resorcinol-formaldehyde xerogel is oxidized, leaving only carbon. To carry out the process in vacuum, an additional pump connection is required. To carry out the process in an atmosphere of inert gases, it is necessary to control the gas flow rate and control the absence of impurities in the gas environment.

The relatively simple design of the pyrolysis reactor in the form of an insert into a tubular furnace makes it easy to change samples without waiting for the furnace to cool (this increases the

life of the tubular furnace) and somewhat reduces the temperature gradient over the volume of the xerogel, increasing the sample homogeneity. However, relatively high gas flow rates can cause temperature gradients and sample inhomogeneities. In this case, the xerogel yield is less than 5–10% of the initial mass of the resorcinol-formaldehyde polymer.

The analysis of the specific area of carbon sorbents used for the sorption of methane was carried out using an ASAP 2020 system (Micromeritics, USA) Fig. 3, 4. Typical results of the BET specific surface area analysis of sorbents are given on next figures. The carbon sorbent obtained in our work is a porous synthetic carbon material containing the structure of micro-, meso- and macropores, interconnected. Most of the methane is adsorbed in micropores with effective radii of 1,8–2,1 nm. In mesopores with an effective radius of 2–100 nm, adsorption can be occurred by the mechanism of capillary condensation. The effective radii of macropores are 100–200 nm and the adsorption in them is negligible. As a rule, macropores play the role of transport channels, their sizes significantly exceed the diameter of methane molecules, which makes it possible to supply and remove methane to micropores and out of them quickly, therefore, fill and empty the adsorber quickly. Since the size of micropores is larger than the diameter of methane molecules, the adsorption capacity for methane in them is sufficiently high and the density of the adsorbed gas approaches its density in a liquid one, as a result of which the methane content in a vessel filled with an adsorbent is much higher than in an empty vessel of the same volume at the same pressure. It should be noted that the adsorption capacity for methane increases with increasing pressure up to 4–8 MPa.

Our studies also have shown that the samples under study have a cellular structure with high uniformity. The presence of macropores determines the high total porosity and the ratio between the true and apparent density, which is more than 90%. Based on electron microscopy data, the wall thickness of carbon aerogels was

calculated, which varied over a wide range from 10 to 600 nm, Fig. 3, 4.

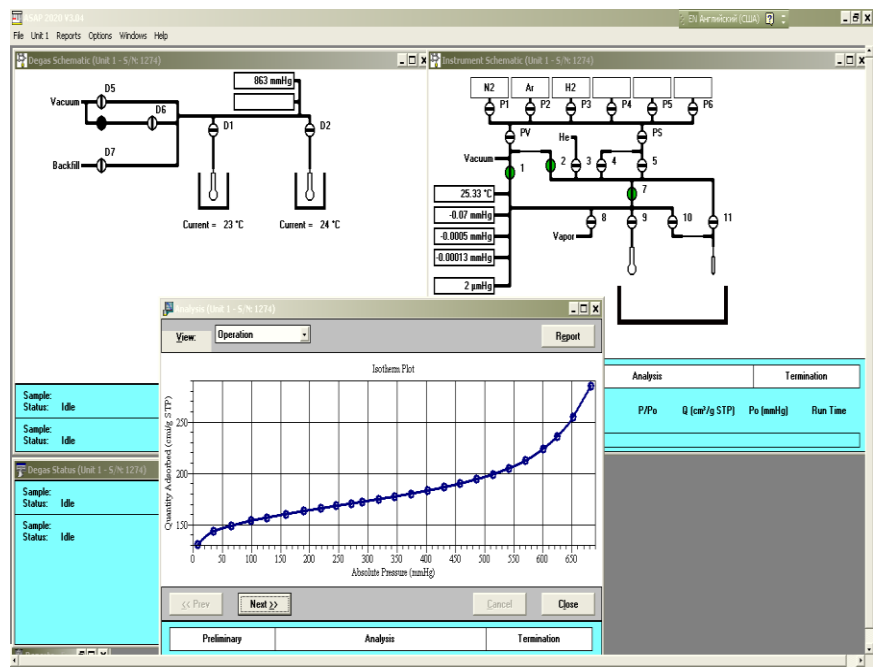


Fig. 3. Typical ASAP 2020 mnemonic diagram during carbon xerogel sample test

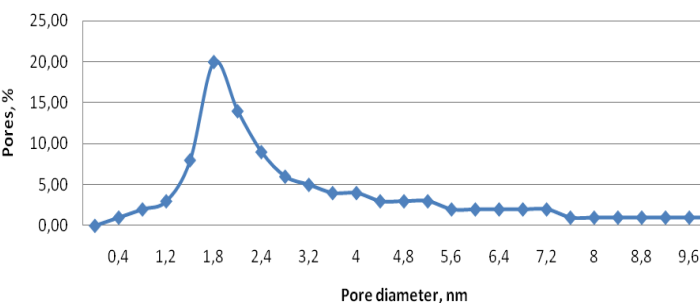


Fig. 4. Typical pore size distributions of the carbon xerogel test samples obtained by pyrolysis of resorcinol-formaldehyde gel

**Methane storage investigation.** For experimental studies, a laboratory tank for adsorbed storage of methane was used in the form of a thin-walled cylindrical cylinder with a volume with a valve, equipped with porous copper block to prevent the movement of the sorbent during sorption-desorption cycles.

The test sample of carbon xerogel was placed in a balloon and the balloon was evacuated at room temperature. After that, the cylinder with xerogel was weighed on an analytical balance and connected to a vacuum line, which was then supplied with methane at a given pressure. After the completion of the adsorption process and the establishment of the initial temperature, the cylinder valve was closed, the cylinder was disconnected from the gas main and weighed again. The amount of adsorbed methane was determined from the change in mass.

To measure heat effects during cyclic sorption and desorption, a system with two 0,3 dm<sup>3</sup> cylinders and a pressure sensor connected to a second vessel of the same volume, but not filled by sorbent used for volumetric measurements, was also used.

**Cyclic (multiple) sorption-desorption analysis.** To analyze the degradation of the sorbent during repeated adsorption-desorption cycles, we used a setup with electric valves and computer control, which provides cyclic evacuation of a cylinder with xerogel, supply of methane to the cylinder under pressure, and venting gas from the cylinder through a throttle hole.

Experiments carried showed that the amount of adsorbed methane changes by less than 3% and is probably associated with the measurement error more than with the aging processes of the sorbent. It also should be noted that the results refer to a model gas-high purity methane. Results for multi-component natural gas can be expected to vary slightly.

In addition, the measurements were carried out without taking into account the thermal effects during sorption and desorption. The problem of complete gas extraction from the sorbent was not considered.

**Conclusion.** The studied adsorbent of a carbon xerogel based on the pyrolysis of a polymer-precursor of resorcinol-formaldehyde has a specific surface area more  $2500 \text{ m}^2/\text{g}$  and an average pore size less than 2 nm. The samples under study have a cellular structure with high uniformity. The presence of macropores determines the high total porosity and the ratio between the true and apparent density, which is more than 90%.

## References

1. Dubinin M. M. Adsorption in micropores, M.: Nauka, 1983. – 186 p.
2. Dubinin M. M., Radushkevich L. V. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1947. – Vol. 55, – P. 331.
3. Bakaev V. A. // Dokl. Akad. Nauk SSSR. – 1966. – Vol. 167, – P. 369.
4. Frolov Yu. G. Course of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersed systems. – M.: Chemistry, 1989. – 464 p.
5. Keltsev N. V. Fundamentals of adsorption technology. – M.: Chemistry, 1984. – 592 p.
6. Greg S., Sing K. Adsorption, specific surface, porosity. – M.: Mir, 1984. – 310 p.
7. Pekala R. W. // Mater Sci. J. – 1989. – Vol. 24, No. 9. – P. 3221.
8. Pekala R. W., Alviso C. T., Lu X., Gross J., Fricke J. New organic aerogels based upon a phenolic-furfural reaction // J. Non-Cryst Solids. – 1995. – Vol. 188. – P. 34–40.
9. Petricevic M., Glora M. and Fricke J. // Carbon. – 2001. – Vol. 39, No. 6. – P. 857.
10. Yamashita J., Ojima T., Hatori H. and Yamada Y. // Carbon. – 2003. – Vol. 41, No. 2. – P. 285.
11. Matthew J. Prosniewski, Tyler A. Rash, Ernest W. Knight, Andrew K. Gillespie, David Stalla, Conrad J. Schulz, Peter Pfeifer // Controlled Charge and Discharge of a 40-L Monolithic

Adsorbed Natural Gas Tank, Adsorption. – 2018. – Vol. 24, Is. 6. – P. 541–550.

12. Rui Zang, Zhihong, Li, Yiao Xu [et al.] // Proc. of Intern. Conf. on Carbon (15–20 Sept. 2002, Beijing, China). Matthew Beckner, Anne Dailly Hydrogen and methane storage in adsorbent materials for automotive applications // Energy Research. – 2016. – Vol. 40. – P. 91–99.

## **ТЕПЛООБМЕН В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАМАТЕРИАЛАХ**

**С. А. Филатов, М. Н. Долгих, О. С. Филатова,  
Е. В. Батырев, Е. В. Макаров, Н. А. Гавриленко**

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

Современные нанотехнологии предполагают манипулирование веществом в атомном, молекулярном и супрамолекулярном масштабе, при котором хотя бы одно измерение находится в диапазоне от 1 до 100 нм. Современные исследования [1–6] показали, что в таких наноструктурированных средах ряд физических свойств – механических, электрических, оптических и теплофизических – изменяется по сравнению с макроскопическими системами, и квантово-механические эффекты существенно определяют свойства вещества в этом масштабе. В случае, когда свойства вещества определяются спроектированной и искусственно созданной периодической структурой, а не свойствами составляющих вещество элементов, можно говорить о создании метаматериалов с особыми свойствами. В частности, двумерные метаматериалы (метаповерхности), имеют уникальные свойства пропускания и отражения поверхности раздела, обусловленные, преимущественно, поверхностным электромагнитным импедансом.

Последние достижения в области метаматериалов и метаповерхностей открывают новые возможности для создания инженерных материалов с управляемыми свойствами, которые не проявляются природными материалами. Однако создание таких материалов требует новых подходов к решению задач теплообмена, чтобы наиболее полно реализовать их потенциал

в практических применениях, связанных с созданием микроэлектронных устройств.

Современные классические наноструктурированные системы характеризуются пространственными масштабами, сопоставимыми с длинами свободного пробега электронов и фононов (~5–10 нм для электронов и 200–300 нм для фононов), для которых характерны баллистические, а не диффузионные механизмы переноса и существенная неравновесность распределения фононов и электронов, приводящая к росту вклада оптических фононов в передачу энергии в дополнении к акустическим фононам. Это также приводит к тому, что теплопроводность полупроводниковых слоев с толщиной, сравнимой с длинами свободного пробега фононов, значительно уменьшается вследствие удержания фононов и граничного рассеяния, особенно в многослойных полупроводниковых и диэлектрических структурах.

В современной практике фононная составляющая определяет величину теплообмена в многослойных наноразмерных структурах полупроводниковых лазеров, что во многом ограничивает их мощность. Фононная теплопроводность также доминирует в современных теплозащитных материалах, выполненных на основе многослойных диэлектрических плёнок. Следует отметить, что наряду с объемными свойствами слоев на теплофизические свойства периодических структур влияют свойства межслойных границ. Создание метаматериалов на основе периодических двумерных и трехмерных наноструктур позволяет значительно расширить возможности разработки материалов для теплового интерфейса и новых теплообменных структур.

Классическая теплофизика основана на фундаментальных законах сохранения массы, импульса и энергии, на законах термодинамики, молекулярно-кинетической теории и уравнений макроскопического описания физических процессов [1–6]. Среди понятий носителей энергии и импульса основное место в

классической теплофизике занимают свободные носители – атомы и молекулы, электроны и ионы, а также коллективные степени свободы, в том числе коллективные колебания кристаллической решетки (фононы), электроны в конденсированных телах (квазичастицы с определенным законом дисперсии), магноны (коллективные возбуждения спинов), поляритоны и поляроны – квазичастицы, возникающие за счет связей квазичастиц с электромагнитным полем в конденсированных телах. Эти носители обладают различными степенями свободы – поступательными, вращательными, колебательными или иными внутренними. Помимо этого, носители энергии имеют классическую природу (точечные частицы) или волновую (квантовую). Состояние таких носителей характеризуется набором классических величин (координата и импульс) или задается волновой функцией и дополнительными квантовыми числами. Динамика носителей в первом случае описывается ньютоновской механикой, а во втором – квантовой механикой, что определяет различные уравнения эволюции состояний – уравнения Ньютона (классические носители) или квантовое уравнение эволюции (уравнение Шрёдингера). Кроме перечисленных носителей в отдельных случаях появляются дополнительные квазичастицы или гибридные состояния перечисленных носителей – магноны, связанные с движением спина, или плазмоны и фонон-поляритоны, связанные со сложными состояниями стандартных носителей и электромагнитного поля. Ансамбли носителей подчиняются в статистическом смысле различным функциям равновесного распределения – Максвелла–Больцмана, Бозе–Эйнштейна (или Планка) и Ферми–Дирака.

Для моделирования процессов распространения энергии и теплообмена в метаматериалах со сложной геометрией может быть эффективно использовано программное обеспечение Lumerical FDTD Solutions, позволяющее получить решение уравнения Максвелла методом конечных разностей во временной области (FDTD), что даёт возможность эффективно решить

проблемы разработки, анализа и оптимизации инженерных метаматериалов для применения в оптической области, СВЧ и терагерцовом диапазоне. В методе FDTD пространству модели сопоставляется сетка регулярно расположенных узлов, в каждом из которых задаётся значение одной из компонент электрического или магнитного поля, а частная производная в уравнениях Максвелла заменяется отношением разности между значениями компонент поля в близко расположенных узлах к расстоянию между этими узлами (в пространстве и времени).

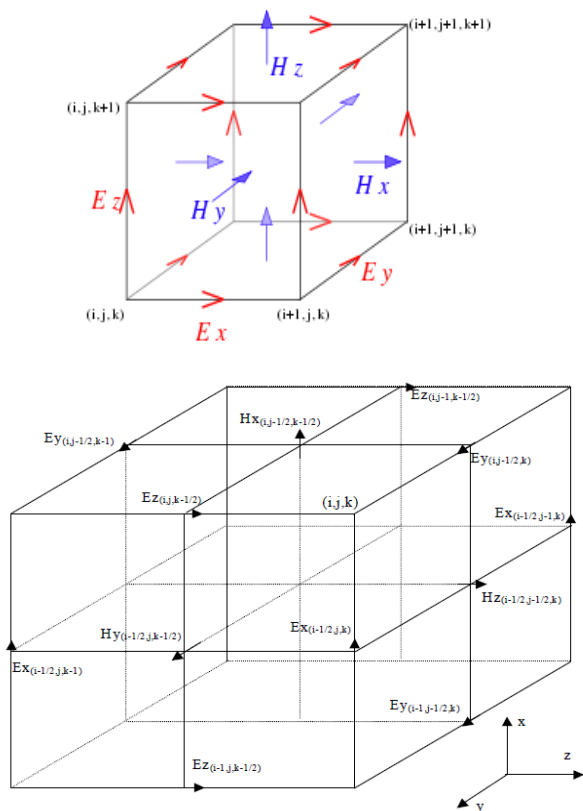


Рис. 1. Элементарная ячейка расчетной сетки в алгоритме Йи (FDTD)

Метод FDTD реализует численно алгоритм Йи дискретизации уравнений Максвелла, записанных в дифференциальной форме, в котором пространственные сетки для электрического и магнитного полей смещены по отношению друг к другу на половину шага дискретизации по каждой из пространственных переменных и по времени (рис. 1). В этом случае конечно-разностные уравнения определяют электрические и магнитные поля на данном временном шаге на основании известных значений полей на предыдущем, и при заданных начальных условиях вычислительная процедура дает эволюционное решение во времени от начала отсчета с заданным временным шагом.

Шаг сетки дискретизации определяется из условия устойчивости явного численного решения по критерию Куранта–Фридрихса–Леви. В большинстве практических случаев шаг дискретизации по пространству должен быть меньше, чем  $\lambda/40$ , а плотность дискретизации по времени до  $\sim 100$  шагов на период колебаний, что во многом определяет вычислительную сложность модели и требования к вычислительной системе [7, 8] (рис. 2, 3).

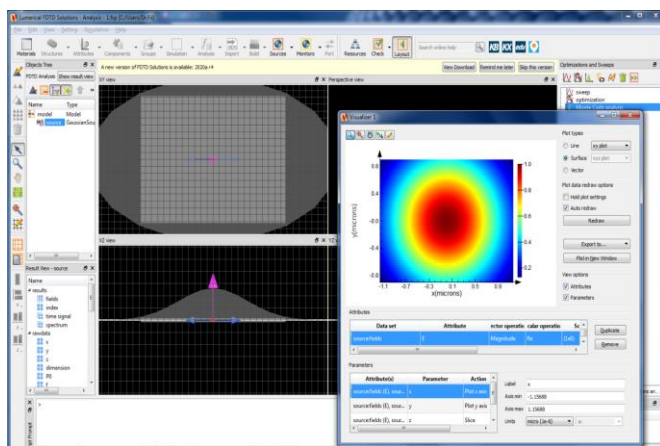


Рис. 2. Рабочее окно программы Lumerical FDTD при расчете плотности электромагнитного излучения в наноструктурированных средах

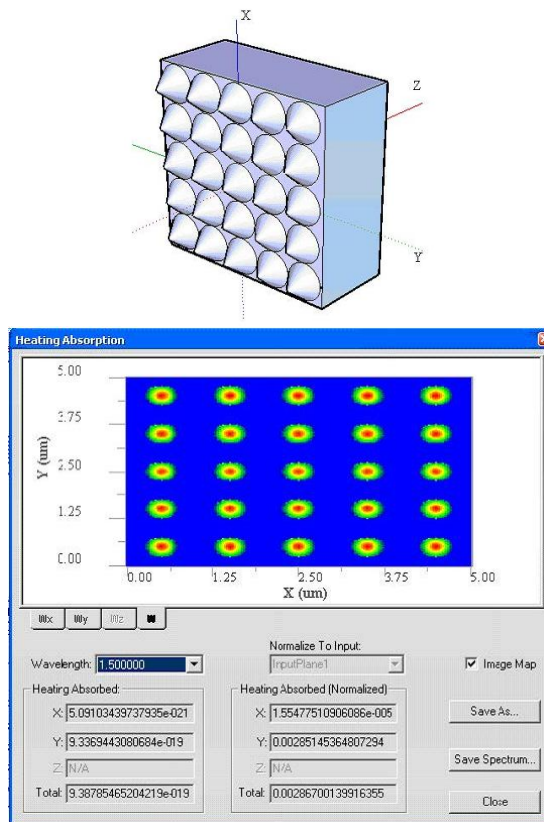


Рис. 3. Рабочее окно программы Optiwave при расчете теплообмена в наноструктурированной двумерной метаповерхности (диэлектрическая двумерная решетка из конусов высотой 1000 нм)

Для создания метаматериалов по цифровой модели традиционно используются системы электронной и оптической литографии. Как показали проведенные эксперименты, для создания метаматериалов оптического и терагерцового диапазона наряду с традиционными методами безмасочной стереолитографии могут быть использованы проекционные фотополимерные 3D принтеры. Современные технические решения

позволяют создавать как одномерные метаматериалы, в которых свойства изменяются лишь в одном направлении (как правило, параллельные слои элементов, в которых специфические свойства проявляются лишь в направлении перпендикулярном слоям), так и двухмерные (как правило, периодические структуры, расположенные в виде трехмерной матрицы) и трехмерные метаматериалы (рис. 4, 5).

