

ЧЕТЫРНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



УГЛЕРОДНОЕ
ОБЩЕСТВО

Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

**Четырнадцатая Международная конференция
«Углерод: фундаментальные проблемы науки,
материаловедение, технология»**

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ГНЦ РФ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

ГК УНИХИМТЕК

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

ООО «НаучСпецПрибор»

АО «ИНУМиТ»

ООО «ИНФРА Технологии»

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита «НИИГрафит»

ООО «ДИАТОН»

ООО «ИУТ»



Материалы сборника подготовлены к изданию оргкомитетом конференции на основе оригиналов авторских рукописей. Ответственность за достоверность сведений и хранение государственной или корпоративной тайны несут авторы публикаций.

СОСТАВ

Организационного комитета по проведению 14-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

- АВДЕЕВ**
Виктор Васильевич – Профессор, д.х.н., Генеральный секретарь Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ЗАО «Унихимтек», г. Москва
- БЛАНК**
Владимир Давыдович – Профессор, д.ф.-м.н., Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Научный руководитель ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- БРАЖКИН**
Вадим Вениаминович – Академик РАН, д.ф.-м.н., Директор ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк
- ТЕРЕНТЬЕВ**
Сергей Александрович – к.т.н., Директор ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

Члены Организационного комитета:

- ВИТЯЗЬ**
Пётр Александрович – Академик НАН Беларуси, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси, г. Минск
- ВОЛОДИН**
Алексей Михайлович – Генеральный директор ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань
- ГАРЕЕВ**
Артур Радикович – к.т.н., заместитель директора по науке и инновациям АО «НИИграфит», г. Москва
- ГОЛУБЕВ**
Александр Александрович – к.т.н., член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- ГРУЗИНОВА**
Елена Николаевна – Зам. директора департамента государственной научной и научно-технической политики, Минобрнауки России, Москва
- ДУДОЧКИН**
Владимир Евгеньевич – Глава городского округа Троицк в г. Москве
- ЗОРИН**
Сергей Владимирович – Исполнительный директор ООО «Завод углеродных и композиционных материалов» (ООО «ЗУКМ»), г. Челябинск
- КОМИССАР**
Олег Николаевич – к.т.н., заместитель генерального директора по науке и развитию ОНПП «Технология», г. Обнинск

- КОСТИКОВ
Валерий Иванович
- Чл.-корр. РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НИТУ «МИСиС», г. Москва
- ЛИХОЛОБОВ
Владимир Александрович
- Чл.-корр. РАН, д.х.н., профессор, научный руководитель ФГБУН ИППУ СО РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», заместитель председателя Президиума СО РАН, г. Омск
- УСЕИНОВ
Алексей Серверович
- к.ф.-м.н., заместитель директора по научной работе ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- ФИЛОНОВ
Михаил Рудольфович
- д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям, НИТУ «МИСИС», г. Москва

СОСТАВ

Программного комитета по проведению 14-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

БЕЙЛИНА
Наталия Юрьевна – д.т.н., зам. руководителя Московского регионального отделения
Общероссийской общественной организации специалистов в
области углерода и углеродных материалов «Углеродное
общество», АО «НИИГрафит», г. Москва

МОРДКОВИЧ
Владимир Зальманович – Профессор, д.х.н., заместитель директора по научной работе
ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

Члены Программного комитета:

БУБНЕНКОВ
Игорь Анатольевич – д.т.н., АО «НИИГрафит», г. Москва

ДАВЫДОВ
Валерий Александрович – д.х.н., с.н.с., ИФВД РАН, Москва, Россия

ИОНОВ
Сергей Геннадьевич – д.ф.-м.н., ЗАО «Унихимтек», г. Москва

НОЖКИНА
Алла Викторовна – д.т.н., АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва

СОРОКИН
Борис Павлович – Профессор, д.ф.-м.н., ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Абрамов О.Н.</u> , Жигалов Д.В., Приходько Д.Д., Батова Н.И., Куржумбаев Д.Ж., Вербец Д.Б. УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ИЗ ИЗОТРОПНОГО НЕФТЯНОГО ПЕКА, ЛЕГИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	17
<u>Алдабергенов А.Н.</u> , Альмухаметов М.К., Жаканов А.А. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА	19
<u>Антанович А.А.</u> , Колесников С.А. ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ОБРАЗЦОВ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ	21
Голубев Е.А., <u>Антонец И.В.</u> , Королев Р.И. ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО УГЛЕРОДА	23
<u>Апкадилова Н.Г.</u> , Крылова К.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА	25
<u>Асафьев Н.О.</u> , Сорокин Б.П., Овсянников Д.А., Квашнин Г.М., Попов М.Ю., Бланк В.Д. СВЧ АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ	27
Баграмов Р.Х. ПОЛУЧЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ МИКРО- И НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ	29
Бейлина Н.Ю. К ВОПРОСУ О СПЕКАНИИ КОКСОПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	30
<u>Блантер М.С.</u> , Борисова П.А., Бражкин В.В., Ляпин С.Г., Свиридова Т.А., Филоненко В.П., Кондратьев О.А. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С МЕТАЛЛАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	33
<u>Большаков А.П.</u> , Ральченко В.Г., Юров В.Ю., Бушуев Е.В., Хомич А.А., Алтахов А.С., Ашкинази Е.Е., Рыжков С.Г., Власов А.В., Зяблюк К.Н. ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СВЧ ПЛАЗМЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ПЛОТНОСТЯХ МОЩНОСТИ	35
<u>Бондаренко М.Г.</u> , Терентьев С.А. ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ВЫГЛАЖИВАНИЯ АЛМАЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСА	37

<u>Брудник С.В.</u> , Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Мостовой А.С., Целуйкин В.Н., Неверная О.Г. СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТ-МОДИФИЦИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА	39
<u>Бубненко И.А.</u> , Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Волков В.В., Маркова И.Ю., Николаев Е.Д., Синицын Д.Ю., Чеблакова Е.Г. СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕКОВОГО КОКСА ДО И ПОСЛЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ	41
<u>Буга С.Г.</u> , Корнилов Н.В., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Бланк В.Д. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИОДЫ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ	43
<u>Буга С.Г.</u> , Кузнецов М.С., Кулагина Д.А., Лупарев Н.В. НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИК ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО АДМИТТАНСА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ	45
<u>Варламова Л.А.</u> , Сорокин П.Б. ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ДЕФЕКТНОМ БИГРАФЕНЕ	47
<u>Василец В.Н.</u> , Шульга Ю.М. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ	49
<u>Вербец Д.Б.</u> , Находнова А.В., Маркова И.Ю., Николаев Е.О., Бубненко И.А., Синицын Д.Ю., Кошелев Ю.И. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ПРОГРЕВА ФИЛАМЕНТА ЖГУТА УВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 1000 ДО 2800 °С	51
<u>Вилков И.В.</u> , Кетков С.Ю., Обьедков А.М., Забродина Г.С., Аборкин А.В. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ TiC/МУНТ В КАЧЕСТВЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ	53
<u>Вилков И.В.</u> , Додонов В.А., Кетков С.Ю., Обьедков А.М. НАПОЛНИТЕЛИ АКРИЛАТНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	55
<u>Галиахметова Л.Х.</u> , Баимова Ю.А. ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ	57
<u>Гладких Е.В.</u> , Решетов В.Н. ПРИМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ К КОНСТРУКЦИОННЫМ СПЛАВАМ ДЛЯ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ	58

<u>Голубев Е.А., Шека Е.Ф.</u> ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХАРАКТЕРА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АМОРФНОГО sp^2 УГЛЕРОДА: ИК ПОГЛОЩЕНИЕ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ	59
<u>Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</u> ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОЧАСТИЦ С РЕШЕТКОЙ ТИПА АЛМАЗА НА ПРИМЕРЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ	61
<u>Горина В.А., Малинина Ю.А., Чеблакова Е.Г.</u> ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	63
<u>Мордкович В.З., Горшков А.С., Синева Л.В., Грязнов К.О., Митберг Э.Б.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА	65
<u>Грязнова М.И., Лугвищук Д.С., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З.</u> ПАСТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ИЗМЕРЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ	67
<u>Давыдов В.А.</u> САМООРГАНИЗАЦИЯ УГЛЕРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ	69
<u>Данилов И.В., Громницкая Е.Л., Бражкин В.В.</u> ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В 1-БРОМАДАМАНТАНЕ И 1-ХЛОРАДАМАНТАНЕ: СХОДСТВО И УНИКАЛЬНЫЕ ЧЕРТЫ	70
<u>Дежкина М.А., Комленок М.С., Седов В.С., Дьяков С.А., Клименко О.А., Гиппиус Н.А.</u> ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АЛМАЗНОЙ МЕМБРАНЕ ДЛЯ ИК-ДИАПАЗОНА	72
<u>Jalolov F.N., Kvashnin A.G.</u> MACHINE LEARNING DRIVEN METHOD FOR SIMULATING OF MECHANICAL PROPERTIES OF SINGLE- AND POLYCRYSTALLINE DIAMOND	74
<u>Дигуров Р.В., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Мартюшов С.Ю., Поляков С.Н., Терентьев С.А.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УПРУГОСТИ В ИЗОГНУТЫХ СВЕРХТОНКИХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНАХ АЛМАЗА	76

<u>Дмитриев А.В.</u> , Жеребцов Д.А., Пыхова Н.В. ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФЕНОВЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ	78
<u>Дроздова Е.И.</u> , Лукина И.Н., Екимов Е.А., Черногорова О.П., Сиротинкин В.П. ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ	80
<u>Елесина В.И.</u> , Чурилов Г.Н., Исакова В.Г., Внукова Н.Г., Глущенко Г.А. ВЫДЕЛЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ЭКСТРАКТОРЕ С МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ	81
<u>Ерохин С.В.</u> , Танг Д.М., Сорокин П.Б., Гольберг Д.В. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ХИРАЛЬНОСТИ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И МЕДЛЕННОМУ УДЛИНЕНИЮ	83
<u>Дмитриев А.В.</u> , <u>Ершов А.А.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЧЕШУЙЧАТОГО ГРАФИТА В КАЛИБРОВКЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА	85
<u>Овсянников Д.А.</u> , <u>Жуков В.В.</u> , Гордеева Т.А., Антипина Л.Ю., Сорокин П.Б., Кульницкий Б.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ	87
<u>Игнатъев С.Д.</u> , Статник Е.С., Степашкин А.А. ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ	89
<u>Карапетян В.К.</u> , Чекин Р.В., Данилов Е.А. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	91
<u>Квашнин Д.Г.</u> , Демин В.А., Чернозатонский Л.А. ТВИСТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ	93
<u>Клеусов Б.С.</u> , Чеблакова Е.Г. МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА	94
<u>Клименко И.В.</u> , Трусова Е.А., Афзал А.М., Лобанов А.В., Хромов А.В. ОПТИЧЕСКИЕ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕН-МЕТАЛЛ(Al, Zn)-ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ	96
<u>Клименко И.В.</u> , Трусова Е.А., Афзал А.М., Юрина Л.В. СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДАХ	98

<u>Козлов А.П., Шашурин Д.А., Сулова Е.В., Шелков Г.А., Лапкин А.В., Рожков В.А., Сотенский Р.В., Медведев О.С.</u> КОМПОЗИТНЫЙ КонтРАСТИРУЮЩИЙ АГЕНТ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ И ГРАФЕНА ДЛЯ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ	100
<u>Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДА НИОБИЯ РЕАКЦИЕЙ НИОБИЯ С АЦЕТОНОМ	102
<u>Кондранова А.М., Городецкий Д.В., Баскакова К.И., Шляхова Е.В., Гусельников А.В., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В СТРУКТУРЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО МАССИВА УНТ И ЕГО МОДИФИКАЦИЯ	104
<u>Короткова М.А., Гожикова И.О., Лермонтов С.А., Кулаков В.И., Антонов В.Е., Федотов В.К., Баркалов О.И., Гавриличева К.А., Ефимченко В.С.</u> СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiO₂/C	105
<u>Коцун А.А., Столярова С.Г., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.</u> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ MoS₂ И УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	107
<u>Кочервинский В.В., Баскаков С.А., Шульга Ю.М., Мальшикина И.А., Киселев Д.А., Бурьянская Е.Л.</u> ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ	108
<u>Курочицкий Н.Д., Комленок М.С., Кудрявцев О.С., Пастернак Д.Г., Власов И.И., Конов В.И.</u> ЛАЗЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АЛМАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ	110
<u>Ларионов К.В., Сорокин П.Б.</u> МАГНИТНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ДРУГИХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	112
<u>Лешок А.В., Роговой А.Н., Логинов Д.В., Солонинкина М.В.</u> СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АНТРАЦИТА РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ	113
<u>Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Биндюг Д.В., Николаев Е.О., Сеницын Д.Ю., Кошелев Ю.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАРК УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА	115
<u>Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Герасимова А.В., Нескоромная Е.А., Бабкин А.В.</u> СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАПРАВЛЕННЫМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ	117

<u>Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Герасимова А.В., Бабкин А.В., Нескоромная Е.А.</u> ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ АДСОРБЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	119
<u>Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Гайдамавичюте В.В., Шелякин И.Д.</u> АДСОРБЦИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ	121
<u>Мохаммад Хуссом, Степашкин А.А.</u> ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНАПОЛНЕННОГО ПОЛИСУЛЬФОНА	123
<u>Мухин В.М.</u> НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, НАУКИ И ЭКОЛОГИИ	125
<u>Насрауи М., Урванов С.А., Филимоненков И.С., Цирлина Г.А., Мордкович В.З.</u> ПЕРСПЕКТИВЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ	128
<u>Нескоромная Е.А., Бабкин А.В., Меметова А.Е.</u> СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОКСИД ГРАФЕНА/КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА, ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД	131
<u>Ножкина А.В., Ягудаев Ю.В., Костиков В.И., Храмченкова Е.С., Катаева Э.Р., Кручинина А.П.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ HPHT И CVD, НА ПРОЦЕССЫ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ	133
<u>Овсянников Д.А., Асафьев Н.О., Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</u> ИНТЕГРИРОВАННАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА "МНОГООБЕРТОННЫЙ СВЧ ОАВ-РЕЗОНАТОР + КАМЕРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА АЛМАЗНЫХ НАКОВАЛЬНЯХ"	135
<u>Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Машкова Е.С., Овчинников М.А.</u> ИОННО-ЛУЧЕВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ РАДИАЦИОННЫХ СМЕЩЕНИЙ	137

<u>Окотруб А.В.</u> , Федосова А.А., Гурова О.А., Сысоев В.И., Седельникова О.В., Булушева Л.Г. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЗАПОЛНЕННЫХ ФОСФОРОМ И СЕРОЙ	139
<u>Осипов Н.И.</u> , Столбов Д.Н., Архипова Е.А., Иванов А.С., Алдошин С.М. ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	140
<u>Полякова П.В.</u> , Галияхметова Л.Х., Баимова Ю.А. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКОМКАННОГО ГРАФЕНА	142
<u>Пономарев И.В.</u> , Трусова Е.А. ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НА СПЕКАЕМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО CeO₂	144
<u>Ророва А.Н.</u> , Sozinov S.A. PREPARATION OF ASPHALTENE FILMS FROM COAL TAR PITCH	146
<u>Ророва А.Н.</u> , Sozinov S.A. DETERMINATION OF COKE STRUCTURE BY XRD - AND SEM TECHNIQUE	147
<u>Романов Н.С.</u> , Гурова Е.М., Данилов Е.А. ПОЛУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ВЫСОКОТЕПЛОПРОВОДНЫХ СИЛИКОНОВЫХ ТЕРМОПРОКЛАДOK ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ	148
<u>Савватимский А.И.</u> , Онуфриев С.В. ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА (5000-8000 К) ЗА ПОСЛЕДНИЕ 5 ЛЕТ	150
<u>Сапожников В.И.</u> , Горб П.В., Чеблакова Е.Г. ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ОЦЕНКЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	152
<u>Сафина Л.Р.</u> , Баимова Ю.А. ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ-ГРАФЕН	154
<u>Седов В.С.</u> , Мартыянов А.К., Савин С.С., Ральченко В.Г. КОМПОЗИТЫ АЛМАЗ-ГЕРМАНИЙ: CVD-СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОПОРИСТОГО ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА	155
<u>Синицын Д.Ю.</u> , Бубненко И.А., Аникин В.Н., Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бардин Н.Г., Швецов А.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ ZrB₂ – MoSi₂ – SiC НА УУКМ	157

