

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие рецензентов.....	13
От авторов.....	15
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	17
<b>ГЛАВА I. СУЩЕСТВУЮЩИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ПОНЯТИЯ И ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ И ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР.....</b> 19	
1.1. Наноструктурные модификации углерода.....	19
1.1.1. Историческая справка.....	19
1.1.2. Фуллерены и их производные.....	20
1.1.3. Фуллерен C <sub>60</sub> .....	22
1.1.4. Экзофуллерены.....	23
1.1.4.1. Гидрофуллерены.....	25
1.1.4.2. Галогениды.....	28
1.1.5. Фуллерены замещения.....	28
1.1.6. Азурены.....	29
1.1.7. Эндофуллерены.....	29
1.1.8. Углеродные нанотрубки и графеновые нановолокна.....	32
1.1.9. Реакционная способность УНТ.....	36
1.1.10. Водородоемкость наноструктурных углеродных материалов.....	37
1.1.11. Кристаллическая структура.....	38
1.1.11.1. Фуллерит.....	38
1.1.11.2. Полимеризация C <sub>60</sub> .....	43
1.1.11.3. Структура УНТ.....	44
1.1.12. Классификация модификаций углерода.....	45
1.2. Углеродные наноструктурные материалы .....	47
1.2.1. Определения.....	47
1.2.2. Особенности формирования углеродных структур.....	51
1.2.3. Материалы на основе фуллеренов.....	52
1.2.3.1. Методы синтеза фуллеренов.....	52
1.2.3.2. Выделение и разделение фуллеренов.....	59
1.2.3.3. Електрофорез.....	61
1.2.4. Эндофуллерены.....	62
1.2.5. Образование полимеров.....	63
1.2.6. Композиты.....	65
1.2.7. Методы синтеза других углеродных наноструктур.....	65
1.2.8. Пиролиз.....	66
1.2.9. Неуглеродные нанотрубки (ННТ).....	68
1.2.10. Методы аттестации и идентификации УНМ.....	70
1.2.11. Применение УНМ.....	71
1.2.12. Хранение водорода в фуллеренах.....	72
1.2.13. Другие области использования.....	72
1.3. Заключение .....	75
Литература к главе 1 .....	76

<b>ГЛАВА II. ФОРМИРОВАНИЕ, СТРОЕНИЕ И ТРАНСФОРМАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ ВЕЩЕСТВ</b> .....	77
Введение .....	77
2.1. Особенности формирования наноструктурных модификаций углерода .....	78
2.2. Особенности формирования каркаса молекулы $C_{60}$ .....	82
2.2.1. Пятиатомные циклические молекулы углерода в каркасе $C_{60}$ .....	82
2.2.2. Состав углеродной плазмы .....	84
2.2.3. Строение каркаса $C_{60}$ .....	86
2.3. Механизм образования углеродных структур .....	88
2.3.1. Образование циклов .....	89
2.3.2. Образование циклических би- и тримеров .....	89
2.3.3. Формирование каркаса молекулы $C_{60}$ .....	91
2.3.4. Последовательность реакций, протекающих при формировании молекул $C_{60}$ .....	96
2.4. Энергетическое состояние атома углерода в молекуле фуллерена $C_{60}$ ....	98
2.4.1. Электронное строение атома углерода .....	98
2.4.2. Строение молекулы $C_{60}$ .....	99
2.4.3. Спаривание пятиатомных молекул .....	100
2.4.4. Устойчивость пятиатомной молекулы в каркасе молекулы $C_{60}$ .....	102
2.4.5. Графитизация фуллереновой молекулы .....	103
2.4.5.1. Образование графенового слоя .....	103
2.4.5.2. Графитизация молекул $C_{60}$ .....	106
2.4.6. Состояние атома углерода .....	108
2.4.6.1. Энергия связи между атомами углерода .....	108
2.4.6.2. Длина связи между атомами углерода .....	111
2.5. Фуллерит $C_{60}$ .....	113
2.5.1. Кластеризация и кристаллизация $C_{60}$ .....	113
2.5.2. Полимеризация молекул фуллерена $C_{60}$ .....	115
2.6. Гидрирование фуллерита .....	117
2.6.1. Экспериментальные результаты.....	117
2.6.2. Теоретическое обсуждение.....	119
2.7. Обсуждение результатов.....	125
2.8. Выводы.....	128
Литература к главе 2 .....	129
<b>ГЛАВА III. ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТЬ РАСЧЕТОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ.....</b>	131
Введение .....	131
3.1. Основные этапы исследований.....	133
3.2. Объект и методика исследований.....	133
3.2.1. Метод Горского-Брэгга-Вильямса .....	135