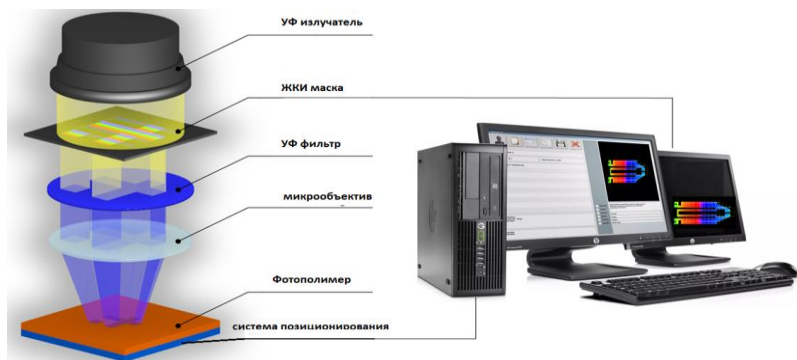


Рис. 4. Структура классической 2D системы безмасочной некогерентной стереолитографии

Особенностью реализованного метода формирования метаматериалов с наноразмерными проводящими наполнителями является послойное формирование трехмерных объектов из отверждаемой ультрафиолетовым излучением фотополимерной смолы для создания твердых трехмерных объектов с заданной геометрией по цифровой модели. Введение в фотополимер оптически активных наноразмерных частиц обеспечивает возможность реализации апконверсии излучения и возможность создания оптических нелинейных сред. В перспективе предполагается использование когерентного оптического излучения для создания периодических микро- и наноразмерных структур в образце и возможности управления оптическими и теплофизическими свойствами наноструктурированных метаматериалов и метаповерхностей.

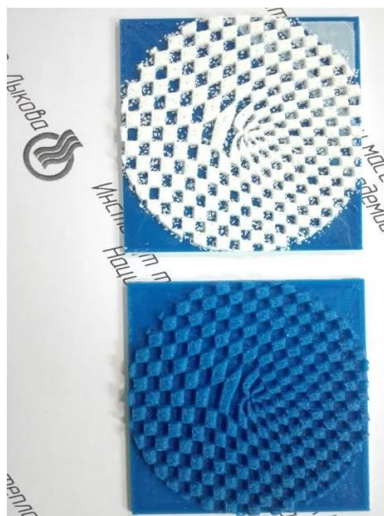
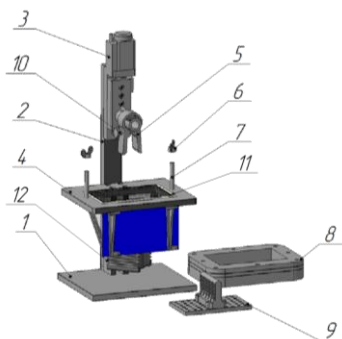


Рис. 5. Макетный образец экспериментальной системы безмасочной стереолитографии: 1 – основание; 2 – стойка; 3 – моторизованный линейный транслятор; 4 – платформа; 5 – зажим; 6 – гайки-крепежные; 7 – направляющие винты; 8 – кювета; 9 – подложка; 10 – зажимной винт; 11 – ЖКИ; 12 – радиатор с установленными светодиодами и прототип метализи терагерцового диапазона

Проведенные исследования подтвердили возможность моделирования процессов распространения электромагнитного излучения в пространственно–неоднородных средах и наноструктурированных композиционных материалах для создания цифровых моделей анизотропных композиционных материалов – метаматериалов и метаповерхностей, которые могут быть использованы в перспективных разработках теплообменных систем микроэлектронной техники и в системах регистрации и обработки оптических сигналов, СВЧ и терагерцового излучения. Представляется также перспективным разработка метаматериалов с анизотропной теплопроводностью для управления тепловыми потоками в ультратонких композитах, к которым относятся, например, многослойные печатные платы. Спроекти-

тированные на основе компьютерных моделей метаматериалы позволяют обеспечить качественно новые тепловые характеристики объектов, которые не могут быть достигнуты при использовании однородных гомогенных материалов.

## Литература

1. Хвесюк В. И., Скрябин А. С. Теплопроводность наноструктур // Теплофизика высоких температур. – 2017. – Т. 55, № 3. – С. 447–471.
2. Дмитриев А. С. Введение в нанотеплофизику. – М.: БИНОМ, 2015. – 790 с.
3. Дмитриев А. С. Тепловые процессы в наноструктурах. – М.: Изд. дом МЭИ, 2012. – 302 с.
4. Fisher T. S. Thermal Energy at the Nanoscale. – Singapore: World Scientific, 2013. – P. 171.
5. Cahill D. G., Ford W. K., Goodson K. E., Mahan G. D., Madjumar A., Maris H. J., Merlin R. Nanoscale Thermal Transport // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, Is. 2. – P. 793–802.
6. Веселаго В. Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями  $\epsilon$  и  $\mu$  // УФН. 1967. – Т. 92. – С. 517.
7. Манцызов Б. И. Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов. – М.: Физматлит, 2009. – 206 с.
8. Ладутенко К. С., Белов П. А. Моделирование интегральных схем нанофотоники: метод FDTD // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. – Т. 5, № 3. – С. 42–61.

## **МЕТАПОВЕРХНОСТИ И МЕТАМАТЕРИАЛЫ: ТЕНДЕНЦИИ И ПЕРСПЕКТИВЫ**

**С. А. Филатов<sup>1</sup>, И. А. Таратын<sup>2</sup>, Ю. М. Кернасовский<sup>2</sup>,  
Е. В. Батырев<sup>1</sup>, М. Н. Долгих<sup>1</sup>, О. С. Филатова<sup>1</sup>,  
Н. А. Гавриленко<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ОАО «Минский НИИ радиоматериалов»,  
г. Минск, Республика Беларусь

Физика метаматериалов и метаповерхностей является интенсивно развивающейся областью науки, как в области создания новых оптических и композиционных материалов, так и в области микроэлектроники. Как правило, свойства метаматериалов и метаповерхностей определяются в основном повторяющейся периодической формой, геометрией и ориентацией структур, образующих метаматериал, а не физическими характеристиками составляющих его элементов. Это позволяет сформировать структурированные среды и поверхности со свойствами, которые не встречаются в естественных материалах, и успешно применять полученные метаматериалы и метаповерхности для управления электромагнитным излучением оптического, СВЧ и терагерцового диапазона и акустическими волнами. При размерах структур меньших характерной длины волны излучения повторяющиеся структуры с градиентом свойств позволяют сформировать необходимые свойства за счет дифракции и интерференции излучения. При этом характерный размер структур для акустического диапазона составляет единицы сантиметров, для микроволнового излучения – единицы миллиметров, для оптического диапазона – это еди-

ницы и десятки нанометров. Типичные метаматериалы и метаповерхности СВЧ-диапазона формируются из массивов повторяющихся электропроводящих элементов в диэлектрическом материале, в то время как для оптического диапазона чаще используются фотонные кристаллы, дифракционные решетки и многослойные диэлектрические и металл-диэлектрические покрытия. В последнее время исследования показывают перспективность создания перестраиваемых метаматериалов и управляемых метаповерхностей, например при создании плазмонных материалов, использующих поверхностные плазмоны, которые представляют собой пакеты электрического заряда, которые коллективно колеблются на поверхности металлов на оптических частотах. При этом для формирования метаматериалов могут использоваться относительно простые методы типа анизотропной перфорации – так, в 2015 г было показано, что анизотропная перфорация трехмерного материала позволяет реализовать параллельный эффект Холла для создания новых сенсорных структур. Таким образом, в случае, когда свойства вещества определяются спроектированной и искусственно созданной периодической структурой, а не свойствами составляющих вещество элементов, можно говорить о создании метаматериалов с особыми свойствами.

Современные исследования [1–12] показывают также, что в наноструктурированных средах ряд физических свойств – механических, электрических, оптических и теплофизических – изменяется по сравнению с макроскопическими системами, и квантово-механические эффекты существенно определяют свойства вещества в этом масштабе. В частности, двумерные метаматериалы (метаповерхности) имеют уникальные свойства пропускания и отражения поверхности раздела, обусловленные преимущественно поверхностным электромагнитным импедансом. Современные достижения в области метаматериалов и метаповерхностей открывают новые возможности для создания инженерных материалов с управляемыми свойствами, которые

не проявляются природными материалами. Однако создание таких материалов требует новых подходов к решению задач теплообмена, чтобы наиболее полно реализовать их потенциал в практических применениях, связанных с созданием микро-электронных устройств, которые должны решаться численными методами. В основном это связано с тем, что классические наноструктурированные системы характеризуются пространственными масштабами, сопоставимыми с длинами свободного пробега электронов и фононов ( $\sim 5\text{--}10$  нм для электронов и  $200\text{--}300$  нм для фононов), для которых характерны баллистические, а не диффузионные механизмы переноса и существенная неравновесность распределения фононов и электронов, приводящая к росту вклада оптических фононов в передачу энергии в дополнении к акустическим фононам. Это также приводит к тому, что теплопроводность полупроводниковых слоев с толщиной, сравнимой с длинами свободного пробега фононов, значительно уменьшается вследствие удержания фононов и граничного рассеяния, особенно в многослойных полупроводниковых и диэлектрических структурах. В современной практике фононная составляющая определяет величину теплообмена в многослойных наноразмерных структурах (например, в полупроводниковых лазерах, что во многом ограничивает их мощность), фононная теплопроводность доминирует в современных теплозащитных материалах, выполненных на основе многослойных диэлектрических плёнок. Следует отметить, что наряду с объемными свойствами слоев на теплофизические свойства периодических структур влияют свойства межслойных границ.

Создание метаматериалов на основе периодических двумерных и трехмерных наноструктур поможет значительно расширить возможности в получении материалов для теплового интерфейса и новых теплообменных структур, так как сейчас именно теплопередача и термодинамика имеют определяющее значение для современных технологий, включая

производство и преобразование энергии, сенсорные системы, микроэлектронику, аэрокосмическую промышленность. Для моделирования процессов распространения энергии и теплообмена в метаматериалах со сложной геометрией может быть эффективно использовано программное обеспечение Lumerical FDTD Solutions, позволяющее решить уравнения Максвелла методом конечных разностей во временной области (FDTD), что даёт возможности эффективно решить проблемы разработки, анализа и оптимизации инженерных метаматериалов для применения в оптической области, СВЧ и терагерцовом диапазоне. Такие подходы позволяют определить необходимую геометрию и структуру метаматериалов с использованием методов дифракционной оптики и фотоники, что открывает путь к созданию цифровой модели структуры метаматериала путем решения обратных задач и топологической оптимизации исходной геометрической модели, формируемой традиционными методами инженерного проектирования.

Для создания метаматериалов по цифровой модели традиционно используются системы электронной и оптической литографии. Как показали проведенные предварительные эксперименты, для создания метаматериалов оптического и терагерцового диапазона наряду с традиционными методами безмасочной стереолитографии могут быть использованы проекционные фотополимерные 3D принтеры. Современные технические решения позволяют создавать как одномерные метаматериалы, в которых свойства изменяются лишь в одном направлении (как правило – параллельные слои элементов, в которых специфические свойства проявляются лишь в направлении, перпендикулярном слоям), так и двухмерные метаматериалы (как правило, периодические структуры, расположенные в виде трехмерной матрицы) и трехмерные метаматериалы. Особенностью предлагаемого метода формирования метаматериалов с наноразмерными проводящими наполнителями является послойное формирование трехмерных объектов из

отверждаемой ультрафиолетовым излучением фотополимерной смолы для создания твердых трехмерных объектов с заданной геометрией послойно по цифровой модели. В перспективе предполагается использование когерентного оптического излучения для создания периодических микро- и наноразмерных структур в образце и возможности управления оптическими и теплофизическими свойствами наноструктурированных метаматериалов и метаповерхностей.

Научно-производственная база МНИИРМ представляет собой специальное технологическое и научно-исследовательское оборудование, предназначенное для разработки и выполнения полного цикла технологических операций изготовления СВЧ, оптоэлектронных компонентов, датчиков физических величин на основе микроэлектромеханических систем. Имеющееся оборудование, в частности позволяет выполнять операции резки, шлифовки и полировки полупроводниковых пластин, эпитаксиального наращивания, операции термодиффузии и имплантации легирующих примесей с разрешением 100 нм.

Проведенные исследования подтверждают возможность моделирования процессов распространения электро-магнитного излучения в пространственно-неоднородных средах и наноструктурированных композиционных материалах для создания цифровых моделей анизотропных композиционных материалов – метаматериалов и метаповерхностей, которые могут быть использованы в перспективных разработках теплообменных систем микроэлектронной техники и в системах регистрации и обработки оптических сигналов, СВЧ и терагерцового излучения. Полученные предварительные результаты были использованы для разработки широкодиапазонных детекторов электромагнитного излучения в рамках НИР «Разработать технологию создания высокочувствительного датчика на основе эффекта Зеебека для измерения мощности потока лучистой энергии» научно-технической программы Союзного государства «Разработка комплексных технологий создания материалов, уст-

ройств и ключевых элементов космических средств и перспективной продукции других отраслей» («Технология-СГ»), выполняемой МНИИРМ и ИТМО в 2016–2020 гг. Представляется также перспективным разработка метаматериалов с анизотропной теплопроводностью для управления тепловыми потоками в ультратонких композитах, к которым относятся, например, многослойные печатные платы. Спроектированные на основе компьютерных моделей метаматериалы могут обеспечить качественно новые тепловые характеристики объектов, которые не могут быть достигнуты при использовании однородных гомогенных материалов.

Наиболее перспективно получение новых закономерностей распространения и конверсии электромагнитного излучения оптического, СВЧ и терагерцового излучения в структурах из упорядоченных в соответствии с цифровой моделью микро- и наноразмерных частиц и пространственных неоднородностей в металлодиэлектрической трехмерной структуре, разработка базовых структур для конверсии и фокусировки электромагнитного излучения в сенсорных микросистемах на основе широкодиапазонных метаматериалов, технологии формирования метаматериалов и метаповерхностей с заданными свойствами на основе упорядоченных многослойных структур металл-диэлектрик методами аддитивного производства и стереолитографии, экспериментальных образцов многоэлементных сенсорных систем оптического, СВЧ и терагерцового диапазона на основе метаматериалов и метаповерхностей.

Для проведения исследований предполагается создать с использованием компьютерного моделирования типа Lumerical, Trace Pro, Optiwave и систем инженерного проектирования OpticsWorks, MEMS Cad, COMSOL Muliphysics, Компас 3D базовые конструкции наноструктурированных и многослойных метаматериалов и метаповерхностей, а также технологический процесс формирования трехмерных материалов с упорядоченной микро- и наноструктурой для формирования метамате-

риалов и метаповерхностей терагерцового и оптического диапазона.

Для создания базовых элементов микроэлектроники на основе метаматериалов предполагается исследовать особенности взаимодействия электромагнитного излучения с упорядоченными системами наноразмерных частиц и искусственно сформированными неоднородностями, размеры которых меньше длины волны методами численного моделирования уравнений Максвелла FDTD (Finite-Difference Time-Domain) и методами численного решения уравнения Гельмгольца BPM (Beam Propagation Method) для расчета дифракции и поглощения плоской электромагнитной волны на двумерных и трехмерных дифракционных структурах, образующих упорядоченную структуру метаматериалов и метаповерхностей. На основе полученных результатов численного моделирования и экспериментальных исследований предполагается исследовать особенности конверсии и передачи энергии в наноструктурированных композиционных материалах типа металл-диэлектрик для применения в перспективных микроэлектронных и микроэлектромеханических (МЭМС) системах.

На основе анализа решений для двумерных и трехмерных структур и систем с градиентными элементами будут разработаны и изготовлены экспериментальные образцы систем преобразования электромагнитного излучения оптического, СВЧ и терагерцового диапазона на основе метаматериалов с использованием технологий аддитивного производства в том числе специализированных 3D принтеров и систем оптической и электронной фотолитографии). Будут исследованы оптические и электрические характеристики полученных метаматериалов на основе многослойных металлodieлектрических гетероструктур, в том числе эффективные широкодиапазонные абсорберы электромагнитного излучения для сенсорных элементов и систем трансформации электромагнитного излучения, разра-

ботаны рекомендации по применению метаматериалов и метаповерхностей в сенсорных микросистемах.

Применение атомно-силовых зондовых микроскопов и растровых электронных микроскопов позволит исследовать структуру и электромагнитные характеристики метаповерхностей, формируемых в виде многослойных наноструктурированных металлодиэлектрических структур, в зависимости от фазового состава, топологии и диэлектрических характеристик подложки.

Полученные данные позволят разработать технологический процесс формирования многослойных наноструктурированных металлодиэлектрических структур для формирования метаматериалов и метаповерхностей, с использованием которого будут разработаны и изготовлены экспериментальные образцы многоэлементных широкодиапазонных сенсорных элементов оптического, СВЧ и терагерцового диапазона с использованием поглощающих покрытий на основе наноструктурированных метаматериалов, получены новые данные о факторах, определяющих эффективность конверсии излучения в наноструктурированных композиционных материалах типа металл–диэлектрик.

На основе исследования параметров, характеризующих оптические и электрические характеристики полученных метаматериалов на основе многослойных металлодиэлектрических гетероструктур, в том числе характеристики широкодиапазонных абсорберов электромагнитного излучения для сенсорных элементов и систем трансформации электромагнитного излучения в зависимости от фазового состава, топологии и диэлектрических характеристик подложки, будут разработаны и изготовлены экспериментальные образцы многоэлементных широкодиапазонных сенсорных элементов оптического, СВЧ и терагерцового диапазона с использованием поглощающих покрытий на основе наноструктурированных метаматериалов, получены новые данные о факторах, определяющих эффектив-

ность конверсии излучения в наноструктурированных композиционных материалах типа металл–диэлектрик.

Предполагается, что новые материалы, устройства и технологический процесс, разработанный в ходе работы, найдут широкое применение в микроэлектронной и аэрокосмической технике и медицине, а также при производстве конкурентоспособных сенсоров и новых устройств для научных исследований. Реализация НИР позволит выйти на международный рынок производства функциональных материалов.

## Литература

1. Perfect metamaterial absorber / N. I. Landy, S. Sajuyigbe, J. J. Mock, D. R. Smith, and W. J. Padilla // *Phys. Rev. Lett.* – 2008. – Vol. 100. – P. 207402.

2. Shelby R. A., Smith D. R., Schultz S. Experimental verification of a negative index of refraction // *Science*. – 2001. Vol. 292. – P. 77–79.

3. Liu Y., Zhang X. Metamaterials: a new frontier of science and technology // *Chemical Society Reviews*. – 2011. – Vol. 40, No. 5. – P. 2494–2507.

4. Ding F., Pors A., Bozhevolnyi S. I. Gradient metasurfaces: a review of fundamentals and applications // *Reports on Progress in Physics*. – 2017. – Vol. 81, No. 2. – Art. ID 026401.

5. Хвесюк В. И., Скрябин А. С. Теплопроводность наноструктур // *Теплофизика высоких температур*. – 2017. Т. 55, № 3. – С. 447–471.

6. Введение в нанотеплофизику / А. С. Дмитриев – М.: БИНОМ, 2015. – 790 с.

7. Тепловые процессы в наноструктурах / А. С. Дмитриев. – М.: Изд. дом МЭИ, 2012. – 302 с.

8. Fisher T. S. *Thermal Energy at the Nanoscale*. – Singapore: World Scientific. – 2013. – 171 p.

9. Nanoscale Thermal Transport / D. G. Cahill, W. K. Ford, K. E. Goodson, G. D. Mahan, A. Majumdar, H. J. Maris, R. Merlin // J. Appl. Phys. – 2003. – Vol. 93, No. 2. – P. 793–802.

10. Веселаго В. Г. Электродинамика веществ с одновременно отрицательными значениями  $\epsilon$  и  $\mu$  // УФН. – 1967. – Т. 92. – С. 517.

11. Манцызов Б. И. Когерентная и нелинейная оптика фотонных кристаллов – М.: Физматлит, 2009. – 206 с.

12. Ладутенко К. С., Белов П. А. Моделирование интегральных схем нанофотоники: метод FDTD // Наносистемы: физика, химия, математика. – 2012. – Т. 5, № 3. – С. 42–61.

## **НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ В ШИРОКОДИАПАЗОННЫХ МЭМС СЕНСОРАХ ОПТИЧЕСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

**С. А. Филатов<sup>1</sup>, И. А. Таратын<sup>2</sup>, Ю. М. Кернасовский<sup>2</sup>,  
Е. В. Батырев<sup>1</sup>, М. Н. Долгих<sup>1</sup>,  
О. С. Филатова<sup>1</sup>, Н. А. Гавриленко<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>ОАО «Минский НИИ радиоматериалов», г. Минск

В современных системах регистрации оптического и тергерцового излучения эффективно используются многоэлементные датчики, выполненные по МЭМС технологии, с чувствительными элементами в виде многоэлементных планарных термопар, обеспечивающей высокое временное разрешение и малую инерционность при низком уровне шумов [1–3]. Успехи в развитии этого направления обусловлены результатами разработок технологических процессов формирования микро- и наноразмерных мембран на кремниевой подложке с использованием процессов анизотропного травления кремния (рис. 1, 2).