<u>Совык Д.Н.</u> , Одинцов К.А., Юров В.Ю., Масалов В.М., Хомич А.А., Дьяков С.А., Ральченко В.Г. ИЗГОТОВЛЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ ТЕМПЛАТОВ	159
<u>Соколовский Д.Н.</u> , Волкова Я.Ю., Осадченко В.Х., Ибарра Л. ИМПЕДАНС УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	161
<u>Соловцова О.В.</u> , Меньщиков И.Е., Гринченко А.Е., Школин А.В., Фомкин А.А. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ CO₂ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	163
<u>Стебелева О.П.</u> , Кашкина Л.В., Григорьева Т.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ ФАЗЫ САЖЕВЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	165
<u>Степанова Х.С.</u> , Ларионов К.В., Сорокин П.Б. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ, УСИЛЕННОГО СВЕРХТОТОНКИМИ АЛМАЗНЫМИ ПЛЕНКАМИ (ДИАМАНТОМ): АВ ІНІТІО ІССЛЕДОВАНИЕ	168
<u>Столярова С.Г.</u> , Булушева Л.Г., Окотруб А.В. ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS₂ И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	170
<u>Султанова Г.Х.</u> , Кравчук К.С., Гладких Е.В. МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ	172
<u>Сулова Е.В.</u> , Савилов С.В. ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ	173
<u>Суханова Е.В.</u> , Попов З.И. МСР-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ГРАФЕН ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	174
<u>Теплова В.А.</u> , Галлямова Р.Ф., Зарипов Н.Г. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН	176
<u>Тяжелов И.А.</u> , Мартьянов А.К., Седов В.С. СИНТЕЗ НОВЫХ АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ В СВЧ ПЛАЗМЕ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	178

<u>Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.</u> ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ	180
<u>Филоненко В.П., Хабашеску В.Н.</u> СВЕРХТВЕРДЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ	182
<u>Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Чапаксов Н.А., Буракова Е.А., Рухов А.В., Арестов А.Н.</u> РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	184
<u>Хачатурян А.А., Данилов Е.А., Самойлов В.М.</u> КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СМЕСИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ	186
<u>Чернозатонский Л.А., Демин В.А., Кочаев А.И.</u> НОВЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ 2D МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИСЛОЕВ ИЗ ГРАФЕНА И НИТРИДА БОРА: СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ	188
<u>Чичкань А.С., Чесноков В.В.</u> СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА РТ/Н- ГРАФЕН В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ	189
<u>Чугаев С.С., Стриженов Е.М., Шелякин И.Д., Школин А.В., Меньщиков И.Е.</u> ТЕПЛОМАССОБМЕН В РЕЗЕРВУАРЕ-НАКОПИТЕЛЕ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА С МОНОЛИТНЫМ НАНОПРИСТЫМ АКТИВНЫМ УГЛЕМ	191
<u>Чурилов Г.Н., Николаев Н.С., Исакова В.Г., Внукова Н.Г., Елесина В.И., Томашевич Е.В.</u> ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ Ni НА АЛМАЗНЫЙ НОСИТЕЛЬ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	193
<u>Шавелкина М.Б., Мкртчян Э.С., Бородин Т.И., Амиров Р.Х.</u> СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ МУЛЬТИГРАФЕНА	195
<u>Шаталин А.А., Будник Д.А., Гончарова Н.Н., Находнова А.В., Самойлов В.М.</u> ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОСТЕННОГО УГЛЕПЛАСТИКА СЛОЖНОЙ ФОРМЫ	197
<u>Ашкинази Е.Е., Шевченко М.Ю., Седов В.С., Большаков А.П., Хмельницкий Р.А., Федоров С.В., Ральченко В.Г.</u> ОСАЖДЕНИЕ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОАСПЕКТНЫХ WC-Co ПОДЛОЖКАХ В СВЧ ПЛАЗМЕ	199

<u>Школин А.В.,</u> Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ТОРФЯНОГО СЫРЬЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ И ТЕМПЕРАТУРОЙ	201
Шульга Ю.М. АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ С УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ БОЛЕЕ 3000 м²/г. НОВЫЕ ДАННЫЕ О СВОЙСТВАХ	203
<u>Щербаков Д.А.,</u> Гладких Е.В., Султанова Г.Х., Колымагин Д.А., Чубич Д.А., Витухновский А.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ 3D МИКРОСТРУКТУР, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ДВУХФОТОННОЙ НАНОЛИТОГРАФИЕЙ	205
<u>Щербакова В.С.,</u> Голованов А.В., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Бондаренко М.Г., Лупарев Н.В., Буга С.Г. ЛИТОГРАФИЯ НА МАЛЫХ ПОДЛОЖКАХ ЭКЗОТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ: ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНЕСЕНИЯ ФОТОРЕЗИСТА	207
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	209

УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО ИЗ ИЗОТРОПНОГО НЕФТЯНОГО ПЕКА, ЛЕГИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Абрамов О.Н.¹, Жигалов Д.В.², Приходько Д.Д.³, Батова Н.И.⁴,
Куржумбаев Д.Ж.⁵, Вербец Д.Б.⁶**

¹⁻² ГНЦ РФ АО «ГНИИХТЭОС», г. Москва

³⁻⁵ ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Москва

⁶ АО «НИИГРАФИТ», г. Москва

abramov.on@gmail.com

В качестве исходного материала, использованного для получения углеродного волокна, был выбран изотропный пек, полученный из тяжелой смолы пиролиза нефти вследствие удаления летучих низкоароматических (ряда бензола и нафталина) соединений и реакций поликонденсации с образованием более высокоароматических структур.

Легирование пека углеродными нанотрубками проводилось путем смешения пека с толуольным раствором углеродных нанотрубок в инертной среде и вакууме при температуре до 300 °С до полного удаления толуола и получения определенной концентрации углеродных нанотрубок в пеке.

Свойства полученных пеков представлены в таблице 1.

Таблица 1

Свойства исходного и допированных углеродными нанотрубками изотропных пеков

Свойства пека		Содержание углеродных нанотрубок, масс. %			
		0	0,1	0,3	1,0
Температура размягчения (метод «КиШ»), °С		240	241	248	255
Групповой состав, масс. %	γ	9,4	6,8	8,0	6,1
	β	64,1	65,2	63,4	63,9
	α	26,5	28,0	28,6	30,0
	α ₁	0	0	0	0

На основе исходного и легированных углеродными нанотрубками пеков методом расплавленного формования были сформованы пековые углеродные волокна, которые в дальнейшем были переведены в неплавкое состояние методом термического окисления, карбонизованы и графитизованы.

Окислительная термообработка пековых волокон проводилась в среде воздуха при температуре до 250 °С. Карбонизация окисленных пековых волокон была проведена в вакууме при температуре до 2000 °С. Графитация карбонизованных пековых волокон была проведена в инертной среде при температуре до 2800 °С.

После этого были проведены исследования поверхности и внутренней структуры волокон методом оптической и растровой электронной микроскопии. Было выявлено, что все углеродные волокна вне зависимости от температуры итоговой термообработки характеризовались схожей морфологией внешней поверхности, а также внутренней структуры (рисунок 1). Заметное влияние оказывало содержание УНТ в составе исходного материала.

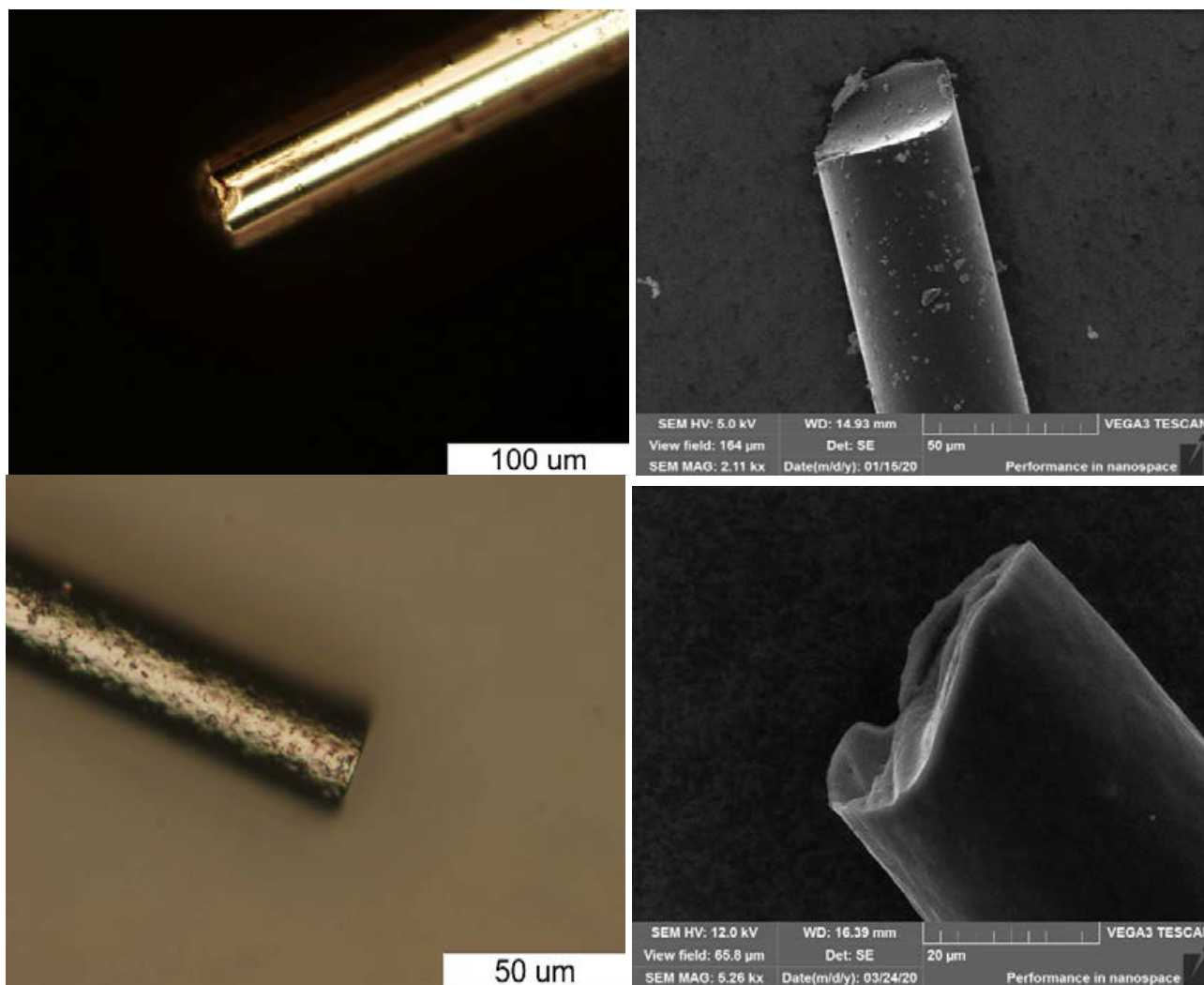


Рис. 1. Морфология внешней поверхности и внутренней структуры углеродного волокна

Далее были исследованы коэффициенты теплопроводности и удельного электрического сопротивления полученных образцов углеродного волокна. Было показано, что увеличение содержания углеродных нанотрубок в углеродных волокнах позволяет увеличить коэффициент теплопроводности тем эффективнее, чем больше содержание теплопроводящего компонента в матрице. Также образцы, графитированные при 2800 °С, в среднем характеризовались наименьшими величинами удельного сопротивления среди всех образцов углеродных волокон.

Таким образом, интенсификация тепло- и электропроводности углеродных волокон была неразрывно связана с увеличением доли углеродных нанотрубок в пековом материале. Однако, как показали экспериментальные данные, для их эффективного применения требуется оптимизации условий получения волокна и режимов его стабилизации, карбонизации и графитации.

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕНА

Алдабергенов А.Н., Альмухаметов М.К., Жаканов А.А.

¹ Казахский национальный исследовательский технический университет имени К. И. Сатпаева,
г. Алма-Ата, Казахстан

² ТОО “ ПУС“, г. Актау, Казахстан

³ Агропромышленный комплекс Сарыозек, п. Сарыозек, Казахстан

aldabergenovasker@gmail.com

1. **Метод получения с использованием плазмы.** Для этого был взят трансформатор электрического тока (понижающий). Два металлических стержня диаметром 3мм.
2. Произведено спекание (испарение графита), получим шарообразный металло-графитный шарик диаметром 5мм.



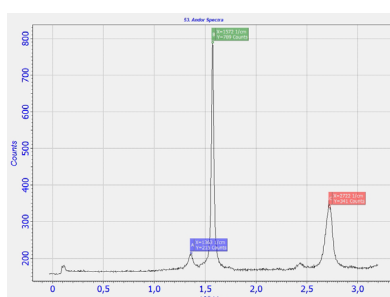
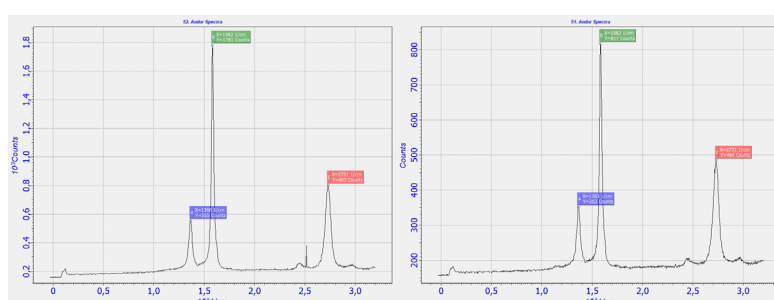
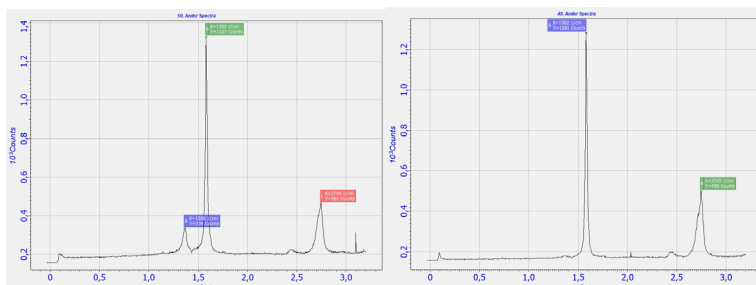
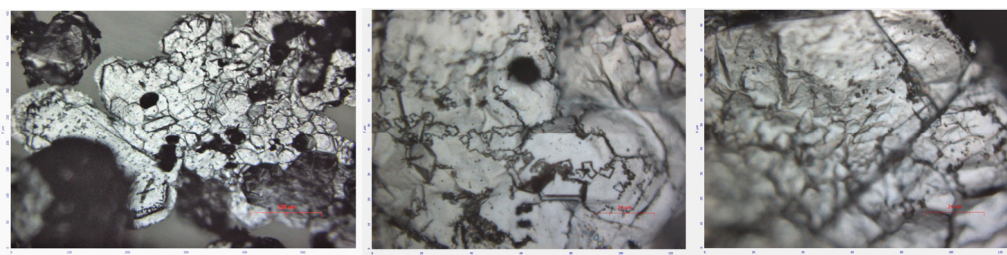
3. Шарик металло- графитный был растворен в “царской водке”



4. Затем профильтрован и промыт получен сложенный из углеродных пачек материал.



5. Исследование материала проводилось на рамановском спектрометре SOLVER SPECTRUM(NT-MDT) с использованием дифракционной решетки 600/600 с разрешением 4см^{-1} .



6. Микроскопия на просвечивающем электронном микроскопе SEM-2100 показывает, что состоит от 7-10 слоев.



Заклучение

При спекании (испарении) графита с металлом образуется графен.

