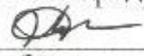


Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики  
Направление подготовки 03.03.02 – Физика

ДОПУСТИТЬ К ЗАЩИТЕ  
Зав. кафедрой  
 Е.В. Стукова  
«06» 07 2020 г.

**БАКАЛАВРСКАЯ РАБОТА**

на тему: Оптические свойства черных покрытий на основе аморфного углерода,  
модифицированного наночастицами магнетита

Исполнитель  
студент группы 611-об

 15.06.2020  
(подпись, дата)

С.П. Мелешко

Руководитель  
профессор, д-р. физ.-мат. наук

 17.06.2020  
(подпись, дата)

В.В. Нешименко

Нормоконтроль  
доцент, канд. физ.-мат. наук

 18.06.2020  
(подпись, дата)

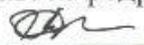
О.В. Зотова

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
**АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**  
(ФГБОУ ВО «АмГУ»)

Факультет инженерно-физический  
Кафедра физики

УТВЕРЖДАЮ

Зав. кафедрой

 Е.В. Стукова  
«16» 05 2020 г.

**ЗАДАНИЕ**

К выпускной квалификационной работе студента Мелешко Станислава Павловича

1. Тема выпускной квалификационной работы: Оптические свойства черных покрытий на основе аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита  
(утверждена приказом от 30.04.2020 № 810-уч)

2. Срок сдачи студентом законченной работы (проекта) 15.06.2020

3. Исходные данные к выпускной квалификационной работе: аморфный углерод; наночастицы; оксид железа; покрытия; спектры поглощения

4. Содержание выпускной квалификационной работы (проекта) (перечень подлежащих разработке вопросов): 1) проанализировать спектры поглощения порошков аморфного углерода и наночастиц магнетита; 2) исследовать влияние модифицирования наночастицами магнетита на оптические свойства порошков аморфного углерода; 3) исследовать поглощательную способность покрытий на основе аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита

5. Перечень материалов приложения: (наличие чертежей, таблиц, графиков, схем, программных продуктов, иллюстративного материала и т.п.): нет

6. Дата выдачи задания 16.05.2020

Руководитель курсовой работы (проекта) Нещименко Виталий Владимирович  
профессор, д-р. физ.-мат. наук

Задание принял к исполнению (дата): 16.05.2020

  
(подпись студента)

## РЕФЕРАТ

Бакалаврская работа содержит 49 с., 24 рисунка, 30 источников.

### АМОРФНЫЙ УГЛЕРОД, НАНОЧАСТИЦЫ, ОКСИД ЖЕЛЕЗА, ПОКРЫТИЯ, СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ

Объектом исследования являются порошки аморфного углерода, наночастицы оксида железа, кремнийорганический лак и покрытия на их основе.

Цель работы состоит в исследовании оптических свойства черных покрытий на основе аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита.

Для исследования применялись методы УФ, видимой, ИК спектроскопии, рентгенофазовый анализ, растровая электронная микроскопия.

Актуальность работы заключается в том, что разработка дешёвых и экологически безопасных способов получения оптически селективных покрытий позволит расширить использование солнечной энергии как альтернативу стандартным источникам тепла: электрической энергии и углеводородному сырью. Существующие в настоящее время способы получения оптически селективных покрытий обладают целым рядом существенных недостатков: высокой энергоёмкостью процесса, многослойностью покрытий и длительностью его нанесения. Поэтому для успешного использования солнечных водонагревателей на российском рынке необходима разработка новых технических решений в области получения оптически селективных покрытий.

На основании результатов исследований разработаны способы получения оптически чёрных покрытий, позволившие повысить эффективность преобразования солнечной энергии в тепловую и снизить стоимость покрытий. Предлагаемые технологические решения дают возможность получить однослойное покрытие с высокой поглощательной способностью.

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| Введение  | 6  |
| 1 Черные поглощающие материалы  | 7  |
| 1.1 Черные поглощающие материалы на основе углерода   | 10 |
| 1.2 Черные поглощающие материалы на основе магнетита  | 13 |
| 1.3 Природа поглощения света черными телами   | 15 |
| 2 Методика и объекты исследования   | 19 |
| 2.1 Приготовление образцов  | 19 |
| 2.2 Методика измерения спектров диффузного отражения  | 19 |
| 2.3 ИК спектроскопия  | 22 |
| 2.4 Метод рентгеноструктурного анализа  | 27 |
| 2.5 Метод растровой электронной микроскопии   | 29 |
| 2.6 Бесконтактное измерение температуры   | 30 |
| 2.7 Методика расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения                                 | 31 |
| 2.8 Определение укрывистости  | 32 |
| 3 Результаты и обсуждение   | 34 |
| 3.1 Поглощательная способность порошков аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита           | 34 |
| 3.2 Поглощательная способность покрытий на основе аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита | 41 |
| Заключение  | 46 |
| Библиографический список  | 47 |

## ОПРЕДЕЛЕНИЯ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, СОКРАЩЕНИЯ

ГОИ – государственный оптический институт;

ЛКП – лакокрасочное покрытие;

РФА – рентгенофазовый анализ.

СЭМ – сканирующий электронный микроскоп.

## ВВЕДЕНИЕ

Аморфный углерод привлекает внимание исследователей своими интересными физическими свойствами и возможностями применения в электронике и фотонике. Этот материал обладает высокой прочностью, высокой диэлектрической проницаемостью, высокой оптической прозрачностью в широкой области спектра, управляемым положением края основного поглощения, эффективной фотолюминесценцией. При этом углерод является одновременно недорогим и экологически приемлемым материалом. В последние годы все большее внимание привлекает композитный аморфный углерод, содержащий металлические и оксидные добавки: золото, титан, хром, железо, кобальт, медь. При этом металл вводится в количествах, сравнимых с содержанием углерода, и не становится примесью замещения, а модифицирует матрицу аморфного углерода, создавая металлические нанокластеры. Свойства этих нанокластеров и их влияние на характер модифицирования матрицы зависят от природы модифицирующего металла и химического взаимодействия металла с атомами углерода. Железо как примесь, модифицирующая аморфный углерод, представляет особый интерес, поскольку является известным катализатором многих химических процессов. При этом углеродная пленка может служить носителем такого нанокатализатора.

Целью данной работы было исследование природы поглощения света аморфным углеродом и наночастицами оксида железа в УФ области, видимой области и ближней ИК области спектра.

Для достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) Проанализировать спектры поглощения порошков аморфного углерода и наночастиц магнетита.
- 2) Исследовать влияние модифицирования наночастицами магнетита на оптические свойства порошков аморфного углерода.
- 3) Исследовать поглощательную способность покрытий на основе аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита.

## 1 ЧЕРНЫЕ ПОГЛОЩАЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ

Основное назначение лакокрасочных покрытий – защита поверхности материала от разрушений и для изменения оптических свойств поверхности материала, цвета и фактуры, повышения их санитарно-гигиенических и противопожарных свойств, а также в эстетических и инженерных целях.

Лакокрасочные материалы представляют собой композиционные составы, наносимые на отделываемые поверхности в жидком или порошкообразном виде равномерными тонкими слоями и образующие после высыхания и отверждения пленку, имеющую прочное сцепление с основанием.

По оптическим свойствам лакокрасочные покрытия бывают прозрачные и непрозрачные; по степени блеска – блестящие или матовые; по характеру поверхности – гладкие и шероховатые. Прозрачное покрытие не закрывает текстуру или цвет отделываемой поверхности или нижележащего слоя. Материалами для прозрачных покрытий являются лаки, эфиры целлюлозы или другие полимеры в чистом виде либо растворенные в легких органических растворителях. Наиболее распространены в строительстве силиконовые, акриловые, уретановые и масляно-смоляные лаки, которыми покрывают конструкции и изделия из древесины с сохранением видимой текстуры.

Непрозрачное покрытие полностью закрывает естественный цвет и текстуру отделываемой поверхности. Непрозрачные покрытия бывают матовые, блестящие, одноцветные и с декоративным рисунком. Покрытием с декоративным рисунком называется искусственное воспроизведение на непрозрачном покрытии текстуры и цвета древесины или каких-либо других рисунков. Материалами для непрозрачных покрытий являются малярные составы, состоящие из связующего, наполнителей, пигментов и растворителей. Для улучшения технологических и эксплуатационных свойств (сокращения сроков высыхания и твердения, повышения водостойкости, декоративности) в малярные составы вводят специальные добавки – сиккативы, разжижители или разбавители, гидрофобизаторы.

По своим эксплуатационным свойствам существуют лакокрасочные покрытия: атмосферостойкие, водостойкие, маслобензостойкие, химстойкие, термическистойкие, электроизоляционные, консервационные и ЛКП специального назначения.

Лакокрасочные покрытия специального назначения, это:

1) Противообрастающие лакокрасочные покрытия, которые образуют судовые лакокрасочные материалы. Данные ЛКП препятствуют обрастанию подводных частей (ниже ватерлинии) судов и гидротехнических сооружений водными микроорганизмами, водорослями, ракушками и т. п.

2) Светоотражающие лакокрасочные покрытия – покрытия, обладающие способностью отражать падающую на них лучистую энергию. Наиболее высокой степенью отражения обладают светоотражающие лакокрасочные покрытия белого цвета, что объясняется способностью содержащихся в них пигментов многократно отражать свет от большого числа внутренних поверхностей. Чем выше содержание пигментов (до определенных пределов) в светоотражающих лакокрасочных покрытиях, тем выше его отражающая способность. В зависимости от структуры светоотражающих лакокрасочных покрытий отражение падающего потока может быть зеркальным или диффузным (рассеянным).

3) Термоиндикаторные лакокрасочные покрытия. Данные ЛКП изменяют цвет или яркость свечения при воздействии определенной температуры.

4) Огнезащитные лакокрасочные покрытия – препятствующие распространению пламени или воздействию высокой температуры на защищаемую поверхность.

5) Противошумные (звукоизолирующие) лакокрасочные покрытия.

6) Поглощающие покрытия, поглощательная способность которых определяется тем, какое количество солнечного излучения материал покрытия может преобразовать в тепловую энергию. Излучательная способность характеризует количество тепла, которое отдает абсорбер в окружающую среду в виде излучения. Общая эффективность – отношение первых двух показателей. Это

относительный коэффициент, он не характеризует реальную тепловую производительность, но показывает эффективность селективного покрытия.

Эффективность черных поглощающих покрытий определяется:

1) Краска поглощает в основном видимую часть спектра, остальное излучение не используется.

2) Она излучает тепло в инфракрасном спектре в атмосферу.

3) Большинство красок выцветают под воздействием солнечного ультрафиолета и теряют способность поглощать излучение.

4) При высоких температурах краска высыхает, снижая эффективность абсорбера в разы.

5) Покрытие обычной краской действует как теплоизоляция, не пропуская тепло внутрь панели.

Идеальной подложкой для поглощающих покрытий является алюминий или медь. Металл является отличным проводником тепла и эффективно отдирает его у абсорбера и отдает внутренней части панели гелиоколлектора.

Перед окрашиванием медные или алюминиевые листы обязательно надо отполировать механическим способом и пастой ГОИ. Чем меньше шероховатости на поверхности металла, тем ниже его излучательная способность – дополнительные неровности увеличивают площадь, через которую уходит тепло.

Самый простой способ нанесения краски – окрашивание краскопультом. Толщина слоя может быть неравномерной, не соответствовать стандартам. Если слой толще указанного производителем – снизится общий коэффициент поглощения, если тоньше – повысится коэффициент теплоотдачи.

В состав лакокрасочных покрытий входят: связующие, пигменты, наполнители. Связующие вещества – жидкие или доведенные до жидкого состояния твердые материалы, которые после высыхания связывают между собой частицы пигментов и наполнителей и образуют пленку, прочно сцепляющуюся с окрашиваемой поверхностью.

Пигменты – сухие красящие вещества, неорганические или органические, природные или искусственные, диспергируемые в пленкообразующих веще-

ствах для придания краскам, эмалям, грунтовкам, шпатлевкам цвета и непрозрачности. Пигмент сообщает лакокрасочному покрытию определенные механические свойства, устойчивость к действию воды, света и атмосферных влияний.