Оптимизация конструкции датчика (рис. 3) выполнена на основе результатов численного моделирования теплообмена в элементах датчика с использованием пакета ELCUT (ООО “Тор”, РФ).

Как показывают результаты экспериментов и численного моделирования, вследствие малой толщины рабочих слоев и диэлектрической мембраны сама конструкция чувствительных элементов практически не поглощает оптическое излучение в видимом, ИК и УФ диапазонах (рис. 4), что требует применения специальных поглощающих слоев (абсорбера) для увеличения чувствительности датчика.

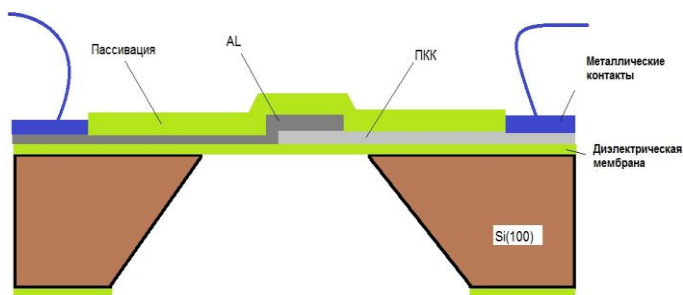


Рис. 1. Базовая конструкция МЭМС датчика на основе термоэлектрической пары алюминий–поликристаллический кремний (ПКК) на поддерживающей диэлектрической мембране из нитрида кремния толщиной менее 1 мкм

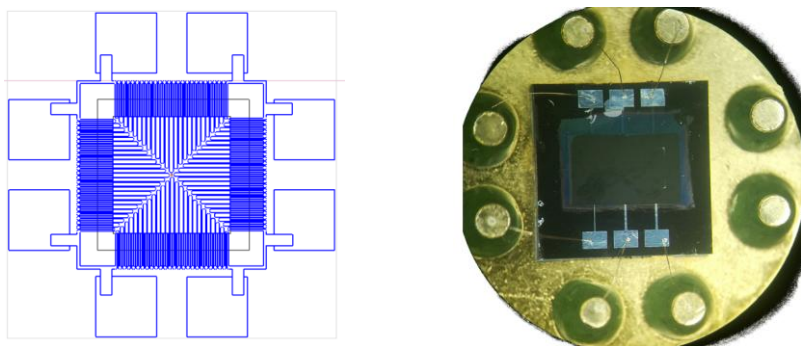


Рис. 2. Базовая топология и внешний вид кристалла МЭМС датчика с абсорбером до герметизации

Кроме того, увеличение коэффициента поглощения оптического абсорбера снижает рассеяние и пропускание излучения конструкцией датчика, что позволяет снизить уровень отраженного излучения в конструкции датчика и увеличить его чувствительность и воспроизводимость измерений.

Для проведения испытаний использовался специализированный стенд для измерения характеристик датчика теплового потока. При проведении испытаний поток оптического излучения составил  $4,0 \pm 0,1$  кВт/м<sup>2</sup>, контроль потока оптического из-

лучения в диапазоне 0,1–14,0 мкм осуществлялся с помощью балансомера Пеленг СФ-06, контроль теплового потока – с помощью измерителя плотности теплового потока и температуры ИТП-МГ4.03/5 «Поток». Оптические характеристики наноструктурированных покрытий и элементов датчика были определены с помощью ИК Фурье спектрометра Nicolet Nexus 670 (компания Thermo, США). Спектры пропускания и отражения поддерживающей наноструктурированной диэлектрической мембраны датчика теплового потока приведены на рис. 4, 5, характерная топология наноструктурированной поверхности мембраны – на рис. 6.

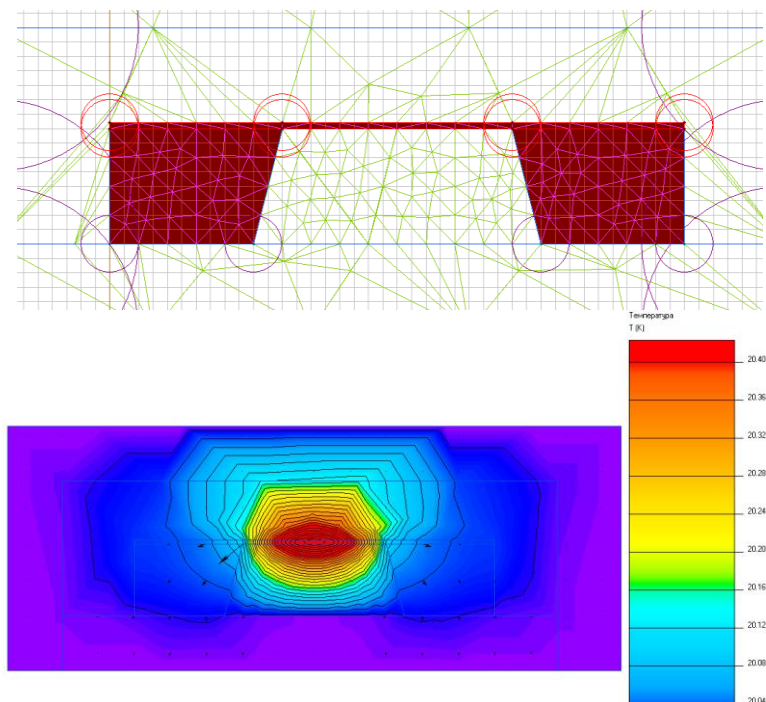


Рис. 3. Фрагмент расчетной сетки и результаты расчета при моделировании нестационарного теплообмена кристалла МЭМС датчика с абсорбером в программном комплексе EL-CUT

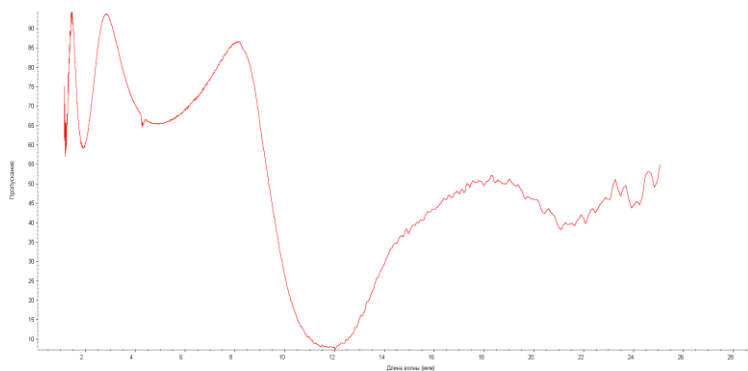


Рис. 4. Спектр пропускания мембраны (интегральный коэффициент пропускания мембраны в диапазоне 0,1–14,0 мкм равен 0,75)

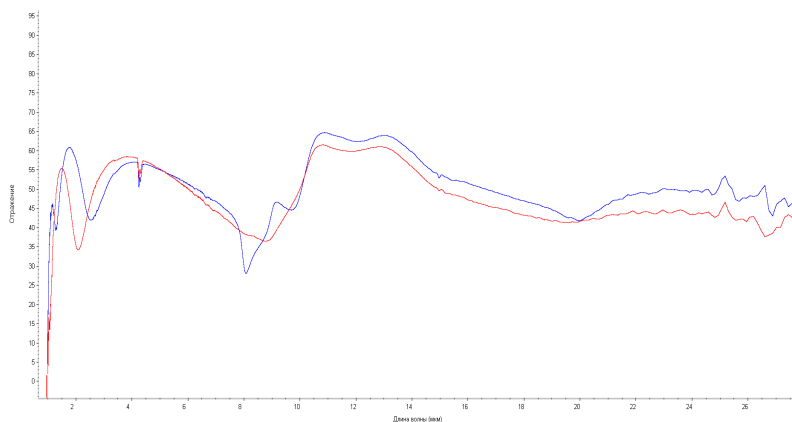


Рис. 5. Спектр отражения оптического излучения термоэлектрического чувствительного элемента (спектр отражения оптического излучения тестового чувствительного элемента бездиэлектрического покрытия – красный, с диэлектрическим покрытием – синий). Интегральный коэффициент отражения тестового чувствительного элемента с наибольшей площадью датчика теплового потока с диэлектрическим покрытием в диапазоне 0,1–14,0 мкм равен 0,75

Для увеличения коэффициента поглощения оптического абсорбера в видимой и ближней ИК области спектра было

предложено использовать структуры из неупорядоченных углеродных нанотрубок на поверхности чувствительных элементов (рис. 7). Спектры пропускания датчика с поглощающим абсорбером приведены на рис. 7, 8.

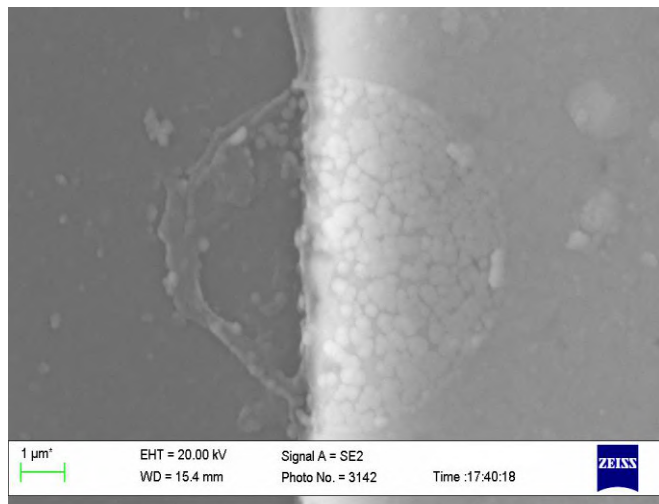


Рис. 6. Характерный вид топологии наноструктурированного диэлектрического покрытия

Для расширения области работы на терагерцовый диапазон было предложено использовать неструктурированный графен, дефектные структуры в котором обеспечивают множественные дискретные графен-плазмонные резонансы с большим относительным частотным интервалом (рис. 9–11).

Терагерцовые устройства привлекают все большее внимание благодаря уникальным свойствам излучения в диапазоне 0,1–10 ТГц, которые имеют сходство как с микроволновым, так и с дальним инфракрасным диапазоном. Традиционно в этой области металлические метаматериалы являются ключевыми компонентами большинства конструкций абсорберов оптического излучения, как селективных, так и двухдиапазонных и широкополосных.

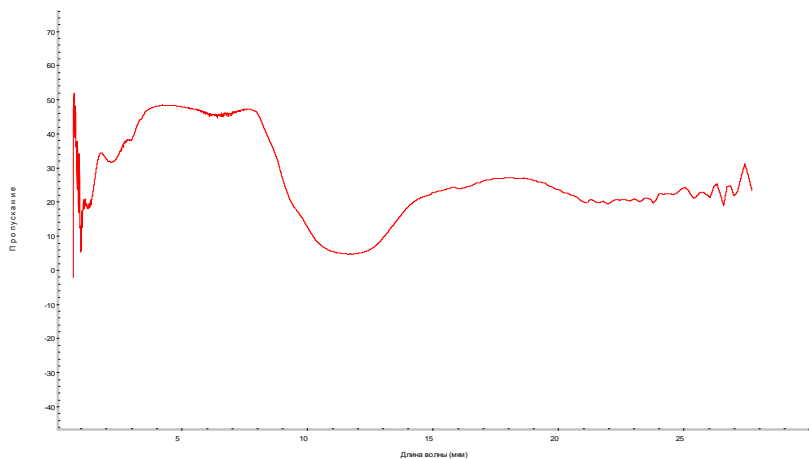


Рис. 7. Спектр пропускания абсорбера датчика с поглощающим покрытием (интегральный коэффициент пропускания  $T$  в диапазоне 0,1–14,0 мкм равен 0,26)

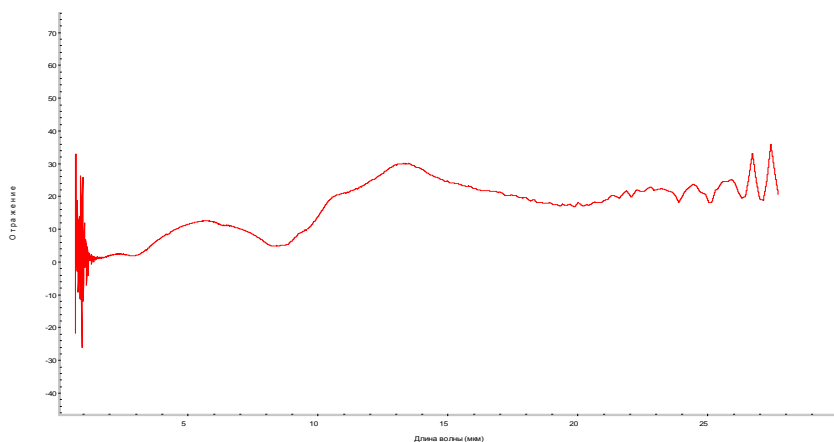


Рис. 8. Спектр отражения оптического излучения тестового чувствительного элемента датчика теплового потока с поглощающим покрытием (0,57 в диапазоне 0,1–14,0 мкм)

Выбор графена в качестве базового материала абсорберов терагерцового диапазона связан с высокой подвижностью носителей заряда в графене. Кроме того, возможна реализация

абсорберов на основе графена в виде метаматериалов, например, типа таких как трехслойные структуры металл-диэлектрик-графен [4, 5], и метаповерхностей типа многослойного графена на диэлектрике [6, 7] на поддерживающем диэлектрическом слое.

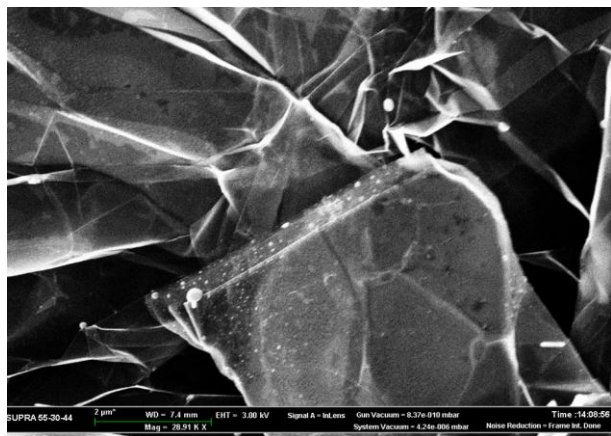


Рис. 9. Характерный вид топологии наноструктурированного абсорбера из многослойного графена на диэлектрической подложке

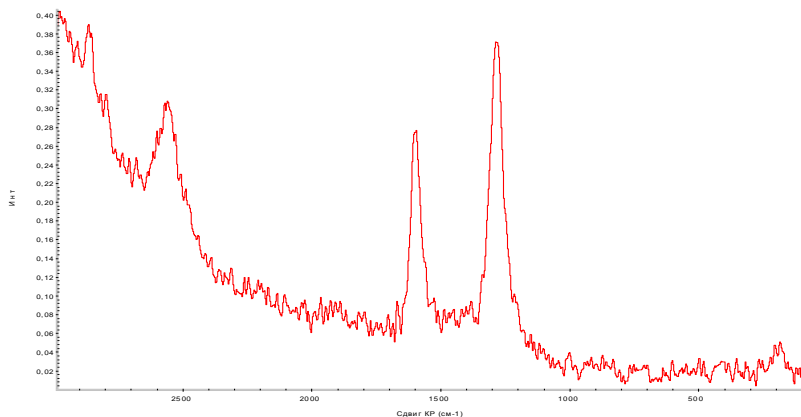


Рис. 10. Характерный Рамановский спектр поверхности Абсорбера с несовершенной структурой графена

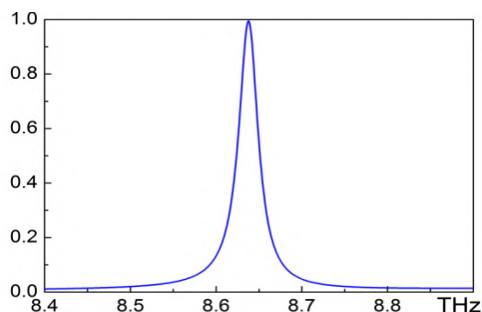


Рис. 11. Расчетное положение пика поглощения монослоя графенана диэлектрической наноструктурированной подложке с металлическим подслоем

Анализ характера поглощения терагерцового излучения графеном на диэлектрической подложке, выполненный с помощью пакета Lumerical показывает возможность резонансного режима поглощения в терагерцовом диапазоне [8], причем положение пиков спектров поглощения может быть настроено только путем изменения уровня Ферми графена и изменением числа слоев неструктурированного графена, формируемого на диэлектрической подложке.

Предложенные решения позволяют увеличить чувствительность и оптимизировать спектральный диапазон термоэлектрических многоэлементных МЭМС датчиков оптического излучения.

## Литература

1. Геращенко О. А. Основы теплотрии // Киев: Наукова думка. – 1971. – 191 с.
2. Rogalski A. Infrared Detectors. – New York: Gordon and Breach Science Publishers. – 2000.
3. Graf A., Arndt M., Sauer M. [et al.]. Review of micromachined thermopiles for infrared detection // Measurement Science and Technology. – 2007. – Vol. 18, Is.7. – P. R59–R753.

4. Amin M., Farhat M. & Bağcı H. An ultra-broadband multilayered graphene absorber // Optics Express. – 2013. – P. 29938–29948.
5. Wang Z. & Hou Y. Ultra-multiband absorption enhancement of graphene in a metal-dielectric-graphene sandwich structure covering terahertz to mid-infrared regime. // Optics Express. – 2017. – Vol.21. – Is.24. – P. 19185–19194.
6. Wu B. [et al.]. Experimental demonstration of a transparent graphene millimetre wave absorber with 28% fractional bandwidth at 140 GHz // Scientific Reports 4. – 2014. – P. 4130.
7. Alae R., Farhat M., Rockstuhl C. & Lederer F. A. Perfect absorber made of a graphene micro-ribbon metamaterial // Optics Express. – 2012. – Vol. 20, Is. 27. – P. 28017–28024.
8. Andryieuski A., Lavrinenko A. V. Graphene metamaterials based tunable terahertz absorber: effective surface conductivity approach // Opt. Express 21. – 2013, Vol. 21, Is.7. – P. 9144–9145.

## ПОЛИВИНИЛСПИРТОВЫЕ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ КРАСИТЕЛИ И $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au КОМПОЗИТ

Л. Н. Филиппович<sup>1</sup>, Е. Е. Шумская<sup>2</sup>, Ж. В. Игнатович<sup>2</sup>,  
Х. А. Новик<sup>2</sup>, А. В. Петкевич<sup>2</sup>, А. А. Рогачев<sup>2</sup>,  
В. Е. Агабеков<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
г. Минск, luda1977@list.ru

<sup>2</sup>Институт химии новых материалов НАН Беларуси  
г. Минск, lunka7@mail.ru

**Введение.** Композитные полимерные пленки, содержащие наночастицы металлов, включая золото (Au) [1], магнитные частицы ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [2] являются перспективными материалами для применения в оптике и электронике. Включение в полимерную матрицу таких структур имеет большое значение для получения новой информации о влиянии физических свойств металлов (магнитных и оптических) в наноразмерном состоянии на оптические свойства многофункциональных полимерных пленок. Ранее [3] нами на основе красителя (шифр IR-3) и его ассоциатов с наночастицами магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) получены поливинилспиртовые (ПВС) пленки с поляризующей способностью (ПС) более 90% при  $\lambda = 750\text{--}812$  нм с высокой устойчивостью к УФ излучению. Также такие пленки обладали высокой устойчивостью к тепловому воздействию [4].