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ОБРАЗЦОВ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ЭФФЕКТИВНУЮ ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Антанович А.А.¹, Колесников С.А.²

¹ ФГБУН институт физики высоких давлений Российской Академии наук, г. Москва

² АО «НИИ конструкционных материалов на основе графита», г. Москва

antanov@hppi.troitsk.ru

Современные углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) находят все большее применение в составе огнеупорных конструкций. УУКМ содержат в своем составе углеродные компоненты с различными кристаллическими структурами и схемами армирования. Их сочетание создаёт широкий спектр технических возможностей в изготовлении высокотемпературных огнеупорных конструкций. Армирующие углеродные волокна, пронизывающие весь объём деталей, являются основным фактором формирования упругих и термических свойств материала. Дисперсная углеродная матрица отличается снижением в несколько раз коэффициента теплопроводности в широком интервале температур. Поэтому можно ожидать заметного влияния толщины теплозащитной детали из УУКМ на эффективную теплопроводность на пути теплового потока от горячей поверхности.

Оценку процесса торможения теплового потока в объём материала провели экспериментально. Коэффициенты теплопроводности углеродных материалов определяли на специальной установке [1] путем измерений величины теплового потока, пропускаемого через испытуемый образец и возникающего при этом перепада температур между рабочими поверхностями образца. Были исследованы уровни эффективного коэффициента теплопроводности для образцов углеродных материалов различной толщины от 2 до 20 мм. В качестве образцов углеродных материалов были выбраны изотропный конструкционный графит ГМЗ, пиролитический графит УПВ-1 и УУКМ различных схем стержневого армирования: одномерной (1D), трехмерной (3D) и четырехмерной (4D).

Результаты экспериментального определения коэффициента теплопроводности при комнатной температуре в Вт/(м·К) для образцов различной толщины представлены в таблице.

Таблица

Результаты измерений коэффициента теплопроводности

Толщина, мм \ Материал	2	3	5	10	12	20
1 D	-	-	122.4	121.5	-	116.3
3 D	110.3	87.2	78.3	66.1	-	66.8
4 D	87.1	64.0	54.9	51.2	-	47.1
ГМЗ	-	-	-	-	137.8	140.3
Пирографит	2.08	2.09	-	2.10	-	-

Как видно из таблицы, для изотропного конструкционного графита ГМЗ при почти двукратном изменении размеров нет зависимости теплопроводности от толщины образца. Так же практически не изменяется теплопроводность пиролитического графита при пятикратном изменении их толщины. Для одномерно армированного образца 1D в пределах погрешности метода (~10 %) также не обнаружено достоверного снижения теплопроводности с его толщиной.

Для образцов объёмно армированных УУКМ зависимость эффективной теплопроводности с толщиной образца является сильно выраженной. Можно полагать, что по мере увеличения толщины образца всё более часто встречающиеся поры на пути теплового потока снижают его интенсивность, но всё менее эффективно с увеличением толщины. Кроме того, в более разориентированной схеме армирования 4D, теплопроводность ниже, чем в УУКМ со схемой армирования 3D, что также свидетельствует о значимой части теплового потока по объёму стержней армирования.

Были исследованы также уровни эффективных коэффициентов теплопроводности для цилиндрических образцов одномерно и трехмерно армированных УУКМ, собранных из отдельных шайб толщиной в 2, 3, 5, 10 и 20 мм. При этом общая толщина образцов составляла 20 мм, а состав шайб подбирался таким образом, чтобы обеспечить количество контактов n в образце между шайбами от 0 (одна сплошная шайба) до 5 (шесть отдельных шайб). Диаметр каждой шайбы составлял 12 мм. Полученные зависимости теплопроводности от числа контактов представлена на Рисунке 1.

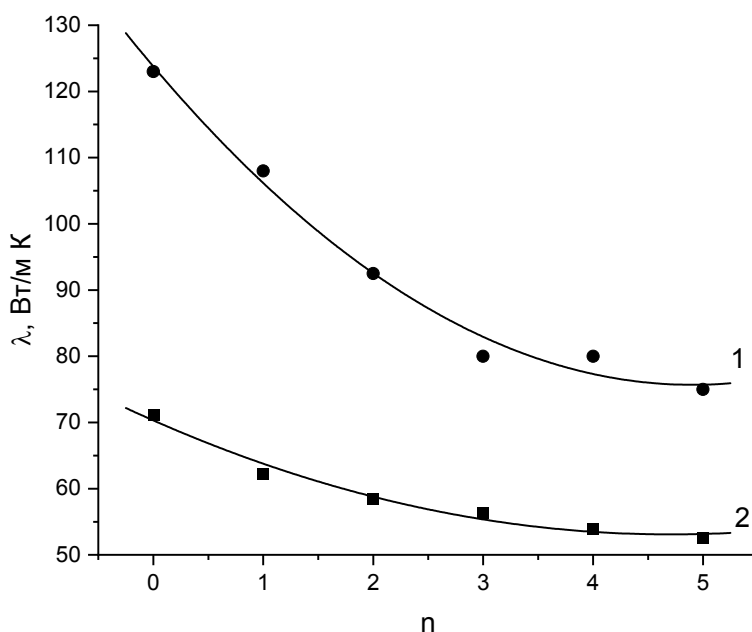


Рис. 1. Зависимость теплопроводности УУКМ от числа контактов на длине образца
1 – одномерно армированный УУКМ, 2 – трехмерно армированный УУКМ.

Как видно, разделение на фрагменты по толщине одномерно-армированного материала повышает термические контактные местные сопротивления и общая теплопроводность снижается почти вдвое. В трехмерно-армированном композите исходный уровень теплопроводности существенно ниже, а разделение образца по толщине на отдельные пластины также последовательно, но менее эффективно снижает общую теплопроводность. Очевидно, что степень уменьшения теплопроводности с увеличением числа контактов будет зависеть от качества контактирующих поверхностей и силы прижатия их друг к другу. Поэтому приведенные на рисунке зависимости носят скорее качественный характер.

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников С.А., Ким Л.В., Воронцов В.А., Проценко А.К., Чеблакова Е.Г. Исследование формирования теплофизических характеристик объёмно-армированных углерод-углеродных композиционных материалов // Новые огнеупоры. 2017. № 8. сс. 45 – 56.

ВЫСОКОЧАСТОТНЫЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНОГО РАЗУПОРЯДОЧЕННОГО УГЛЕРОДА

Голубев Е.А.¹, Антонец И.В.², Королев Р.И.²

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

² Сыктывкарский государственный университет им. Питирима Сорокина, г. Сыктывкар

Природные углеводородные соединения преобразуются в физико-химических условиях земной коры в практически чистые углеродные вещества, структура которых стремится к графитовой. Часто конденсация такого углерода происходит на стадии разупорядоченного материала, называемого «графитоподобный углерод», содержащего набор различных наноструктур (фуллереноподобных, графеновых, ленточных) [1]. С этими наноструктурами, а также с пористостью, связаны перспективные технологические свойства (высокая электропроводность, отражение и поглощение микроволнового излучения, химическая стабильность и термостойкость) [2-6]. Например, ультратонкие (10–20 мкм) и гибкие пластины из шунгитов Карелии показывают высокие отражающие и хорошие поглощающие СВЧ-свойства при относительно малой статической проводимости [6,7]. Изучение частотной зависимости проводимости таких геоматериалов может стать ключом не только к познанию электрофизических свойств разупорядоченного углерода, но и позволит уточнить многие неясные до сих пор структурные аспекты.

Содержание углерода в шунгитах варьируется от 2 до 97 ат %, а включения минералов (в основном кварца) контролируют их многие физические свойства. В целом, шунгит является природным углерод-минеральным композитом с чередованием проводящих (углеродных) и непроводящих (преимущественно кварцевых) областей. В докладе будет представлен анализ влияния наноразмерных углеродных структур на электрофизические свойства на основе современных структурных исследований шунгитов и частотных зависимостей полного импеданса, активного и реактивного сопротивлений, фазового угла, тангенса угла диэлектрических потерь и удельной проводимости образцов природного разупорядоченного углерода (шунгитов, антраксолитов).

Для изучения электропроводящих свойств были использованы образцы шунгитов с содержанием углерода от 5 до 97 ат. %, и антраксолитов с содержанием углерода 93–97 ат. %, а также для сравнения образец пироуглерода. Для измерения импеданса и фазового угла в интервале частот от 50 кГц до 15 МГц использовался измеритель иммитанса E7-29 (Minsk Scientific and Research Instrument-Making Institute, Белоруссия).

С увеличением содержания углерода растет зависимость проводимости шунгитов от частоты, и эта зависимость становится значительной с содержания углерода около 35%. При этом, комплексное сопротивление (импеданс Z) от частоты практически не зависит. Вероятно, при содержании углерода до 35 % по абсолютной величине доминирует активное сопротивление, зависимость которого от частоты отсутствует, что и определяет общий характер комплексного сопротивления. Начиная с 35%-ого содержания углерода в образцах величина активного сопротивления резко падает, и реактивное сопротивление начинает играть значительную роль.

В целом, происходит увеличение реактивного сопротивления с частотой свидетельствует о преобладании индуктивного реактивного сопротивления в шунгитах. В диапазоне 1-5 МГц наблюдается незначительный подъем проводимости для наиболее высокоуглеродистых образцов, что соответствует емкостному типу сопротивления в этом диапазоне частот, однако далее происходит резкий спад проводимости, указывающий на преобладание индуктивного типа сопротивления в диапазоне 5-15 МГц.

Наибольшая абсолютная величина индуктивности зарегистрирована у образцов с наименьшим содержанием углерода, в которых выявлены непроводящие включения кварца размерами до первых микрометров, покрытые тонкой пленкой (толщиной 15-30 нм) упорядоченного графитового углерода. Такие структуры могут действовать как катушки

индуктивности. В антраксолитах не обнаружено зависимости проводимости от частоты. Такое поведение характерно для графитоподобных материалов.

В шунгитах и в антраксолитах наиболее вероятен двойной механизм транспорта электронов. Первый обусловлен наличием стопок графеновых слоев, внутри которых преобладает баллистический путь, как в упорядоченном графене. Между стопками графеновых слоев происходит рассеивание электронов на дефектах и примесях, поэтому здесь активно включаются механизмы туннелирования электронов через потенциальные барьеры и диффузные механизмы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ проект № 21-47-00019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Golubev Ye.A., Rozhkova N.N., Kabachkov Ye.N., et al. sp² Amorphous Carbons in View of Multianalytical Consideration: Normal, Expected and New // Journal of Non-Crystalline Solids. 2019. V. 524. P. 119608.
2. Kovalevski V. V., Buseck P. R., Cowley J. M. Comparison of carbon in shungite rocks to other natural carbons: an X-ray and TEM study // Carbon 2001. V. 39. P. 243–256.
3. Lyn'kov L. M., Borbot'ko T. V., Krishtopova E. A. Radio-absorbing properties of nickel-containing shungite powder // Tech. Phys. Lett. 2009. V. 35. P. 410–411.
4. Moshnikov I. A. Kovalevski V. V. Electrophysical properties of shungites at low temperatures // Nanosyst. Phys. Chem. Math. 2016. V. 1. P. 214–219.
5. Augustyniak-Jabłokow M. A., Yablokov Y. V., Andrzejewski B., et al., EPR and magnetism of the nanostructured natural carbonaceous material shungite // Phys. Chem. Miner. 2010. V. 37. P. 237–247.
6. Antonets I.V., Golubev Ye.A., Shcheglov V.I., Shiyong Sun Electromagnetic shielding effectiveness of lightweight and flexible ultrathin shungite plates // Current Applied Physics. 2021. V. 29. P. 97–106.
7. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I. Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 226. P. 195–203.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА

Апкадилова Н.Г.¹, Крылова К.А.²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

apkadirovanerkes@gmail.com

Углеродные материалы имеют широкий спектр применений из-за их уникальных свойств и возможности создавать на их основе новые материалы с удивительными свойствами. В связи с этим данные материалы являются интереснейшими объектами для фундаментальных исследований с последующим использованием полученных знаний на практике. К примеру, углеродные материалы, такие как скомканный графен (СГ), обладают высокой удельной площадью поверхности и пористостью [1], что открыло возможность их применения в водородной энергетике в качестве среды для хранения и транспортировки водорода [2-4].

Экспериментальные и теоретические исследования сорбции водорода углеродными структурами различной конфигурации показали, что наибольшая степень наводороживания таких структур достигается при криогенных температурах. Кроме температуры на процесс накопление водорода СГ, оказывает влияние изменение структурных параметров. Например, в работе [3] установлено, что увеличение диаметра нанотрубки приводит к росту увеличения количества адсорбированного водорода. Максимальная сорбция водорода углеродными структурами наблюдается при температуре 77 К и высоком давлении до 140 атм. [5]. Однако на сегодняшний день мало изучен процесс наводороживания СГ и влияние на этот процесс таких внешних факторов как температура окружающей среды и давление.

В связи с этим целью данной работы является исследование методом молекулярной динамики процесса наводороживания СГ, помещенного в водородную атмосферу, при разных значениях гидростатического давления и температуры.

На рис. 1 представлена ячейка моделирования, в центре которой расположен СГ, состоящий из 16128 атомов углерода (атомы С показаны черным цветом). Количество атомов Н в атмосфере водорода составило 14173 (атомы водорода на рис. 1 показаны синим цветом). Расстояние между атомами Н равно $l_1 = 8 \text{ \AA}$, а минимальное расстояние между СГ и Н - $l_2 = 3 \text{ \AA}$. Объем ячейки моделирования равен $400 \times 400 \times 400 \text{ \AA}^3$. В процессе моделирования во всех трех направлениях задавались периодические граничные условия.

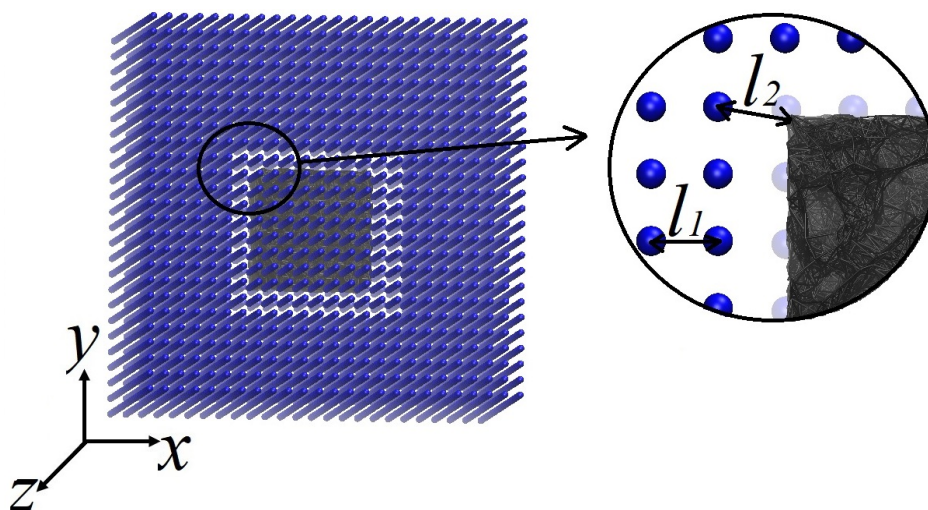


Рис. 1. Начальная структура СГ в атмосфере водорода. Атомы водорода показаны синим цветом, а СГ – черным. l_1 – расстояние между атомами Н; l_2 – расстояние между СГ и Н

Межатомное взаимодействие описывалось с использованием потенциала Airebo [6], который ранее эффективно применялся при изучении деформационных процессов в трехмерных углеродных структурах и процесса разводороживания углеродных структур [5]. Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с использованием программного пакета LAMMPS.

Полученную структуру выдерживали при температурах 77 и 300 К и различных давлениях ($p = 1$ и 140 атм.). Время температурного воздействия равно 300 пс. Анализ количества абсорбированного водорода проводился с использованием собственных программных пакетов.

Установлено, что приложенное давление и температура оказывает важное влияние на процесс наводороживания СГ. В работе найдены наиболее оптимальные параметры гидростатического давления, при котором наблюдается наилучшая степень поглощения водорода. Показано, что лучшая сорбция молекул водорода СГ достигалась при 77 К и давлении 140 атм. Возрастание температуры до 300 К приводит к интенсивному температурному колебанию атомов, разрушающих силы взаимодействия между углеродной структурой и H_2 . Отметим, что плотность структуры СГ также сказывается на сорбционной емкости материала, чем меньше будет плотность углеродной структуры, тем легче атомы и молекулы водорода проникают в структуру, что увеличивает сорбционную емкость СГ.