### **1.1 Черные поглощающие материалы на основе углерода**

В качестве поглощающих материалов часто применяется сажа, которая по большей части является полиаценовым (графитоподобным) слоем атомов углерода. Слои располагаются приблизительно концентрически вокруг центров роста. Так образуются первичные частицы. По периферии агрегатов полиаценовые слои располагаются параллельно поверхности, образуя пачки. Частицы плотные, непористые, сферической формы. С уменьшением размера частиц и агрегатов повышается чернота технического углерода. Дефекты различные марки технического углерода содержат от 83 % до 98,5 % (масс.) С, от 0,5 % до 0,9 % Н, от 0,5 % до 16 % О; диаметр частиц от 10 до 200 мкм; удельная поверхность от 15 до 250 м<sup>2</sup>/г. Технический углерод имеет истинную плотность от 2000 до 2200 кг/м<sup>3</sup>, насыпная плотность пылящего технического углерода составляет всего от 80 до 150 кг/м<sup>3</sup>, при гранулировании она может быть повышена от 300 до 450 кг/м<sup>3</sup> [1].

Первичная структура технического углерода может быть низкой (цепочечная форма агрегатов), нормальной (слабо разветвленная форма) и высокой (значительно разветвленная форма). Агрегаты образуют прочные агломераты (вторичную структуру), для разрушения которых при диспергировании требуются значительные механические усилия. Все это придает красочным системам большую структурную прочность и вязкость [1].

По химическому строению технический углерод можно рассматривать как полициклические ароматические углеводороды или углеводороды олефинового ряда, поэтому он может участвовать в реакциях замещения подобно бензолу и реакциях присоединения как олефины [2].

На поверхности частиц технического углерода находятся остатки неразложившегося сырья в виде высших полициклических углеводородов, а также

минеральные вещества. Кислород на поверхности частиц технического углерода находится в виде карбоксильных, лактоновых, фенольных, хинонных и некоторых других групп, поэтому водная вытяжка имеет кислую реакцию: рН 2–6. Наличие кислородсодержащих функциональных групп обеспечивает повышенную адсорбцию пленкообразующих веществ, способных вступать в химическое взаимодействие с пигментом (алкиды, полиамины, полиуретаны и др.), что оказывает положительное влияние на физико-механические свойства лакокрасочных пленок [1].

С целью улучшения диспергируемости технического углерода, регулирования реологических свойств паст и готовых лакокрасочных материалов проводится изменение химического характера поверхности частиц путем окисления, аминирования, сульфирования, галогенирования или прививки полимеров. Наибольшее распространение получило окисление кислотами, воздухом, озоном и другими окисляющими агентами. При окислении уменьшается размер агрегатов, изменяется структурность, повышается содержание кислорода. Окисление приводит к улучшению диспергируемости, в том числе в водоразбавляемых лакокрасочных материалах, углублению черноты, снижению вязкости и тиксотропности красок и увеличению блеска покрытий [2].

Технический углерод почти полностью поглощает световые лучи в видимой области спектра, а также ИК лучи и УФ лучи. Адсорбция УФ лучей снижает деструкцию пленкообразователей и таким образом повышает светостойкость и атмосферостойкость покрытий. Технический углерод термостоек до 300 °С, обладает стойкостью к действию кислот и щелочей, практически безвреден [2].

Наличие большого количества кислорода, адсорбированного поверхностью технического углерода, может привести к самовозгоранию [3].

Различают четыре способа получения технического углерода. В канальном способе продукт получают при неполном сгорании природного газа в диффузионном пламени, и технический углерод осаждается на охлаждаемых лотках — «каналах». Выход составляет всего от 2 % до 5 %. Такой продукт обозначают буквой «К» (раньше «Д»). При использовании печного способа

технический углерод получают путем пиролиза и частичного сгорания в печах – реакторах смеси алифатических и ароматических углеводородов (термогазойля, зеленого нефтяного или каменноугольного остаточного масла) с природным газом. Выход продукта составляет от 40 % до 50 %; обозначается он буквой «П». Термический способ осуществляется пиролизом углеводородов без допуска воздуха. Продукт обозначают буквой «Т». Ацетиленовый способ осуществляется при взрывном разложении ацетилена. Продукт обозначают буквой «А» [2].

Известны несколько кристаллических модификаций углерода: графит, алмаз, карбин, лонсдейлит и другие (рисунок 1). Графит – серо-черная, непрозрачная, жирная на ощупь, чешуйчатая, очень мягкая масса с металлическим блеском. Построен из кристаллов гексагональной структуры:  $a = 2,462 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,701 \text{ \AA}$ . При комнатной температуре и нормальном давлении ( $0,1 \text{ МН/м}^2$ , или  $1 \text{ кгс/см}^2$ ) графит термодинамически стабилен [3].

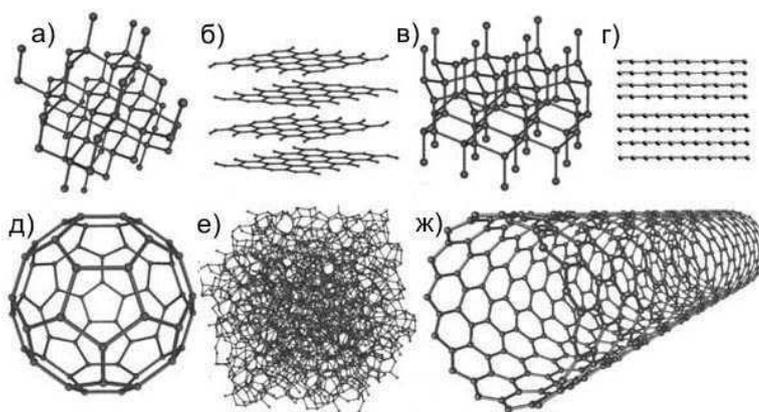


Рисунок 1 – Кристаллическая структура аллотропных модификаций углерода: а) алмаз; б) графит; в) лонсдейлит; г) карбин; д) фуллерен; е) аморфный углерод; ж) углеродная нанотрубка [3]

Алмаз – очень твердое, кристаллическое вещество. Кристаллы имеют кубическую гранцентрированную решетку:  $a = 3,560 \text{ \AA}$ . При комнатной температуре и нормальном давлении алмаз метастабилен. Заметное превращение алмаза в графит наблюдается при температурах выше  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$  в вакууме или в инертной атмосфере. При атмосферном давлении и температуре около  $3700 \text{ }^\circ\text{C}$

графит возгоняется. Жидкий углерод может быть получен при давлениях выше  $10,5 \text{ МН/м}^2$  ( $105 \text{ кгс/см}^2$ ) и температурах выше  $3700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Для твердого углерода (кокс, сажа, древесный уголь) характерно также состояние с неупорядоченной структурой – так называемый "аморфный" углерод, который не представляет собой самостоятельной модификации, в основе его строения лежит структура мелкокристаллического графита. Нагревание некоторых разновидностей "аморфного" углерода выше  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  до  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  без доступа воздуха вызывает их превращение в графит. Физические свойства "аморфного" углерода очень сильно зависят от дисперсности частиц и наличия примесей. Плотность, теплоемкость, теплопроводность и электропроводность "аморфного" углерода всегда выше, чем графита. Он представляет собой мелкокристаллический порошок черного цвета (плотность от  $1,9$  до  $2 \text{ г/см}^3$ ). Построен из длинных цепочек атомов С, уложенных параллельно друг другу [4].

## **1.2 Черные поглощающие материалы на основе магнетита**

Перспективно применение в качестве черных покрытий оксида железа  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , который поглощает свет в широком диапазоне спектра. Магнетит образует кристаллы кубической сингонии, пространственная группа  $Fd\bar{3}m$ , параметры ячейки  $a = 0,8397 \text{ нм}$ ,  $Z = 8$  (структура шпинели, рисунок 2). Элементарная ячейка увеличивается при замещении  $\text{Fe}^{2+}$  на марганец; замещение  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , а также  $\text{Fe}^{3+}$  на  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , вызывает уменьшение размера ячейки [5].

Отмечена зависимость элементарной ячейки от происхождения магнетита: наиболее высокие значения  $a$  свойственны магнетиту метаморфических образований, наименьшие — магнетиту эффузивных пород. Кристаллохимическая структура представляет собой каркас, состоящий из тетраэдрических и октаэдрических групп ионов кислорода, в которых расположены соответственно ионы трёхвалентного и двухвалентного железа. Кристаллы обычно октаэдрические, реже додекаэдрические и очень редко кубического облика. Двойники нередки, иногда неделимые двойники уплощены [5].

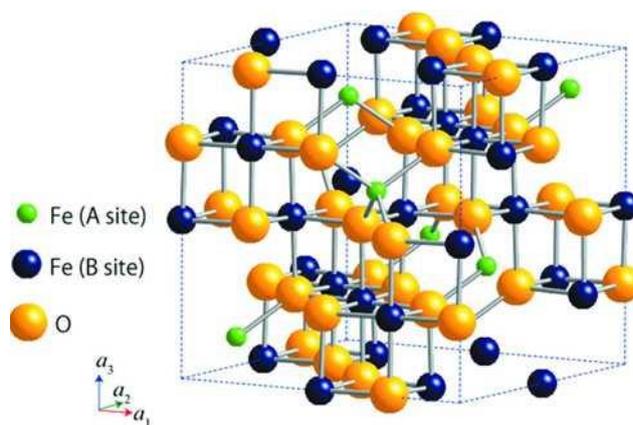


Рисунок 2 – Кристаллическая структура магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [5]

Некоторые магнетиты имеют значительное количество ультра- и микропор. Суммарный объем пор зависит от условий образования, в частности от температуры. Например, средняя пористость магнетита из уральских месторождений магматического типа равна 2,6 %, а из контактово-метасоматических месторождений — 6,19 %. Магнетит ранней генерации обладает пористостью 4,4 %, а магнетит поздней генерации — 9,35 %. Наблюдается почти в два раза большая пористость центральных частей некоторых частей кристаллов магнетита по сравнению с их периферическими частями, чем обусловлено избирательное изменение центральных частей кристаллов [5].

Магнетит является непрозрачным материалом. В тончайших шлифах просвечивает, изотропен. В отражённом свете в полированном шлифе серый с заметным коричневатым оттенком, в лучах ртутно-кварцевой лампы тёмно-серый.

Отражающая способность 21 % для любого света по Рамдору; по Бови для белого света 21,1 %, для оранжевого 20,9 %. Некоторые зёрна и кристаллы магнетита в отражённом свете оказываются состоящими из буровато-серой и синевато-серой разностей [5].

Магнетит имеет твёрдость от 5,5 до 6. Истинная удельная электропроводность монокристаллического магнетита максимальна при комнатной температуре ( $250 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ), она быстро снижается при понижении температуры, достигая значения около  $50 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$  при температуре перехода от 120 до 125 К.

Электропроводность моноклинного низкотемпературного магнетита на 2 порядка ниже, чем кубического; она, как и у любого типичного полупроводника, очень быстро уменьшается с понижением температуры. При этом моноклинный магнетит, в отличие от кубического, проявляет существенную анизотропию электропроводности — проводимость вдоль главных осей может отличаться более чем в 10 раз. При 5,3 К электропроводность достигает минимума от 10 до 15 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> и растёт при дальнейшем понижении температуры. При температуре выше комнатной электропроводность медленно уменьшается до ≈180 Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> при 780–800 К, а затем очень медленно растёт вплоть до температуры разложения [5].

### 1.3 Природа поглощения света черными телами

Поглощением (абсорбцией) света называется явление потери энергии световой волной, проходящей через вещество. Свет поглощается в тех случаях, когда проходящая волна затрачивает энергию на различные процессы. Среди них: преобразование энергии волны во внутреннюю энергию – при нагревании вещества; затраты энергии на вторичное излучение в другом диапазоне частот (фотолюминесценция); затраты энергии на ионизацию – при фотохимических реакциях и т.п. При поглощении света колебания затухают, и амплитуда электрической составляющей уменьшается по мере распространения волны. Для плоской волны, распространяющейся вдоль оси  $x$ , имеем [6]:

$$E(x) = E_0 e^{-\beta t} = E_0 e^{-\alpha x}, \quad (1)$$

где  $E(x)$  – амплитудное значение напряженности электрического поля волны в точках с координатой  $x$ ;

$E_0$  – амплитуда в точке с координатой  $x = 0$ ;

$t$  – время, за которое волна распространилась на расстояние, равное  $x$ ;

$\beta$  – коэффициент затухания колебаний.