Цель данной работы – создать ПВС-пленки, содержащие смесь дихроичных красителей *Chicago Sky Blue* (шифр GSB), 6-амино-4-гидрокси-3-[[4-(фенил)азо]фенил-]азо]-2-нафталинсульфо кислоты (шифр М<sub>ЗН</sub>) и моносодий моно(4-(2-(2-(2-хлоро-1-(2-(1-(4-сульфатобутил)-3,4-дигидрохинолин-2(1Н)-илиден)эти-лиден)-1Н-инден-3-ил)винил)-3,4-дигидро-хинолин-1

(2H)-ил)бутан-1-сульфоната (шифр IR-3) с наполнением до 3% магнитным композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au и изучить их оптические свойства.

**Синтез красителей.** Синтез красителей M<sub>3H</sub> и IR-3 (рис. 1) описан в [3–5].

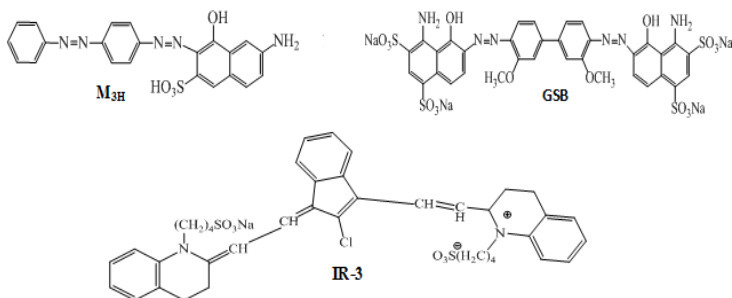


Рис. 1. Структуры красителей

**Синтез и свойства композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au.** Магнитный композит синтезировали методом соосаждения из охлажденного раствора, содержащего 0,04 н. HCl, 15 мМ  $\text{FeSO}_4$ , 30 мМ  $\text{FeCl}_3$  и 0,5 (образец 1) и 20 (образец 2) мМ  $\text{HAuCl}_4$  и раствор 2, включая 100 мМ  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$  и 2,2 М  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . 1 часть раствора (1) добавляли к 9 частям раствора (2) и полученную смесь обрабатывали в течение 3 ч в ультразвуковой ванне Elmasonic S30H (Германия).

Полученный композит представляет собой наностержни оксида железа, окруженные наночастицами золота (рис. 2, а, ПЭМ, JEOL JEM-100). Содержание и концентрация компонентов в композите зависит от условий синтеза. Анализ дифрактограммы (РФА, Дрон) показывает характерные пики для наночастиц магнетита с наночастицами золота (независимая фаза с ГЦК-структурой с доминирующим направлением роста [111]). Магнитные параметры, рассчитанные по петлям гистерезиса (исследованным VSM, Cryogenic LTD в магнитных полях  $\pm 2$  Тл при 300 К) для образца 1, имеют значения: коэрцитивная сила

составляет около 2 Э, а прямоугольность петель гистерезиса равна 0,0075, намагниченности насыщения составляет 35 ед/г, что характерно для наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , смешанных с другим немагнитным композитом. Для образца 2 коэрцитивная сила составляет около 5 Э, прямоугольность петель гистерезиса равна 0,005, а намагниченность насыщения составляет 41 ед/г. Петли гистерезиса и рассчитанные по ним магнитные характеристики обоих композитов характерны для суперпарамагнитных наночастиц.

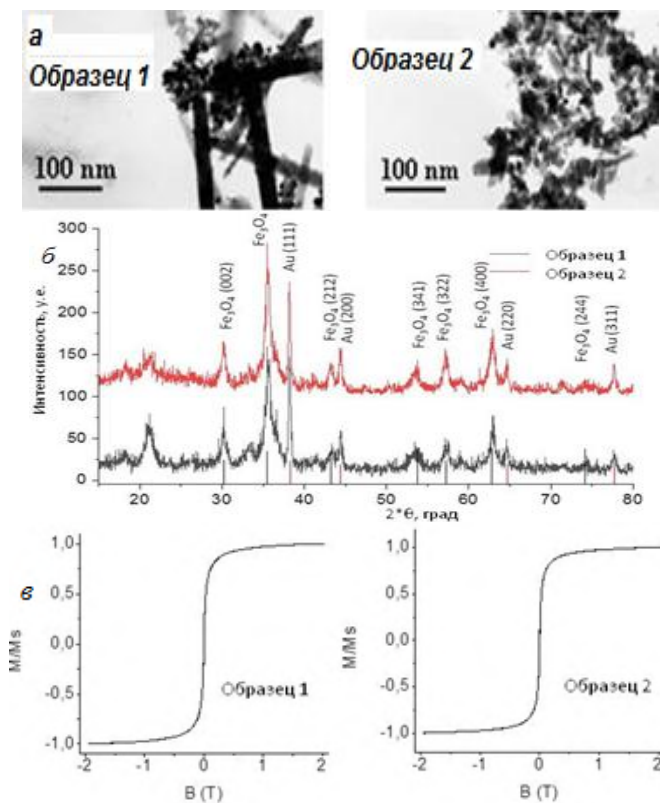


Рис. 2. Наностержни оксидов железа, декорированные наночастицами золота: а) ПЭМ изображения, б) рентгенограммы, в) петли гистерезиса

**Синтез и свойства пленок.** Пленки отливали из 9–10%-го раствора ПВС (150 кДа; Mowiol 28–99, Германия), содержащего (мас.%): глицерин (2,8–3,0), ДМФА (4,0–4,5),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (0,05–0,10), красители (0,02–0,03), композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – Au (1,5–4,5 мл), этанол (5,0–7,5) и вода (до 100%) [3]. Пленки растягивали в 4%-м растворе  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при  $45 \pm 2$  °С. После их промывки в дистиллированной воде сушили 1 ч в термокамере при 60–70 °С. Пленки до растяжения имели толщину 110–120 мкм, а после одноосной ориентации она уменьшалась до 50–60 мкм. Степень растяжения образцов ( $R_s = l/l_0$ , где  $l$  и  $l_0$  – длина растянутой и исходной пленок соответственно) составила 3,5–4,0.

Определяли *поляризующую способность* (ПС):  $\text{ПС} = (T_{\perp} - T_{\parallel}) / (T_{\parallel} + T_{\perp}) \cdot 100\%$ , где  $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$  – пропускание ( $T$ ) линейно-поляризованного света при параллельном ( $\parallel$ ) и перпендикулярном ( $\perp$ ) расположении плоскости колебаний электрического вектора и оси одноосной ориентации пленки [3, 5].

Включение  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au в окрашенную *Chicago Sky Blue* ПВС матрицу приводит к смещению длины волны пленок в ближнюю ИК область спектра (до 704 нм) и расширению спектрального диапазона в видимой области спектра (до 545 нм) по сравнению с образцом *GSB* (594–690 нм) (таблица).

ПС окрашенных ПВС-пленок, модифицированных композитом  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au

Краситель/( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au)	C, мас.% (V, мл)	$\lambda$ , нм	ПС, %
CSB	0,3	594–690	90–97
$\text{M}_{3\text{H}}$	0,2	300–610	90–99
IR-3	0,2	781–785	94
CSB/( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au)	0,3/(4,5)	545–704	90–99
Смесь $\text{M}_{3\text{H}}$ + CSB + + IR-3/( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Au)	$\Sigma 0,3/(1,5)$	400–827	90–97

Поливинилспиртовая пленка из смеси трех красителей с добавкой  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  поляризует свет в довольно широком спектральном диапазоне 400–827 нм (рис. 3, таблица) с ПС равной 90–99%, максимальным светопропусканием в указанном диапазоне  $T_{\perp} = 27\text{--}61\%$ , минимальным  $T_{\parallel} = 0,1\text{--}3,4\%$  (рис. 3, кривые 2 и 1).

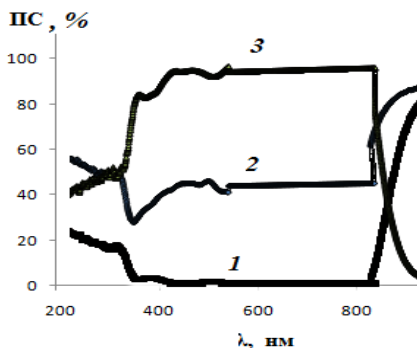


Рис. 3. Спектры пропускания (1, 2) и поляризующая способность (ПС) (3) ПВС-пленок, содержащих смесь красителей *Chicago Sky Blue*,  $\text{M}_3\text{H}$  и  $\text{IR-3}$  и композит  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$

**Заключение.** Методом соосаждения синтезирован композит, представляющий собой суперпарамагнитные наностержни  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  декорированные наночастицами золота. При включении композита  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$  в окрашенную смесью дихроичных красителей для видимой (300–610 нм) и ближней ИК (781–785 нм) областей спектра поливинилспиртовую (ПВС) пленку ее поляризующая способность составляет 90–99% в широкой области спектра 400–827 нм.

## Литература

1. Stoenescu, S. Dichroic optical properties of uniaxially oriented gold nanorods in polymer films / S. Stoenescu, Vo-Van Truong, M. Packirisamy // *Plasmonics*. – 2014. – Vol. 9, No. 2. – P. 299–307.

2. Получение, структура и магнитные свойства полимерных нанокомпозиций поливинилового спирта- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  / А. В. Волков, М. А. Москвина, И. А. Волков и др. // Высокомолекул. соедин. Сер. А. – 2005. – Т. 47, № 5. – С. 755–762.

3. Поливинилспиртовые пленки, содержащие полиметиноновый краситель и наночастицы магнетита / Л. Н. Филиппович, А. Н. Еремин, С. Н. Шахаб, А. П. Луговский, В. Е. Агабеков // Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах: сб. науч. статей. – Минск: Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси, 2016. – С. 371–377.

4. Влияние наночастиц магнетита на теплопроводность поливинилспиртовых пленок, окрашенных органическим красителем / Л. Н. Филиппович, С. Н. Шахаб, А. Н. Еремин, В. Е. Агабеков // Наноструктурные материалы – 2016: материалы V междунар. науч. конф. – Минск: Беларуская наука, 2016. – С. 533–535.

5. Алмодарресие Х. А. Поляризационные пленки широкого спектрального диапазона на основе поливинилового спирта, дихроичных красителей и наночастиц: автореф. дис. канд. хим. наук. – Минск, 2014. – 22 с.

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ, СОСТОЯЩИХ ИЗ ТРИМЕРОВ И ДИМЕРОВ**

**Ю. Шмермбекк**

Белорусский государственный радиотехнический университет,  
г. Минск, julia.schmermbeck@mail.ru

*В ходе эксперимента, выполненного на сканирующем туннельном микроскопе, для обоснования полученных результатов выбран метод расчета, в котором учтены ковалентная, ионная, наведенная, электрон-дипольная и диполь-дипольная связи в молекулярных и кластерных структурах исследуемых кристаллов. Расчетные результаты полностью совпали с экспериментальными, что также позволило выявить и обосновать, каким образом формируются кластеры кристалла кремния и кластеры осажденного на его поверхность индия.*

**Введение.** Поверхности кристаллических тел являются одной из интересных областей исследования в нанотехнологиях. Материалы как индий и кремний, например, используются в электронике. При исследовании поверхности кремния, а также кремния с напылением индия, используемые методы расчета не дали согласованный результат с экспериментом, что явилось причиной поиска нового метода расчета и обоснования теоретической модели. Целью данной работы является обоснование экспериментальных результатов, полученных на туннельном сканирующем микроскопе, а также уточнение выбранного метода расчета для исследуемых материалов.

**Материалы и методы.** В ходе выполнения эксперимента на сканирующем туннельном микроскопе ставилась задача объяснить полученные результаты и представить их теоретиче-

скую модель. Так как с помощью рентгеновского анализа можно получить только расположение атомов в кристалле, но не кластеров или молекул, а расчет с помощью приближения Терсоффа–Хамана [1] для исследуемой поверхности кремния не приводит к соответствию с экспериментом, был выбран метод расчета по Гайтлеру–Лондону [2, 3].

При выполнении эксперимента были получены изображения поверхности кремния и осажденной на нее поверхности индия. Изображения снимали при разных напряжениях, что позволило установить условия применимости сканирующего туннельного микроскопа для анализа эмиссионного портрета исследуемой поверхности, а также объяснить различия в полученных изображениях. Для этого разработана теория автоэлектронной эмиссии с одного эмиссионного центра, применяемая для сканирующего туннельного микроскопа.

Для решения поставленных задач использовался уточненный для исследуемого кристалла метод расчета Гайтлера–Лондона, как было уже сказано выше. При этом следовало определить энергию связи при образовании димеров или двухатомных молекул и тримеров (трехатомных молекул) для кремния и индия, энергию связи частиц в кластерных образованиях, в частности для кремния и индия и определить энергию межкастерных связей. При бинарном взаимодействии учитывались следующие типы связей: ковалентная, ионная, наведенная, электрон-дипольная, диполь-дипольная, как показано в работе [4]. На основании сделанных расчетов был проведен анализ, какими связями формируются кластеры исследуемых кристаллов и из каких частиц состоят эти кластеры. Оказалось, кластеры кристалла кремния формируются трехатомными молекулами, а кластеры индия – двухатомными [4, 5]. Полученные расчеты соответствуют полностью представленным экспериментальным результатам.

На рис. 1 представлены расчетные результаты конфигурации сил взаимодействия атомов в молекулах кремния.

В данном случае встроенные дипольные моменты атомов [6] внутри молекулы кремния имеют два наиболее энергетически выгодных расположения. Оба вида представленных молекул (рис. 1, а, б) имеют разный результирующий вектор встроенного дипольного момента, а значит в кластере, при взаимодействии с молекулами других кластеров, в определенных локациях поверхности проявляют себя по-разному. Для этого необходимо рассматривать основной кластер кремния и его взаимодействия с соседними кластерами.

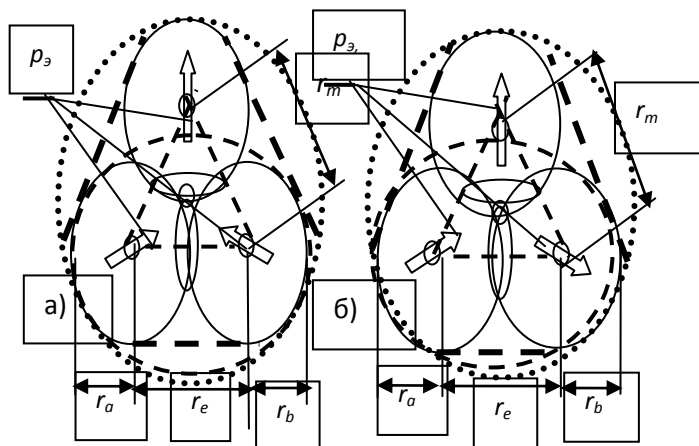


Рис. 1. Расчетный вид трехатомной молекулы: а – нормальное расположение встроенных дипольных электрических моментов в молекуле; б – последовательное расположение встроенных дипольных электрических моментов в двухатомной молекуле

Кластеры кремния в кристаллическом состоянии взаимодействуют таким образом, что они сцепляются друг с другом, и в результате этого между центральной частью кластеров образуется прослойка из трехатомных молекул, как показано на рис. 2. Расчетные рисунки полностью совпадают с экспериментальными изображениями поверхности, полученными на туннельном сканирующем микроскопе. Данное расчетное при-

ближение использовалось также для обоснования экспериментальных данных для осажденного индия на кристалл кремния.

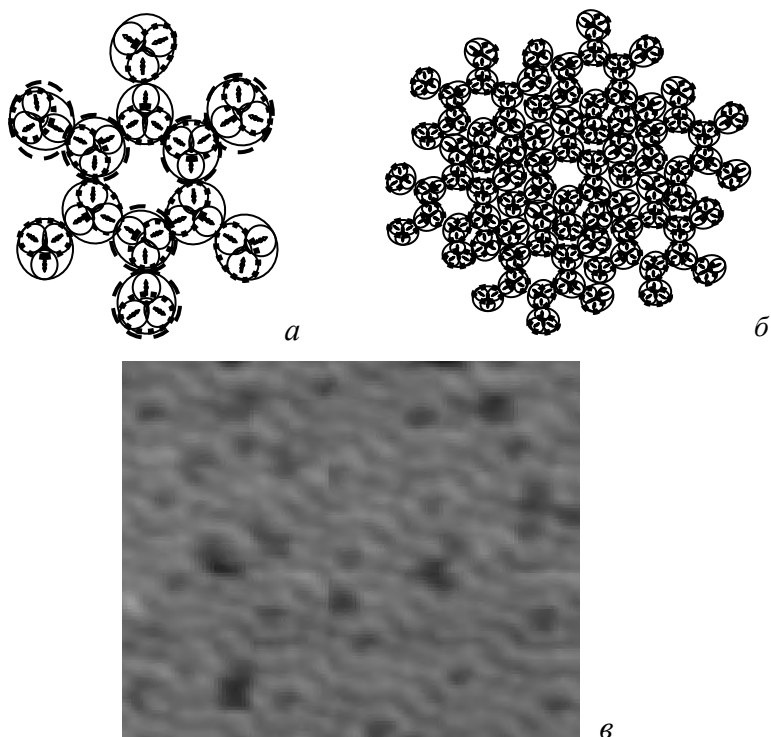


Рис. 2. Расчетные и экспериментальные изображения поверхности кремния: *а* – кластер кремния, полученный методом расчета; *б* – кластерная конструкция плотноупакованной поверхности кремния; *в* – изображение поверхности кремния, полученное на туннельном микроскопе

Кластер индия на поверхности кремния и экспериментальные данные представлен на рис. 3.

На рис. 4 показано, что кластеры индия осаждаются вначале на одну половинку такого ромба, а потом уже на другую.

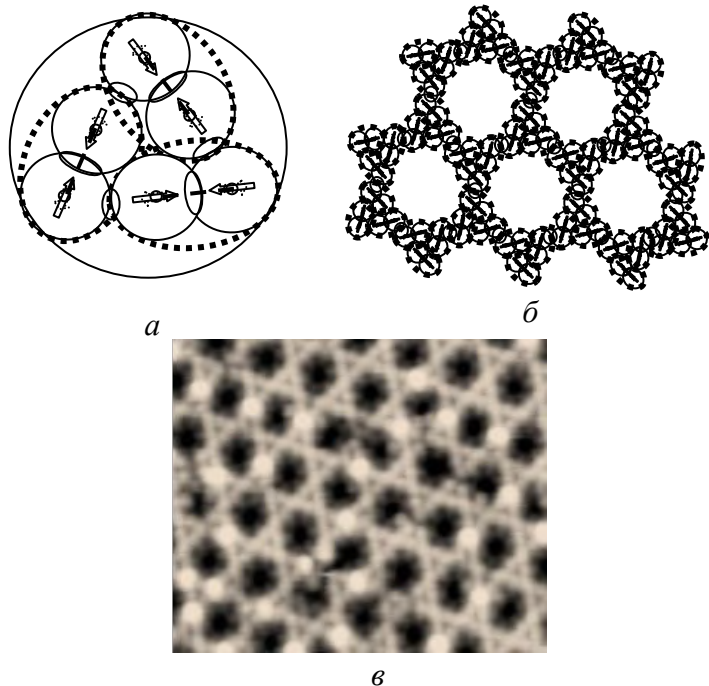


Рис. 3. Кластеры индия, полученные методом расчета и экспериментально на СТМ: *a* – кластер индия на поверхности кремния; *б* – кластерная решеточная структура индия на поверхности кремния; *в* – кластерная решеточная структура индия на поверхности кремния (эксперимент)

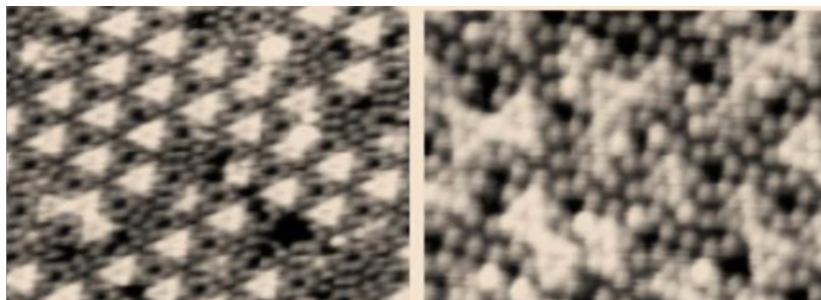


Рис. 4. Образование кластеров индия на поверхности Si (111) в процессе осаждения

Также из рис. 5 видно, что условные части ромба поверхности кремния отличаются по контрасту, если снимать изображение при отрицательном напряжении, что подтверждает аллотропию тримеров, входящих в кластеры поверхности кремния.