Работа Апкадировой Н.Г. выполнена в рамках государственного задания молодежной лаборатории ИПСМ РАН, работа Крыловой К.А. выполнена в рамках гранта РФФ №. 20-72-10112

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Zhang, F. Zhang, X. Yang et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1408.
2. D. Broom, C. Webb, G. Fanourgakis, et al. // Int. J. Hydrogen Energy 2019. P. 15-44.
3. N.G. Apkadirova, K.A. Krylova // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 1008 (2020) 012051
4. K.A. Krylova, J.A. Baimova, I.P. Lobzenko, A.I. Rudskoy, // Physica B: Condensed Matter. 2020. 583. P. 412020
5. N.G. Apkadirova, K.A. Krylova, R.R. Mulyukov // Materials Physics and Mechanics, 47 (2021) 817-822
6. S. Stuart, A. Tutein, J. Harrison. Chem J. Phys/ Journal of Chemical Physics. 2000. № 14, pp. 6472.

СВЧ АКУСТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Асафьев Н.О.^{1,2}, Сорокин Б.П.¹, Овсянников Д.А.¹, Квашнин Г.М.¹, Попов М.Ю.¹, Бланк В.Д.¹

¹ ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г.о. Троицк

² Московский физико-технический институт (НИУ), г. Долгопрудный, МО

asafev.no@phystech.edu

Исследования в области физики высоких давлений актуальны как с точки зрения получения новых знаний, так и физического материаловедения, поскольку являются основой для синтеза новых твёрдых и сверхтвёрдых структур и материалов. Базовыми методами измерения давлений являются исследование электрического сопротивления металлов и полупроводников, а также метод комбинационного рассеяния света (КРС). Однако метод КРС имеет относительно низкое разрешение, что особенно критично при измерении давлений в пределах единиц ГПа. В данной работе рассмотрено применение разработанной нами интегрированной измерительной системы (ИИС) "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" (рис. 1) для исследования свойств ряда материалов (Zr, W, Si) при высоких давлениях (ОАВ – объёмная акустическая волна). В качестве ОАВ-резонатора использовали сэндвич-структуру "Al/ASN/Mo/(100) алмаз", напылённую на свободную от деформаций поверхность алмазной наковальни (ASN – пьезоэлектрик нитрид алюминия-скандия).

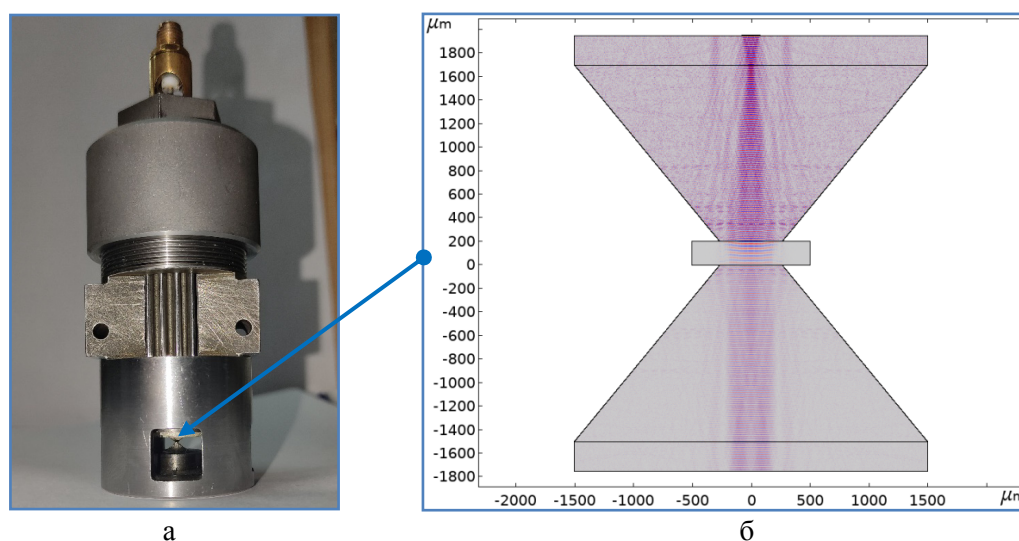


Рис. 1. а) Интегрированная измерительная система "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях". б) Схема распространения акустического излучения в системе верхняя наковальня – измеряемый образец – нижняя наковальня.

Диапазон изменения давления P в данной конструкции составлял $0 \dots 16$ ГПа, операционные частоты – от 2,8 до 8,8 ГГц. В процессе исследований, нагружая образец с шагом $\sim 0,5$ ГПа (и менее в области аномального изменения параметров), в каждой точке измеряли давление методом сдвига линии КРС в алмазе, затем для избранных обертоновых пиков с помощью векторного анализатора цепей E5071C производили измерение таких параметров СВЧ ОАВ-резонатора, как изменение коэффициента отражения S_{11} акустического сигнала $\Delta S_{11} = S_{11}^{\text{фон}} - S_{11}^{\text{обертон}}$, сдвиг резонансной частоты обертонов и добротность их резонансных пиков. Также были исследованы процессы релаксации механических напряжений, наблюдая за временной эволюцией исследованных параметров. Для всех исследованных материалов добротность Q обертонов уменьшалась по мере увеличения давления, однако даже при максимальных значениях давления её величина не падала меньше, чем ~ 2000 , благодаря чему чувствительность по сдвигу частоты оставалась достаточной для получения надёжных результатов. На рис. 2 показаны результаты

исследований на примере воздействия давления на Zr проволоку. Наблюдали изменение параметров СВЧ ОАВ-резонатора для 3-х обертонов с частотами 3.6, 3.8 и 4.0 ГГц.

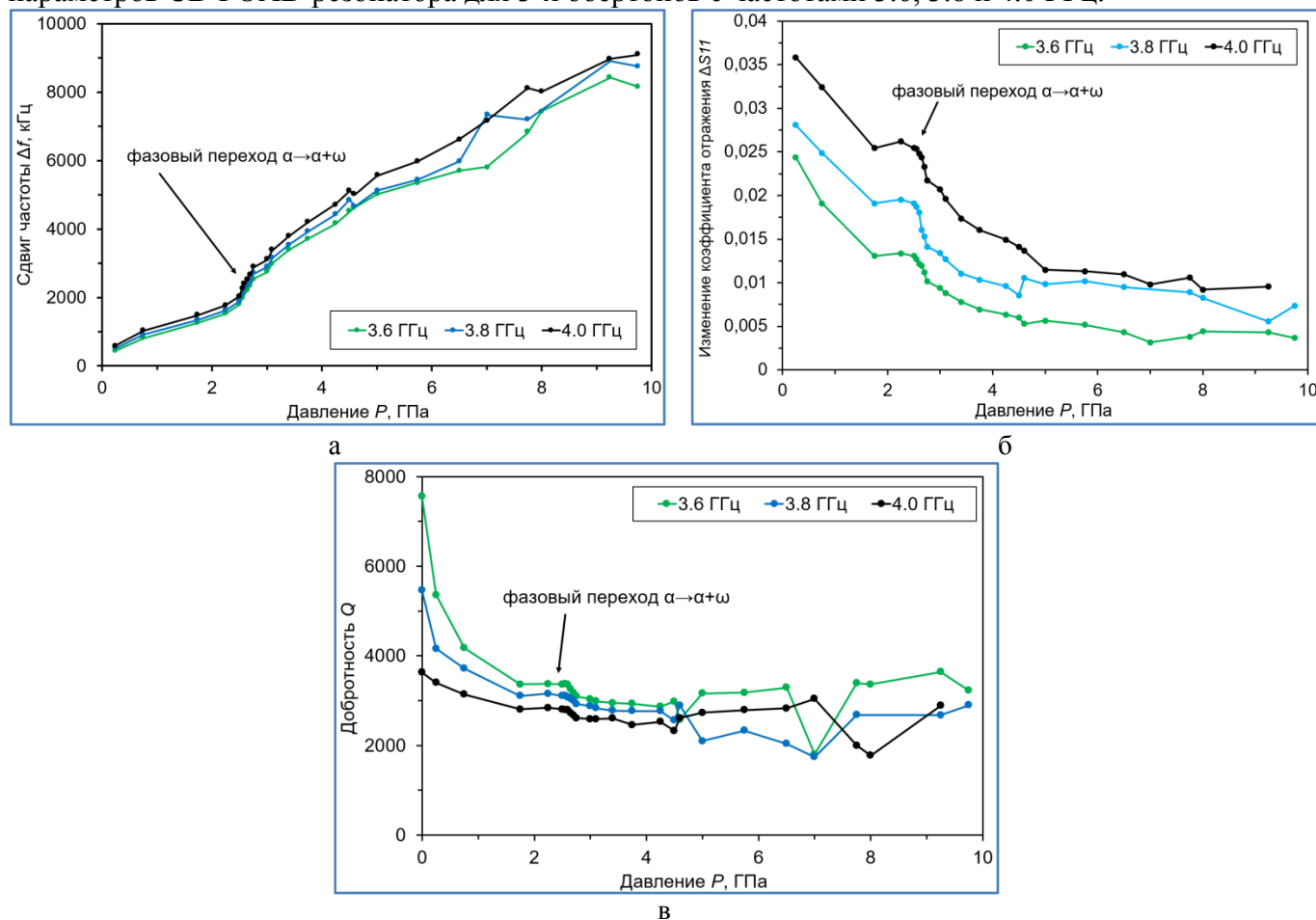


Рис. 2. Воздействие давления на образец Zr, приводящее к изменению параметров СВЧ ОАВ-резонатора: сдвига частоты обертонов Δf (а); изменения коэффициента отражения ΔS_{11} (б); добротности обертонов (в).

Сдвиг частоты изменяется в пределах 0 ... 9000 кГц при изменении P от 0 до 10 ГПа (рис. 2а). В окрестности $P = 2.5$ ГПа наблюдается излом зависимости $\Delta f(P)$, причём наклон кривых в областях до и после указанного значения P также изменяется. Такая аномалия обусловлена известным фазовым переходом $\alpha \rightarrow \alpha + \omega$, происходящем в цирконии в указанной области [1]. Хорошо заметен излом такой характеристики, как коэффициент отражения (рис. 2б). Более слабое, но заметное изменение претерпевает и добротность резонансных пиков (рис. 2в).

В металлических образцах (Zr, W) при переходе в область пластичности для параметра $\Delta f(P, t)$ наблюдались заметные релаксационные изменения. Напротив, в кремнии такие процессы отсутствовали, включая достижение максимального значения давления ~ 16 ГПа, в результате чего образец был разрушен.

Впервые показано, что ОАВ-резонатор в составе ИИС имеет хорошие операционные характеристики в области СВЧ при воздействии на образцы высокого давления. Продемонстрированы возможности ИИС к исследованиям особенностей поведения различных твёрдых тел при ВД, фазовых переходов под давлением, регистрации пластических деформаций в металлах. Развитие данной методики при соответствующей калибровке позволит перейти к высокоточным измерениям давления в широком интервале его изменения.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бланк В.Д., Эстрин Э.И. Фазовые превращения в твёрдых телах при высоком давлении. М.: Физматлит. 2011. 412 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УГЛЕВОДОРОДОВ
В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ
МИКРО- И НАНОАЛМАЗОВ
ДЛЯ ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Баграмов Р.Х.

Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина РАН, г. Троицк, Москва

bagramov@mail.ru

В настоящее время показано, что углеводороды, например адамантан (каркасные) и нафталин (циклические), могут быть использованы для синтеза таких перспективных материалов, как чистые и легированные графиты и нанографиты; чистые алмазы [1] и наноалмазы [2]; алмазы и наноалмазы [3] легированные бором; а также алмазы и наноалмазы, содержащие Si-V, Ge-V и иные центры люминесценции [4, 5]. Этим обусловлено повышенное внимание к превращениям с участием углеводородов. Накопление экспериментального материала в данной области имеет большое значение.

Взаимодействие исходного углерода с элементами и веществами, которые влияют на нуклеацию и рост алмаза, представляет особый интерес. В настоящей работе обсуждается ряд экспериментальных результатов по синтезу в условиях высоких давлений графитов, микро- и нано- алмазов с использованием углеводородов (адамантан и нафталин) в системах, в которых присутствуют бор, кремний и галогены (хлор и фтор).

Были получены легированные кремнием алмазы микронных и субмикронных размеров с яркой Si-V люминесценцией. В синтезированных микронных (порядка 10÷50 мкм) алмазах было достигнуто высокое легирование бором ($\sim 5 \times 10^{21}$ ат/см⁻³), подтвержденное исследованиями спектров рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния. В полученных графитах с частицами до 10 мкм также достигнуто высокое легирование бором (1.2÷1.5 ат.%) и уточнены особенности встраивания его атомов в решетку.

Приводятся результаты исследования структуры и свойств полученных высокочистых наноалмазов. Экспериментально найден пик прозрачности 1328 см⁻¹ на спектре ИК поглощения. Это свойство может быть объяснено деструктивной интерференцией типа Фано между фонами центра зоны и свободными носителями (дырками), возникающими в приповерхностном слое гидрированного наноалмаза.

Исследования были поддержаны проектами FFUW-2021-0003 и № 075-15-2021-696 Министерства Науки и высшего образования РФ. Работу проводит коллектив исследователей, в который входят: В. Филоненко, И. Зибров, Н. Щелкачев, А. Николаев, С. Ляпин, И. Власов, О. Кудрявцев, Д. Пастернак, Е. Скрылева, П. Энкович, Р. Баграмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Voronov O.A., Rakhmanina A.V. Nucleation of Diamond Crystals from the SP² and SP³ Hydrocarbons Decomposed under High Pressure // Diamond Materials PV97-32, The Electrochemical Society, Inc, Pennington, NJ 08534. 1997. P.197-200.
2. Wentorf R. H. The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures. J. Phys. Chem. 1965. Vol. 69(9). P. 3063–3069.
3. Ekimov E. A., Kudryavtsev O. S., et al. High-Pressure Synthesis of Boron-Doped Ultrasmall Diamonds from an Organic Compound. Adv. Mater. 2015. Vol. 27(37) P. 5518-22.
4. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., et al. Production of Nano- and Microdiamonds with Si–V and N–V Luminescent Centers at High Pressures in Systems Based on Mixtures of Hydrocarbon and Fluorocarbon Compounds. JETP Letters. 2014. Vol. 99(10). P. 585–589.
5. Ekimov E.A., Lyapin S.G., et al. Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures. JETP Lett. 2015. Vol. 102. P. 701–706.

К ВОПРОСУ О СПЕКАНИИ КОКСОПЕКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бейлина Н.Ю.^{1,2}

¹ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов
на основе графита АО «НИИГрафит», г. Москва,
² РТУ МИРЭА, г. Москва

beilinan@mail.ru

При получении искусственных углеродных материалов методом термической обработки аморфных композиций на основе пеков из каменноугольных и нефтяных смол решающую роль наряду с коксуюемостью исходного сырья играет его спекаемость с наполнителем.

При определении спекаемости каменных углей пользуются методами Рога и Грей Кинга [1,2]. Согласно методу Рога количественным критерием спекаемости угля является прочность его коксового остатка, полученного при коксовании смеси угля с инертным наполнителем (песком или антрацитом). Оценка спекаемости по методу Грей Кинга состоит в сравнении с эталонным образцом спеченного королька кокса из угля или его смеси с эталонным углеродным наполнителем из электродного графита. Большое количество процедур при приготовлении проб для испытаний, неопределенность требований, предъявляемых к корольку и его прочности по методу Грей Кинга, а также низкая температура спекания (600 °С) приводит к низкой конкурентной способности метода по сравнению с методом Рога.

В технологии получения искусственного электродного и конструкционного графитов, обожженных анодов для алюминиевой промышленности, получаемых спеканием и последующей высокотемпературной обработкой сырьевой коксо-пековой композиции термохимическое спекание имеет решающее значение. Комплекс технологических стадий переработки смеси углеводородного сырья – кокса-наполнителя и пека-связующего позволяет из аморфной коксопековой композиции определенного гранулометрического и компонентного состава при многостадийной термической обработке до 1300 °С и 2600-3000 °С получить углерод в аллотропной модификации графита.