Интенсивность волны будет изменяться по закону Бугера [6]:

$$L(x)=J_0e^{-\alpha x}, \quad (2)$$

где  $J_0$  – интенсивность волны на входе в среду.

При  $\alpha=1/x$ ,  $J=J_0/e$ , следовательно, коэффициент поглощения – физическая величина, численно равная обратному значению толщины слоя вещества, в котором интенсивность волны убывает в  $e = 2,72$  раз [6].

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны определяет спектр поглощения материала. В веществе (например, в газе) может присутствовать несколько сортов частиц, участвующих в колебаниях под действием распространяющейся электромагнитной волны. Если эти частицы слабо взаимодействуют, то коэффициент поглощения мал для широкого спектра частот, и лишь в узких областях он резко возрастает [6].

Эти области соответствуют частотам собственных колебаний оптических электронов в атомах разных видов. Спектр поглощения таких веществ линейчатый и представляет собой темные полосы на радужной окраске спектра, если это видимая область. При увеличении давления газа полосы поглощения уширяются. В жидком состоянии они сливаются. Причиной уширения является усиление связи атомов (молекул) в среде [7].

Коэффициент поглощения, зависящий от длины волны  $\lambda$  (или частоты  $\omega$ ), для различных веществ различен. Например, одноатомные газы и пары металлов (т.е. вещества, в которых атомы расположены на значительных расстояниях друг от друга и их можно считать изолированными) обладают близким к нулю коэффициентом поглощения, и лишь для очень узких спектральных областей (примерно от  $10^{-12}$  до  $10^{-11}$  м) наблюдаются резкие максимумы (так называемый линейчатый спектр поглощения). Эти линии соответствуют частотам собственных колебаний электронов в атомах. Спектр поглощения молекул, определяемый колебаниями атомов в молекулах, характеризуется полосами поглощения (примерно от  $10^{-10}$  до  $10^{-7}$  м) [7].

Коэффициент поглощения для диэлектриков невелик, однако у них наблюдается селективное поглощение света в определенных интервалах длин волн, когда  $\alpha$  резко возрастает и наблюдаются сравнительно широкие полосы поглощения, т.е. диэлектрики имеют сплошной спектр поглощения. Это связано с тем, что в диэлектриках нет свободных электронов и поглощение света обусловлено явлением резонанса при вынужденных колебаниях электронов в атомах и атомов в молекулах диэлектрика [7].

Коэффициент поглощения для металлов имеет большие значения (примерно от  $10^{-3}$  до  $10^4$  см<sup>-1</sup>), и поэтому металлы практически непрозрачны для света. В металлах из-за наличия свободных электронов, движущихся под действием электрического поля световой волны, возникают быстропеременные токи, сопровождающиеся выделением джоулевой теплоты. Поэтому энергия световой волны быстро уменьшается, превращаясь во внутреннюю энергию металла. Чем выше проводимость металла, тем сильнее в нем поглощение света [7].

Излучение реальных тел отличается от излучения абсолютно черных тел. Это связано с тем, что их спектральный коэффициент поглощения  $\alpha_s$  не равен единице, зависит от вещества, длины волны, температуры и состояния поверхности [16, 17]. Согласно закону Кирхгофа, спектральная плотность энергетической светимости реального тела есть некоторая часть аналогичной величины абсолютно черного тела:  $r_{\lambda,T} = \alpha_{\lambda,T} \cdot r_{\lambda,T}$ . Тела, для которых  $\alpha_{\lambda,T}$  зависит от  $\lambda$ , называются телами с селективным поглощением. Тела, для которых величина  $\alpha_{\lambda,T} < 1$ , но имеет постоянное значение в некоторой области длин волн, называются серыми телами. Спектральное распределение  $r_{\lambda,T}$  для серого тела подобно спектральному распределению черного тела. Для серых тел приближенно и в ограниченной области температур закон - имеет вид:

$$R = \alpha_T \cdot \sigma T^4. \tag{3}$$

Безразмерный множитель  $\alpha_{\lambda,T}$  представляет собой эффективный коэффициент поглощения серого тела. Он может быть различным для разных диапазонов температуры (рисунок 3).

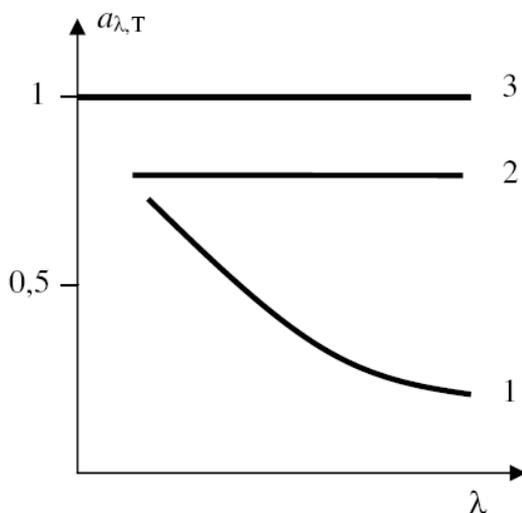


Рисунок 3 – Зависимость коэффициента поглощения от длины волны:  
1 – селективное поглощение; 2 – серое тела; 3 – абсолютно черное тело

Для металлов значения  $\alpha_{\lambda,T}$  невелики (от 0,1 до 0,3) и сильно зависят от состояния поверхности. Для грязных и шероховатых поверхностей  $\alpha_{\lambda,T}$  значительно выше, чем для очищенных и полированных. Для углерода и окислов металлов значения  $\alpha_{\lambda,T}$  доходят до 0,9 [18].

Близким к единице коэффициентом поглощения обладают сажа и платиновая чернь [19]. Сажа поглощает до 99 % падающего излучения (то есть имеет альбедо, равное 0,01) в видимом диапазоне длин волн, однако инфракрасное излучение поглощается ею значительно хуже. Наиболее чёрное из всех известных веществ – изобретённая в 2014 году субстанция Vantablack [20], состоящая из параллельно ориентированных углеродных нанотрубок, поглощает 99,965 % падающего на него излучения в диапазонах видимого света, микроволн и радиоволн.

## 2 МЕТОДИКА И ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Приготовление образцов

Образцы технического углерода были получены печным способом путем пиролиза и частичного сгорания в печах нефтяного масла с природным газом.

Образцы наночастиц оксида железа со структурой магнетита были получены из хлорида железа ( $\text{FeCl}_3$  и  $\text{FeCl}_2$ ), который растворяли в дистиллированной воде обеднённой кислородом, с последующим добавлением  $\text{NaOH}$ . Итоговый раствор был помещен в химический реактор с атмосферой азота и прогрет при температуре  $70\text{ }^\circ\text{C}$ . После реакции  $\text{Fe}^{2+} + 2\text{Fe}^{3+} + 8\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ . Полученный осадок был промыт несколько раз ацетоном и спиртом, и высушен при температуре  $50\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для исследования оптических свойств порошки были запрессованы в подложки диаметром 12 мм и высотой 4 мм.

Покрyтия были приготовлены при смешивании 25 %, 50 %, 75 % по объему порошка углерода и кремнийорганического лака, которые были нанесены на алюминиевые подложки АМг6 предварительно покрытие грунтовкой из поливинилбутирала. Толщина слоя покрытия составляла примерно от 200 до 250 мкм.

### 2.2 Методика измерения спектров диффузного отражения

Измерения диффузного отражения, как правило, производятся с помощью УФ видимого спектрофотометра, оснащенного дополнительно диффузным отражением (интеграционной сферой), способной собирать отражённый поток. В настоящее время многие высокопроизводительные, научно-исследовательские спектрофотометры могут быть оснащены интегрирующим модулем сферы детектора, который обычно заменяет ячейки носителя, используемые для измерения передачи в измерительном отсеке.

Интегрирующая сфера является по существу полый сферой, внутри покрытой белым материалом с коэффициентом диффузного отражения, близким к 1. Сфера имеет отверстия, через которые луч лучистой энергии может прони-

кату в неё и порты для установки образцов и стандартов и введения соответствующих детекторов. Коммерчески доступны сферы в диапазоне от 50 до 250 мм в диаметре, внутри покрыты диффундирующим политетрафторэтиленом (PTFE) или сульфатом бария ( $\text{BaSO}_4$ ). Их производительность возрастает с увеличением диаметра и уменьшением портов. Как правило, не более 5 % поверхности сферы должно быть занято отверстиями.

Измерения отражательной способности выполняются при определенных геометрических условиях. Например, при определенных условиях полусферической направленности коэффициента отражения, иллюстрированных на рисунке 4, коэффициент отражения измерен при освещении образца отраженным светом (произведенный лучом падающего света, падающий на место поверхности сферы), угол между нормалью к поверхности образца и оси просмотра луча не превышает  $10^\circ$ . Большинство коммерческих спектрофотометров измеряют направлено-полусферический коэффициент отражения, в результате чего образец освещается лучом, ось которого не отходит более чем на  $10^\circ$  от нормали к образцу, и отраженное излучение собранное сферой идет к детектору (рисунок 4).

Некоторые инструменты имеют цилиндрическую (кольцевую) интеграционную поверхность, где измерения делаются в 45/0 или 0/45 геометрических условиях, которые соответствуют разность/0 или 0/разность условиям на рисунке 4, но с осветительным или лучом просмотра в  $45^\circ \pm 5^\circ$  к нормали к образцу. Интеграционные сферы обычно содержат небольшие перегородки, размещенные между образцом и областью сферы, которая освещена или осмотрена. Эти перегородки предотвращают непосредственно отраженный свет от наложения на освещенный образец или на площадь поверхности, что в настоящее время рассматривается.

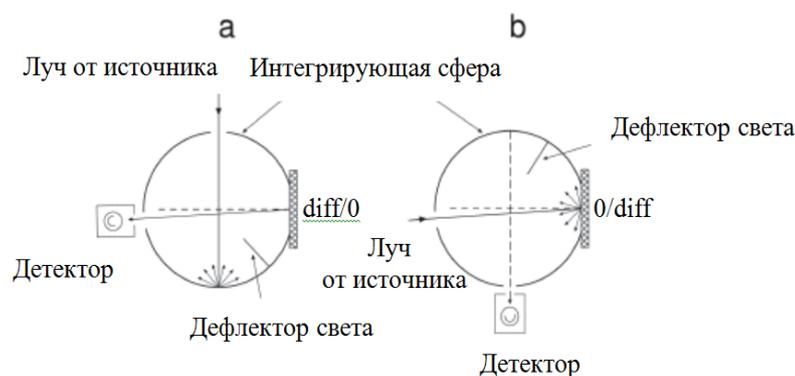


Рисунок 4 – Схематические диаграммы где (а) разность/0, и (б) 0/разностей стандарт, направленный на объекты в интегрирующей сфере

Регистрация спектров диффузного отражения осуществлялась на спектрометре Shimadzu с шагом 5 нм в области от 200 до 2500 нм. Схема измерения данного прибора основана на одновременном сравнении двух монохроматических лучей, исходящих от образца и эталона (рисунок 5). Источником света в УФ области служит дейтериевая лампа, а в видимой и ближней ИК области – галогенная лампа накаливания, что позволяет производить измерения в широких пределах длин волн.

На рисунке 5 показаны основные элементы спектрометра Shimadzu UV-3600Plus Series: 1 – источники УФ (дейтериевая лампа), видимого и ИК (галогенная лампа накаливания) света; 2 – двойная монохроматическая решетка голографирования; 3 – зеркало точной регулировки высоты луча; 4 – деполяризатор; 5 – прерыватель, обеспечивающий разделение луча для эталона и образца; 6 – развязки для лучей с эталона и образца; 7 – камера исследования коэффициента пропускания; 8 – высокочувствительный фотоумножитель и PbS Пельтье детектор; 9 – камера исследования коэффициента диффузного отражения.