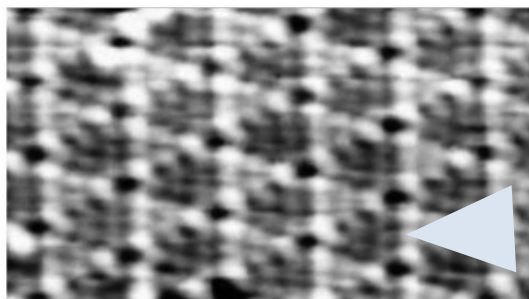


Рис. 5. Изображение поверхности кремния (СТМ – снимок при напряжении 2В)

Предложенный расчет и основанная на нем модель структуры поверхностей исследуемых кристаллов помогла объяснить полученные экспериментальные результаты на вицинальной поверхности кремния Si (557).

На рис. 6 представлены изображения вицинальной поверхности кремния, полученные на СТМ и литературные данные.

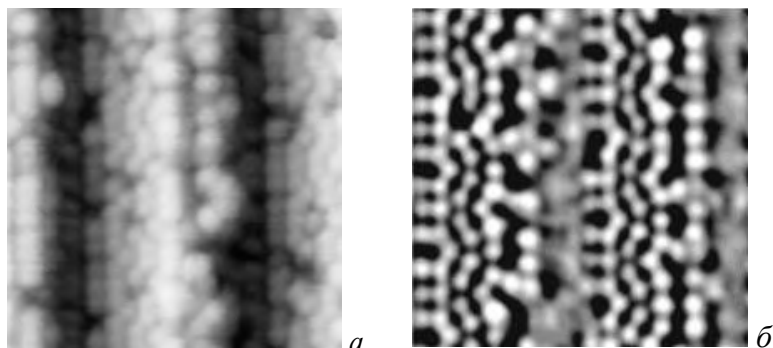


Рис. 6. Вицинальная поверхность кремния (557): *а* – изображение, полученное на СТМ; *б* – изображение вицинальной поверхности кремния [7]

Видно, что ступеньки обрываются на первом координационном слое кластерной поверхностной структуры кремния. Это также подтверждает полученный теоретический расчет и предположения о том, что кристаллическая структура кремния формируется кластерной структурой послойно, так как каждая ступенька вицинальной поверхности отстоит по высоте от предыдущей на одно межатомное расстояние, а значит может рассматриваться как подслон предыдущей терассы.

Предположение о послойном формировании и структуре кристаллов высказали еще отец и сын В. Г Брэгг и В. Л. Брэгг, объясняя полученные результаты на лауэграмме исследуемых ими кристаллов тем, что любая трехмерная решетка состоит из бесконечного числа параллельных атомных плоскостей, расположенных на равных расстояниях друг от друга.

Исходя из выше изложенного можно сделать вывод, что точное расположение атомов в кристаллической структуре дает рентгеновский анализ, а сканирующий туннельный микроскоп дает возможность определить связи между этими атомами и увидеть непосредственно уже кластерную структуру исследуемого кристалла, что полностью согласуется с выбранным методом расчета для исследуемых материалов.

**Заклучение.** На основании проведенных теоретических и экспериментальных исследований установлено:

1. Поверхности кристаллов кремния и индия формируют кластеры.

2. В кристаллическом состоянии кластеры кремния формируются тримерами или трехатомными молекулами, образуя сложную разветвленную структуру, а кластеры индия образуют треугольники, состоящие из двухатомных молекул или димеров.

3. Молекулы, из которых состоят кластеры кремния, обладают аллотропией. Это объясняет заполнение разных половинок ячеек поверхности кремния при напылении ее индием с разницей во времени.

4. Рост кристалла кремния формируется путем образования кластерной структуры послойно.

## Литература

1. Chen C. J. Introduction to Scanning Tunneling Microscopy. – New York: Oxford University Press, 1993.

2. Walter Heitler – Key participants in the development of Linus Pauling's. The Nature of the Chemical Bond.

3. Valence Bond Theory and the Chemical Bond Valerio Magnasco, in Elementary Methods of Molecular Quantum Mechanics, 2007.

4. Гречихин Л. И., Латушкина С. Д., Комаровская В. М., Шмермбекк Ю. Кластерная структура кремния и конструкция его поверхности // Упрочняющие технологии и покрытия. – 2015. – № 9. – С. 9–16.

5. Гречихин Л. И., Латушкина С. Д., Комаровская В. М., Шмермбекк Ю. Образование плотноупакованной и кластерной решеточной структуры индия на поверхности кремния // Упрочняющие технологии и покрытия. – № 6. – 2015. – С. 3–12.

6. Гречихин Л. И. Физика наночастиц и нанотехнологий // Общие основы, механические, тепловые и эмиссионные свойства. – Мн.: УП «Технопринт». – 2003. – 399 с.

7. Kirakosian A., Bennewitz J. R., Crain Fauster, Th., Lin J.-L., Petrovykh D. Y. and Himpsel F. J. // Atomically accurate Si grating with 5,73 nm period. // App. Physics Letters. – Vol. 79, No. 11.

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ПОДГОТОВКИ ИНЖЕНЕРОВ И УЧЕНЫХ

**Э. М. Шпилевский**

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

*Проведен анализ интервью известных ученых, ведущих специалистов сферы образования и промышленных предприятий, а также публикаций периодической печати. Выявлены проблемы подготовки инженерных и научных кадров, рассмотрены пути преодоления возникших трудностей.*

В настоящее время почти во всех странах наблюдается парадокс: требования к специалистам растут, а уровень их подготовки снижается [1–3]. Остановить снижение интереса молодежи к учению, обеспечить необходимую номенклатуру специалистов, поднять качество их подготовки, создать эффективную систему переподготовки и повышения квалификации, организовать взаимодействие учебных заведений, научных учреждений и потребителей знаний и инноваций – непростые задачи, которые выдвинуло нынешнее время и с которыми обязаны справиться современные поколения.

Развитие науки и техники позволило человечеству достигнуть значимых успехов: постигнуть основы устройства мира, победить голод, научиться лечить многие болезни, значительно увеличить продолжительность жизни, достигнуть высокой производительности труда и больших скоростей коммуникации. Конечно, это здорово, что мы обеспечены, что у нас есть возможность не думать, чем кормить детей. Однако, наряду с бурным развитием техники, ростом благосостояния общества в целом, наблюдаются негативные явления: сильно

разделение людей на богатых и бедных за счет уменьшения среднего слоя, отставание гуманитарной компоненты в воспитании молодежи, что послужило изменению общественных отношений и формированию так называемого «общества потребления». За первые десятилетия XXI века деньги стали всем: целью, мотивацией, мерилom успеха. Демонстрация роскоши перестала не только порицаться, но и смущать. Люди любой сферы деятельности, которые честно работают, занимаются созидательным трудом и трудятся на развитие страны, нередко выставаются неудачниками, не умеющими устроить свою жизнь.

Стали появляться группы людей, для которых понятия «добро» и «зло» меняются местами, извращенные формы поведения выдают за «норму». Олигархический капитализм, который главенствует в большинстве стран мира, разрушает семью, ниспровергает мораль. Еще Серафим Саровский писал: «Если разрушится семья, то низвергнутся государства и извратятся народы». Но когда главное – деньги, какая мораль? За свою аморальность и грехи люди готовы хорошо платить! А государство олигархам не нужно – оно ограничивает их законами, контролем качества продукции и правовых отношений с работниками, требует соблюдения экологических норм и выплаты налогов. (Уже всерьез раздаются голоса о необходимости отмены пенсий, введении платной медицины и образования.) Что касается защиты их имущества, так они уже имеют охранные батальоны, а при необходимости могут воспользоваться услугами частных военизированных фирм, которые поставляют специально подготовленных легионеров. Они формируют общество всеядных потребителей, которых не шокирует воровство, коррупция, мошенничество. Современная интернет-сеть, топящая разум и смысл в потоке избыточной информации, спама, рекламы, дезориентирующего фейка, навязчивого интерактива, запутывает и одурачивает людей. В потоках информации уже не многие могут отыскать островок реальных

человеческих ценностей. Это особенно опасно для детей и подростков, ибо им не удастся сразу распознать деструктивность ее воздействия на психику и интеллект, на их свободную волю. Ожидаемая широкая роботизация производства может привести к появлению людей, сидящих на временных подработках, праздных иждивенцев или потребителей «минимального гарантированного дохода».

Анализ интервью известных ученых, ведущих специалистов сферы образования и промышленных предприятий, а также публикаций периодической печати, позволил выявить и сформулировать проблемы подготовки инженерных и научных кадров, важнейшие из которых следующие:

- отход от парадигмы подготовки специалиста как все-сторонне развитой личности, способной творить, к парадигме подготовки специалиста, способного выполнять определенные функции;
- следуя лозунгу: «больше свобод!», в общественном мнении «права» оторвали от обязанностей;
- быстрой доступностью к информации (смартфоны) взрастили лень мышления, иллюзию знания, потерю интереса к учебе;
- уровень мотивации учебы и работы снижен до «хочу больше денег»;
- инфантильность молодых людей поставила прихоть «хочу» выше необходимого «надо»;
- ТВ, а затем смартфон вместо информационных средств все более превращаются в средства управления поведением;
- теряется культура мышления от целого к частям, что приводит к фрагментарности знаний, которая часто прикрывается надуманной концепцией «плюрализма мнений»;
- образование оторвано от воспитания, превращено в сферу услуг;
- низкий общественный статус инженера и ученого;
- смена мотивации приобретения знаний, обусловленная увеличением значимости денег.

Кадровое обеспечение всей экономики (всех ее звеньев и всех уровней работников) возлагается на разветвленную систему образования, призванную подготовить специалистов необходимого уровня и набора профессий. Уже теперь стала очевидной необходимость взаимодействия образования, науки и производства.

Важнейшие составляющие подготовки с высшим образованием в ближайшие десятилетия сохранятся и будут совершенствоваться. Составляющие подготовки инженеров и ученых условно можно сгруппировать в четыре блока.

*Первый.* Отбор по способностям и базовым склонностям, выбор профессионального направления, в котором природная склонность будет реализована более полно. Для занятий научной работой или инженерным делом нужны определенные качества. Наличие или отсутствие ряда качеств определяют дальнейший успех. Претендент должен быть по натуре творческим, проявившим свои способности уже в студенческие и даже в школьные годы, нацеленным на успех и верующий в свои силы. Важны и моральные качества, особенно прямота, искренность, трудолюбие, честность и мотивация прихода в науку. Теперь стадия «отбора» начинается в студенческие годы, заканчивается зачислением в магистратуру или в аспирантуру, а надо хотя бы со второй ступени школы, а то и раньше.

*Второй.* Погружение в образовательную среду, содействующую развитию личности, приобретению профессиональных знаний и укреплению любви к выбранной профессии. Эту среду создает учебное заведение и сам обучающийся, окружая себя друзьями и товарищами. Погружение в научную среду должно в какой-то степени оторвать молодого ученого от «улицы», прежних товарищей, часто обладающих интересами и системой ценностей, далекими от творчества и науки. Практика показывает, что только 40% специалистов с высшим образованием работают по специальности. Во-первых, здесь кроется важнейший источник некомпетентности, а следовательно,

материальные и моральные потери государства и общества в целом. Во-вторых, низкий профессионализм «съедает» самого работника, что сказывается на здоровье, межличностных отношениях, самочувствии работника и всех, кто с ним соприкасается. В-третьих, освоение новой специальности без базового образования по новой должности требует значительного времени, в течение которого ставка занята, а работы нет. Постоянное повышение мотивации работы студента, инженера, ученого – забота как самой личности, так и государства, заинтересованного в высокой эффективности их деятельности.

*Третий.* Мотивация приобретения профессиональных знаний, расширения культурного кругозора и самовоспитания. Мотивация и эмоциональный фон обучения важны, поскольку мозг хранит информацию о том, ценно это знание или нет. Если при изучении чего-то нет мотивации, то мозг считает, что это не важно, и запоминать будет сложнее. Постоянное повышение мотивации работы, как студента, так и ученого или инженера должно планироваться заинтересованными сторонами, т. е. личностью и государством.

*Четвертый.* Возможности – условия для реализации достигнутых компетенций, профессионального роста и раскрытия потенциала личности. Высокопроизводительная автоматизированная техника потребует работников более высокой квалификации как для обслуживания новой техники, так для разработки и создания приборов и устройств, обеспечивающих приход техники следующего поколения. Все большая доля работников будет производить продукт информационной природы: научные разработки, изобретения, духовные ценности и т. д. Этот продукт обладает замечательным свойством сберегать все другие производственные ресурсы: рабочую силу, материалы, сырье, энергию и т. д.

Необходимо воспитывать умение и желание сочетать пользу для себя и пользу для всех. Общество должно найти силы, чтобы отбросить порочную ориентацию на мировую рос-

товщическую олигархию. При этом важно, чтобы подготовка специалиста не превратила бы его в «общечеловека», лишённого национальности и малой родины, а сохранила его как носителя самобытной культуры.

## **Литература**

1. Алфёров Ж. И., Садовничий В. А. Образование для России XXI века // Образование, которое мы можем потерять. – М.: МГУ, Институт компьютерных исследований, 2003. – С.83–90.
2. Кобяков А. Б. Вперед и вверх // Изорский клуб. – 2014. – № 3.
3. Жданок С. А., Шпилевский Э. М. Научные и инженерные кадры как фактор безопасности страны // Приборостроение-2008: материалы междунар. науч.-техн. конф. Минск, 12–14 ноября 2008 г. – Минск: БНТУ, 2008. – С. 267–268.

## ВЛИЯНИЕ ПОГЛОЩЕНИЯ НА РЕЗОНАНСНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТАХ

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, А. Д. Замковец<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт тепло- и массообмена НАН Беларуси, г. Минск  
eshpilevsky@rambler.ru

<sup>2</sup>Институт физики НАН Беларуси, г. Минск  
a.zamkovets@dragon.bas-net.by

*Обсуждается влияние поглощения в фуллереновой матрице  $C_{60}$  на проявление электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами в плотноупакованных композитах Ag- $C_{60}$ , Si- $C_{60}$  и Au- $C_{60}$ . Объяснение наблюдаемых на эксперименте результатов проводится с привлечением расчетов, выполненных в интерференционном приближении статистической теории многократного рассеяния волн.*

При расположении плазмонных наночастиц в прозрачной среде характеристики плазмонного резонанса существенно зависят от формы и размеров плазмонных наночастиц, а также от показателя преломления окружающей среды [1]. Для плотноупакованных композитов важную роль играют также электродинамические взаимодействия между наночастицами, которые приводят к длинноволновому концентрационному сдвигу максимума полосы поверхностного плазмонного резонанса поглощения (ППРП) [1, 2].

Многие матрицы характеризуются наличием поглощения в видимом диапазоне. Важно знать, как оно влияет на оптические характеристики металлической наночастицы в области полосы ППРП, а также на проявление коллективных электродинамических взаимодействий в плотноупакованных плазмон-

ных системах. К числу поглощающих матриц относятся и фуллерены. Матрица  $C_{60}$  характеризуется наличием поглощения в области спектра  $\lambda < 700$  нм, которое усиливается при уменьшении длины волны [3].

На примере нанокompозитов Au- $C_{60}$  [4] установлено, что поглощение в матрице  $C_{60}$ , в которую внедрены плазмонные наночастицы Au с высокой концентрацией, приводит к ослаблению латеральных коллективных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами, что проявляется в подавлении концентрационной зависимости спектрального положения максимума полосы ППРП. Отсутствие сдвига полосы ППРП имеет место и в теоретических расчетах оптических характеристик монослоев Au как в прозрачной, так и в поглощающей матрице при варьировании значений параметра перекрытия, выполненных с использованием модифицированного для поглощающих матриц интерференционного приближения статистической теории многократного рассеяния волн (МИП СТМРВ) [5].

Такие же тенденции прослеживаются и для изготовленных термическим испарением в вакууме композитов Cu- $C_{60}$ , содержащих в своем составе наночастицы меди [6]. В системах Cu–воздух увеличение ППМ, сопровождающееся ростом концентрации наночастиц, приводит к длинноволновому сдвигу полосы ППРП (рис. 1, кривая 1). В то же время для нанокompозитов Cu- $C_{60}$  с такими же изменениями ППМ концентрационного сдвига не наблюдается для достаточно большого диапазона изменений ППМ (рис. 1, кривая 2).

На рис. 2 представлены результаты расчетов оптических характеристик монослоев Cu в поглощающей матрице при варьировании значений параметра перекрытия ( $\eta = 0.05\text{--}0.3$ ), выполненные с использованием МИП СТМРВ.

Сопоставление экспериментальных результатов с расчетами в этом случае свидетельствует об ослаблении латеральных электродинамических взаимодействий между наночасти-

цами Cu из-за наличия поглощения в матрице. Следует отметить, что использование МИП СТМРВ возможно для случаев, когда наноккомпозит представляет собой плотноупакованный монослой плазмонных частиц, расположенных в матрице.

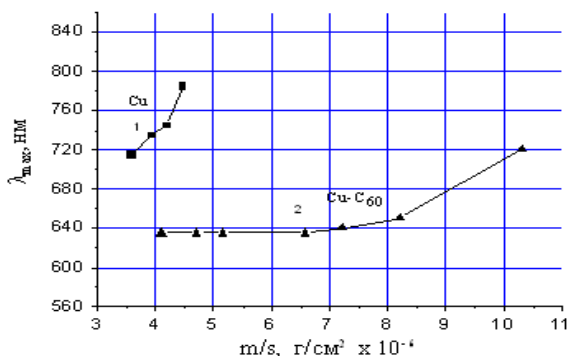


Рис. 1. Зависимость длины волны максимума полосы ППРП от поверхностной плотности металла в наноструктурах: Cu–воздух (1) и композитах Cu-C<sub>60</sub>. Эффективная толщина наноккомпозитов Cu-C<sub>60</sub> составляет ~23 нм

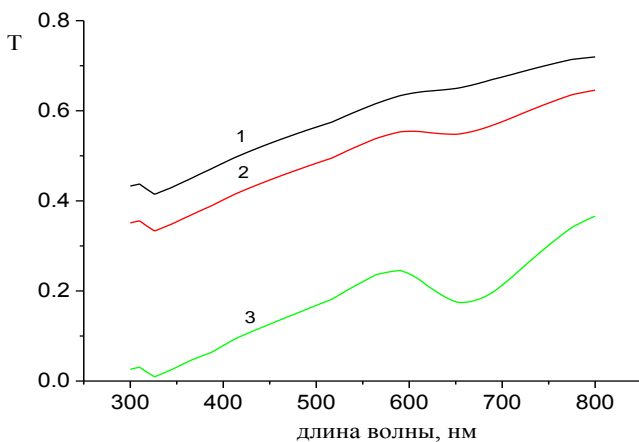


Рис. 2. Спектры пропускания монослоев из наночастиц меди в углероде, рассчитанные в МИП для различных значений параметра перекрытия:  $\eta = 0.05$  (1),  $0.1$  (2),  $0.3$  (3),  $R = 10$  нм

По аналогии с системами Au-C<sub>60</sub> и Cu-C<sub>60</sub> проводилось сопоставление величины концентрационного сдвига максимума полосы ППРП в нанокompозитах Ag-C<sub>60</sub> и наноструктурах Ag-воздух при одинаковых изменениях ППМ. Установлено, что в представленных на рис. 3 спектрах пропускания образцов 1–6 с небольшими поверхностными плотностями Ag концентрационный сдвиг вообще не наблюдается.