К сырьевым компонентам коксо-пековой композиции предъявляются ограничительные требования по содержанию влаги, серы, минеральных примесей. Существуют стандартные требования к компонентному составу связующих пеков, их температурному интервалу размягчения, вязкости, выходу летучих и кокса при карбонизации при 800-850 °С. Кокс-наполнитель также, кроме содержания серы и минеральных примесей, ограничен нормами по плотности, прочности (истираемости). Эти характеристики представлены как в российских, так и в зарубежных стандартах. Существуют также дополнительные требования к сырьевым материалам, связанные с особенностями технологии, а именно, для кокса: балл микроструктуры, коэффициент прессовой добротности, количественные изменения массы и объема композита при термообработке до 1300 °С и до 2500°С. Ключевыми процессами взаимодействия компонентов коксо-пековой композиции на стадии их смешивания являются: смачивание кокса связующим, адгезия компонентов, перераспределение молекулярно-массового состава связующего на поверхности и в порах наполнителя. Эти процессы усиливаются процессом обработки вальцеванием и прессованием композиции под давлением. Причем давления прессования горячей массы относительно невелики, а для порошковых композиций составляют 60-100 МПа. Прессованные заготовки проходят стадию обжига (спекания) при 1250-1300 °С по режиму, предусмотренному технологическим процессом. Целью спекания является упрочнение связей между частицами наполнителя путем цементации коксом связующего или их непосредственного химического взаимодействия.

При спекании прессованная композиция переходит в новое качество: увеличивается ее механическая прочность, уменьшается электрическое сопротивление,

повышается износостойчивость. Спеченный материал представляет собой агломерат углеродных частичек, не только склеенных коксом из связующего, но и связанных с ним химической ковалентной связью.

Процесс спекания коксо-пековых композиций можно представить следующими основными стадиями.

1 стадия. Освобождение углеродных частиц от внутренних напряжений и необратимого расширения заготовок после достижения температуры начала размягчения связующего (70-145 °С) и его последующего плавления (120 -200 °С), частичная отгонка влаги и легких фракций связующего до 360 °С, окислительная дегидрополиконденсация при 300-360 °С в результате взаимодействия функциональных групп, находящихся на поверхности углеродных порошков и в связующем. Отщепление водорода. Переход β и γ -фракций связующего в α - фракцию (уплотнение фракций).

2 стадия. Протекание последовательно-параллельных реакций разложения связующего и синтеза новых соединений из продуктов разложения. Пиролиз связующего с формированием активных радикалов. Радикальная полимеризация, в том числе в паровой фазе, взаимодействие радикалов с остатками связующего. Реакции протекают при температуре ниже 380 °С в жидкой фазе и заканчиваются образованием полукокса (450-500 °С). Удаление из композиции метана происходит с двумя максимумами газовыделения при 490 – 500 °С и 690-700 °С.

3 стадия. Дальнейшее уплотнение материала за счет молекулярной перестройки кокса связующего с образованием химических связей между компонентами спекаемых смесей связано с практически полным удалением водорода (800-900 °С). На этой стадии происходит структурная перестройка химических связей, и усадка материала из-за удаления водорода. Удаление посторонних атомов и соединений с периферии молекул, сопровождающееся при температурах выше 800 °С уплотнением пленок связующего вследствие его молекулярной перестройки (800—1300 °С). Спекание завершается охлаждением спеченных изделий, которое не должно сопровождаться нарушением целостности композиции.

Большой заслугой отечественных ученых Островского В.С., Лапиной Н.А., Сыскова К.И. следует считать введение в практику анализа каменноугольного пека количественного показателя «критерия спекаемости» (**ΔК**), определяемого как дополнительный (добавочный) выход кокса (% масс.) из пека в смеси с наполнителем, в сравнении с коксовым остатком из пека. Достоинством метода является малое время анализа (время нагрева при 800-850 °С -10 мин), простое аппаратное оформление, близкое к анализу по методу Рога, четкость, последовательность и простота определения массовых характеристик пека и композиции. Выявлено влияние на (**ΔК**) компонентного состава пека-связующего, гранулометрического состава и удельной поверхности кокса-наполнителя, а также температуры его предварительной обработки. В свою очередь, прочность спеченной композиции и графита, в целом, линейно зависит от критерия спекаемости [3]. В настоящее время уже наработан большой экспериментальный материал по оценке критерия спекаемости пеков с коксами из нефтяных, каменноугольных и сланцевых смол.

Метод внедрен в лабораторную практику и получил свое развитие при разработке методики оценки качества коксопековой композиции на заводах электродной подотрасли в технологии получения блочного графита горячего и холодного прессования из среднезернистых и мелкозернистых композиций пека с коксами различной структуры [4]. Сущность методики заключается в получении образцов углеродного материала (диаметром 20 и длиной 20 мм) путем отбора представительных промышленных проб коксопековых композиций, их прессования в предварительно нагретую (для материалов горячего прессования) или необогреваемую (для материалов холодного прессования) прессформу и обжига образцов до (800+50) °С при скорости подъема температуры 2 °С/мин с выдержкой 1 час при конечной температуре.

Принцип методики состоит в определении массовых и линейных характеристик коксопековых композиций, изменений объема и массы при обжиге, определении объемной плотности и предела прочности при сжатии обожженных образцов. На основании определения максимального значения прочности, плотности экспериментальных образцов, соотношения

изменения их объема и массы, удовлетворяющих рекомендованным нормам, выбирают содержание связующего в композиции.

Метод используется в институте «НИИГрафит» и внедрен в производственной практике для корректировки производственных рецептур в рамках технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 9318-91 Уголь каменный. Метод определения спекающей способности по Рога
2. ГОСТ 16126-91(ИСО 502-82) Угли каменные. Метод определения типа кокса по Грей-Кингу
3. Спекаемость и модификация композиций: углеродный наполнитель-связующее /Н. Ю. Бейлина, Н. В. Липкина, Н. С. Стариченко, Д. В. Островский, В. С. Островский/ Химия твердого топлива, 2011 №1, с.53-59.
4. А. А. Терентьев Влияние структуры коксов на качество коксопечевых композиций на их основе/Канд. Дисс. 2001г. Москва, НИИГрафит.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ С МЕТАЛЛАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**Блантер М.С.¹, Борисова П.А.², Бражкин В.В.³, Ляпин С.Г.³,
Свиридова Т.А.⁴, Филоненко В.П.³, Кондратьев О.А.²**

¹ МИРЭА-Российский технологический университет, г. Москва

² Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва

³ Институт физики высоких давлений РАН, г. Москва, Троицк

⁴ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

mike.blanter@gmail.com

В настоящей работе исследовано влияние двух групп металлов: карбидообразующих Al, Fe, V, нихрома Ni₈₀Cr₂₀ (содержащего карбидообразующий Cr) и не образующих карбидов Ag, Ni – на фазовые превращения фуллеренов C₆₀ и C₇₀ (порошки чистотой 99.95 и 99.7 % соответственно) при температурах 500-1100°C и давлениях 2 и 8 ГПа [1-3]. Фуллерены исследовались в двух структурных состояниях – кристаллическом и аморфном. Аморфное состояние получали длительным размолотом (до 100 часов) в шаровой мельнице типа Fritsch. Различие дифракционных спектров кристаллического и аморфного фуллерена можно видеть на рисунке 1. К порошкам фуллеренов добавляли ~ 7 ат. % порошка металла и смешивали в этой же шаровой мельнице в течении 15 минут, при этом не происходила аморфизация металлической компоненты. Спекание образцов проводили в тороидальной камере высокого давления при выдержке 180с при максимальной температуре. Образцы диаметром 5 мм и толщиной 2 мм исследовались *ex situ* при комнатной температуре и нормальном давлении методами дифракции нейтронов и рентгеновских лучей, рамановской спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии.

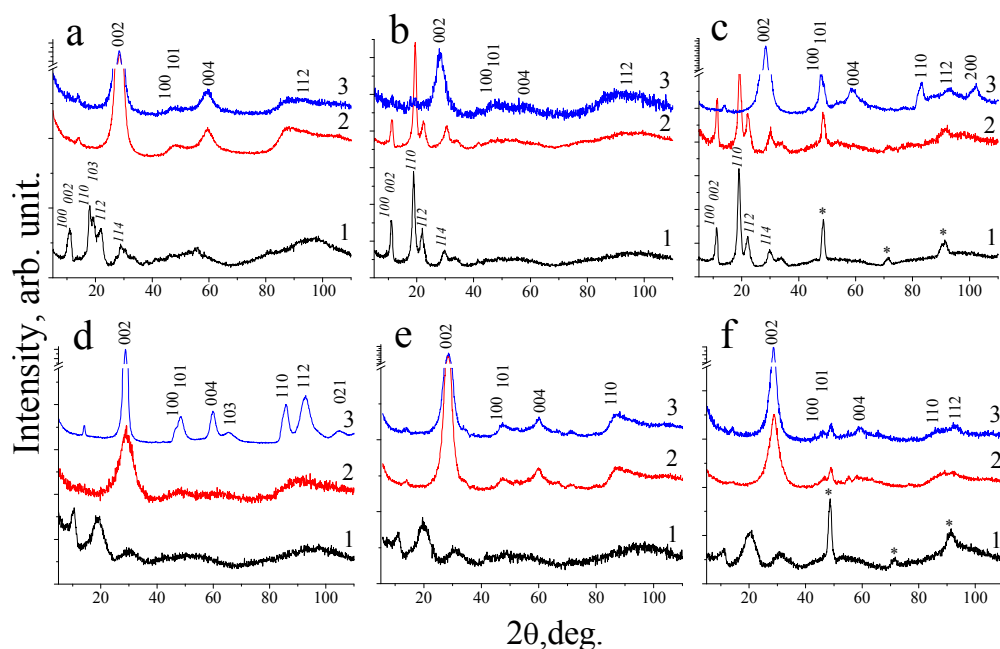


Рис.1. Нейтронные дифракционные спектры образцов фуллерена C₇₀ с металлами [1];
a, b, c-исходный порошок с кристаллическим фуллереном, d,e,f – с аморфным фуллереном;
a,d-фуллерен без добавки металла, b,e- с 7 ат.% Al, c,f- с 7 ат.% Fe.
Температуры спекания 500°C (1), 800°C (2), и 1100°C (3), давление 8ГПа.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

1. Введение карбидообразующих металлов очень сильно, на сотни градусов, повышает температуру превращения кристаллических фуллеренов в разориентированный (аморфный) графит, т. е. повышает стабильность молекул фуллерена. Такой эффект отсутствует при взаимодействии карбидообразующих металлов с аморфными фуллеренами, в которых полностью или частично разрушены молекулы фуллерена.

2. Не образующие карбидов металлы практически не влияют на температуру превращения кристаллический фуллерен-разориентированный (аморфный) графит, т.е. описанный выше эффект вызван химическим взаимодействием металл- фуллерен.

3. Образование карбидов при взаимодействии карбидообразующих металлов с фуллеренами зависит от того, с какой углеродной фазой взаимодействует металл - с кристаллическим фуллереном или разориентированным (аморфным) графитом. В Табл.1 представлены результаты такого взаимодействия для одной температуры-800°C. Видно, что во всех 4-х образцах со структурой разориентированного (аморфного) графита образовались карбиды, тогда как в 8-ми образцах, в которых при этой температуре сохранилась структура кристаллического фуллерена, только в одном образовались карбиды. Таким образом карбиды не образуются, когда сохраняются целые молекулы фуллерена с насыщенными связями С-С, и для образования карбидов требуется частичное или полное разрушение молекул фуллерена и появление свободных химических связей у атомов углерода.

Табл.1. Образование карбидов в результате спекания порошков при 800 °С и 8 ГПа

Исходная смесь порошков фуллерен-7 ат.% металла											
Крист C ₇₀ -Fe	Крист C ₇₀ -Al	Амор C ₇₀ -Fe	Амор C ₇₀ -Al	Крист C ₆₀ -Fe	Крист C ₆₀ -Al	Амор C ₆₀ -Fe	Амор C ₆₀ -Al	Крист C ₇₀ -V	Крист C ₇₀ -Ni ₈₀ Cr ₂₀	Крист C ₆₀ -V	Крист C ₆₀ -Ni ₈₀ Cr ₂₀
Структура углеродной фазы после спекания при 800°C и 8ГПа											
Крис фул	Крис фул	Амор граф	Амор граф	Крис фул	Крис фул	Амор граф	Амор граф	Крис фул	Крис фул	Крис фул	Крис фул
Образование (1) или отсутствие (0) карбидов после спекания											
0	0	1	1	1	0	1	1	0	0	0	0

Объяснить наблюдаемые эффекты влияния металлов на фазовые превращения фуллеренов можно на базе известных работ по моделированию взаимодействия химических элементов и химических соединений с молекулами фуллеренов, показывающих, что атомы металлов могут располагаться как внутри молекулы фуллерена, так и рядом с ней, и ее стабилизировать. В случае взаимодействия отдельных молекул фуллерена или атомов углерода с другими атомами или молекулами химического соединения образуются эндо- или экзо-фуллерены с интересными свойствами. В нашем случае взаимодействие металл-фуллерен происходит на уровне частиц порошков, когда требуется значительное время на диффузионное перемещение атомов металла через порошинки и границы зерен. За короткое время синтеза-180с, эндо- или экзо-фуллерены не успевают образоваться, но все-таки происходит стабилизация молекул фуллерена.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ по гранту 19-02-00162а

ЛИТЕРАТУРА

1. Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. Phase transformations of fullerene C₇₀ with metals at high temperatures and pressure // Materials Letters 277 (2020) Art. no 128307.
2. Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. Formation of carbides in the interaction of Fe and Al with fullerenes at high pressures and high temperatures // Materials Letters 299 (2021) Art. no 130093.
3. Blanter M.S., Borisova P.A., Brazhkin V.V. et al. The influence of metals on the phase transformations of fullerenes at high pressure and high temperatures // Materials Letters 318 (2022) Art. no 132199.

ВЫРАЩИВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СВЧ ПЛАЗМЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ПЛОТНОСТЯХ МОЩНОСТИ

**Большаков А.П.¹, Ральченко В.Г.¹, Юров В.Ю.¹, Бушуев Е.В.¹, Хомич А.А.^{1,2},
Алтахов А.С.^{1,3}, Ашкинази Е.Е.¹, Рыжков С.Г.¹, Власов А.В.¹, Зяблюк К.Н.¹**

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Институт радиотехники и электроники РАН, г. Фрязино

³ ООО «Вандер Технолоджис», г. Москва

bolshak@ran.gpi.ru, bolshak3@yandex.ru

Осаждение в СВЧ плазме в смесях метан-водород является признанным методом синтеза наиболее чистых монокристаллов CVD-алмаза. Поиски режимов высокоскоростного роста перспективны в направлении перехода к высоким плотностям поглощаемой СВЧ мощности P/V (вводимая мощность P , деленная на объем плазмы V), что способствует усиленной наработке радикалов в углеводородных смесях, ускорению синтеза, повышению экономичности процесса. В настоящее время в мире в СВЧ-реакторах освоен диапазон давлений 100-400 Торр, причем существует тенденция увеличения плотности мощности и скорости роста кристаллов с повышением рабочего давления. В работе представлены результаты исследований по гомоэпитаксиальному выращиванию монокристаллов алмаза в СВЧ-плазмохимических реакторах типа ARDIS-100 и ARDIS-300 (ООО "Оптосистемы", 6 кВт, 2,45 ГГц) при давлениях до 600 Торр, и величинах P/V до ~ 1800 Вт/см³ [1]. Достигнуты скорости роста около 60 мкм/ч в чистых смесях CH_4-H_2 без добавления в них азота N_2 . С применением интерферометрии реализовано непрерывное измерение скорости роста в процессе синтеза, и диагностика плазмы с помощью оптической эмиссионной спектроскопии. Получены монокристаллы толщиной более 4 мм, в том числе в режиме одновременного роста на нескольких подложках (Рис. 1). Показано, что при сходных (высоких) плотностях мощности скорости роста поликристаллического и монокристаллического алмаза могут быть близки [2]. Высокое качество кристаллов подтверждено методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и фотолюминесценции. Еще один параметр качества - измеренная теплопроводность, составила при комнатной температуре близкую к рекордным величину $k = 23,8 \pm 0,5$ Вт/см·К для лучших образцов монокристаллов [3]. Полученные результаты раскрывают потенциал технологии синтеза алмаза для передовых применений.