3.2.2. Метод дифференциальной геометрии .....	136
3.2.3. Квазихимический метод .....	138
3.2.4. Метод Кирквуда .....	138
3.3. Условия проведения расчетов.....	139
3.4. Выполнение расчетов.....	140
3.5. Обсуждение и интерпретация результатов расчетов.....	144
3.6. Сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными.....	144
3.7. Выводы.....	145
Литература к главе 3.....	147
<b>ГЛАВА IV. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ .....</b>	151
Введение .....	151
4.1. Алмаз. Расчет свободной энергии .....	154
4.2. Графит. Свободная энергия .....	157
4.3. Карбин. Расчет свободной энергии .....	160
4.3.1. Свободная энергия карбина $K_1$ .....	164
4.3.2. Свободная энергия карбина $K_2$ .....	165
4.3.3. Свободная энергия карбина $K_3$ .....	167
4.4. Фуллерит. Свободная энергия фуллерита .....	168
4.5. Обсуждение результатов теории. Сравнение с экспериментом. Температура и давление упорядочения. Диаграмма состояния .....	171
4.6. Заключение .....	181
Литература к главе 4.....	182
<b>ГЛАВА V. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДА С КАТАЛИЗАТОРОМ ПРИ СИНТЕЗЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК.....</b>	189
5.1. Общие принципы, приемы исследования, используемые методы синтеза углеродных нанотрубок и результаты экспериментов.....	189
5.2. Использование пиролитического метода синтеза УНТ.....	190
5.2.1. Оборудование и методика экспериментов.....	191
5.2.2. Эксперимент и обсуждение результатов.....	195
5.2.3. Заключение .....	209
Литература к главе 5.....	209
<b>ГЛАВА VI. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБСУЖДЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА.....</b>	213
Введение .....	213
6.1. Энергии и концентрации атомов внедрения.....	214
6.2. Кинетические уравнения.....	216
6.3. Равновесное распределение внедренных атомов в металле .....	217

6.4. Равновесное распределение внедренных атомов в упорядочивающемся сплаве.....	218
6.5. Исследование кинетики перераспределения внедренных атомов в металлических пленках.....	220
6.6. Кинетика перераспределения атомов внедрения в пленках сплава АВ. Время релаксации процесса.....	224
6.7. Сопоставление расчетных формул с экспериментальными данными.....	228
Литература к главе 6.....	234

<b>ГЛАВА VII. ДУГОВОЙ СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	237
7.1. Дуговой синтез в газовой фазе.....	237
Введение .....	237
7.1.1. Синтез наноструктурных углеродных материалов и их композитов на катоде .....	240
7.1.1.1. Синтез платиносодержащих углеродных наноструктур.....	241
7.1.1.2. Исследование структуры и идентификация продукта, полученного на катоде .....	254
7.1.2. Углеродные наноструктуры, образующиеся в газовой фазе.....	257
7.1.2.1. Исследование фуллереноподобной составляющей..	257
7.1.2.2. Исследование термостойкости и идентификация растворимой и нерастворимой составляющих.....	267
7.1.2.3. Исследование особенностей формирования нерастворимых углеродных наноструктур и их композитов в газовой фазе и на стенках реактора..	272
7.1.2.3.1. Синтез углеродных наноструктур на подложках, имеющих различное электронное строение .....	272
7.1.2.3.2. Исследование продуктов дугового синтеза, полученных на подложках с различным электронным строением атомов.....	280
Термический анализ .....	280
Количественный фазовый анализ .....	285
Атомно-эмиссионный спектральный анализ.....	290
Литература к разделу 7.1.....	298
7.2. Особенности синтеза углеродных наноструктур дуговым методом в жидкой фазе .....	300
Введение .....	300
7.2.1. Оборудование и методика эксперимента .....	301
7.2.2. Эксперимент и обсуждение результатов .....	303
7.2.3. Заключение .....	311
Литература к разделу 7.2 .....	311