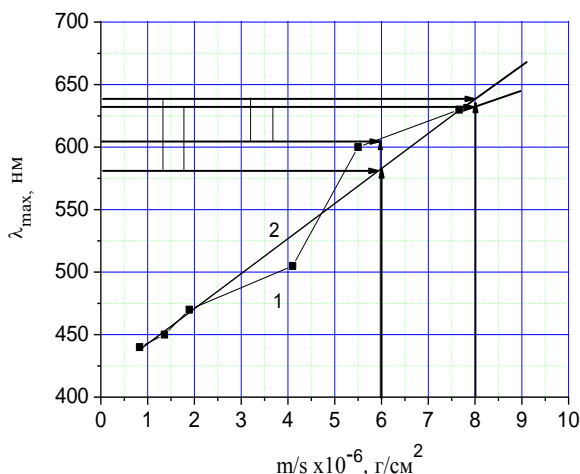


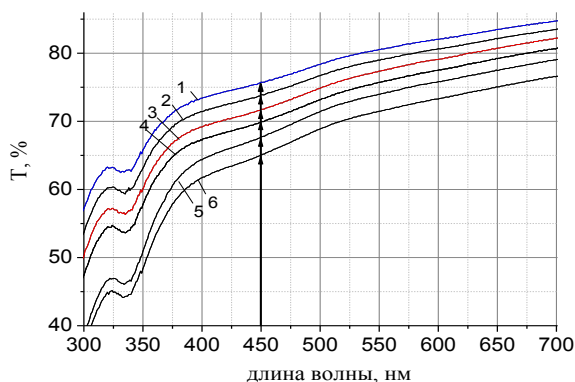
Рис. 3. Зависимость  $\lambda_{\max}$  полосы ППРП от ППМ в изготовленных наноструктурах Ag-воздух (1) и ее линейная экстраполяция (2) в область больших ППМ

Наряду с индикатрисой рассеяния способность плазмонных наночастиц к проявлению электродинамических взаимодействий зависит также от фактора эффективности ослабления ( $Q_{\text{осл}}$ ). Наночастицы серебра характеризуются наиболее высокой среди благородных металлов величиной этого фактора [7]. Экспериментальные результаты для полученных термическим испарением в вакууме плотноупакованных нанослоев Ag (островковых пленок) показывают, что увеличение ППМ приводит к сильному длинноволновому сдвигу максимума полосы ППРП (см. рис. 3). Как свидетельствуют АСМ- измерения,

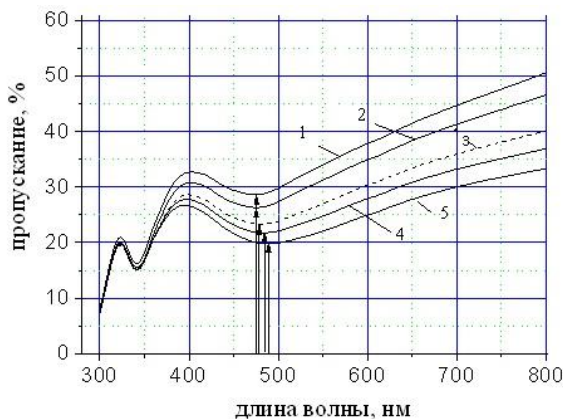
средние размеры частиц при этом увеличиваются от  $\sim 1\text{--}5$  нм для диапазона изменений ППМ  $\sim (1\text{--}2) \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup> до  $\sim 12\text{--}15$  нм для диапазона изменений ППМ  $\sim (4\text{--}7.7) \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>. Основной вклад в формирование полосы ППРП частиц Ag таких размеров вносит дипольная мода [1], а спектральный сдвиг полосы ППРП для плотноупакованных систем из таких “дипольных” частиц связан как с изменением размеров наночастиц, так и с проявлением электродинамических взаимодействий между наночастицами.

На рис. 4. представлены спектры пропускания нанокомпозитов Ag-C<sub>60</sub> с низким (4, а) и высоким (4, б) содержанием металла. Содержание серебра в образцах 1, 2 на рис. 4, а соответствует практически пороговым нижним значениям, при которых становится возможным проявление полос ППРП в нанокомпозитах Ag-C<sub>60</sub>. В представленных на этом рисунке спектрах пропускания систем Ag-C<sub>60</sub> в области спектра 400–600 нм полоса ослабления формируется не только поглощением фуллерита C<sub>60</sub>, но и ослаблением излучения наночастицами Ag. Это видно из рис. 5, где представлены спектры пропускания наноструктуры C<sub>60</sub> (кривая 1) и композита Ag-C<sub>60</sub> (кривая 2) с одинаковыми поверхностными плотностями фуллерита. В коротковолновом диапазоне  $\lambda < 400$  нм в системах Ag-C<sub>60</sub> возрастает вклад в ослабление излучения рассеяния.

Следует отметить, что величина показателя преломления окружающей среды (матрицы) существенно влияет на спектральное положение максимума полосы ППРП наночастиц Ag (как и частиц Au и Cu) из-за изменения частоты Фрелиха. В частности, расчеты с использованием теории Ми показывают, что максимум фактора эффективности  $Q_{\text{осл}}$  находящейся в воздухе наночастицы серебра радиусом 5 нм приходится на  $\lambda \approx 353$  нм, а при расположении данной частицы в матрице с  $n_m = 2$ ,  $k_m = 0$  (показатель преломления которой сопоставим с показателем преломления фуллерена C<sub>60</sub> в видимом диапазоне [3]) он сдвигается в длинноволновую область до  $\lambda \approx 468$  нм.



*a*



*б*

Рис. 4. Спектры пропускания нанокмпозитов Ag-C<sub>60</sub> с различными ППМ компонентов: *a* – Ag: (1–6)  $\sim (0.85\text{--}1.9) \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>; C<sub>60</sub>: (1–6)  $\sim (6.5\text{--}3.4) \cdot 10^{-7}$  г/см<sup>2</sup>; *б* – Ag: (1–5) – (6.0;6.4;7.0;7.4;8.0)  $\cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>; C<sub>60</sub>: (1 – 5) –  $2 \cdot 10^{-6}$  г/см<sup>2</sup>

С учетом этого, анализируя и сравнивая рис. 2–4, можно отметить, что поглощение в матрице C<sub>60</sub> приводит к подавлению длинноволнового концентрационного сдвига и в нанокмполитах Ag-C<sub>60</sub>, что связано с ослаблением латеральных электродинамических взаимодействий между плотноупакованными металлическими наночастицами в таких системах. Увеличение

поглощения матрицы приводит к тому, что, несмотря на сохранение ближней упорядоченности при плотной упаковке плазмонных наночастиц, количество рассеивателей, участвующих в изменении локального поля, уменьшается. Ослабевают и ближнеполевые взаимодействия между наночастицами. Следствием подавления коллективных латеральных электродинамических взаимодействий между металлическими наночастицами является уменьшение размера эффективного рассеивателя, формированием которого и объясняется длинноволновый концентрационный сдвиг полосы ППРП [4].

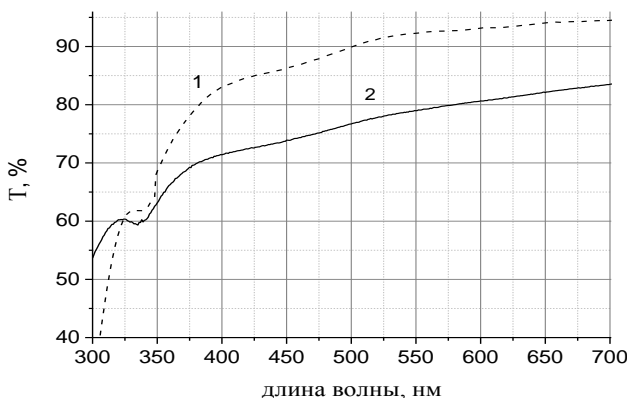


Рис. 5. Спектры пропускания наноструктуры  $C_{60}$  (кривая 1) и композита Ag- $C_{60}$  (кривая 2) с одинаковыми поверхностными плотностями фуллерита.  $C_{60} \sim 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ г/см}^2$ ; ППМ Ag  $\sim 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$

Выявленные закономерности следует учитывать при разработке новых видов гибридных функциональных оптоэлектронных элементов и сенсоров, действие которых основано на использовании оптических свойств плазмонных наночастиц.

Работа выполнена в рамках международного сотрудничества между Институтом тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси и Национальным университетом Монголии (код проекта T19MH-003).

## Литература

1. Борен К. Поглощение и рассеяние света малыми частицами / К. Борен, Д. М.Хафмен. – М.: Мир, 1986. –660 с.
2. Zamkovets A. D. Optical properties of thin-film metal-dielectric nanocomposites / A. D. Zamkovets, S. M. Kachan, A. N. Ponyavina // *Physics and Chemistry of Solid State*. – 2003. – Vol.4, No. 4. – P. 628–632.
3. Макарова Т. Л. Электрические и оптические свойства мономерных и полимеризованных фуллеренов / Т. Л. Макарова // *ФТП*. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 257–293.
4. Концентрационная зависимость полосы плазмонного поверхностного резонанса поглощения наноструктур золота в углеродсодержащих матрицах / Р. А. Дынич, А. Д. Замковец, А. Н. Понявина, Э. М. Шпилевский // *Изв. НАН Беларуси. Сер. физ.-мат. наук*. – 2019. – № 2. – С. 332–342.
5. Dynich R. A. Extraordinary transmission of thin metal films doped with densely-packed dielectric nanospheres /R. A. Dynich, A. N. Ponyavina // *Phys., Chem. and Applic. of Nanostr.* – 2013. – P. 102–104.
6. Dependence of a surface plasmon resonance band on concentration of copper nanoparticles in transparent and carbon-bearing matrices / R. A. Dynich, A. D. Zamkovets, A. N. Ponyavina, E. M. Shpilevsky // *Int. J. Of Nanoscience*. – 2019. – Vol. 18, No. 3&4. – P. 1940029.
7. Ponyavina A. N. Plasmonic spectroscopy of densely packed and layered metallic nanostructures / A. Ponyavina, S. Kachan *Polarimetric Detection, Characterization, and Remote Sensing* // Ed. By M. Mishchenko, Ya. Yatskiv, V. Rozenbush, G. Videen. – Springer, 2011. – P. 383–408.

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛФУЛЛЕРЕНОВЫХ ПЛЕНОК

Э. М. Шпилевский<sup>1</sup>, С. А. Филатов<sup>1</sup>, А. Д. Замковец<sup>2</sup>,  
Г. Шилагарди<sup>3</sup>, Д. Улан-Оргих<sup>3</sup>, С. Мунцецег<sup>3</sup>

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

<sup>2</sup>Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси, г. Минск

<sup>3</sup>Национальный университет Монголии, г. Улан-Батор

*Исследованы термоэлектрические свойства пленок разных толщин системы Ti-C<sub>60</sub>. Установлено, что эффект толщины проявляется для термоэдс и термоэлектрической эффективности пленок всех исследованных составов. Однако зависимость от концентрации более сильная, чем от толщины. С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэдс в несколько раз.*

**Введение.** Развитие современной техники уже дало множество устройств, для поддержания работы которых не требуются мощные энергетические источники. В связи с этим термоэлектричество, которое обеспечивает прямое преобразование тепловой энергии в электрическую без промежуточного этапа перехода в механическую энергию, открывает новые возможности [1, 2]. Источниками энергии могут служить пленочные термоэлектрические преобразователи. В нынешнем году исполняется 200 лет со дня открытия термоэлектричества Томасом Иоганом Зеебеком. Термоэлектрический эффект (эффект Зеебека) заключается в возникновении ЭДС при нагреве контакта двух разнородных проводников, создающих электрическую цепь. ЭДС ( $E$ ) пропорциональна разнице температур ( $\Delta T$ ) между горячим и холодным контактами:  $E = \alpha \Delta T$ . На явлении

Зеебека основано прямое преобразование тепловой энергии в электрическую. Впервые такие установки были созданы в Советском Союзе, в них тепло керосиновой лампы использовалось для питания радиоприемников.

Эффективность термоэлектрического преобразования пары проводников определяется выражением

$$Z = \alpha^2(\rho\lambda)^{-1},$$

где  $\alpha$  – термоэлектрический коэффициент,  $\rho$  и  $\lambda$  – удельное электросопротивление и удельная теплопроводность.

Часто используют безразмерную величину, называемую термоэлектрической добротностью  $\delta$ :

$$\Delta = ZT = \alpha^2(\rho\lambda)^{-1}T,$$

где  $T$  – рабочая температура преобразователя (средняя температура  $(T_1 + T_2)/2$  горячего и холодного контактов). Добротность характеризует эффективность контактирующей пары материалов как термоэлектрического преобразователя.

В представленной работе изучены термоэдс, электрическая проводимость и теплопроводность пленок разных толщин системы Ti-C<sub>60</sub>, определены значения их термоэлектрической эффективности.

**Технологические и диагностические методики.** Титан-фуллереновые тонкие плёнки получали в вакууме при остаточном давлении воздуха не более  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. При этом использовали два испарителя, разогрев которых обеспечивали пропусканьем электрического тока. В качестве испарителя для титана применяли лодочки из молибдена, для C<sub>60</sub> – тигель из кварцевого стекла с косвенным подогревом. Получение пленок с различным содержанием фуллеренов достигалось путем варьирования плотностью атомно-кластерных потоков компонентов, что обеспечивалось регулированием температуры испарителей,

изменением их расположения относительно подложки. Плотность потока из фуллеренового испарителя контролировалась термопарой, а титанового – по току через испаритель и по скорости изменения сопротивления контрольного образца.

Образцы для электрических измерений изготавливались групповым методом. На ситалловые подложки размером  $60 \times 48 \times 0,6$  мм наносились четыре контактные площадки по длине подложки на расстоянии 10 мм друг от друга. Контактные площадки напылялись через маску. В качестве материала использовалась трёхслойная пленочная структура – вакуумным способом плавная медь с подслоем хрома и буферным слоем из титана. Толщина контактных площадок Cr, Cu и Ti составляла 80, 300 и 100 нм соответственно. Поверхностное сопротивление не превышало 0,4 Ом. Металл-фуллереновый слой заданного состава осаждался на всю поверхность подложки. Образцы получали скрайбированием подложки по ширине алмазным резцом с шагом 5 мм перпендикулярно контактным площадкам.

Для измерения сопротивления, напряжения, тока использовались универсальные приборы: цифровой четырехразрядный мультиметр UT-70B с RS232C интерфейсом, пятиразрядный вольтметр Щ68003, ампер-вольтметр Ф30, катодный вольтметр А4-М2. Контактующее устройство на пружинных прижимах подсоединялось к измерительному прибору штатным кабелем. Температура измерялась хромель-алюмелевой термопарой, градуированной по двум точкам. Нагреватель – керамическая закрытая трубка с нихромовым нагревателем.

Термоэдс исследуемых образцов измерялась с применением медных электродов. Разность температур холодного и горячего электродов составляла  $30^\circ\text{C}$  и измерялась медь-константановой дифференциальной термопарой. Температура холодного электрода соответствовала комнатной ( $18\text{--}20^\circ\text{C}$ ). Для определения абсолютной термоэдс образца измерения

проводились (измерялись) в паре с эталоном, абсолютная термоэдс которого известна, в нашем случае таким эталоном служил свинец.

Коэффициент теплопроводности  $\lambda$  рассчитывали из значений удельного электросопротивления пленок  $\rho$ , воспользовавшись законом Видемана–Франца, согласно которому при преимущественном переносе электронами они связаны соотношением

$$\lambda\rho = LT,$$

где  $L = \pi^2/3(k/e) = 2,47 \cdot 10^{-8}$  Вт·Ом·К<sup>2</sup> – число Лоренца,  $T$  – температура, К.

**Результаты эксперимента и их обсуждение.** Значения коэффициентов термоэдс пленок титана и меди в зависимости от толщины приведена на рис. 1. Табличные значения термоэдс относительно платины для меди имеют табличную величину +7,6 мкВ/К, и +4,4 мкВ/К для свинца [3]. Значение термоэдс свинца относительно меди составляет  $\alpha = -3,2$  мкВ/К. В измерениях, в которых ветвями электрической цепи был медный проводник, значения термоэлектрического коэффициента пересчитывались на «абсолютные» значения, которые получают (из-за равенства нулю коэффициента Томсона для свинца) при измерениях со свинцовыми ветвями электроцепи.

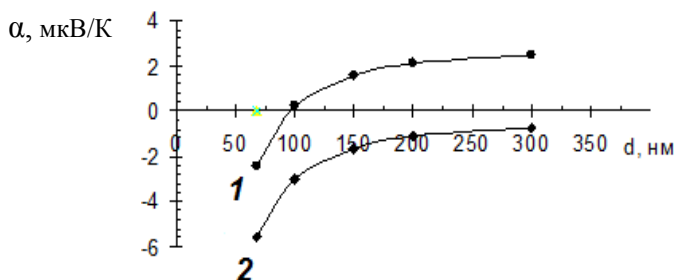


Рис. 1. Зависимости термоэлектрического коэффициента плёнок титана от толщины: 1 – относительно Рб, 2 – относительно Си

Зависимости термоэлектрического коэффициента от долевого соотношения  $n_{\text{Me}}/n_{\text{C}_{60}}$  для плёнок Ti-C<sub>60</sub> приведены на рис. 2.

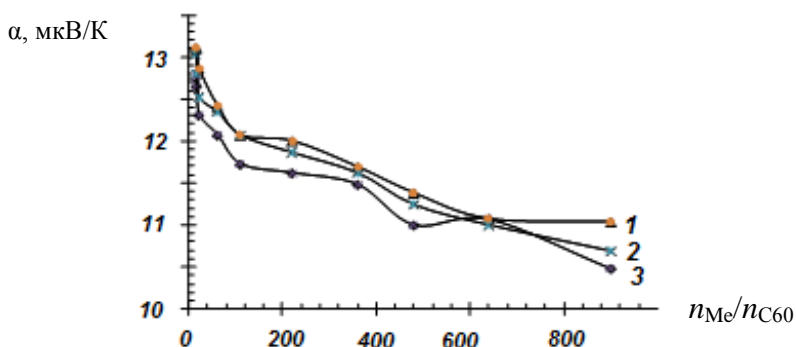


Рис. 2. Зависимость абсолютного коэффициента термоэдс от долевого отношения Ti/C<sub>60</sub> плёнок с различными толщинами: 1 –  $d = 150$  нм, 2 = 110, 3 = 86

Как следует из полученных результатов, значение термоэлектрического коэффициента плёнок Ti-C<sub>60</sub> сильно зависят от долевого отношения Ti/C<sub>60</sub> и может достигать 80 мкВ/К при малых долях титана. В то же время влияние толщины плёнок на значения термоэлектрического коэффициента незначительно.

Изменение удельного сопротивления и термоэлектрического коэффициента от толщины для  $n_{\text{Ti}}/n_{\text{C}_{60}} = 120$  показано на рис. 3.

С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэлектрического коэффициента в несколько раз. На рис. 4 представлена зависимость термоэлектрического коэффициента  $\alpha$  от долевого соотношения числа атомов титана к числу молекул фуллерена в пленочной структуре системы Ti-C<sub>60</sub>.

При этом возрастание удельного электрического сопротивления (рис. 5) приводит к существенному снижению термоэлектрической эффективности.

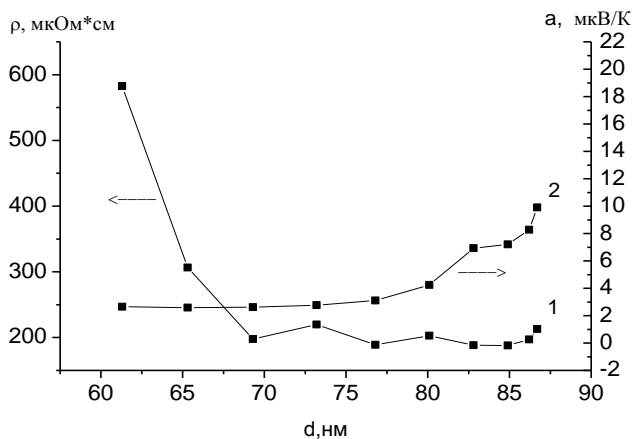


Рис. 3. Зависимости удельного сопротивления  $\rho$  и термоэлектрического коэффициента  $\alpha$  от толщины плёнок для  $n_{Ti}/n_{C60} = 120$

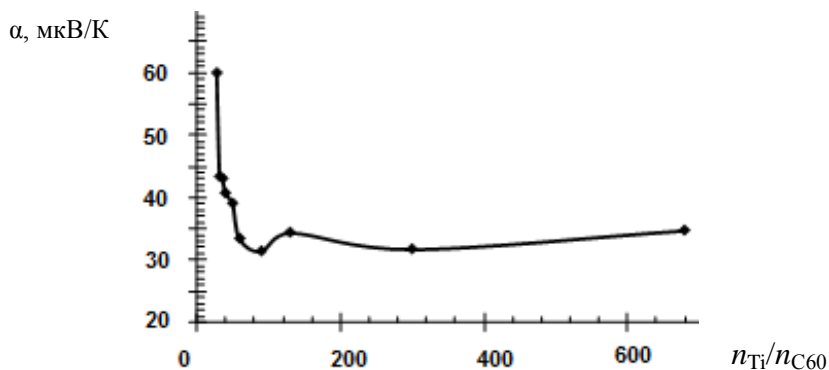


Рис. 4. Зависимость термоэлектрического коэффициента  $\alpha$  от долевого соотношения  $n_{Ti}/n_{C60}$  при  $d = 90\text{--}100$  нм

Однако даже при значении удельного электрического сопротивления  $\rho = 0,56$  Ом·см получаем значение термоэлектрической эффективности  $Z = 1,46 \cdot 10^{-3}$  1/К, что превышает значения термоэлектрической эффективности, полученные на плёнках Vi и ViTe разной степени легирования [4] и других полупроводниковых структур [2]. Исследованные тонкопленочные

структуры могут найти применение как термоэлектрические ячейки для питания маломощных приборов.