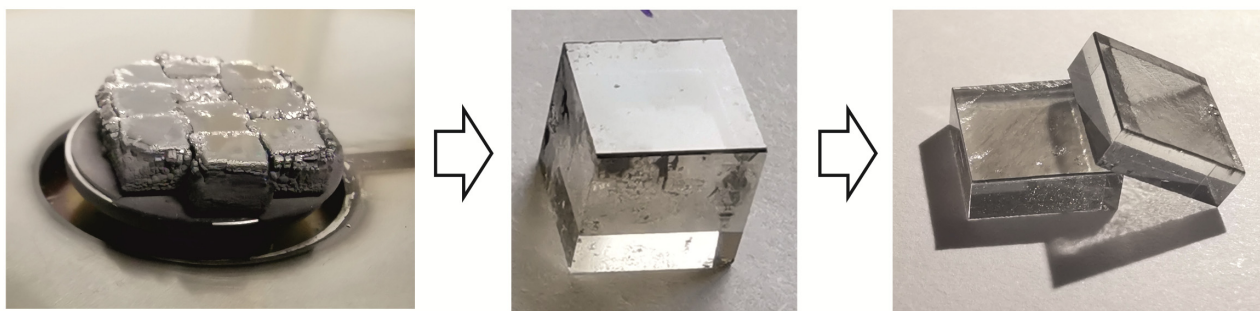


Рис. 1. Десять CVD монокристаллов алмаза размером 5×5 мм каждый и толщиной около 4,2 мм, выращенных в одном непрерывном сеансе осаждения (СВЧ реактор Ардис-300).

В центре один из кристаллов с обрезанными лазером бортами и отделенной подложкой.

Справа - пример изготовленных CVD алмазных пластин.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, G. Shu, et al. Single crystal diamond growth by MPCVD at subatmospheric pressures // *Materials Today Communications*. –2020. – V. 25, – P. 101635.
2. A.P. Bolshakov, V.G. Ralchenko, V.Y. Yurov, et al. Enhanced deposition rate of polycrystalline CVD diamond at high microwave power densities // *Diamond and Related Materials* 97 (2019) 107466.
3. A. V. Inyushkin, A. N. Taldenkov, V. G. Ralchenko, et al. Thermal conductivity of high purity single crystal diamonds // *Phys. Rev. B.*, 97 (2018) 144305.

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА ВЫГЛАЖИВАНИЯ АЛМАЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСА

Бондаренко М.Г., Терентьев С.А.

Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов,
г. Москва, Троицк

maria7273@mail.ru

Особенности свойств и структуры алмаза делают его уникальным, при этом спектр его применений на сегодняшний день стремительно расширяется. Требуются все новые и усовершенствованные технологические решения в обработке алмаза, для применения в области оптики, электронике, технике. Для многих современных алмазных изделий качество обработки поверхности должно быть очень высоким, а поверхностный слой – бездефектным. Лазерная резка является наиболее перспективным технологическим процессом обработки, так как из-за высокой гибкости лазерного оборудования значительно сокращаются сроки освоения изделий. Именно поэтому возрастает потребность в повышении эффективности обработки алмаза, в особенности повышение качества обработанной на лазере поверхности. Альтернативой традиционной механической обработке поверхности, является лазерная обработка поверхности, которую можно делать в любом кристаллографическом направлении, ее процесс абсолютно воспроизводим и управляем, даже если в кристалле имеются дефекты, трещины и, что самое важное, поверхность не плоскопараллельная. Поэтому одним из путей повышения эффективности обработки алмаза является более детальное изучение лазерной обработки. В частности, повышение качества обработанного на лазерной установке поверхностного слоя, уменьшение показателя шероховатости R_a и волнистости W_a , для дальнейшего исключения операции механического шлифования, так как преимущества лазерной обработки используются далеко не полностью.

Целью настоящей работы являлась оптимизация режима выглаживания алмазной поверхности, для повышения качества обрабатываемой поверхности- уменьшение показателя шероховатости и волнистости, выявление наиболее эффективных

Образцы алмазных пластины посредством координатных столов линейного перемещения, в соответствии с программой на обработку, позиционировали относительно неподвижного фокуса лазерного луча, задавали параметры шага смещения, шага перемещения и ширины реза, и регулировали параметры угла наклона образца, относительно лазерного луча. В результате чего, с поверхности образца пошагово удалялся алмазный слой. Для проведения исследования была использована установка твердотельного лазера с наносекундной длительностью импульса. Взаимодействие такого импульса приводит к графитизации поверхностного слоя с локальным разогревом и удалением данного материала в виде окиси углерода [2].

Перед исследованием была проведена калибровка мощности лазерного излучения от тока накачки. В качестве образцов были использованы 16 блоков CVD монокристалла алмаза толщиной 2580 мкм и ориентацией в плоскости $\{100\}$.

На каждую алмазную пластину, предварительно выглаженную в одном режиме, поочередно наносили слои лазерных импульсов, по определенной схеме, выглаживая всю поверхность алмазного образца. Обработка каждого последующего образца была произведена с изменением угла наклона образца к лазерному лучу от 2° до 9° . Образцы исследовались на оптическом профилетре S neox в программе Sensofar.

В результате проведенного исследования появилась возможность определить эффективный режим, для подобной операции выглаживания, при котором, угол отклонения образца к лазерному лучу позволяет достичь наименьшие показатели шероховатости и волнистости поверхности образца. Полученные результаты позволят оптимизировать режим выглаживания поверхностного слоя алмаза для достижения его максимальной эффективности. (рис. 1, 2)

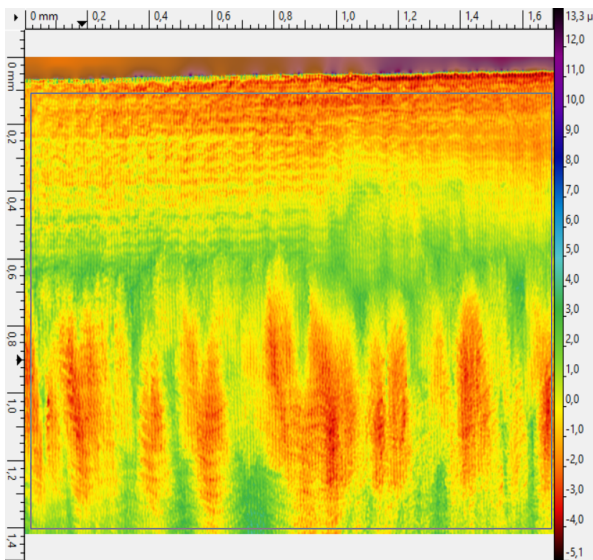


Рисунок 1. Изображение поверхности алмазной пластины при исследовании на оптическом профилометре S neox в программе Sensofar.

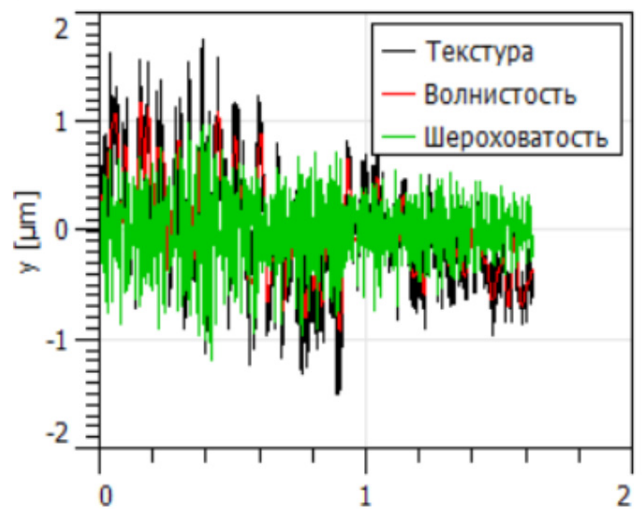


Рисунок 2. Рельеф поверхности алмазной пластины после обработки на лазерном оборудовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики /Хмельницкий Р.А. – М.:Издательство ИКАР, 2017. – 228 стр., илл. (https://www.researchgate.net/publication/318792772_Sinteticeskij_almaz_dla_elektroniki_i_optiki).
2. Шкадов А.И. // Физические основы лазерной обработки алмазов. Смоленск. 1997. 288 с. Кн. 3. С. 187.

СОЛЬВОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЗОТ-МОДИФИЦИРОВАННОГО МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

**Брудник С.В.¹, Яковлева Е.В.¹, Яковлев А.В.¹,
Мостовой А.С.², Целуйкин В.Н.², Неверная О.Г.²**

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Саратовский государственный технический университет им. Гагарина Ю. А.», г. Саратов

² Энгельский технологический институт (филиал) федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г.Энгельс

sbrudrabocho@gmail.com

Рост интереса к материалам на основе углерода и непрерывный прогресс нанотехнологий в материаловедении открыли новые пути для развития массивов новых функциональных материалов. В настоящее время, изучение процессов восстановления поверхности оксида графена (ОГ) является одной из ключевых тем в области изучения углеродных наноматериалов. Данный интерес к дериватизации ОГ вызван широкими возможностями регулирования химических и физических свойств материала, которые обусловлены путём внедрения определённого типа и количества как гетероатомов, так и органических функциональных групп, как на базальной плоскости, так и на краевых участках ОГ [1-3].

Одним из возможных методов изменения строения поверхности может являться модификация ОГ азотсодержащими реагентами. Введение азота не только изменит функциональные возможности ОГ, но также химические, оптические и электронные свойства, за счет замещения кислородсодержащих групп на азотсодержащие фрагменты. Данная работа посвящена исследованию условий синтеза и возможностям функционализации ОГ полученного электрохимическим (анодным) окислением графита.

Оксид графена (многослойный) был синтезирован методом электрохимического (анодного) окисления дисперсного графита в серной кислоте [4]. Модификацию поверхности проводили с помощью метода сольвотермального синтеза. В качестве азот содержащего компонента использовался гексаметиленetetрамин (уротропин).

Синтезированный ОГ (100 мг) был диспергирован в 40 мл этиленгликоле, с добавлением 200 мг уротропина при воздействии ультразвука, в течение 30 минут. После полученную дисперсию переносят во фторопластовый стакан объёмом 50 мл и помещают в закрытый стальной реактор.

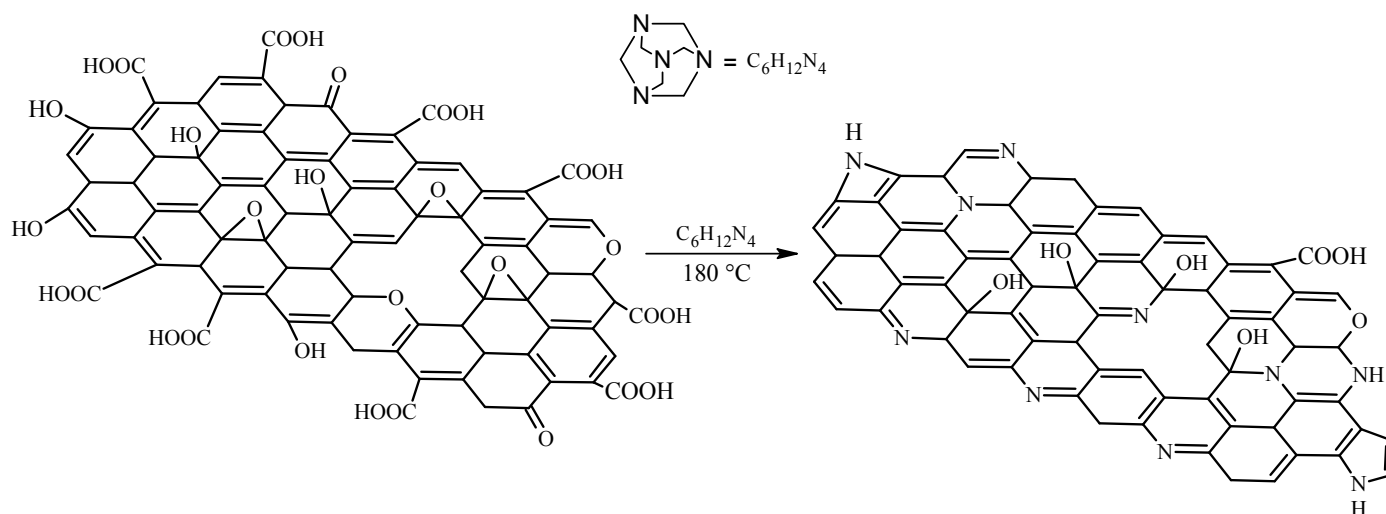


Рис. 1. Схема получения азот-модифицированного оксида графена

Реакцию проводят при 180 °С, в течение 10 часов (Рис. 1). Полученный азот-модифицированный ОГ (N-ОГ) промывали 250 мл дистиллированной воды и сушили при 100 °С, в течение 2 часов.

Для идентификации строения и исследования свойств синтезированного N-ОГ использовали методы ИК-Фурье спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). После обработки исходного ОГ уротропином, на ИК-спектре N-ОГ уменьшается интенсивность пиков при $\approx 3500\text{-}3400\text{ см}^{-1}$. Регистрируются пики при 665 см^{-1} , 1012 см^{-1} , 1240 см^{-1} соответствующие деформационным колебаниям структурного фрагмента C-N, валентные колебания фрагмента N-H при 1529 см^{-1} . Интенсивность колебания фрагмента C=C при 1630 см^{-1} уменьшается. Стоит отметить, что в ИК-спектрах N-ОГ не наблюдались пики, относящиеся к аминогруппам и карбонильным фрагментам. Кроме того, регистрируется слабоинтенсивный пик при 1112 см^{-1} появившийся, вероятно, в связи с образованием связи C-N и фрагмента C-O.

Результаты РФА показывают, что на рентгенограмме регистрируется сигнал N-ОГ, с максимумом пика при $2\theta = 11.75^\circ$, что соответствует межслоевому расстоянию 7.78 \AA , вычисленному по уравнению Брэгга [4]. С другой стороны, базальный пик ОГ в N-ОГ не исчез и сместился на $2\theta = 26.42^\circ$

Возможности функционализации поверхности оксида графена открывает новое направление углеродных материалов. В результате проведенных исследований показана возможность получения азот функционализированного многослойного оксида графена, с помощью метода сольвотермального синтеза. Полученные структуры были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Q., Gao H., Zhao C., Yue H., Gao G., Yu J., Kwon Y.-Uk., Zhao Y. Covalent modified reduced graphene oxide: Facile fabrication and high rate supercapacitor performances. *Electrochimica Acta*. 2021. V. 369. P. 1-9.
2. Chaban V. V., Prezhdo O.V. Synergistic Amination of Graphene: Molecular Dynamics and Thermodynamics. *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. I. 6. V. 21. P. 4397- 4403
3. Chakraborty S., Saha S., Dhanak V. R., Biswas K., Barbezat M., Terrasiand G. P. , Chakraborty A. K. High yield synthesis of amine functionalized graphene oxide and its surface properties. *RSC Adv.* 2016. 6. P. 67916-67924.
4. Yakovlev A.V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N. et al. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite. *Russ. J. Electrochem.* 2019. V. 55. №. 12. P. 1196 -1202.

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПЕКОВОГО КОКСА ДО И ПОСЛЕ СИЛИЦИРОВАНИЯ

Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Волков В.В., Маркова И.Ю., Николаев Е.Д., Сеницын Д.Ю., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИграфит», г. Москва

i.bubnenkov@mail.ru

Известно, что углеродные материалы, используемые для получения силицированных графитов различных марок должны иметь определенную кристаллическую и пористую структуру. Неоднократная смена углеродного сырья для получения конструкционных графитов привела к значительному изменению характеристик пористых графитов, используемых для объемного силицирования.