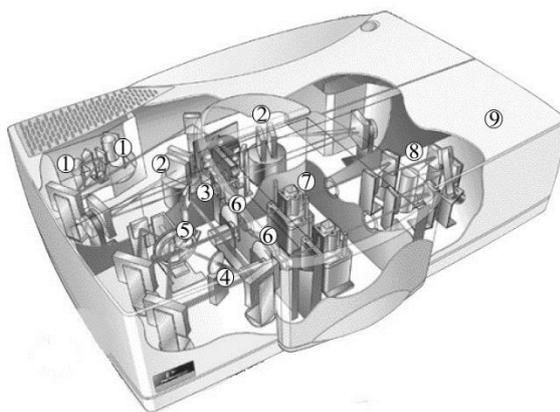


Рисунок 5 – спектрометр Shimadzu UV-3600Plus Series

Непосредственная регистрация коэффициента диффузного отражения образцов происходит в интегрирующей сфере диаметром 150 мм, внутренняя поверхность которой покрыта слоем  $BaSO_4$  с высокой отражательной способностью. Полный ход луча в спектрофотометре изображён на рисунке 6, где 1 – луч с образца; 2 – луч с эталона; 3 – зеркало; 4 – держатель образца для пропускания; 5 – световая ловушка; 6 – эталон; 7 – держатель эталона; 8 – образец; 9 – держатель образца для отражения; 10 – детектор.

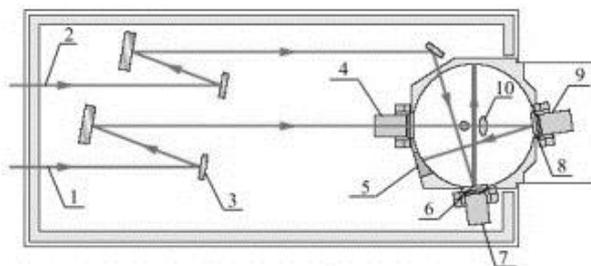


Рисунок 6 – Схема хода лучей в интегрирующей сфере спектрофотометра

### 2.3 ИК спектроскопия

Методы колебательной спектроскопии, включающие инфракрасную спектроскопию, позволяют наблюдать колебания связей в веществе. Наборы полос в ИК спектрах являются специфической характеристикой вещества. По этим спектрам вещество может быть идентифицировано, если его колебательный спектр уже известен. Кроме того, по ИК спектрам определяют симметрию и структуру молекул. Частоты основных колебаний, находимые из спектров

необходимы для расчёта термодинамических свойств веществ. Измерение интенсивности полос в спектрах позволяет проводить количественный анализ, изучать химические равновесия и кинетику химических реакций, контролировать ход технологических процессов. Отличие между ИК спектроскопией и ближней ИК спектроскопией (от 780 до 2500 нм) состоит в том, что в ИК спектроскопии в молекулах возбуждаются колебательные и вращательные движения, тогда как в ИК спектроскопии – только колебательные [10].

В результате взаимодействия потока излучения с веществом интенсивность потока ( $I_0$ ) уменьшается вследствие процессов поглощения (на величину  $I_A$ ), отражения ( $I_R$ ) и рассеяния ( $I_S$ ). Связь между этими величинами и интенсивностью потока  $I$ , прошедшего через вещества, выражается формулой [10]:

$$I_0 = I + I_A + I_R + I_S. \quad (4)$$

Появление полос в молекулярных спектрах связано с существованием в молекуле трёх видов движения: электронного, колебательного и вращательного. С точки зрения формы колебаний различают: валентные колебания, которые происходят в направлении химических связей и при которых изменяются межатомные расстояния; деформационные колебания, при которых изменяются валентные углы, а межатомные расстояния остаются постоянными. При поглощении инфракрасного излучения возбуждаются только те колебания, которые связаны с изменением дипольного момента молекулы. Все колебания, в процессе которых дипольный момент не изменяется, в ИК спектрах не проявляются [11].

При идентификации полимерных материалов, как правило, сначала анализируют наличие полос поглощения в области валентных колебаний двойной связи ( $3000$  и  $1680 \dots 1640 \text{ см}^{-1}$ ) и области деформационных колебаний этих связей ( $990 \dots 660 \text{ см}^{-1}$ ). Если они есть в ИК спектре, то полимеры можно отнести к ненасыщенным полимерам. Далее, используя таблицы характеристических ча-

стот, делают полное отнесение других полос поглощения к определённым атомным группировкам, составляющим звено молекулы [10].

С помощью ИК спектроскопии можно также определить и изучить межмолекулярные и внутримолекулярные водородные связи, т.к. их образование приводит: к сдвигу полосы в сторону меньших частот; уширению и увеличению интенсивности полосы, отвечающей валентному колебанию группы, участвующей в образовании водородных связей. Принципиальная схема прибора, используемого в фурье-спектроскопии, изображена на рисунке 7 [11].

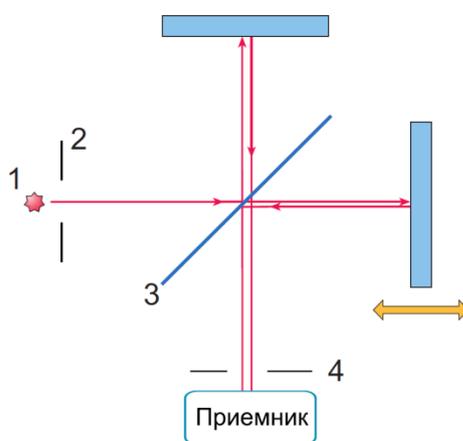


Рисунок 7 – Принципиальная схема фурье-спектрометра [11]

На рисунке 7 цифрами обозначено: 1 – источник излучения, 2 – входная диафрагма, 3 – светоделитель, 4 – выходная диафрагма. В её основе лежит интерферометр Майкельсона. При монохроматическом освещении входного отверстия интерферометра и при равномерном перемещении подвижного зеркала со скоростью  $v$  приёмником излучения, расположенным за выходной диафрагмой интерферометра, будет регистрироваться переменный сигнал  $\Phi(x)$ , соответствующий прохождению через выходную диафрагму интерферометра максимумов и минимумов интерференционной картины [11]:

$$\Phi(x) \sim B \cos^2(\pi vx) = \frac{B}{2} (1 + \cos(\pi vx)), \quad (5)$$

где  $B$  – яркость светового потока на входе в интерферометр;

$x$  – разность хода, равная удвоенной величине перемещения зеркала  $L$  и линейно зависящая от времени (с равномерной скоростью движения зеркал);

$\nu$  – частота излучения в  $\text{см}^{-1}$ .

Формула (6) отображает переменную составляющую зарегистрированного сигнала с учётом  $f = \nu/\lambda$  (частота модуляции):

$$\Phi(x) = \Phi_0 \cos(2\pi\nu x) = \Phi_0 \cos(2\pi f t). \quad (6)$$

При монохроматическом освещении входной щели интерферометра приёмник излучения регистрирует синусоидальный сигнал, интенсивность которого пропорциональна интенсивности сигнала на входе интерферометра, а частота зависит от скорости передвижения зеркала и от длины волны излучения. Если входное отверстие интерферометра освещено излучением с непрерывным спектром, то сигнал, регистрируемый приёмником, имеет вид, представленный в (7), где  $B_0$  – спектральная яркость. Спектр излучения восстанавливается с помощью обратного преобразования Фурье [11]:

$$\Phi(x) \sim \int_{\nu_1}^{\nu_2} B_\nu(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu. \quad (7)$$

Одно из преимуществ метода – в независимости спектрального разрешения от размеров оптических элементов. Поскольку фурье-спектрометры не требуют очень узких входных и выходных щелей, требования к созданию оптических схем без aberrаций при их конструкции сильно снижаются. По этой причине становится возможным создание оптических схем с большим отношением диаметра к его фокусу, что делает такие приборы более компактными при одинаковой светосиле по сравнению с щелевыми [12].

На рисунке 8 представлена подробная схема фурье-спектрометра с интерферометром Майкельсона. Прошедший через входную диафрагму свет падает на коллиматорное зеркало  $K_1$  и параллельным пучком направляется на светоделитель  $D$ . Светоделитель обычно представляет собой прозрачную плоскопарал-

лельную пластину с покрытием. Идеальный светоделитель должен отражать и пропускать ровно по 50 % света и не иметь поглощения во всей спектральной области работы прибора [13].

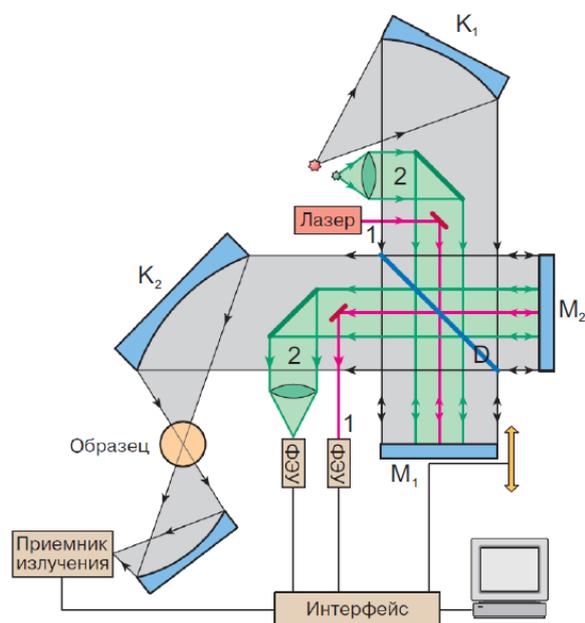


Рисунок 8 – Схема устройства фурье-спектрометра [13]

После светоделителя прошедший и отражённый пучки попадают на отражающие зеркала  $M_1$  и  $M_2$ . Их поверхность не должна отклоняться от идеальной более чем на  $1/20$  длины волны, отвечающей коротковолновой границе работы прибора. В последнее время вместо плоских пластин стали использовать тетраэдрические отражатели, составленные из трех взаимно перпендикулярных пластин. Такая конструкция позволила снизить требование к стабильности, поскольку для тетраэдрического отражателя падающий и отраженный лучи остаются параллельными при его наклонах [13].

Выходящее из интерферометра излучение фокусируется зеркальным объективом  $K_2$  в месте, куда помещается образец, если исследуются спектры поглощения. После этого свет фокусируется на приёмнике излучения. Важным элементом оптической схемы является система измерения разности хода между зеркалами интерферометра (на рисунке 8 обозначена цифрой 1). Для этой цели в него вводится излучение одномодового лазера (обычно это лазер He–Ne), ко-

торое в прецизионных приборах дополнительно стабилизируется. После прохождения через интерферометр монохроматический пучок генерирует при движении зеркала синусоидальный сигнал на специальном приемнике. Период синусоиды равен длине волны лазерного излучения  $\lambda_{\text{las}}$ . Этот сигнал после преобразования используется в создании командных импульсов для считывания показаний с приемника излучения в приемно – усилительной системе интерферометра при смещении подвижного зеркала на расстояние, равное  $\lambda_{\text{las}}$  или кратное этой величине. Благодаря такой системе фурье – спектрометр становится прибором с высокой точностью измерений частот спектральных линий, причем точность определяется точностью определения частоты генерации опорного лазера [13].

Иногда в схему встраивается еще один интерферометр — интерферометр белого света (обозначен на рисунке 8 цифрой 2). Он используется для определения нулевой разности хода между зеркалами. Дело в том, что для излучения с широким спектральным составом при нулевой разности хода световые колебания всех частот при сложении пучков на выходе интерферометра будут иметь одну и ту же фазу в разных пучках и в этом случае будут складываться амплитуды световых колебаний. Если разность хода велика, разности фаз колебаний для разных частот будут практически случайными и тогда складываются энергии волн с разными частотами, что дает вдвое меньшую освещенность на приемнике излучения, чем в случае сложения синхронизированных волн. По этой причине при перемещении подвижного зеркала в сигнале с приемника интерферометра белого света при нулевой разности хода возникает резкий пик [13].

## **2.4 Метод рентгеноструктурного анализа**

В основе рентгеноструктурного анализа (рентгенодифракционного анализа) лежит физическое явление – дифракция. В данном случае под дифракцией понимается явление сильного рассеяния волн на периодической решетке рассеивателя при определенных углах падения и длинах волн. Простейший случай такого явления возникает при рассеянии света на дифракционной решетке. Аналогичное явление наблюдается при рассеянии рентгеновского излучения,

используемого в рентгенофазном анализе, целью которого является идентификация вещества в смеси по набору его межплоскостных расстояний ( $d$ ) и относительным интенсивностями ( $I$ ) соответствующих линий на рентгенограмме. При этом интенсивные пики рассеяния наблюдаются тогда, как выполняется условие Вульфа-Брэгга (рисунок 9) [14]:

$$2d \cdot \sin 2\theta = n\lambda, \quad (8)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями;

$\theta$  – угол, под которым наблюдается дифракция;

$n$  – порядок дифракции;

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл, м.