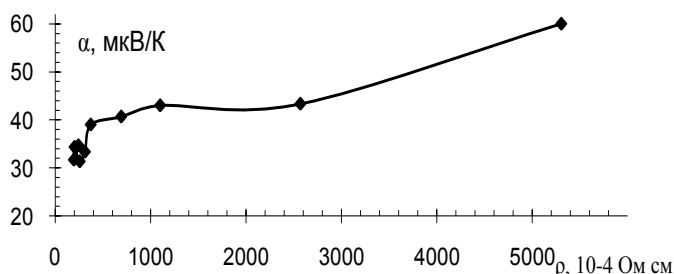


Рис. 5. Зависимость термоэлектрического коэффициента  $\alpha$  от удельного электрического сопротивления  $\rho$  пленок системы Ti-C<sub>60</sub>

**Заключение.** Исследованы термоэлектрические свойства пленок разных толщин системы Ti-C<sub>60</sub>. Установлено, что эффект толщины проявляется для термоэдс и термоэлектрической эффективности пленок всех исследованных составов. Однако концентрационная зависимость более сильная, чем толщинная. С уменьшением доли металла наблюдается рост термоэдс в несколько раз, при этом уменьшается термоэлектрическая эффективность.

## Литература

1. Дмитриев А. В., Звягин И. П. Временные тенденции развития термоэлектрических материалов // УФН. – 2010. – Т. 180, № 8. – С. 821–838.
2. Петрушева Т. Н., Подорожняк С. А., Шелованова Г. Н. Термоэлектрическая добротность в низкоразмерной полупроводниковой среде // J. of Siberian Federaring University. Engineering and Technologies. – 2013. № 6. – С. 657–664.
3. Кэй Дж., Лэби Т. Таблицы физических и химических постоянных. – М.: Изд-во физ.-мат. литературы, – 1962. – С. 248.

4. Атакулов Ш. Б., Отаженов С. М., Расулов Р. Т., Розиюхунова Н., Илхомхужаева Х. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании элементами V группы // ФИП. – 2009. – Т. 7, № 1–2. – С. 119–22.

## **ДЕГИДРОФОБИЗАЦИЯ МЕЛАМИНОВЫХ ГУБОК, ОБРАБОТАННЫХ ТЕЛОМЕРАМИ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**

**Ю. М. Шульга<sup>1,2</sup>, Е. Н. Кабачков<sup>1,3</sup>, В. И. Корепанов<sup>4</sup>,  
Г. А. Кичигина<sup>1</sup>, П. П. Куш<sup>1</sup>, Д. П. Кирюхин<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, г. Черноголовка

<sup>2</sup>Национальный исследовательский технологический университет  
«МИСиС», г. Москва

<sup>3</sup>Научный центр в Черноголовке РАН, г. Черноголовка

<sup>4</sup>Институт технологий микроэлектроники и особо чистых  
материалов РАН, г. Черноголовка, yshulga@gmail.com

Область применения меламиновых губок можно существенно расширить путем их модификации. В частности, из литературы известно, что для использования губки в качестве абсорбента для удаления масел и органических растворителей из воды необходимо их гидрофобизировать. Чаще всего для гидрофобизации губок используется их обработка различными силанами или силоксанами. Однако мы не обнаружили ни одной публикации, где бы для гидрофобизации меламиновых губок использовали теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ).

Теломеры ТФЭ – это низкомолекулярные фторсодержащие полимеры тетрафторэтилена с различными концевыми функциональными звеньями и разной длиной ТФЭ-го блока. Подробное описание основных свойств теломеров ТФЭ, а также описание механизма и кинетики процесса их получения, можно найти в ряде публикаций [1–3]. Использование растворов теломеров ТФЭ позволяет преодолеть трудности создания композитов и защитных покрытий на основе промышленного ПТФЭ, связанные с его нерастворимостью и невозможностью применения жидкофазных технологий.

В настоящей работе представлены коротко описание способа получения теломеров ТФЭ и методики их нанесения на меламинавую губку (МГ), описание гидрофобных свойств модифицированной МГ, а также, что нам представляется особо интересным, описание метода дегидрофобизации МГ, обработанной теломером. Для аттестации изучаемых образцов использовали такие методы как гравиметрия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ИК спектроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, оптическая и сканирующая электронная микроскопия.

Меламинавая губка была произведена на предприятии ООО «Белспонж» (г. Кобрин, Республика Беларусь) из меламина производства BASF (Германия). Удельный вес губки составлял  $10,8 \text{ мг/см}^3$ . Модификация губки проводилась без каких-либо предварительных обработок.

Для приготовления растворов теломеров тетрафторэтилена использовали газообразный тетрафторэтилен ( $\text{C}_2\text{F}_4$ , ТФЭ), ацетон, трифтортрихлорэтан ( $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ , фреон 113) + аммиак ( $\text{NH}_3$ ). Газообразный ТФЭ, аммиак и все химические вещества использовались без дополнительной очистки. Радиационно-индуцированную полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу объемом 100 мл загружали определенное количество растворителя, удаляли растворенный воздух, необходимое количество тетрафторэтилена конденсировали в ампуле при 77 К и ампулу герметично закрывали. В опытах с добавками аммиака аммиак и ТФЭ замораживали в ампуле. Систему перемешивали при комнатной температуре и облучали  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  на установке «Гамматок-100» мощностью дозы  $3,2 \text{ Гр/с}$ . Концентрация тетрафторэтилена в ацетоне составляла  $\sim 1,0 \text{ моль/л}$ , во фреоне 113  $\sim 0,5 \pm 0,01 \text{ моль/л}$ , концентрация аммиака  $\sim 0,11 \text{ моль/л}$ . Концентрацию теломера в полученных растворах определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси.

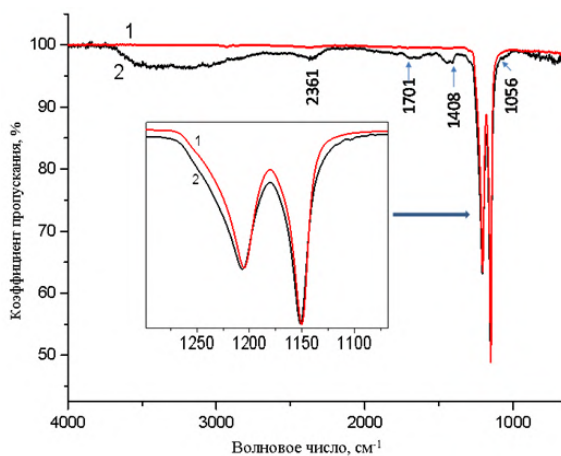
Нанесение теломерных растворов на МГ осуществлялось методом пропитки. Обработка образцов включала следующие операции: погружение МГ в раствор теломера (30–40 с), отжим для удаления избытка раствора, сушку при 40 °С (40 мин) и нагревание при 150 °С (20 мин). Пропитка образцов проводилась неоднократно. После каждой пропитки и нагрева определялся коэффициент усиления образца. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически.

В результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена в ацетоне и в смеси  $C_2F_3Cl_3 + NH_3$  образуются теломеры с общей формулой  $R_1-(C_2F_4)_n-R_2$ . Концевые функциональные группы  $R_1$  и  $R_2$  состоят из фрагментов молекул ацетона ( $H, CH_3, CH_2COCH_3$ ) в случае теломера 1 (Т1), или фреона и аммиака ( $C_2F_3Cl_2, Cl, H, NH_2$ ) – в случае теломера 2 (Т2).

Наиболее интенсивные полосы поглощения (ПП) в ИК спектре теломера Т2, как и в ИК спектре ПТФЭ, обусловлены валентными колебаниями связей С-Ф (рисунок). В ИК спектре РТФЭ эти ПП расположены при 1150.5 и 1205.0  $см^{-1}$ , тогда как в ИК спектре теломера Т2 – при 1151.2 и 1206.6  $см^{-1}$ . Видно также, что эти ПП в случае теломера шире таковых в случае ПТФЭ (рисунок, вставка). Кроме того, в спектре теломера присутствует ряд ПП (1056, 1408, 1447, 1643, 1701, 1789 и 2361  $см^{-1}$ ). В широкую плохо структурированную ПП в диапазоне от 2800 до 3650  $см^{-1}$  могут давать вклады валентные колебания связей С-Н, О-Н и N-Н. Если область валентных колебаний связей О-Н ограничить, как обычно, диапазоном 3000-3400  $см^{-1}$ , то, следовательно, присутствие связей С-Н и N-Н в образце Т2 становится очевидным. Отметим здесь, что в спектре теломера отсутствуют пики в диапазоне 1880-1890  $см^{-1}$ , которые наблюдаются при УФ деструкции ПТФЭ и которые обусловлены колебаниями групп  $-C(F)=O$ . ИК спектры теломера Т1 были подробно описаны ранее [4, 5].

О составе и длине цепи теломеров Т2 можно судить по результатам элементного анализа на содержание хлора и азота.

Длина цепи зависит от концентрации аммиака в составе растворителя, при концентрации  $0.11 \pm 0.01$  моль/л средняя длина цепи составляет  $\sim 45\text{--}50$  звеньев ТФЭ. Длина цепи теломеров Т1  $\sim 15\text{--}20$  звеньев. Косвенно о длине цепи можно судить и по результатам термогравиметрического анализа. Так, потеря массы образца с аминогруппами начинается при  $\sim 220^\circ\text{C}$ , а при  $350^\circ\text{C}$  составляет  $\sim 4\%$ . В теломере ТФЭ в ацетоне, где длина цепи существенно ниже, незначительная потеря массы наблюдается уже при  $150^\circ\text{C}$ . Потери массы при  $150$  и  $350^\circ\text{C}$  составляют  $4$  и  $22\%$  соответственно. Эти результаты необходимо учитывать при нанесении покрытий из теломеров и прогреве образцов, а также при дальнейшем использовании гидрофобизированного материала. Необходимо принимать во внимание температурный режим, при котором будут использоваться модифицированные материалы, чтобы получить гидрофобное покрытие из теломеров с соответствующей термостабильностью. Полученные теломеры представляют собой коллоидные растворы. Для пропитки были использованы растворы с концентрацией  $2.9\text{--}3.0$  мас. %.



ИК спектры ПТФЭ (кривая 1) и теломера Т2 (кривая 2). На вставке растянутая по оси волновых чисел область от  $1150$  до  $1300\text{ см}^{-1}$

Простейшим способом определения гидрофобности является измерение времени впитывания капли воды, нанесенной на поверхность образца. Меламиновая губка – абсолютно гидрофильный материал. Капля воды, нанесенная на исходный образец, впитывается мгновенно. Все образцы, обработанные растворами теломеров, гидрофобны. Время впитывания капли для всех образцов, обработанных Т1 и Т2, превышает 90 мин. Дальнейшие наблюдения не имеют смысла, поскольку происходит испарение капли воды. Модифицированный образец обладают длительной плавучестью в воде, в то время как исходный образец тонет в воде за несколько секунд. Наблюдения проводились в течение нескольких суток. В докладе представлены наиболее интересные результаты наших исследований.

Для губок, обработанных теломерами, были измерены краевые углы смачивания с использованием дистиллированной воды. Значения углов оказались равными в пределах 135–140 градусов вне зависимости от концентрации теломера.

Анализируя содержания элементов на поверхности образцов, полученные методом РФЭС, нам, прежде всего, хотелось бы обратить внимание на то, что в образце губки с теломером Т2 содержание азота выше, чем в исходной губке и в губке с теломером Т1. Это означает, что в теломере Т2 действительно присутствует большое число азотсодержащих концевых групп. В этом теломере также в незначительном количестве присутствует хлор. Обработка теломером приводит к снижению таких элементов как кислород, сера и натрий. Поскольку снижение содержания этих элементов нельзя описать простым разбавлением (особенно в случае образца с теломером Т2), то можно думать, что либо теломер осаждается на частицах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , либо частицы  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  смываются при нанесении теломера. Напомним, что после пропитки теломером губки частично отжимали для удаления растворителя.

Отметим здесь, что при разрезе сухих губок, декорированных теломером, из нее высыпался порошок белого цвета, который был идентифицирован как порошок сухого теломера. Механическое удаление плохо скрепленных частиц с каркасом губки сухого теломера путем одноосного сжатия композита заметно уменьшает вес образцов с Т1 и Т2 (вплоть до 20%). Контактный угол смачивания водой при этом практически не меняется.

Нами были предприняты попытки удалить незакрепленные частицы теломера из декорированных губок Т1 путем их вымачивания в ацетоне. Образец губки, модифицированный по стандартной методике теломером Т1, вымачивали в течении 10 дней в избытке ацетона, периодически (раз в день) отжимая губку и меняя ацетон. В результате такого испытания содержание теломера в губке уменьшилось более чем в 14 раз. Тем не менее, губка осталась гидрофобной с контактным углом смачивания 137.9 градусов. Естественным образом возник вопрос – существует ли метод дегидрофобизации декорированной теломером губки, если нет возможности полностью удалить теломер? Нами были проведены различные опыты и было установлено, что губка снова становится гидрофильной после обработки катионными поверхностно-активными веществами (например, хлоридом диметилдиоктадециламмония). Подробно изучение свойств дегидрофобизированных губок будет описано позднее. Скажем здесь только, что дегидрофобизированная губка также, как и исходная, тонет в воде.

Таким образом, теломеры, полученные в результате радиационной теломеризации тетрафторэтилена, были использованы для гидрофобизации меламиновой губки. Процесс гидрофобизации заключался в следующих операциях: погружение МГ в раствор теломера, отжим для удаления избытка раствора, сушка при 40 °С и прогрев при 150 °С. В результате получены губки, для которых контактный угол смачивания находился в пределах от 135 до 140°. Состав и строение гидро-

фобизированных МГ были изучены методами взвешивания, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния, оптической и сканирующей электронной микроскопии. Было установлено, что только часть теломеров прочно связана с каркасом МГ. Механическое и жидкофазное удаление теломеров, которые не связаны с каркасом, не приводит к дегидрофобизации декорированных МГ. Дегидрофобизация таких МГ может быть достигнута путем их обработки некоторыми ПАВ.

## Литература

1. Radiation-initiated telomerization of tetrafluoroethylene in acetone at a constant monomer concentration / A. I. Bolshakov, G. A. Kichigina, A. M. Kolesnikova [et al.] // Russ. J. Appl. Chem. – 2011. – Vol. 84. – P. 691–695.
2. Kim I. P. Application of infrared spectroscopy to investigation of the structure of tetrafluoroethylene telomers in acetone and their intermolecular interaction / I. P. Kim, Y. M. Shulga, A. F. Shestakov // High Energy Chem. – 2011. – Vol. 45. – P. 43–47.
3. Radiation synthesis of tetrafluoroethylene telomers with functional hydroxyl and amino end groups in Freon 113 / P. P. Kushch, G. A. Kichigina, D. P. Kiryukhin, D. Y. Barinov // High Energy Chem. – 2018. – Vol. 52. – P. 52–57.
4. Structure of fluoropolymer products prepared from solutions of tetrafluoroethylene telomers / V. M. Bouznik, L. N. Ignatieva, T. A. Kaidalova [et al.] // Polymer Science. Ser. A. – 2008. – Vol. 50, No. 9. – P. 965–970.
5. Radiation-chemical synthesis of tetrafluoroethylene telomers and their use for preparation of thin protective fluoropolymer coatings/ D. P. Kiryuhin, I. P. Kim, V. M. Buznik, L. N. Ignateva, V. G. Kuryavyi, S. G. Sakharov // Russian J. General Chemistry. – 2009. – Vol. 79, No. 3. – P. 589–595.

## **ОСОБЕННОСТИ РОСТА, СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ АНОДНО-ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА НИОБИИ**

**Н. М. Яковлева<sup>1,2</sup>, А. М. Шульга<sup>1</sup>, А. Н. Кокатев<sup>1,2</sup>,  
К. В. Степанова<sup>1</sup>, А. Н. Яковлев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Петрозаводский государственный университет,  
г. Петрозаводск, Россия

<sup>2</sup>ООО «Нелан-оксид плюс», г. Петрозаводск, Россия  
nmyakov@gmail.com

Интерес к нанопористым анодно-оксидным пленкам (АОП) на Nb объясняется их высокой удельной поверхностью, хорошей адгезией к подложке, биосовместимостью, антибактериальной и каталитической активностью. Такие АОП могут быть эффективно использованы в газовых сенсорах, катализаторах, электролитических конденсаторах и электрохромных устройствах, а также тонкопленочных литий-ионных батареях и т. д. [1–4].

Данная работа посвящена комплексному изучению особенностей роста, структуры и электрофизических свойств АОП, образованных на поверхности ниобиевой фольги электрохимическим анодированием в водных фторсодержащих электролитах. Объектами исследования являлись оксидные пленки, полученные анодированием предварительно отожженной ниобиевой фольги (99.88% Nb) в водных растворах 1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  и 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением 1%  $\text{HF}$ .

Анодирование химически очищенных и электрополированных образцов осуществлялось при комнатной температуре в электрохимической ячейке с танталовым катодом и

платиновым противоэлектродом в вольтстатическом (ВСП) – при постоянном напряжении и гальваностатическом режимах (ГСП) – при постоянной плотности тока. Кинетические зависимости роста оксида  $j_a(t)$  и  $U_a(t)$  регистрировались электронным самописцем ЭРБИЙ-7115, сопряженным с компьютером.

Рельеф поверхности пористого слоя сформированных АОП изучался методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и атомной силовой микроскопии (АСМ). Для изучения электрофизических свойств АОП был применен метод электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС). Измерения частотных зависимостей ёмкости ( $C$ ), сопротивления ( $R$ ), модуля импеданса ( $|Z|$ ) и фазового угла ( $\phi$ ) анодированных образцов выполнялись в ячейке с платиновым противоэлектродом в водном растворе 1М  $H_2SO_4$  с помощью измерителя иммитанса Е7-20 в диапазоне частот от 25 Гц до 100 кГц. По результатам измерений были построены диаграммы Найквиста  $Z''(Z')$  и выполнено моделирование эквивалентных электрических схем (ЭЭС) с помощью программы EIS Spectrum Analyzer.

Для установления оптимальных условий, вызывающих формирование на поверхности ниобиевой фольги в электролите 1М  $H_3PO_4$ +1% HF регулярно пористого оксида, первоначально было выполнено анодирование в ГСП при  $j_a = 1 \text{ мА/см}^2$  в течение  $t_a = 70$  мин. Как видно из рис. 1, при этом на кривой  $U_a(t)$  наблюдаются участки с резким падением напряжения спустя ~30 и ~58 мин с начала анодирования. Такой ход зависимости может быть объяснен с точки зрения совместного влияния ионов  $F^-$  и  $PO_4^{3-}$ . Согласно [1] при малых значениях  $j_a < 0.3 \text{ мА/см}^2$  формируется самоорганизованная пористая АОП за счет влияния легких ионов  $F^-$ , а более тяжелые ионы  $PO_4^{3-}$  адсорбируются на поверхности, защищая пленку от агрессивного влияния  $F^-$ . При значениях тока  $j_a > 0.3 \text{ мА/см}^2$  важную роль начинают играть ионы  $PO_4^{3-}$ , что может приводить к пробое барьерного слоя АОП и появлению скачков напряжения.