<b>ГЛАВА VIII. КОНЦЕНТРАЦИОННЫЙ РАСПАД ТВЕРДОГО РАСТВОРА C<sub>60</sub>-C<sub>70</sub> НА ФАЗЫ РАЗНЫХ СТРУКТУР...</b>	313
Введение.....	313
8.1. Сверхструктуры молекулярного кристалла.....	314
8.2. Расчет фуллереновых пар.....	316
8.3. Свободная энергия ромбоэдрической фазы.....	319
8.4. Свободная энергия простой кубической фазы.....	321
8.5. Оценка энергетических параметров смешанного фуллерита. Температура фазового расслоения. Диаграмма состояния.....	323
8.6. Равновесные концентрации фуллеренов в двухфазовом фуллерите.....	327
8.7. Заключение.....	331
Литература к главе 8.....	332
<b>ГЛАВА IX. ФУЛЛЕРЕНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛОВ. АДСОРБЦИЯ – ТЕРМОДЕСОРБЦИЯ.....</b>	335
9.1. Фуллеритовая мономолекулярная пленка .....	335
Введение.....	335
9.1.1. Свободная энергия фуллерита. Уравнения равновесия.....	336
9.1.2. Обсуждение результатов .....	339
9.1.3. Заключение.....	343
Литература к разделу 9.1 .....	343
9.2. Многослойный фуллерит.....	345
Введение.....	345
9.2.1. Свободная энергия многослойной фуллеритовой пленки....	346
9.2.2. Равновесные концентрации фуллеренов.....	347
9.2.3. Заключение.....	351
Литература к разделу 9.2 .....	353
9.3. Поверхностный фуллерит из полых и эндоэдральных фуллеренов ...	355
Введение.....	355
9.3.1. Расчет свободной энергии. Концентрации адсорбированных фуллеренов.....	357
9.3.2. Заключение.....	366
Литература к разделу 9.3 .....	366
9.4. Фуллерит из кристаллитов .....	369
9.4.1. Расчет свободной энергии фуллереновых кристаллитов ....	369
9.4.2. Равновесная концентрация фуллеренов на поверхности кристалла .....	373
9.4.3. Заключение .....	378
Литература к разделу 9.4 .....	379
9.5. Высокотемпературная трансформация поверхностного фуллерита ...	381
Введение.....	381
9.5.1. Свободные энергии. Уравнения равновесия. Равновесная концентрация углерода.....	383
9.5.1.1. Монослойный графит на свободной грани (111) ОЦК кристалла.....	385
9.5.1.2. Поверхностный карбид на грани (111) ОЦК кристалла.....	387
9.5.1.3. Объемный карбид кристалла М.....	388

9.5.2. Обсуждение и интерпретация результатов расчетов.....	389
9.5.3. Заключение.....	391
Литература к разделу 9.5 .....	393
<b>ГЛАВА X. ДИПОЛЬНЫЙ, МАГНИТНЫЙ И АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ПОРЯДОК В ФУЛЛЕРНОВЫХ КРИСТАЛЛАХ .....</b>	<b>395</b>
10.1. Дипольное упорядочение фуллеренов на свободной грани ГЦК кристаллов. Растворимость эндометаллофуллеренов .....	395
Введение .....	395
10.1.1. Параметры дипольного порядка. Числа пар ближайших эндометаллофуллеренов.....	398
10.1.2. Свободная энергия пленки эндоэдралов.....	399
10.1.3. Уравнения термодинамического равновесия. Температура Кюри.....	401
10.1.4. Растворимость эндоэдралов.....	404
10.1.5. Заключение.....	408
Литература к разделу 10.1 .....	409
10.2. Магнетизм и ближнее упорядочение в аморфном конденсате из полых и эндоэдральных фуллеренов.....	413
Введение .....	413
10.2.1. Теория .....	414
10.2.2. Интерпретация результатов расчетов .....	420
10.2.3. Заключение .....	426
Литература к разделу 10.2 .....	428
<b>ГЛАВА XI. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ФУЛЛЕРИТОВ...</b>	<b>431</b>
11.1. Методы синтеза гидрофуллеритов.....	431
11.2. Гидрирование механических смесей.....	433
11.3. Взаимодействие водорода с металлофуллеридами.....	433
11.4. Гидрирование фуллеритов атомизированным водородом.....	434
11.5. Жидкофазное гидрирование.....	437
11.6. Другие особенности взаимодействия фуллеритов с водородом (дейтерием)...	439
Литература к главе 11 .....	445
<b>ГЛАВА XII. КОНСТРУКТИВНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ВОДОРОДСОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИХ КОМПОЗИТОВ.</b>	
<b>МЕТАЛЛОГИДРИДНЫЕ НАКОПИТЕЛИ.....</b>	<b>451</b>
Введение .....	451
12.1. Углеродные наноматериалы в качестве накопителей водорода .....	452
12.2 Особенности экспериментального изучения водород-сорбционных характеристик углеродных наноматериалов .....	454
12.3. Экспериментальная установка для измерения водород-сорбционных характеристик .....	457
12.3.1. Металлогидридный накопитель/компрессор водорода ....	460