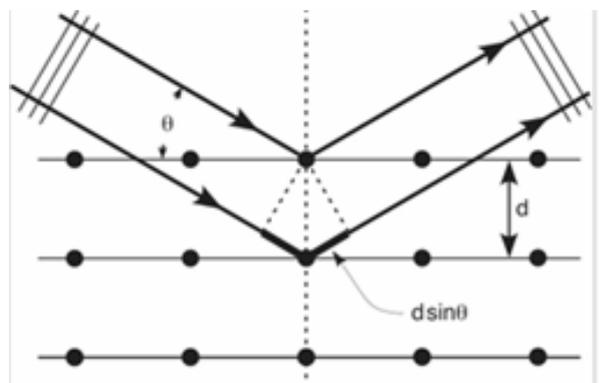


Рисунок 9 – Схема падения и отражения рентгеновского луча [14]

В случае взаимодействия порошка с монохроматическими рентгеновскими лучами всегда найдется для каждого сорта плоскостей определенное число кристалликов, попавших в «отражающее» положение. В этом случае под углом  $\theta$  будет наблюдаться дифракционный максимум для данного сорта плоскостей, характеризующийся разной интенсивностью. Угловое положение максимума будет определяться значением  $d$ , а последнее – геометрией кристаллической решетки.

Каждая фаза обладает своей кристаллической решеткой и характеризует-

ся только ей присущим набором межплоскостных расстояний  $d_{hkl}$ , в этом случае на рентгенограмме присутствуют пики одного вещества.

Если исследуемый объект состоит из нескольких фаз, то каждой фазе будет соответствовать своя собственная дифракционная картина. В этом случае на рентгенограмме присутствуют пики всех фаз образца. Интенсивность рефлексов каждой фазы будет зависеть от ее количества в исследуемой смеси и степени кристаллизации.

Определение структуры и фазового состава образцов проводили на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD ( $V = 40$  кВ,  $I = 40$  мА,  $Cu K_\alpha$ ) методом Дебая-Шеррера.

## **2.5 Метод растровой электронной микроскопии**

Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) – прибор класса электронный микроскоп, предназначенный для получения изображения поверхности объекта с высокой пространственным разрешением, также информации о составе, строении и других свойствах приповерхностных слоев. Основан на принципе взаимодействия электронного пучка с исследуемым объектом [15].

Основой сканирующего электронного микроскопа служит электронная пушка и электронная колонна, функция которой состоит в формировании острогофокусированного электронного зонда средних энергий (от 200 эВ до 50 кэВ) на поверхности образца. Прибор оснащен вакуумной системой, есть предметный столик, позволяющий перемещать образец минимум в трех направлениях. При взаимодействии электронов с образцом возникают несколько видов сигналов, каждый из которых улавливается специальным детектором. Изображения, продуцируемые микроскопом, могут быть построены с использованием различных сигналов, часто нескольких сигналов одновременно (во вторичных электронах, в отраженных электронах, рентгеновское изображение) [15].

Детекторы СЭМ позволяют отобрать и проанализировать излучение, возникшее в процессе взаимодействия, и частицы, изменившие энергию в результате взаимодействия электронного зонда с образцом. Исследование морфоло-

гии поверхности образцов проводились на растровом электронном микроскопе высокого разрешения маркой OXFORD MX2600FE в режиме вторичных электронов [15].

## **2.6 Бесконтактное измерение температуры**

Приборы для бесконтактного измерения температуры называется пирометрами. Их действие основано на измерении характеристик излучения тела, зависящих от температуры. Тело, температуру которого измеряют пирометром, должно находиться в состоянии термодинамического равновесия. Пирометры бывают различного типа. В яркостном пирометре температура определяют по яркости свечения объекта на фиксированной длине волны видимого света. Такие приборы, называются пирометрами с исчезающей нитью, имеют простое устройство и широко применяются [21].

В радиационных пирометрах регистрируется суммарное излучение, испускаемое телом на различных длинах волн. Действие таких приборов основано на законе Стефана-Больцмана для черного и серого тела. Далее рассматриваем только радиационный пирометр. Пирометр измеряет температуру тела 3 (рисунок 10). Диафрагма (отверстие) 2, расположенная вблизи приемника 1, ограничивает его телесный угол обзора и площадь круга 4, с которого излучение попадает в приемник.

В пирометрах применяют тепловые приемники, для которых чувствительность одинаковая для различных длин волн. Принцип действия приемника заключается в том, что излучение, поглощаемое приемником, повышает его температуру на небольшую величину  $\Delta T$ , пропорциональную поглощенному потоку, который в свою очередь, составляет определенную часть энергетической светимости тела  $R = \alpha \sigma T^4$ . Следовательно,  $\Delta T \sim T^4$ , а температура тела пропорциональна корню четвертой степени из приращения температуры приемника.

Приращение температуры измеряют электрическим датчиком, например термометром сопротивления.

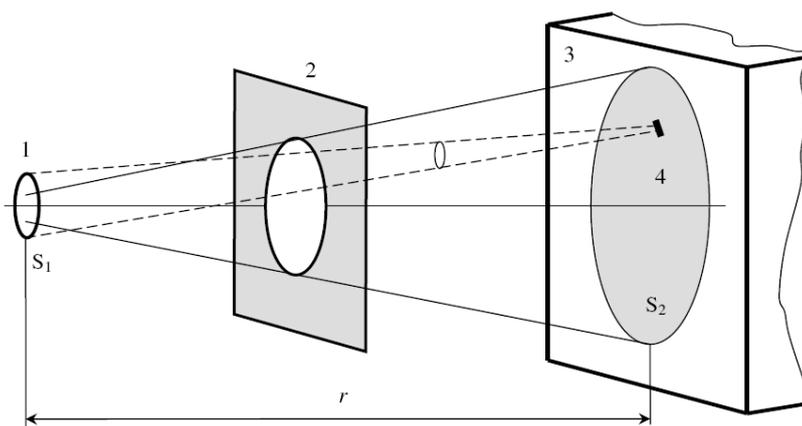


Рисунок 10 – Схема измерения температуры радиационным пирометром:

1 – приемник; 2 – диафрагма пирометра; 3 – тело, температура которого измеряют; 4 – площадка, с которой собирается излучение

Электронная схема преобразует сигнал датчика в цифровую форму, производит необходимые вычисления и выводит на индикатор значение температуры. Радиационный пирометр калибруют по излучению черного тела известной температуры. Прокалиброванный пирометр дает правильные значения температуры тел, мало отличающихся от абсолютно черных тел. Результат измерения температуры не зависит от расстояния между пирометром и объектом 3. Для этого размеры тела 3 должны превышать круг 4, с которого излучение попадает в приемник [16].

### 2.7 Методика расчета интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения

Значение интегрального коэффициент поглощения солнечного излучения ( $a_s$ ) рассчитывали в соответствии со стандартами ASTM (E490-00a и E903-96) [17]. Определение его производится из соотношения Кирхгофа:

$$a_s + \rho_s + \tau_s = 1. \quad (9)$$

Поскольку исследуемые порошки являются непрозрачными материалами, то есть интегральный коэффициент пропускания  $\tau_s$  равен нулю, то между  $a$  и интегральным коэффициентом отражения  $\rho_s$  существует однозначная связь:

$$a_S = 1 - \rho_S = 1 - \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \rho_\lambda S_\lambda d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} S_\lambda d\lambda}. \quad (10)$$

На практике интегральный коэффициент отражения  $\rho_s$  рассчитывается суммированием значений  $\rho_\lambda$  во всём спектральном диапазоне и определяется соотношением:

$$\rho_S = \frac{\sum_{i=1}^n \rho(\lambda_i) S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}{\sum_{i=1}^n S(\lambda_i) \Delta\lambda_i}, \quad (11)$$

где  $\rho_\lambda$  – спектральная отражательная способность:  $\Delta\lambda_i = (\lambda_{i+1} - \lambda_{i-1})/2$ ;

$S_\lambda$  – спектр излучения Солнца.

## 2.8 Определение укрывистости

За укрывистость принимают способность лакокрасочного материала при равномерном нанесении на одноцветную поверхность делать невидимым цвет последней или при нанесении на черно-белую подложку уменьшать контрастность между черной и белой поверхностями до исчезновения разницы между ними [18].

Сущность метода заключается в нанесении слоев лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до прекращения просвечивания черных и белых квадратов шахматной доски, подложенной под стеклянную пластинку.

Метод предназначен для определения укрывистости эмалей и красок в высушенных и невысушенных покрытиях, а также пигментов в невысушенных покрытиях.

Для проведения испытаний используют стеклянные пластинки размером 90×120 мм, толщиной от 1,2 до 1,8 мм по ГОСТ 683-75. А также пульверизатор позволяющий наносить на стеклянные пластинки слои лакокрасочного материала толщиной не более 20 мкм.

Доска шахматная изготавливается следующим образом: кусок белой чертежной (ГОСТ 597-73) или матовой типографской (ГОСТ 9095-73) бумаги размером 90×120 мм расчерчивают на 12 квадратов размером 30×30 мм и закрашивают их в шахматном порядке черной тушью; после высыхания туши лист бумаги наклеивают на стеклянную пластину или гладкую деревянную дощечку размером 90×120 мм. Коэффициент яркости белых квадратов после наложения стеклянной пластинки должен быть от 0,80 до 0,85, черных квадратов – не должен превышать 0,05.

Для определения укрывистости лакокрасочный материал разбавляют до рабочей вязкости. Пигменты предварительно растирают с натуральной олифой (ГОСТ 7931-76), затем пигментную пасту разбавляют олифой до получения готовой к применению краски.

На стеклянную пластинку, подготовленную по ГОСТ 8832-76 и взвешенную с погрешностью не более 0,0002 г, наносят один или два слоя лакокрасочного материала. Под стеклянную пластинку с нанесенными слоями лакокрасочного материала подкладывают шахматную доску и при рассеянном отраженном дневном свете наблюдают, просвечивают ли черные или белые квадраты шахматной доски. Если квадраты просвечивают, то наносят следующие слои до тех пор, пока разница между черными и белыми квадратами подложенной шахматной доски окончательно не исчезнет [19].

После полного укрытия окрашенную стеклянную пластинку взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. Перед взвешиванием и высушиванием необходимо удалять подтеки лакокрасочного материала с обратной стороны и с ребер пластинки. Каждый раз перед нанесением нового слоя лакокрасочный материал перемешивают.

### 3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

#### 3.1 Поглощательная способность порошков аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита

На рисунке 11 приводятся микрофотографии порошков углерода и оксида железа, сделанные методом растровой электронной спектроскопии. Для порошка углерода (рисунок 11 (а)) оценочный размер частицы составил 40 нм, в то время как порошок оксида железа (рисунок 11 (б)) менее однороден, и размеры его частиц составляют от 30 до 50 нм.

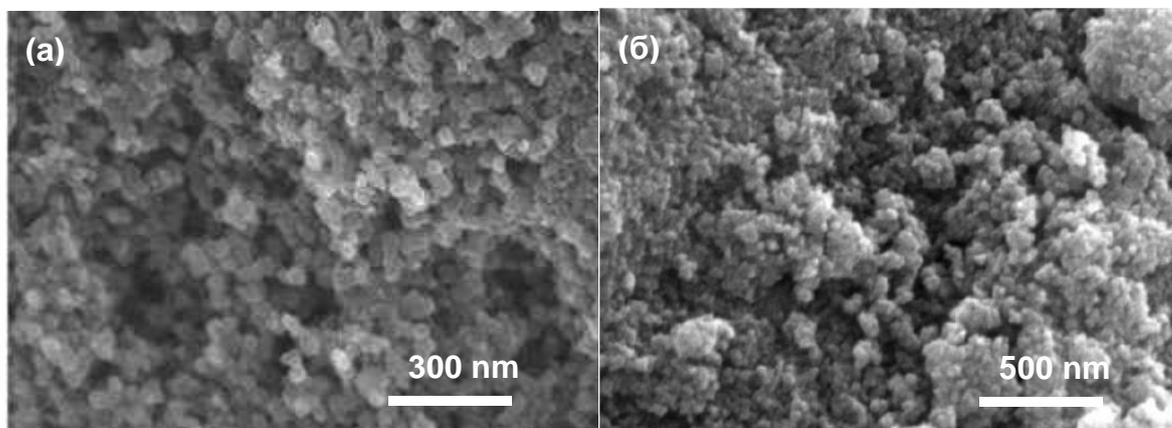


Рисунок 11 – Морфология поверхности порошков углерода (а) и оксида железа (б)

На спектре порошка углерода (рисунок 12 (а)) наблюдается характерное для аморфных веществ гало, что свидетельствует об отсутствии кристаллической структуры в исследуемом образце. Рефлекс в области  $25^\circ$ , обусловлен наличием углеродосодержащих соединений. Менее интенсивный рефлекс в области  $43^\circ$ .