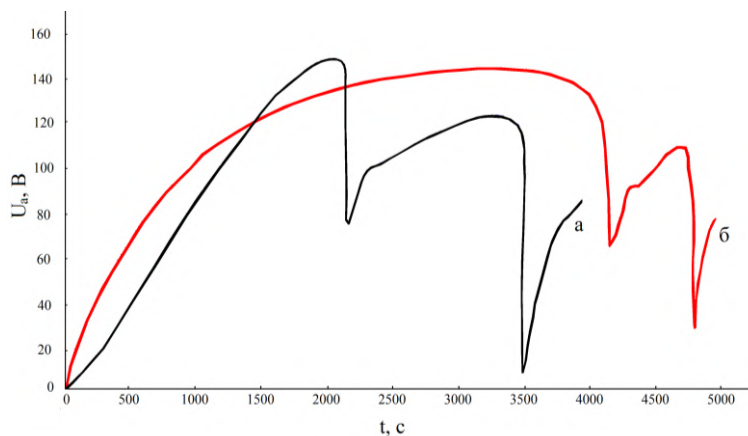


Рис. 1. Зависимости  $U_a(t)$ , полученные при гальваностатическом анодировании химически очищенной (а) и электрополированной (б) Nb фольги в 10%  $H_3PO_4$  + 1%  $HF$ ,  $j_a = 1 \text{ mA/cm}^2$

При изучении строения поверхности сформированных при таких условиях АОП методом ПЭМ было обнаружено наличие множества извлечений с линейными размерами  $(140 \pm 20)$  нм, имеющих кристаллическую структуру  $\gamma\text{-Nb}_2\text{O}_5$ . Отсюда следует, что процесс резкого возрастания и последующего падения напряжения сопровождается не только формированием дефектов на поверхности АОП [1], но и локальной кристаллизацией оксидной пленки.

В дальнейшем анодирование в ГСР было выполнено при значении плотности тока  $j_a = 0.34 \text{ mA/cm}^2$ . Было обнаружено, что в этом случае на кривых  $U_a(t)$  скачки напряжения не регистрируются, а выделяются участки, которые можно интерпретировать как последовательные стадии формирования пористого оксида: (1) образование барьерного слоя оксидной пленки при росте напряжения до  $U_{\max} = 35 \text{ В}$ , (2) зарождение пор в оксидной пленке и их самоорганизация, (3) стационарный рост пор, значение стационарного напряжения составило  $U_{\text{стац}} \approx 28 \text{ В}$ . Фотография реплики АОП, полученной при этих условиях, указывает на присутствие областей с линейными

размерами в диапазоне от 0.2 до 1 мкм, содержащих слабоупорядоченные поры от 30 до 60 нм (рис. 2, *а*).

Анодирование Nb в 1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1%HF при постоянном напряжении, равном величине  $U_{\text{стац}} = 28$  В, показало, что в этом случае поверхность АОП характеризуется присутствием пор с  $d_p = (13 \pm 4)$  нм, распределенных в разориентированных областях микронных размеров (рис. 2, *б*).

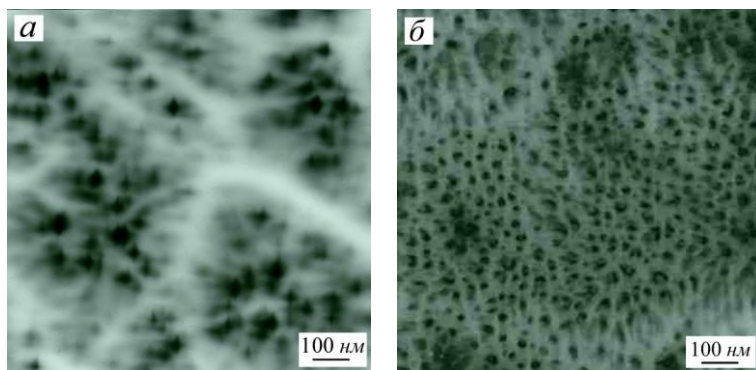


Рис. 2. Фотографии реплик поверхности АОП, сформированных на ниобиевой фольге в 1М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 1% HF: (*а*)  $j_a = 0.34$  мА/см<sup>2</sup>,  $t_a = 5$  ч; (*б*)  $U_a = 28$  В,  $t_a = 3$  ч

Для анодирования Nb в электролите 10% $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1% HF был использован вольтстатический режим ( $U_a = 20$  В,  $t_a = 0.5$ –1 ч) [2]. Методом АСМ было установлено, что при этом на поверхности Nb происходит формирование слабоупорядоченной пористой АОП толщиной не более 500 нм и диаметром открытых пор от 7 до 15 нм. Сравнительное исследование электрофизического поведения образцов после анодирования в электролитах 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1% HF (нанопористая АОП) и 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (барьерная АОП) показало, что только в частотном диапазоне до 10 кГц проявляется влияние морфологических изменений в АОП. Наилучшее соответствие экспериментальной и модельной зависимостей  $Z''(Z')$  было получено для ЭЭС, описываемой совокупностью элемента  $R_s$ , определяющего со-

противление измерительного электролита, и цепочек  $R_p$ – $CPE_p$  и  $R_b$ – $CPE_b$ , относящихся к пористому слою и внутреннему барьерному (на границе с металлом) слою АОП [3, 4].

На основе экспериментальных импедансных спектров была предложена и обоснована ЭЭС для нанопористых АОП, полученных на поверхности Nb в 1M  $H_2SO_4$  + 1% HF. Моделирование позволило выделить и рассчитать в исследуемых образцах электрические параметры, отвечающие барьерному и пористому слоям.

Таким образом, формирование АОП на химически очищенном Nb в электролите 1M  $H_3PO_4$  + 1% HF как при гальваностатическом анодировании ( $j_a = 0.34$  мА/см<sup>2</sup>), так и вольтстатическом ( $U_a = 8$  В) позволяет создать нанопористую оксидную пленку с хорошей адгезией к металлу (рис. 3). Однако для получения такой пленки необходимо достаточно длительное анодирование (3–8 ч).

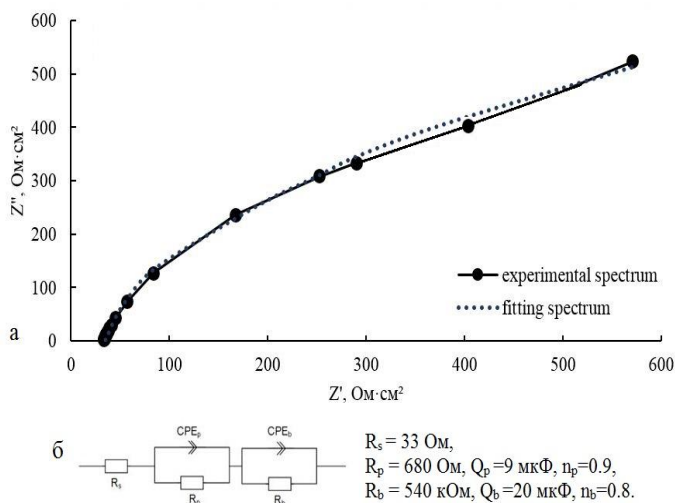


Рис. 3. Экспериментальная и модельная диаграммы Найквиста,  $Z''(Z')$ , для анодированного в 1M  $H_2SO_4$  + 1% HF Nb (a); (б) эквивалентная электрическая схема и значения элементов ЭЭС ( $Q_p$  и  $Q_b$  – значения элементов  $CPE_p$  и  $CPE_b$ )

Вольтстатическое анодирование в 10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  + 1%  $\text{HF}$  в течение 1 ч приводит к росту на поверхности Nb самоорганизованной нанопористой АОП с рентгено-аморфной атомной структурой, характеризующейся слабоупорядоченным расположением регулярных пор диаметром порядка 10 нм. Апробация ЭИС показала применимость данного метода для установления корреляции электрофизических параметров АОП с особенностями их строения на основе определения эквивалентных схем, элементы которых характеризуют свойства исследованных анодно-оксидных покрытий.

## Литература

1. Choi J. Porous niobium oxide films prepared by anodization in  $\text{HF}/\text{H}_3\text{PO}_4$  / J. Choi, J. H. Lim, S. C. Lee, J. H. Chang, K. J. Kim, M. A. Cho // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 51. – P. 5502–5507.
2. Formation of self-organized niobium porous oxide on niobium / I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki // *Electrochemistry Communications*. – 2005. – Vol. 7. – P. 97–100.
3. Семкина Е. В. Электрохимическая импедансная спектроскопия анодных оксидов алюминия и ниобия / Е. В. Семкина, И. А. Токарева, Б. И. Байрачный // *Праці Одеського політехн. ун-ту*. – 2013. – № 3 (42). – С. 216–221.
4. Ляшок Л. В. Импедансная спектроскопия в исследовании свойств анодного оксида ниобия / Л. В. Ляшок, Ю. В. Мирошниченко // *Вестник НТУ "ХПИ"*. – 2014. – № 51 (1093). – С. 146–151.

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>Алисиенок О., Шумская Е., Рогачев А., Лавицкая А., Шемухин А., Назаров А., Балакшин Ю., Козловский А., Здоровец М., Канюков Е.</b> Увеличение фотокаталитической активности фильтрационных систем на основе ПЭТФ мембран, покрытых частицами диоксида титана путем низкоэнергетического облучения.....	3
<b>Арбузов А. А., Володин А. А., Тарасов Б. П.</b> Углерод-графеновые композиционные материалы.....	9
<b>Баньковская И. Б., Коловертнов Д. В., Пугачёв К. Э., Николаев А. Н.</b> Фазовый состав и морфология поверхности фуллеренсодержащих стеклокерамических покрытий.....	16
<b>Баранова М. П.</b> Трансформация органической массы тонкодисперсных отходов углеобогащения.....	22
<b>Бельцева А. В., Форостяная Н. А, Маскаева Л. Н.</b> Влияние металлов-допантов I-VII групп на фоточувствительные свойства химически осажденных пленок PbS...	31
<b>Бобкова Е. Ю., Ксенофонтов М. А., Комаров Ф. Ф., Островская Л. Е., Меняйлова Д. Н., Шундалов М. Б.</b> Влияние нанодисперсных наполнителей на физико-химические свойства полиуретанового композита.....	36

<b>Volfkovich Y. M., Sosenkin V. E., Mayorova N. A., Rychagov A. Y., Baskakov S. A., Kabachkov E. N., Korepanov V. I., Dremova N. N., Baskakova Y. V., Shulga Y. M. PTFE/rGO aerogels with both superhydrophobic and superhydrophilic properties for electroreduction of molecular oxygen.....</b>	<b>42</b>
<b>Гайдук Ю. С., Шевцова К. А., Коробко Е. В., Горошко А. В., Моховиков М. А., Усенко А. Е., Паньков В. В. Функциональные наполнители для магнитореологических жидкостей на основе Mn, Zn- и Ni, Zn, Cu- ферритов.....</b>	<b>58</b>
<b>Дикусар Е. А., Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Солдатов А. Г., Кутень С. А., Стёпин С. Г., Шпилевский Э. М., Низовцев А. П., Килин С. Я. Квантово-химическое моделирование эндоэдрических производных фуллеренолокортизона.....</b>	<b>64</b>
<b>Елесина В. И., Чурилов Г. Н., Внукова Н. Г., Николаев Н. С. Эндометаллофуллерены с GD: экстракция на разных типах экстракционных устройств.....</b>	<b>68</b>
<b>Ещенко Л. С., Понятовский О. В., Коробко Е. В., Новикова З. А. Разработка составов дисперсных наполнителей для ЭРС.....</b>	<b>75</b>
<b>Жаафар К. Э., Шпилевский Э. М. Вызовы, ценности, перспективы развития дополняющих форм образования.....</b>	<b>82</b>
<b>Зайцев В. А., Данилюк А. Л. Моделирование квантовой емкости топологических изоляторов.....</b>	<b>87</b>
<b>Игнатович Ж. В., Шумская Е. Е., Новик Х. А., Петкевич А. В., Синютин Ю. В., Королева Е. В. Синтез и свойства биоккомпозитов на основе магнетита и гидроксипатита, функционализированных наночастицами золота, серебра и биологически активными соединениями.....</b>	<b>92</b>

<b>Ковтун В. А., Пасовец В. Н.</b> Оптимизация технологических режимов формирования наноструктурированных покрытий методом электроконтактного спекания.....	98
<b>Курилкина С. Н., Белый В. Н., Казак Н. С.</b> Плазмон-поляритоны на гиперболической метаповерхности.....	104
<b>Лойко В. А., Конколович А. В., Мискевич А. А., Манаила-Максимеан Д., Данила О., Цырку В., Бэрар А.</b> Пропускание света полимер-жидкокристаллическими пленками, допированными углеродными нанотрубками.....	110
<b>Маркелова О. А., Таран В. М.</b> Функциональные характеристики наноструктурированных покрытий, полученных методом плазменного напыления при различных технологических режимах, на основе порошка гидроксиапатита.....	116
<b>Мухуров Н. И., Гасенкова И. В., Чижик С. А.</b> Ячейка для исследования единичных молекул в естественной среде <i>in vitro</i> атомно-силовой микроскопией.....	121
<b>Надеина Т. А., Батаронов И. Л.</b> Отклик дислокационного скопления на импульсное воздействие электрического тока.....	130
<b>Наркевич И. И., Фарафонтова Е. В., Кулеш А. А., Рогач А. А.</b> Статистический расчет термодинамических параметров фазовых переходов и структуры сферических кристаллических наночастиц в гетерогенных молекулярных системах.....	134
<b>Олейник Н. А., Базалий Г. А., Ильницкая Г. Д.</b> Исследование электрокинетических характеристик модифицированных нанопорошков алмаза.....	140
<b>Паль А. Ф., Рябинкин А. Н., Серов А. О., Шульга Ю. М.</b> Адсорбция водорода ( $H_2$ ) на диоксиде циркония ( $ZrO_2$ ) и последующие реакции. Важность наноструктурирования.....	146

<b>Панарин А. Ю., Мойзес П., Терехов С. Н.</b> Формирование композита гидроксипатит/наночастицы серебра и его применение в спектроскопии ГКР.....	153
<b>Панарин А. Ю., Терехов С. Н.</b> Проявление эффекта миграции энергии плазмонного резонанса в спектрах резонансного рассеяния комплексов наночастиц серебра с водорастворимым порфирином.....	159
<b>Пасовец В. Н., Ковтун В. А.</b> Исследование механизма трения наноструктурированного металлополимерного композита.....	165
<b>Поздин А. В., Маскаева Л. Н., Марков В. Ф.</b> Влияние материала подложки на морфологию и состав трехкомпонентных пленок CdPbS.....	171
<b>Поздняков А. О., Пушкарчук А. Л., Чернышов М. И., Кутень С. А., Хрущинский А. А.</b> Композит полиметилметакрилат-фуллерен C60: спектры термодеструкции и квантово-химическое моделирование.....	176
<b>Пушкарчук А. Л., Безъязычная Т. В., Поткин В. И., Дикусар Е. А., Солдатов А. Г., Килин С. Я., Низовцев А. П., Кутень С. А., Пушкарчук В. А., Michels Dominik Ludewig, Lyakhov Dmitry, Кульчицкий В. А.</b> Квантово-химическое моделирование конъюгата цисплатин-фуллеренол.....	182
<b>Пушкарчук В. А., Пушкарчук А. Л., Кутень С. А., Килин С. Я., Низовцев А. П., Michels D., Lyakhov D., Jelezko F.</b> Парамагнитные центры окраски GeV в объеме и приповерхностном слое наноалмаза для квантовых технологий: моделирование методом DFT.....	188
<b>Романчук С. П., Корчагин С. А., Терин Д. В.</b> Математическое моделирование электродинамических свойств нанокпозиционных материалов с включениями типа CORE-SHELL.....	193

<b>Сайпулаева Л. А., Пирмагомедов З. Ш., Гаджиалиев М. М., Алибеков А. Г., Мельникова Н. В., Захвалинский В. С., Риль А. И., Маренкин С. Ф.</b> Спин-поляризованный электрический ток в $\text{Cd}_3\text{As}_2 + 44.7$ мол.% $\text{MnAs}$ .....	199
<b>Сичкарь Т. Г., Шут Н. И., Рокицкий М. А., Шут А. Н.</b> Тепло- и электрофизические свойства нанокомпозитов на основе полихлортрифторэтилена.....	214
<b>Степанова К. В., Яковлева Н. М., Кокатев А. Н., Шульга А. М.</b> Анодирование порошкового ниобия.....	226
<b>Тарасов Б. П., Арбузов А. А., Володин А. А., Фурсиков П. В., Можжухин С. А., Сон В. Б., Шимкус Ю. Я., Фокина Э. Э., Фокин В. Н.</b> Металл-графеновые композиты для водородной энергетики.....	232
<b>Ульянова Т. М., Витязь П. А., Овсенко Л. В., Крутько Н. П., Кульбицкая Л. В.</b> О роли взаимодействия наноструктурных вискерсов $\text{Al}_2\text{O}_3$ с макромолекулами полимеров в композиционных материалах....	239
<b>Filatov S., Dolgikh M., Ahremkova G., Filatova O., Zhang J., Yi X.</b> Nanostructured carbon xerogel for methane storage.....	251
<b>Филатов С. А., Долгих М. Н., Филатова О. С., Батырев Е. В., Макаров Е. В., Гавриленко Н. А.</b> Теплообмен в наноструктурированных метаматериалах.....	261
<b>Филатов С. А., Таратын И. А., Кернасовский Ю. М., Батырев Е. В., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А.</b> Метаповерхности и метаматериалы: тенденции и перспективы.....	270
<b>Филатов С. А., Таратын И. А., Кернасовский Ю. М., Батырев Е. В., Долгих М. Н., Филатова О. С., Гавриленко Н. А.</b> Наноструктурированные углеродные покрытия в широкодиапазонных МЭМС сенсорах оптического излучения.....	280

<b>Филиппович Л. Н., Шумская Е. Е., Игнатович Ж. В., Новик Х. А., Петкевич А. В., Рогачев А. А., Агабеков В. Е.</b> Поливинилспиртовые пленки, содержащие органические красители и $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Au}$ композит.....	289
<b>Шмермбекк Ю.</b> Формирование поверхности кристаллов, состоящих из триммеров и димеров.....	295
<b>Шпилевский Э. М.</b> Современные проблемы подготовки инженеров и ученых.....	303
<b>Шпилевский Э. М., Замковец А. Д.</b> Влияние поглощения на резонансные взаимодействия в металлофуллереновых нанокompозитах.....	309
<b>Шпилевский Э. М., Филатов С. А., Замковец А. Д., Шилагарди Г., Улан-Оргих Д., Мунцецег С.</b> Термоэлектрические свойства металлфуллереновых пленок.....	317
<b>Шульга Ю. М., Кабачков Е. Н., Корепанов В. И., Кичигина Г. А., Куш П. П., Кирюхин Д. П.</b> Дегидрофобизация меламиновых губок, обработанных теломерами тетрафторэтилена.....	325
<b>Яковлева Н. М., Шульга А. М., Кокатев А. Н., Степанова К. В., Яковлев А. Н.</b> Особенности роста, структура и электрофизические свойства нанопористых анодно-оксидных пленок на ниобии.....	332

Научное издание

## **ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОСТРУКТУРЫ В КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕДАХ**

Сборник научных статей

Компьютерная верстка Н. А. Гавриленко

Ответственный за выпуск С. А. Филатов

---

Подписано в печать 09.04.2021.

Формат 60×84 1/16. Бумага офисная.

Гарнитура Times New Roman.

Усл. печ. л. 20,00. Уч.-изд. л. 17,98.

Тираж 120 экз. Заказ 9.

---

Издатель и полиграфическое исполнение:

Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Свидетельство о государственной регистрации издателя,  
изготовителя, распространителя печатных изданий

№ 1/275 от 04.04.2014.

ЛП № 02330/451 от 18.12.2013.

ул. П. Бровки, 15, 220072, г. Минск