12.3.2. Конструкция накопителя .....	461
12.4. Практическое применение сплавов типа $AB_5$ .....	462
12.4.1. Металлогидридные накопители водорода .....	462
12.4.2. Механизм выбора материала – сорбента водорода .....	462
12.4.2.1. Система Ce-La .....	463
12.4.2.2. Система La-Ni .....	463
12.4.2.3. Система Ce-Ni .....	465
12.4.2.4. Система Ce-La-Ni .....	466
12.5. Подготовка сплава к работе .....	470
12.6. Настольные малогабаритные накопители водорода на основе сплавов $AB_5$ для лабораторных топливных элементов .....	470
12.7. Лабораторные накопители водорода .....	473
Литература к главе 12 .....	475

## ГЛАВА XIII. ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ВНЕДРЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ТРАНСФОРМАЦИИ ФУЛЛЕРИТОВ.

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ НАСЫЩЕНИИ РЕШЕТКИ ФУЛЛЕРИТА ВОДОРОДОМ .....

Введение .....	477
13.1. Структурные превращения ПКР $\rightarrow$ ОЦКР при гидрировании фуллерита..	479
13.1.1. Свободная энергия ПК и ОЦК фаз.....	479
13.1.2. Температура фазового перехода ПКР $\rightarrow$ ОЦКР. Диаграмма состояния системы.....	483
13.1.3. Растворимость водорода в ОЦК фазе.....	487
13.1.4. Заключение.....	490
13.2. Фазовые превращения ПКР-ГЦКР (междоузлия O, Θ, Q, D). Конфигурационная теплоемкость фуллерита.....	490
13.2.1. Свободная энергия ГЦК гидрофуллерита. Уравнения равновесия.....	490
13.2.2. Растворимость водорода в однокомпонентном фуллерите...	497
13.2.3. Распределение атомов водорода в октаэдрических и тетраэдрических междоузлиях однокомпонентного фуллерита.....	498
13.2.4. Распределение атомов водорода по тригональным и бигональным междоузлиям однокомпонентного фуллерита.....	499
13.2.5. Малая концентрация атомов водорода в смешанном фуллерите $\Phi_1 - \Phi_2$ .....	501
13.2.6. Зависимость растворимости водорода от состава фуллерита и температуры при распределении атомов водорода в междоузлиях тетраэдрических, тригональных и бигональных.....	508
13.2.7. Конфигурационная теплоемкость фуллерита в области фазового перехода ПКР $\leftrightarrow$ ГЦКР .....	511
13.2.8. Заключение.....	519
Литература к главе 13.....	521