Анализ данных РФА порошка оксида железа (рисунок 12 (б)) и литературных данных показал, что все характерные для  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  кубической сингонии пики присутствуют на экспериментально полученных данных, из чего можно заключить, что были получены наночастицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  кубической модификации кристаллической решетки.

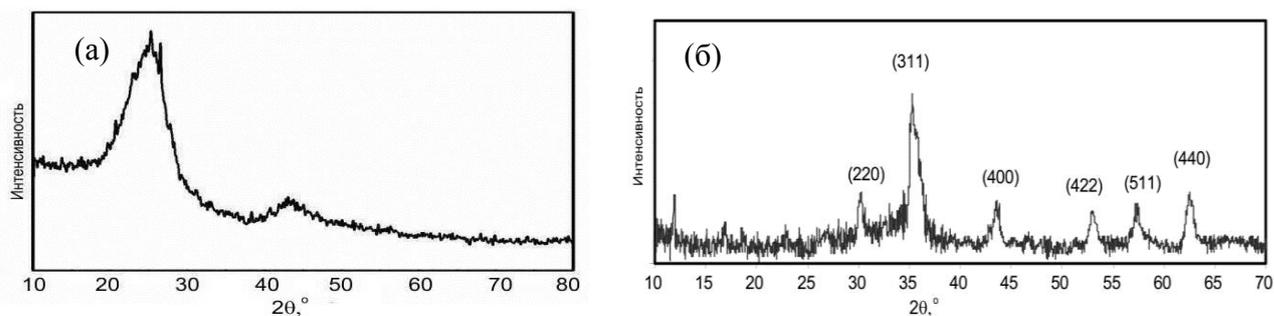


Рисунок 12 – РФА порошков углерода (а) и оксида железа (б)

Согласно расчету длина грани элементарной ячейки  $8,22 \text{ \AA}$ , откуда получаем, что объем элементарной ячейки равен  $556,42 \text{ \AA}^3$ . Однако, согласно данным [11] объем элементарной ячейки кубического  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  составляет  $621,38 \text{ \AA}^3$ , откуда следует, что кристаллическая решетка полученного порошка  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  сжата на 11%, это может объясняться механическими напряжениями в наночастицах [20].

На рисунке 13 представлены спектры отражения порошков углерода и наночастиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Из полученных спектров следует, что спектры данных образцов имеют малую отражательную способность, которая достигает 5 % практически во всем спектральном диапазоне. Несмотря на различный состав образцов в них регистрируются одинаковые полосы увеличения отражения вблизи 1500 и 2000 нм. В УФ области для нанопорошков  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  регистрируется резкое увеличение отражательной способности, а для аморфного углерода наоборот снижение.

Анализ спектров поглощения в зависимости от энергии фотонов позволяет определить природу полос поглощения. Из спектров, представленных на рисунках 14 и 15 следует, что спектры поглощения аморфного углерода от наночастиц оксида железа отличается коэффициентом поглощения в области до 4 эВ, где оксид железа имеет меньшее поглощение по сравнению с углеродом. В области свыше 4 эВ поглощение напротив выше у нанопорошков оксида железа. В ближней ИК области как для нанопорошков оксида железа, так и для углерода проявляются полосы поглощения вблизи

одинаковых значений энергий 0,64, 0,84 эВ. Это поглощение может быть обусловлено хемосорбированными газами [22].

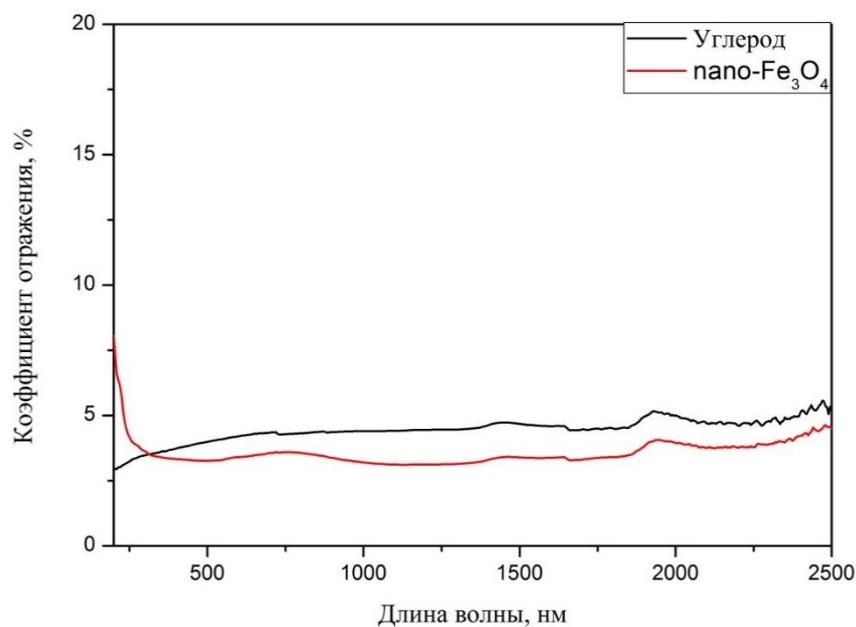


Рисунок 13 – Спектры отражения порошков углерода и оксида железа

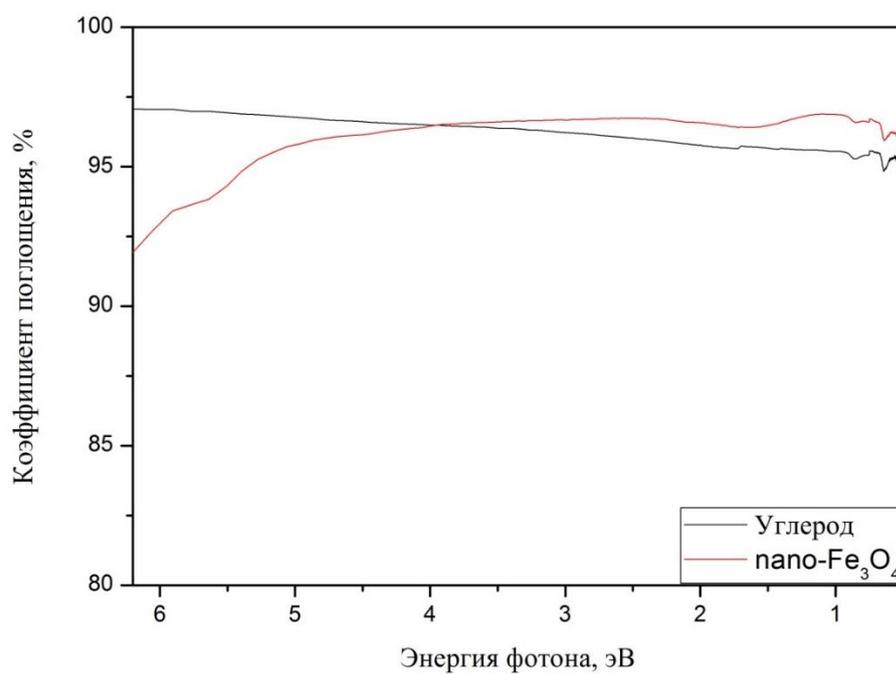


Рисунок 14 – Спектры поглощения порошков углерода и оксида железа

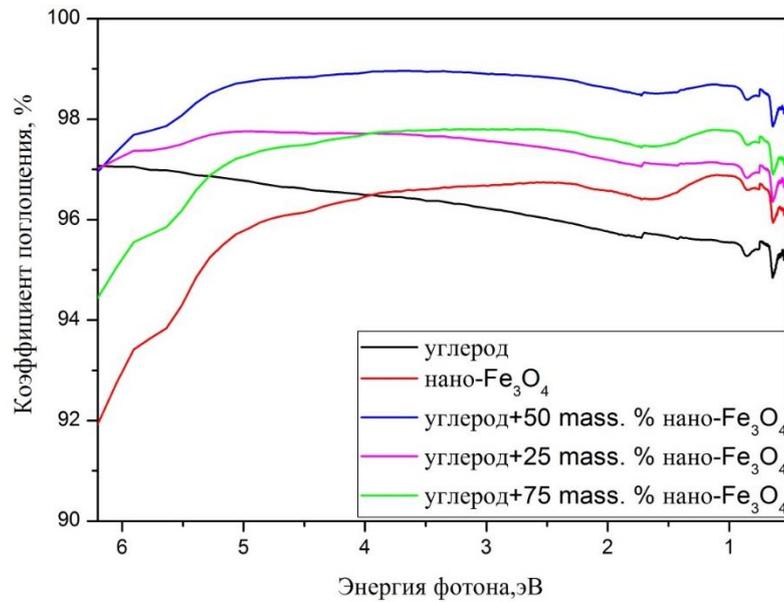


Рисунок 15 – Спектры поглощения порошков аморфного углерода, модифицированного оксида железа

На рисунке 16 представлена зависимость интегрального коэффициента поглощения аморфного углерода от концентрации наночастиц оксида железа, из которого следует, что при модифицировании аморфного углерода 50 масс. % наночастиц оксида железа коэффициент  $\alpha_s$  имеет наибольшее значение и достигает 0,982. Таким образом, введение наночастиц в порошки аморфного углерода приводит к увеличению поглощательной способности на 3 %.

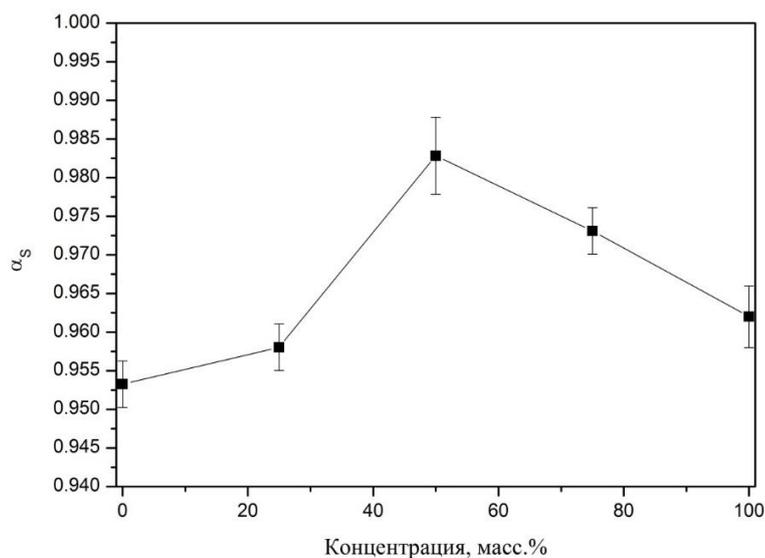


Рисунок 16 – Зависимость интегрального коэффициента поглощения аморфного углерода от концентрации наночастиц оксида железа

Порошки углерода характеризуются двумя механизмами поглощения энергии квантов. С одной стороны это поглощение на свободных носителях заряда. С другой стороны механизм фундаментального поглощения (рисунок 17). Вследствие того, что ширина запрещенной зоны аморфного углерода составляет менее 0,3 эВ, красная граница фотоэффекта лежит в области длинных волн. Излучение эффективно поглощается в широком диапазоне энергий квантов [23].

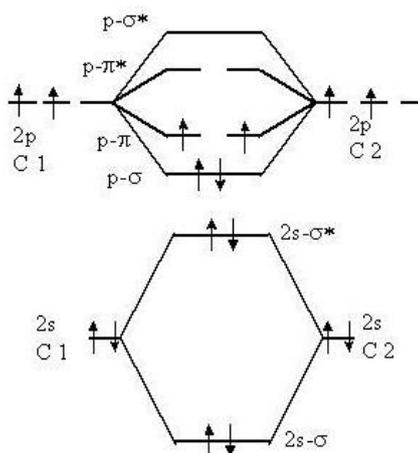


Рисунок 17 – Связи обуславливающие поглощения света в углероде

Весомый вклад в поглощение квантов аморфным углеродом вносит так называемый примесный механизм поглощения. Адсорбированные боковыми поверхностями частиц углерода атомы и молекулы, изменяют электронный спектр углерода и приводят к появлению в запрещенной зоне разрешенных примесных уровней. Последние активно участвуют в межзонных переходах электронов при поглощении квантов. При этом красная граница фотоэффекта смещается в сторону больших длин волн, и спектр поглощения расширяется.