Цель работы состояла в исследовании структуры углерода до и после взаимодействия с кремнием в процессе силицирования. В качестве объекта исследования выбран новый среднезернистый графит на основе искусственного наполнителя из пекового кокса с регулируемой пористой структурой и реакционной способностью по отношению к взаимодействию с кремнием. Для получения функциональных зависимостей образцы после карбонизации были термообработаны в интервале температур 1000 – 2800 °С. Рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском аппарате ДРОН-4.

Показано, что происходит значительное совершенствование структуры углеродной составляющей силицированного графита после взаимодействия с жидким кремнием. Это происходит в результате процесса жидкофазной графитации (перекристаллизации через расплав). Во всем исследованном температурном интервале значения межплоскостного расстояния рекристаллизованного графита меньше, чем для углерода до силицирования (рис. 1а). Как правило, температура процесса разупорядочения углеродного материала перед графитацией может составлять 2000 – 2200 ° и зависит от исходной структуры углерода [1,2]. Для исследуемого материала температура начала разупорядочения отличается от ранее полученных значений и равна 1800 °С.

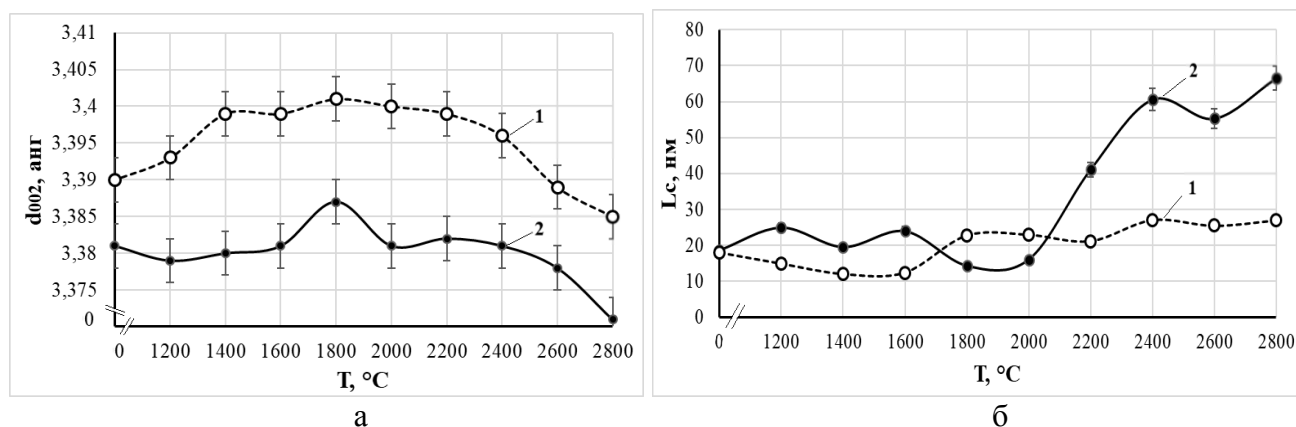


Рисунок 1 – Влияние термообработки на межплоскостное расстояние (а) и размер высоты ОКР(б): исходного графита (1) и графита после силицирования (2)

Обнаружен многоэкстремальный характер изменения микродеформаций в исходном пористом графите для силицирования при температурах обработки 1400, 1800, 2600 °С (рис. 2). Данный факт дополнительно свидетельствует о перестройках структуры при данных температурах и образовании переходных метастабильных форм углерода.

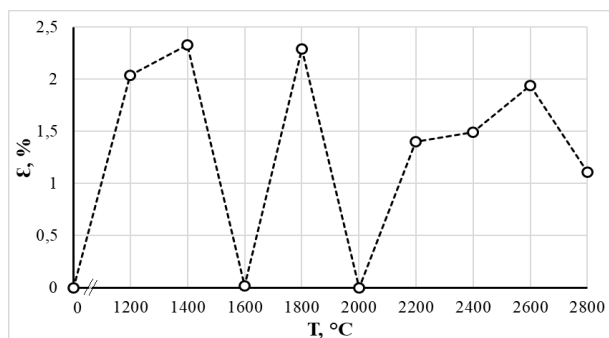


Рисунок 2 – Влияние термообработки на величину микродеформаций в исходном пористом графите

Установлено, что после температуры обработки 1800 °C имеет место интенсивный рост размеров высоты (L_c) областей когерентного рассеяния (ОКР) среднезернистого графита после силицирования, причем данный параметр мало изменяется для исходного графита (рис. 1б). Необходимо отметить, что содержание карбида кремния для материала с температурой обработки в диапазоне 1800 – 2800 °C практически не изменяется (рис. 3а). Кроме того, ранее было показано [1,2], что содержание карбидной фазы в силицированном графите определяется в первую очередь высотой ОКР. Из приведенных результатов следует, что зародыши карбидной фазы при жидкофазном силицировании в основном образуются из исходной углеродной структуры, а не из параллельно протекающего процесса жидкофазной графитации.

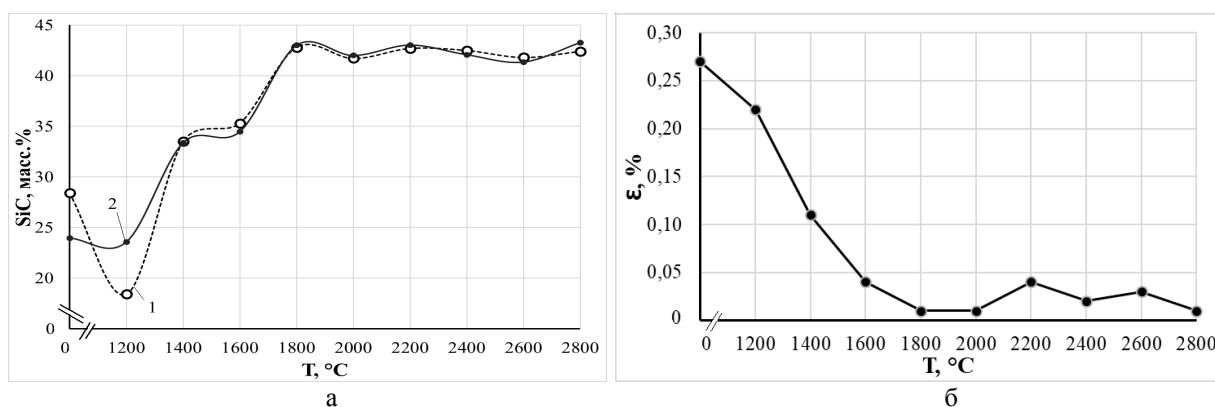


Рисунок 3 – Влияние термообработки на содержание SiC (а) и величину микродеформации SiC (б): расчет по рентгеновским данным (1) и химическому гравиметрическому анализу (2)

Выявленные значительные отличия в величинах микродеформаций карбида кремния в интервалах температур обработки 1000 – 1800 °C и 1800 – 2800 °C позволяют предположить, что происходит наследование кристаллами карбида кремния структурных особенностей исходного углерода (рис. 3б). Это возможно при гетерогенном механизме процесса зародышеобразования карбида кремния. При наличии только гомогенного зародышеобразования уровень микродеформаций должен быть практически одинаковым. В действительности показано, что из менее совершенного углеродного материала образуется карбид кремния с высоким уровнем микродеформаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Н.Н. Степарева и др. Степень влияния различных факторов на процесс силицирования среднезернистых графитов на основе пекового коса // Сборник тезисов «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» – 2020. – С.140-154
2. И.А. Бубненко, Ю.И. Кошелев, Д.Б. Вербец и др. Опыт разработки пористых среднезернистых графитов для объемного силицирования на основе пековых коксов // Сборник тезисов 13-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» – 2021. – С.45-46

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ДИОДЫ ШОТТКИ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

**Буга С.Г., Корнилов Н.В., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В.,
Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Бланк В.Д.**

ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, Троицк

buga@tisnum.ru

Алмазные диоды Шоттки обладают высокими эксплуатационными характеристиками [1], а кроме того, потенциально должны иметь наиболее высокую термостойкость по сравнению со всеми другими полупроводниковыми материалами. Основной легирующей примесью в алмазе является бор, одиночные атомы замещения которого являются акцепторами электронов с энергией активации 0.37 эВ. Наиболее исследованной стабильной донорной примесью являются атомы фосфора, с энергией активации около 0.6 эВ [2], но доступные концентрации фосфора в алмазе, получаемые методами роста из газовой фазы (CVD), существенно ниже возможных концентраций бора, что не позволяет изготавливать вертикальные диоды Шоттки с высокой плотностью тока в открытом состоянии. Кроме того, процесс роста высококачественных легированных фосфором алмазов достаточно сложен и требует применения высокотоксичного газа фосфина в процессе роста, как источника фосфора, что служит сдерживающим фактором развития промышленных технологий.

Альтернативным донорным допантом в алмазе является азот, который легко встраивается в решетку алмаза, но одиночные атомы замещения азота в алмазе отличаются значительно более высокой энергией ионизации – 1.7 эВ [3]. Поэтому традиционно легирование азотом не рассматривается как эффективный способ создания алмазов с электронным типом проводимости. Тем не менее, недавние исследования возможности создания полупроводниковых структур с легированными азотом CVD-слоями алмаза [4,5] показывают перспективность работ в этом направлении.

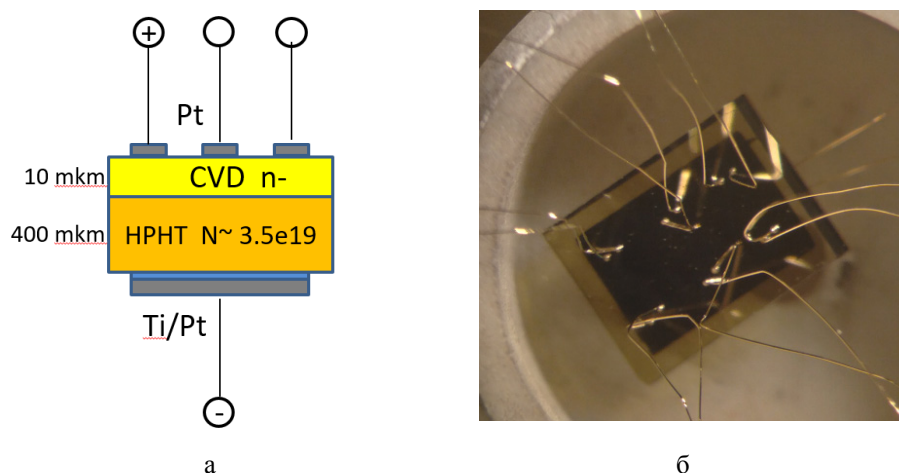


Рис. 1. Схема диода Шоттки на основе кристалла алмаза, легированного азотом (а) ; вид диода Шоттки на основе кристалла алмаза, легированного азотом, в нагревательной ячейке (б). Размер пластины 6×4 мм².

В настоящей работе нами был впервые изготовлен экспериментальный образец вертикального диода Шоттки на основе алмаза, легированного азотом, и исследованы его вольт-амперные характеристики в диапазоне температур 570-930 К. Для этого на подложке из синтетического монокристалла алмаза, легированного азотом в концентрации $3.5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$, выращенного методом HPNT, ориентации (100), был выращен CVD-слой слаболегированного азотом алмаза ($\sim 2 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и методом магнетронного напыления через контактные маски

изготовлены электрические контакты – омический Ti/Pt к подложке, и Pt контакт Шоттки к CVD слою (рис. 1а). Был изготовлен сплошной омический контакт и 6 шт. круглых контактов Шоттки диаметром 0.6 мм, расположенных на одинаковом расстоянии друг от друга. На рис. 1б приведена фотография диодной пластины с золотыми электрическими подводящими микропроводами в нагревательном элементе системы Linkam-TS1200. Нагрев осуществлялся в атмосфере аргона. Измерения ВАХ производились прибором Keithley 4200S в режиме коротких импульсов увеличивающейся амплитуды длительностью 0.5 мс с интервалом 4с для предотвращения разогрева измерительным током в процессе измерений.

Все изготовленные диоды обладают близкими вольт-амперными характеристиками (ВАХ) при фиксированных значениях температуры. На рис. 2 приведены типичные ВАХ одного из диодов.

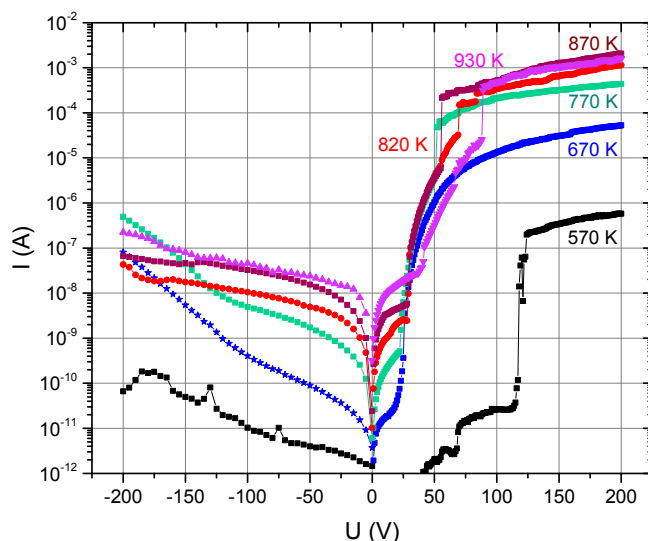


Рис. 2. Вольтамперные характеристики одного из диодов при температурах 570-930 К.

Как видно из рис. 2, напряжение открытия U_{on} диода при $T=670-870K$ составляет 25-30 В, максимальный ток в открытом состоянии при $U=200$ В достигает 2 мА, при этом обратный ток не превышает 0.1 мкА. С повышением температуры до 930 К характеристики не улучшаются. Наибольшее значение коэффициента выпрямления составляет порядка 10^5 . Минимальное значение сопротивления в открытом состоянии $R_{on} \sim 100$ кОм, но эта величина может быть понижена до ~ 1 Ом если уменьшить толщину подложки «lift-off» методом до 1 мкм, как это было реализовано нами в [1], и при этом контакты нанести на всю площадь пластины (с небольшим отступом от краев для минимизации обратного тока утечки).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00817, <https://rscf.ru/project/22-22-00817>.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.S. Bormashov, S.A. Terentiev, S.G. Buga, S.A. Tarelkin, A.P. Volkov, D.V. Teteruk, N.V. Kornilov, M.S. Kuznetsov, V.D. Blank. *Diamond & Related Materials* 75 (2017) 78–84.
2. Stenger I. et. al., *Journal of Applied Physics*, 129 (2021) 105701.
3. Farrer R.G., *Solid State Communications*, 7 (1969) 685.
4. T. Matsumoto, T. Mukose, T. Makino. *Diamond & Related Materials*. 75 (2017) 152.
5. T. Matsumoto, T. Yamakawa, H. Kato, et al.,. *Appl. Phys. Lett.* 119 (2021) 242105.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ПИК ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО АДМИТТАНСА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ

Буга С.Г., Кузнецов М.С., Кулагина Д.А., Лупарев Н.В.

ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, Троицк

buga@tisnum.ru

Температурный и частотный пики реальной части электрического адмиттанса наблюдаются в широкозонных полупроводниках и позволяет исследовать энергию активации носителей заряда, а также концентрацию носителей заряда и сечение захвата [1,2]. В частности, этим методом были исследованы монокристаллы алмаза, легированные фосфором и бором [3-5]. В основе этого метода лежит явление повышение электрической проводимости в структуре металл-полупроводник с барьером Шоттки при характерном значении температуры, когда частота процессов захвата носителей заряда сравнивается с характерной частотой их высвобождения из локализованных состояний. В таком случае наблюдается гауссовский пик зависимости реальной части проводимости от температуры (адмиттанс-пик) и ступенчатое изменение мнимой части проводимости.