<b>ГЛАВА XIV. ФУЛЛЕРИДЫ МЕТАЛЛОВ .....</b>	529
14.1. Исследование структурного фазового перехода ГЦК→ОЦК в фуллеродах металлов .....	529
Введение.....	529
14.1.1. Свободная энергия ГЦК фазы. Уравнения термодинамического равновесия.....	530
14.1.2. Свободная энергия ОЦК фазы. Уравнения термодинамического равновесия.....	534
14.1.3. Обсуждение результатов расчетов.....	536
14.1.4. Заключение .....	543
Литература к разделу 14.1 .....	543
14.2. Сверхпроводящий порядок в фуллеродах щелочных металлов.....	545
Введение .....	545
14.2.1. Свободная энергия кристалла.....	547
14.2.2. Расчет уравнений термодинамического равновесия .....	552
14.2.3. Оценка температуры спинового упорядочения.....	553
14.2.4. Сравнение с экспериментом. Оценка энергетических параметров.....	555
14.2.5. Заключение .....	558
Литература к разделу 14.2 .....	559
14.3. Особенности гидрирования фуллеридов Pt. Деструкция платинофуллеридовых молекул в среде водорода.	
Растворимость водорода в фазах.....	560
Введение.....	560
14.3.1. Постановка задачи.....	560
14.3.2. Теория.....	562
14.3.2.1. Свободная энергия фуллерода ФPt.....	564
14.3.2.2. Свободная энергия гидрофуллерода ФPtH <sub>x</sub> .....	566
14.3.2.3. Свободная энергия гидрофуллерита ФH <sub>x</sub> .....	568
14.3.2.4. Свободная энергия кристалла платины Pt.....	570
14.3.3. Растворимость водорода в фазах ФPtH <sub>x</sub> , ФH <sub>x</sub> .....	572
14.3.4. Порядок в распределении фуллеренов по узлам кристаллической решетки.....	573
14.3.5. Оценка энергетических параметров. Исследование функциональных зависимостей свободных энергий. Построение диаграммы состояния.....	576
14.3.6. Заключение.....	580
Литература к разделу 14.3 .....	581
<b>ГЛАВА XV. ОСОБЕННОСТИ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФУЛЛЕРНОВ С АРОМАТИЧЕСКИМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ .....</b>	583
Введение .....	583
15.1. Задачи исследования .....	587

15.2. Результаты и методы исследования .....	588
15.3. Особенности растворимости фуллерена $C_{60}$ в ароматических углеводородах .....	592
15.3.1. Растворимость $C_{60}$ в монозамещенных бензола .....	593
15.3.2. Моногалогензамещенные бензола .....	595
15.3.3. Алкильные производные бензола .....	597
15.4. Метод расчета растворимости $C_{60}$ в метилпроизводных бензола .....	599
15.5. Химические реакции фуллерена $C_{60}$ .....	606
15.6. Кислотно-основные взаимодействия .....	609
15.7. Выводы .....	610
Литература к главе 15 .....	611
 <b>ГЛАВА XVI. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	
	615
Введение .....	615
16.1. Исследование продуктов пиролиза углеводородов .....	616
16.2. Исследование электроосажденных фуллереноподобных структур....	624
16.3. Выводы .....	625
Литература к главе 16 .....	626
 <b>ГЛАВА XVII. ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ПЛЕНОК ФУЛЛЕРИТОВ ИЛИ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ И НЕКОТОРЫЕ ИХ СВОЙСТВА .....</b>	
	627
Введение .....	627
17.1. Методика эксперимента .....	628
17.2. Состав электролита и подготовка его к работе .....	628
17.3. Результаты и их обсуждение .....	630
17.4. О механизме электрохимических превращений, протекающих при электролизе фуллеренсодержащего раствора толуол- этанол с активными добавками и без них .....	640
17.5. Выводы .....	642
Литература к главе 17 .....	643
 <b>ГЛАВА XVIII. ОЧИСТКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР .....</b>	
	645
Введение .....	645
18.1. Ультразвуковая очистка .....	646
18.2. Метод мягкой термохимической очистки наноструктурных углеродных материалов .....	651
Литература к главе 18 .....	658
 <b>ГЛАВА XIX. СИНТЕЗ НАНОТРУБОК НИТРИДА КРЕМНИЯ .....</b>	
	659
Литература к главе 19 .....	662

<b>ГЛАВА XX. СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ</b>	
<b>РАСТВОРОВ ФУЛЛЕРНОВ</b> .....	663
20.1 Идентификация эндоэдральных металлофуллеренов методом UV-VIS-спектроскопии.....	663
20.2. Исследование возможности использования спектрофотометрического анализа для аттестации растворов, содержащих молекулы эндофуллеренов.....	667
Литература к главе 20 .....	677