Следует отметить, что структурные несовершенства решетки аморфного углерода, например вакансии, междоузельные и другие атомы, не связанные с присутствием чужеродных атомов, но искажающие симметрию окружения, также проявляют свойства доноров, акцепторов и ловушек, а следовательно, могут образовывать дополнительные разрешенные уровни и повышать поглощающую способность аморфного углерода [24].

Высокая поглощающая способность материала, состоящего из аморфного углерода, обусловлена не только их электронным строением, но и геометрией. В первую очередь сочетанием большой протяженности (до десятков и сотен микрометров) и малых диаметров (единицы — десятки нанометров), а также возможностью плотно упаковываться в жгуты. Расстояние между соседними частицами может быть уменьшено до десятых долей нанометра. Такое сочетание электронной структуры и геометрии частиц углерода позволяет создать материал с коэффициентом поглощения квантов, близким к 1.

Поглощение нанопорошками оксида железа обусловлена переходом электрона с иона более низкой валентности на ион более высокой валентности (рисунок 18). В кристалле черного железоксидного пигмента ион  $Fe^{2+}$  находится в октаэдрическом окружении ионов кислорода и имеет конфигурацию внешнего электронного слоя  $3s^23p^63d^5$ . Согласно теории кристаллического поля, основное состояние с пятью d – электронами не расщепляется. Таким образом, в соединении, где имеются ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , есть нерасщепленный уровень, который по энергетическому состоянию располагается между двумя уровнями, получающимися в результате расщепления основного состояния иона  $Fe^{2+}$ .

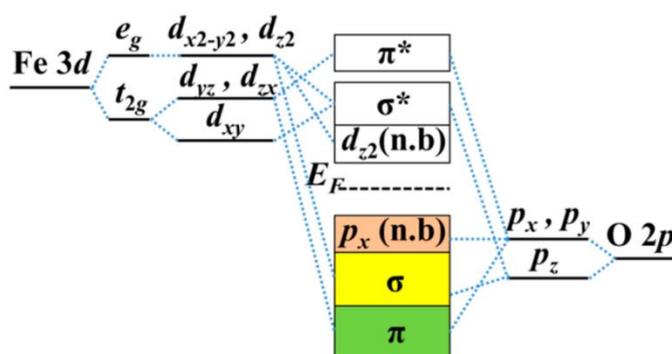


Рисунок 18 – Связи обуславливающие поглощения света в  $Fe_3O_4$

Область от  $1500$  до  $1800\text{ см}^{-1}$  используется для изучения внутримолекулярных взаимодействий (рисунок 19). В диапазоне от  $1500$  до  $4000\text{ см}^{-1}$  выходят колебания всех основных функциональных групп, поэтому она носит название области характеристических полос или функциональных групп. Эти группы ведут себя, как бы, изолированно и независимо от остальной части молекулы, так

как их частоты поглощения мало меняются при переходе от одного соединения к другому. Характеристическими могут быть полосы, соответствующие как валентным, так и деформационным колебаниям [13]. Полоса  $1250\text{ см}^{-1}$ , регистрируемая в спектрах, связана с колебаниями четырех координированных атомов углерода в  $sp^3$  валентном состоянии, являющихся узлами сложных разветвлений, наряду с атомами углерода в составе концевых СН-групп [14]. Возникновение полосы  $1700\text{ см}^{-1}$ , связанной с хемосорбцией углекислого газа [14].

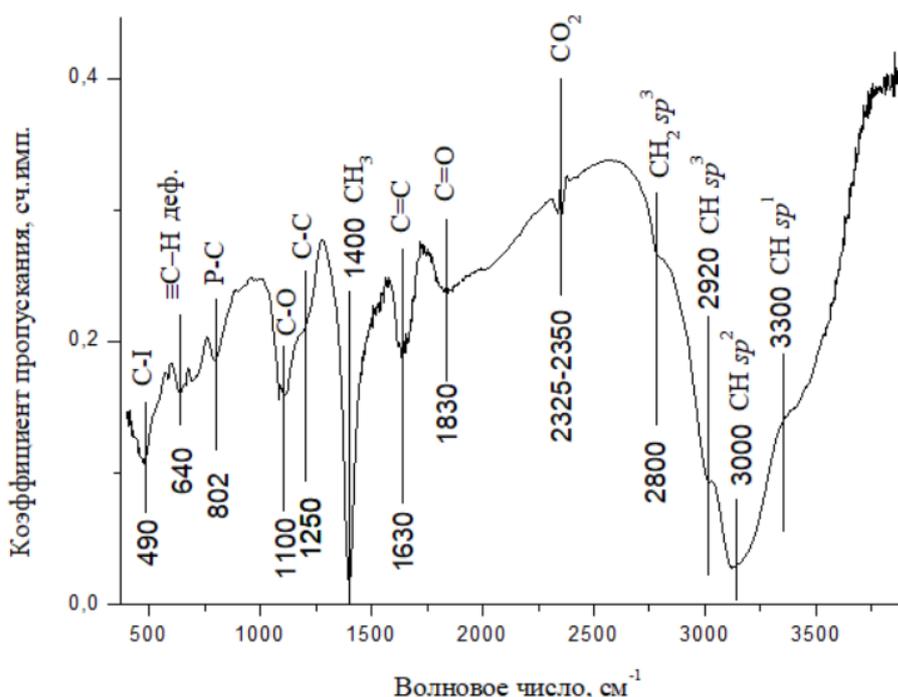


Рисунок 19 – ИК спектры порошков углерода

Таким образом установлено, что порошки аморфного углерода и оксида железа  $Fe_3O_4$  обладают высокой поглощательной способностью в УФ и видимой области спектра. Поглощение квантов света аморфного углерода определяется переходом электронов с уровней образованных  $\sigma-\sigma^*$ ,  $\pi-\pi^*$  связью и зоной проводимости, а также примесными дефектами и дефектами связанными с несовершенствами кристаллического строения. Поглощение квантов света наночастицами  $Fe_3O_4$  определяется наличием уровней  $Fe^{3+}$  вблизи уровня Ферми, что определяет малое значение запрещенной зоны [25].

### 3.2 Поглощательная способность покрытий на основе аморфного углерода, модифицированного наночастицами магнетита

Анализ спектров поглощения в зависимости от энергии фотонов позволяет определить природу полос поглощения. Из рисунка 20 следует, что спектры поглощения покрытий на основе аморфного углерода в зависимости от концентрации порошков отличаются коэффициентом поглощения в области менее 3 эВ. С увеличением концентрации лака происходит уменьшение коэффициента поглощения в ближней ИК области. В спектрах регистрируются полосы поглощения вблизи 855, 1675, 2150, 2280, 2345, 2465 нм, обусловленные поглощением различными овертонами С–Н молекул  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ , а также О–Н групп в полидиметилсилоксане – основным составляющим кремнийорганического лака [26].

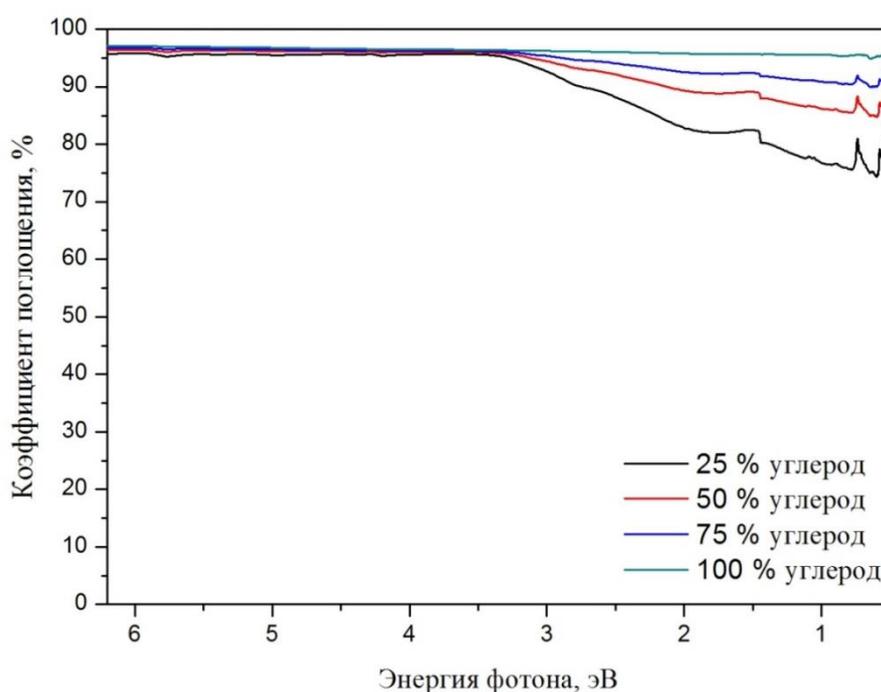


Рисунок 20 – Спектры поглощения покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода

По данным спектрам были рассчитаны интегральные значения коэффициента поглощения и получена зависимость от концентрации наночастиц оксида железа в аморфном углероде, представленная на рисунке 21. Зависимость резко возрастает с увеличением концентрации порошка, в области 75 об. %

имеет значение близкое к чистому порошку, после чего медленно уменьшается вплоть до значений поглощения чистого лака. Концентрацию в 75 % объемной доли порошка углерода, что можно считать наиболее эффективной пропорцией с точки зрения поглощательной способности и адгезионных свойств.

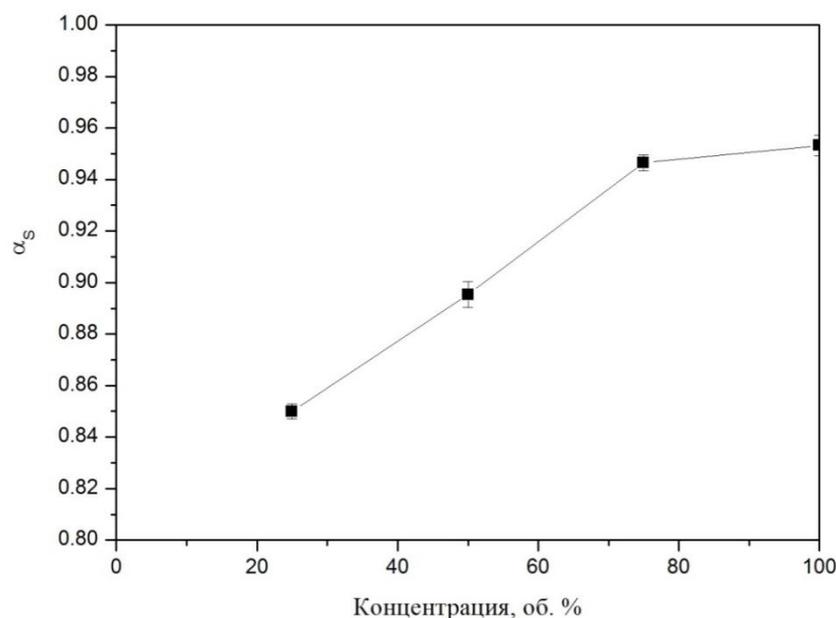


Рисунок 21 – Зависимость интегрального коэффициента поглощения покрытий на основе кремнийорганического лака от концентрации аморфного углерода

За укрывистость принимают способность лакокрасочного материала (ГОСТ 8784-75) при равномерном нанесении на одноцветную поверхность делать невидимым цвет последней или при нанесении на черно-белую подложку уменьшать контрастность между черной и белой поверхностями до исчезновения разницы между ними [27].

Сущность метода заключается в нанесении слоев лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до прекращения просвечивания черных и белых квадратов шахматной доски, подложенной под стеклянную пластинку.

В результате расчетов было установлено, что в среднем укрывистость высушенной пленки покрытия на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода равна:  $D_{25}=46,854 \text{ г/м}^2$ ;  $D_{50}=41,952 \text{ г/м}^2$ ;  $D_{75}=35,831 \text{ г/м}^2$ .

На рисунке 22 представлены спектры отражения покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированно-

го 75 об. % наночастицами магнетита. Из полученных спектров следует, что введение наночастиц магнетита приводит к увеличению интегрального значения коэффициента поглощения на 5 % [30].

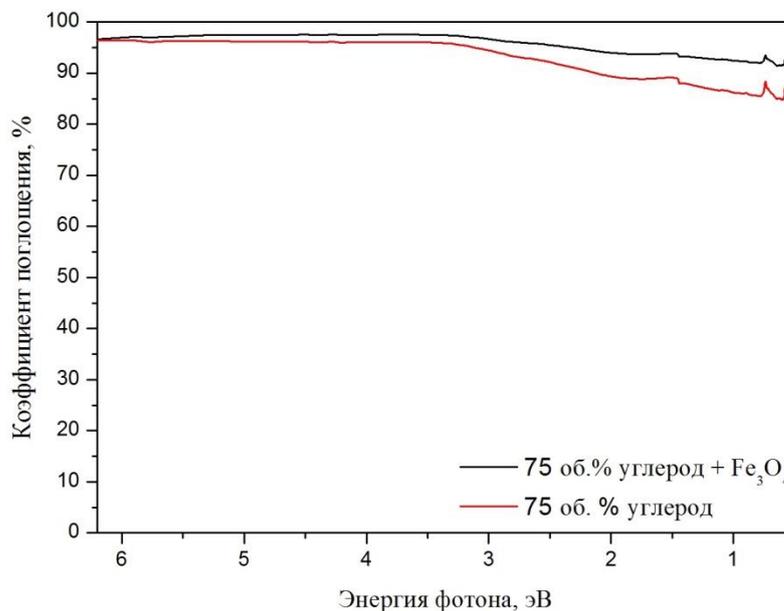


Рисунок 22 – Спектры поглощения покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированного 75 об. % наночастицами магнетита и не модифицированного

Оценка спектров поглощения покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированного 75 об. % наночастицами магнетита в зависимости от толщины нанесения показала (рисунок 23), что уменьшение толщины покрытия приводит к ухудшению поглощательной способности во всем спектральном диапазоне. Коэффициент поглощения для покрытий с толщиной 100 нм от 2 % до 5 % меньше чем у покрытий с толщиной 300 нм [28].

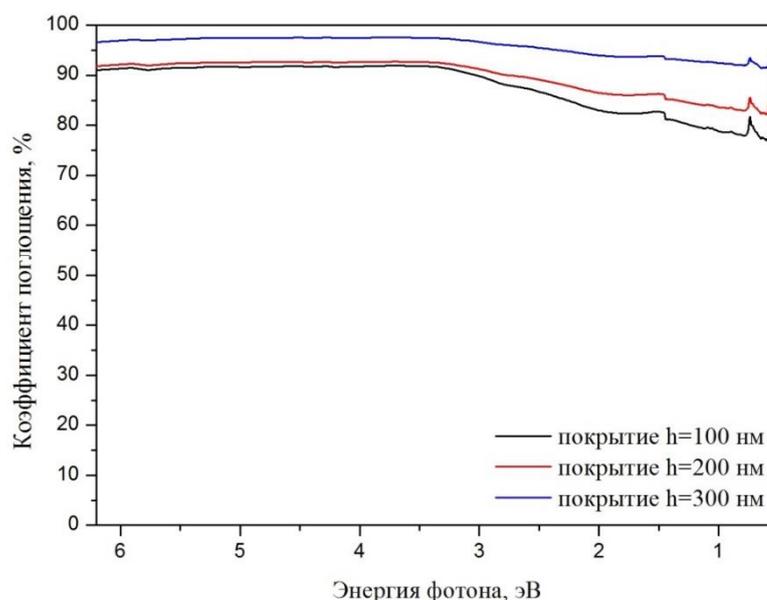


Рисунок 23 – Спектры поглощения покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированного 75 об. % наночастицами магнетита в зависимости от толщины нанесения

Были проведены исследования зависимости температуры покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированного 75 об. % наночастицами магнетита от времени (рисунок 24).

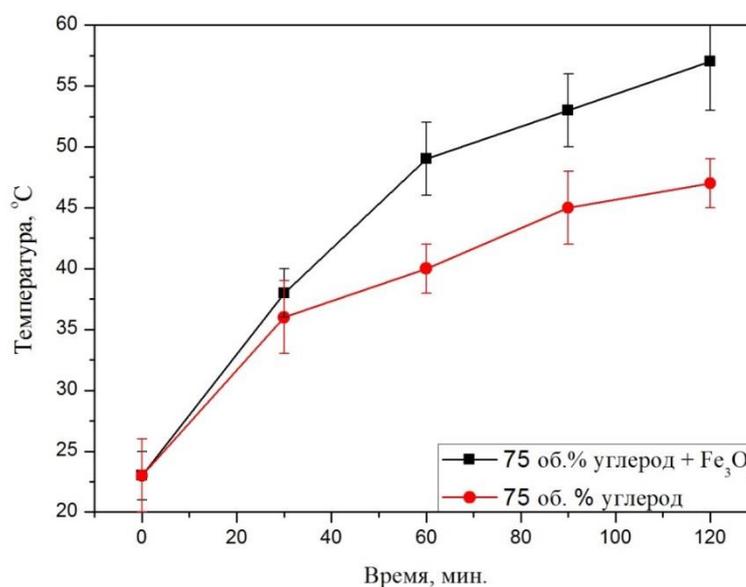


Рисунок 24 – Зависимость температуры покрытий на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированного 75 об. % наночастицами магнетита с толщиной слоя 300 нм от времени (при температуре окружающей среды от 20 °C до 28 °C)

В покрытиях с модифицированными порошками углерода нагрев происходит быстрее и достигаются более высокие температуры от 5 % до 15 % в отличие от покрытий на основе только аморфного углерода [29].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы оптические свойства порошков и покрытий на основе аморфного углерода при различном объеме концентрации кремнийорганического лака и наночастиц магнетита, были сделаны следующие выводы:

1) Интегральный коэффициент поглощения покрытий с содержанием лака 25 об. % совпадает с порошками аморфного углерода не менее чем на 5 % и составляет  $\alpha_S=0,95$ .

2) Уменьшение интегрального коэффициента поглощения покрытий на основе кремнийорганического лака определяется уменьшением коэффициента поглощения лака в ближней ИК области по сравнению с порошками аморфного углерода.

3) Наличие кремнийорганического лака в качестве связующего не оказывает влияние на снижение коэффициента поглощения в УФ и видимой области спектра.

4) Покрытия на основе кремнийорганического лака и аморфного углерода, модифицированного 75 об. % наночастицами магнетита приводит к увеличению поглощения света в УФ, видимом и ИК диапазонах спектра.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- 1 R. B. RamGupta, ed., *HydrogenFuel: Production, Transportation, andStorage*, BocaRaton, FL: CRC, 2009.
- 2 B. D. Wedlock, Thermo-photo-voltaic energy conversion, *Proc. IEEE*, 51:694–698, 1963.
- 3 R. E. Black, P. F. Baldasaro, and G. W. Charache, Thermophotovoltaics-development status and parametric considerations for power applications, *Proc. of 18th International Conference on Thermoelectrics*, 18:639–644, 1999.
- 4 P. Bermel, M. Ghebrebrhan, W. Chan, Y. X. Yeng, M. Araghchini, R. Hamam, C. H. Marton, K. F. Jensen, M. Soljacic, J. D. Joannopoulos, S. G. Johnson, and I. Celanovic, Design and global optimization of high-efficiency thermophotovoltaic systems, *Opt. Express*, 18:A314 – A334, 2010.
- 5 C. E. Kennedy, Review of mid- to high temperature solar selective absorber materials, Report, Golden, CO: National Renewable Energy Laboratory Research, 2002.
- 6 C. M. Lampert, Coatings for enhanced photothermal energy collection. I: Selective absorbers, *Sol. Energy Mater.*, 1:319–341, 1979.
- 7 E. Randich and D. D. Allred, Chemically vapor-deposited ZrB<sub>2</sub> as a selective solar absorber, *Thin Solid Films*, 83:393–398, 1981.
- 8 A. Donnadieu and B. O. Seraphin, Optical performance of absorber–reflector combinations for photothermal solar energy conversion, *J. Opt. Soc. Am.*, 68:292–297, 1978.
- 9 M. Okuyama, K. Saji, T. Adachi, H. Okamoto, and Y. Hamakawa, Selective absorber using glow-discharge amorphous silicon for solar photothermal conversion, *Sol. Energy Mater.*, 3:405–413, 1980.
- 10 Daniel M. Applin, et. al. Ultraviolet spectral reflectance of carbonaceous materials, *Icarus* 307, 40-82, 2018.
- 11 Коншина Е.А. Аморфный гидрогенизированный углерод и применение его в оптических устройствах. – СПб: СПб НИУ ИТМО, 2010. – 91 с.

- 12 Анисимова Н.А. Идентификация органических соединений: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»). – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. – 95с.
- 13 R.M. Cornell, U. Schwertmann, Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization, Wiley-VCH, 2008.
- 14 J.M.D. Coey, C.L. Chien, Half-Metallic Ferromagnetic Oxides, MRS Bulletin 28 (2003) 720-724.
- 15 W.K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak, W. Maniukiewicz, Reduction Behavior of Iron Oxides in Hydrogen and Carbon Monoxide Atmospheres, Applied Catalysis A: General 326 (2007) 17-27.
- 16 Алмалиев А. Н., Копытин И. В., Корнев А. С., Чуракова Т. А. Термодинамика и статистическая физика: Статистика идеального газа. — Воронеж: Ворон. гос. ун-т, 2004. — 79 с.
- 17 Базаров И. П. Термодинамика. — 5-е изд. — СПб. — М. — Краснодар: Лань, 2010. — 384 с. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — ISBN 978-5-8114-1003-3.
- 18 Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. — Химия, 1987.
- 19 Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных материалов. — Химия, 1989.
- 20 David Bradley Black is the new black // Materials Today Volume 21, Issue 4May 2018 Pages 322-323
- 21 Линевег Ф. Измерение температур в технике. Справочник. — Москва «Металлургия», 1980
- 22 Агнихотри, О. Селективные поверхности солнечных установок [Текст] / О. Агнихотри, Б. Гупта ; пер. с англ. Г. А. Гухман ; под ред. М. М. Колтуна. - Москва : Мир, 1984. – 277 с.
- 23 Ke Xu, Miao Du, LeiHao, Jing Mi, Qinghe Yu, Shijie Li A review of high-temperature selective absorbing coatings for solar thermal applications // Journal of Materiomics Volume 6, Issue 1, March 2020, Pages 167-182.

24 ZhonghuaChen, Tobias Boström Electrophoretically deposited carbon nano-tube spectrally selective solar absorbers // Solar Energy Materials and Solar Cells Volume 144, January 2016, Pages 678-683.

25 Yuping Duan, Wei Liu, Lulu Song, Tongmin Wang A discrete structure: FeSiAl/carbon black composite absorption coatings // Materials Research Bulletin-Volume 88April 2017Pages 41-48.

26 Zhonghua Chen, Tobias Boström Accelerated ageing tests of carbon nano-tube spectrally selective solar absorbers // Solar Energy Materials and Solar CellsVolume 157December 2016Pages 777-782.

27 Qi-Chu Zhang Recent progress in high-temperature solar selective coatings // Solar Energy Materials and Solar CellsVolume 62, Issues 1–215 April 2000Pages 63-74.

28 Zhen Xiang, Yiming Song, Juan Xiong, Zhongbin Pan Enhanced electromagnetic wave absorption of nanoporous Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> @ carbon composites derived from metal-organic frameworks // CarbonVolume 142 February 2019 Pages 20-31.

29 Rong Fu, Xiaofeng Wu, Xingli Wang, Wei Ma Low-temperature hydrothermal fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanostructured solar selective absorption films // Applied Surface ScienceVolume 45815 November 2018Pages 629-637

30 Shixiang Liu, Bing Yu, Song Wang, Youqing Shen, Hailin Cong Preparation, surface functionalization and application of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles // Advances in Colloid and Interface ScienceVolume 281July 2020Article 102165.