В данной работе был исследован образец синтетического азот-содержащего монокристалла алмаза, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT), из которого методом лазерной резки была вырезана пластины ориентации (100) размером $6,0 \times 4,0 \times 0,2$ мм³, отполирована механически, и к ней методом магнетронного напыления был изготовлен омический контакт с одной стороны – в виде тонких слоев Ti-Pt, отожженных в вакууме, и контакт Шоттки в виде слоя Pt с другой стороны. Перед изготовлением контактов были исследованы ИК-спектры в различных областях пластины для определения типа и концентрации азотных примесных центров в них. Рассчитанная на основании полученных спектров концентрация С-центров составила 170 ppm, А-центров 130 ppm в участках образца, имеющих желтый цвет; и 20 ppm С-центров, 270 ppm А-центров в бесцветных участках.

Измерения комплексной электрической проводимости (адмиттанса) проводились в диапазоне частот 0.3-2.5 МГц. Температурная зависимость адмиттанса от температуры в диапазоне 2-400 К и магнитного поля до 9Т исследовалась с помощью комплекса Quantum Design PPMS EverCool II. На рис. 1 показаны зависимости реальной части адмиттанса и электрической емкости экспериментального образца алмаза, легированного азотом, от температуры и частоты электрического сигнала.

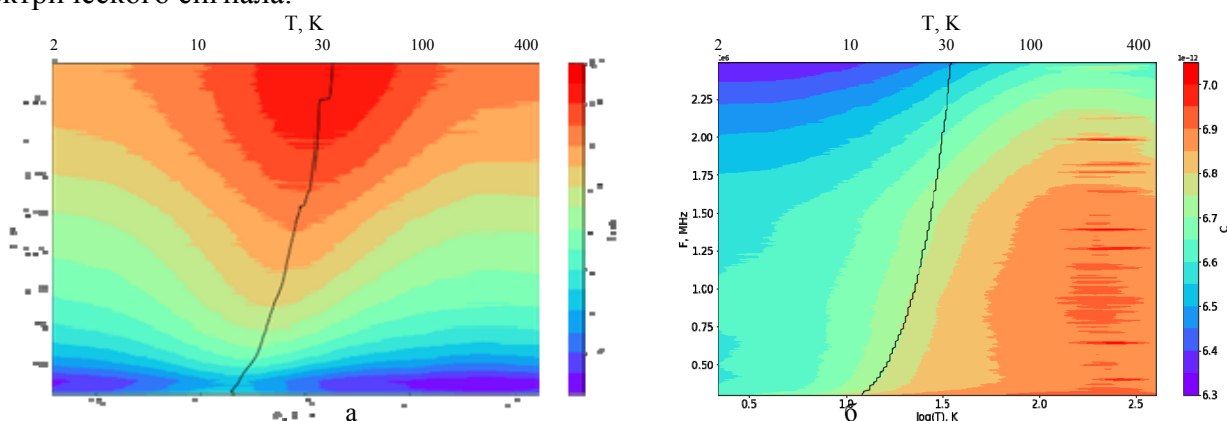


Рис. 1. 2D-карты распределений величины реальной части электрического адмиттанса (проводимости) G , нормированной на круговую частоту ω (а), и емкости C образца алмаза, легированного азотом (б). Изогнутые линии показывают положение максимума амплитуды нормированной проводимости G/ω (а) и середины спада емкости C (б).

Как видно из рис. 1, линии максимума амплитуды нормированной проводимости G/ω на карте (а) и середины спада величины емкости C на карте (б) достаточно хорошо совпадают, что характерно именно для эффекта температурного пика адмиттанса в полупроводниковых

материалах [1,2]. Однако в алмазе, легированном бором, этот пик наблюдается в области температур 220-250К в этом же диапазоне частот, а в алмазе, легированном фосфором - в области температур 400-500К и диапазоне частот 200 Гц-20 кГц [3]. В полупроводниках GaP и ZnTe, например, адмиттанс-пики наблюдаются в области температур 90К; 130К [1], и 40-60К, а также 130-230К [2], которые соответствуют примесным уровням носителей заряда с энергиями в диапазоне 60-270 мэВ.

Величина энергии активации носителей заряда определяется на основании графиков зависимости функции $\ln(\omega^*/(T^*)^2)$ от обратной температуры $1/T^*$, где ω^* и T^* круговая частота и температура максимума проводимости и середины спада («ступеньки») емкости [1,2]. На рис. 2 приведены графики для определения энергии активации носителей заряда в алмазе, легированном азотом, построенные на основании данных, представленных на рис.1. Расчетная энергия активации E_a по положению максимума пика проводимости G (рис. 2а) в целом не превышает 1.4 мэВ, хотя есть участки в области частот выше 1 МГц, где эта величина достигает 4.3 мэВ, но на этих частотах вершина максимума сильно уширена и такое поведение кривых может быть следствием ошибочного расчета величины T^* .

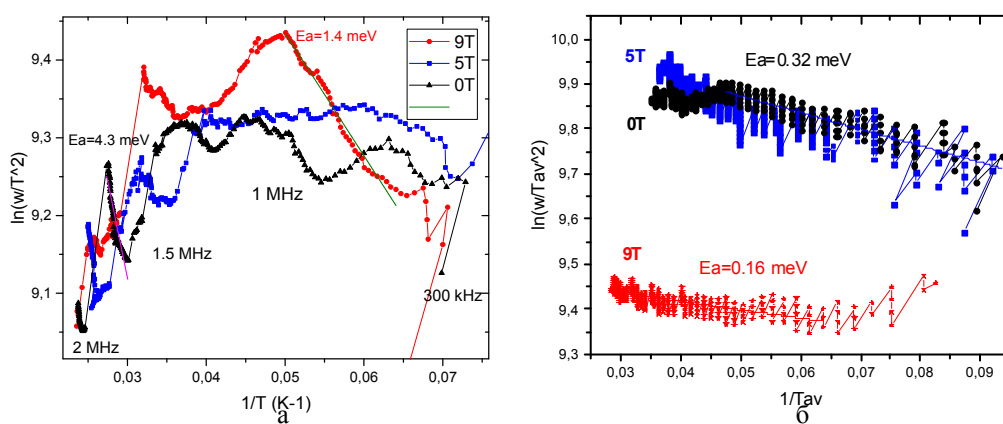


Рис. 2. Зависимости функции $\ln(\omega^*/(T^*)^2)$ от обратной температуры $1/T^*$, где ω^* и T^* круговая частота и температура максимума проводимости G (а); и середины спада («ступеньки») емкости C (б), соответственно.

Графики расчета E_a по данным для середины спада («ступеньки») емкости C (рис. 2б) более линейные, хотя амплитуда шумов дискретизации на них выше. При этом величина $E_a = 0.32$ мэВ в отсутствие магнитного поля и при поле 5Т, а при величине поля 9Т $E_a \approx 0.16$ мэВ. Наблюдающиеся расхождения с результатами анализа на рис. 2а указывают на влияние некоторых неучтенных факторов, но в итоге можно заключить, что в алмазе, легированном азотом в концентрации около 200 ppm присутствуют носители заряда с энергией активации менее 1.5 мэВ. Ранее о таком примесном уровне в алмазе не было известно. Однако недавно было обнаружено аномальное поведение магнитной восприимчивости таких алмазов при низких температурах, которое указывает на наличие в них локальных участков, обладающих сверхпроводимостью при $T < 25$ К (слабая сверхпроводимость) [6]. Результаты данного исследования могут быть полезны для объяснения этого эффекта.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00817, <https://rscf.ru/project/22-22-00817>.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Vincent, D. Bois, P. Pinard. Journal of Applied Physics 46, (1975) 5173.
2. J.L. Pautrat, B. Katrcioglu, N. Magnea et al., Solid State Electronics, 23 (1980) 1159.
3. Y. Koide, S. Koizumi, H. Kanda et al., Diam. & Rel. Mat. 14 (2005) 2011 – 2014.
4. V. I. Zubkov, O.V. Kucheroва, S.A. Bogdanov et al., J. of Appl. Phys. 118 (2015)145703.
5. V.I. Zubkov, A.V. Solomnikova, J.E. Post et al., Diam. & Rel. Mat. 72 (2017) 87–93.
6. J. Barzola-Quiquia, M. Stiller, P.D. Esquinazi, et al., Scientific Reports, 9 (2019) 8743,

ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В ДЕФЕКТНОМ БИГРАФЕНЕ

Варламова Л.А.¹, Сорокин П.Б.^{1,2}

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС", г. Москва

² Федеральное Государственное бюджетное научное учреждение "технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов", г. Москва, г. Троицк

varlamova.la@misis.ru

Диаманты, представляющие из себя квазидвумерную пленку из двух атомарных слоев углерода, и обладающие алмазоподобной структурой, являются одним из перспективных современных наноразмерных материалов [1]. Их выдающиеся механические свойства, например, делают их потенциально перспективными для создания композитных материалов, а электронные свойства так же потенциально применимы в оптике и электронике.

Одним из путей синтеза алмазов из биграфена является изменение поверхностной энергии таких структур путем химической сорбции на поверхность биграфена атомов водорода или фтора с последующим связыванием графеновых листов в алмазную пленку - химически индуцированный фазовый переход.

Несмотря на стабилизацию алмазных пленок, покрытых водородом, процесс химически индуцированного фазового перехода все так же не протекает безбарьерно, из-за того, что энергия связывания водорода с идеальными листами графена значительно ниже энергии, необходимой на диссоциацию молекулы водорода [2].

В качестве факторов, снижающих энергию сорбции атомов водорода на поверхность биграфена рассматривались точечные дефекты - Стоун-Уэйлса, вакансии и так же одномерный дефект - граница раздела. С использованием приближения сильной связи (DFTB), реализованном в программном пакете DFTB+ [3,4], было проведено моделирование процессов образования алмазного кластера в дефектном биграфене. Для описания атомов углерода и водорода был использован набор параметров Third-Order Parametrization for Organic and Biological Systems (ЗОВ) [5]. Два листа графена рассматривались как изолированный кластер.

Энергии формирования алмазного кластера, включающая в себя энергии сорбции атомов водорода на поверхность графена, энергии образования связи углерод-углерод между листами биграфена и энергию искривления листов, были рассчитаны по формуле:

$$\varepsilon_b(n) = (E_g + n\varepsilon_H - E_{nH@g})/n \quad (1)$$

где ε_b – энергия связывания, E_g – энергия чистого биграфена, $E_{nH@g}$ – энергия биграфена с алмазным кластером, образованным при присоединении n атомов водорода и ε_H – энергия свободного атома водорода.

Результаты расчета показывают что, что наличие дефекта Стоун-Уэйлса действительно сильно повышает энергию формирования алмазного ядра, однако, среднее значение этой величины все еще ниже энергии связывания молекулярного водорода и такой процесс все еще не является безбарьерным. В случае вакансии, для упаковки АВ первые три энергии чрезвычайно высоки, однако не обеспечивают необходимого связывания между листами графена, а после пассивации вакансии энергия связывания монотонно спадает, пока не становится практически такой же, как в случае бездефектной нуклеации на биграфене с упаковкой АВ. Однако в случае упаковки АА' первые две энергии практически эквивалентны предыдущему случаю, тогда как третья значительно ниже. Такое поведение объясняется необычно быстрым процессом образования химической связи между листами графена за счет атома углерода из первой координационной сферы вакансии.

Для исследования особенностей алмазообразования на линейном дефекте была создана структура с границей раздела, составленной из дефектов 5-7 таким образом, что бы с одной стороны упаковка биграфена была близка к конфигурации AA', а с другой – AB. В процессе исследования была найдена схема расположения атомов водорода на границе раздела, такая что бы произошло эффективное соединение слоев биграфена и стало возможно последующее образование алмазной фазы.

Из рассчитанных значений энергии формирования видно, что наличие границы раздела не даёт существенного выигрыша в энергии, вероятно из-за отрицательного вклада энергии границы раздела, однако представляется перспективным из-за возможности реализации двух разных вариантов упаковки диамана в одной структуре.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sorokin, P. B.; Yakobson, B. I. Two-Dimensional Diamond—Diamane: Current State and Further Prospects. // Nano Lett. 2021, 21(13), 5475–5484
2. Lin, Y.; Ding, F.; Yakobson, B. I. Hydrogen Storage by Spillover on Graphene as a Phase Nucleation Process. // Phys. Rev. B. 2008, 78(4), 041402
3. Koskinen P., Mäkinen V. Density-functional tight-binding for beginners // Comput. Mater. Sci. 2009. Vol. 47, № 1. P. 237–253
4. Elstner M. et al. Self-consistent-charge density-functional tight-binding method for simulations of complex materials properties // Phys. Rev. B. 1998. Vol. 58, № 11. P. 7260–7268.
5. Gaus M., Goez A., Elstner M. Parametrization and Benchmark of DFTB3 for Organic Molecules // J. Chem. Theory Comput. American Chemical Society, 2013. Vol. 9, № 1. P. 338–354.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ВЫСОКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Василец В.Н.¹, Шульга Ю.М.²

¹ Филиал Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН
г. Черноголовка, Московской обл.

² Институт проблем химической физики РАН,
г. Черноголовка, Московской обл.

vnavasilets@yandex.ru

Графен, обладая особой структурой, демонстрирует уникальные физико-химические свойства, такие как, сверхвысокая подвижность носителей, высокая теплопроводность, уникальные механические и газоразделительные свойства, а также аномально высокую удельную площадь поверхности. Ранее было показано, что малые добавки (< 10 масс.%) графен-содержащих материалов в низкокristаллические полимеры, такие как поликапролактон, поливиниловый спирт и полиметилметакрилат могут значительно повысить их механические характеристики и термостойкость [1]. Установлено также, что добавки графен-содержащих материалов могут значительно повысить стойкость к фотоокислению полимеров [2]. Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обладая высокой степенью кристалличности (до 98%) характеризуется целым рядом уникальных физико-химических свойств, а именно, – высокой термостойкостью, уникальной химической стойкостью, низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью, малой смачиваемостью, и низкой адгезией. Вместе с тем ПТФЭ имеет достаточно низкую радиационную стойкость и меньшую стойкость к фотоокислению по сравнению с такими полимерами как полистирол и полиэтилен.

В данной работе, исследованы структура, термофизические свойства и стойкость к фотоокислительной деструкции под действием вакуумного ультрафиолетового излучения криптоновой лампы композитов ПТФЭ с малослойными графеновыми нанопластинами (МГНП) в зависимости от концентрации МГНП в ПТФЭ. В процессе исследования использовали методы ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, ДСК и контактного угла смачивания.

Для приготовления пленок использовали водную фторопластовую суспензия марки Ф-4Д (производство Кирово-Чепецкого химического комбината по ТУ 6-05-1246-81), содержащую 60 масс.% фторопласта-4, и стабилизатор ОП-7. Малослойные графеновые нанопластины были изготовлены в ООО НаноТехЦентр (г. Тамбов) в виде пасты. Содержание МГНП в пасте 15–16 масс.%. Пленки ПТФЭ, содержащие МГНП, получали путем добавления соответствующего объема пасты МГНП в суспензию Ф-4Д с последующим перемешиванием. Облучение пленок ПТФЭ/МГНП производили при остаточном давлении воздуха 2.5 Торр светом резонансной криптоновой лампы КсР-2А, излучающей монохроматическое излучение с длиной волны 123.6 нм на расстоянии 3 см от окошка лампы.

В табл. 1 сведены все теплофизические характеристики процесса плавления исследуемого нами композита. Видно, что в композите ПТФЭ/МГНП малые добавки МГНП (2–6 масс.%) приводят к увеличению не только температуры плавления, но и энтальпии плавления, а также степени кристалличности. Тогда как дальнейшее увеличение содержания графеновых нанопластин в композите до 8–10 % приводит к снижению теплофизических параметров ПТФЭ до исходных значений, наблюдаемых для чистого полимера. Таким образом, введением малых добавок графеновых нанопластинок можно регулировать структуру и теплофизические свойства ПТФЭ.

Зависимость теплофизических характеристик композита ПТФЭ/ МГНП температуры плавления $T_{пл}$, энтальпии плавления ΔH_m и степени кристалличности x_c от содержания МГНП

МГНП масс. %	$T_{пл}$, °С	ΔH_m , Дж/г	x_c , %
0	327.6	26.9	32.8
2	332.5	33.3	39.6
4	333.1	34.6	41.1
6	331.5	32.5	38.7
8	328.3	30.3	36.1
10	327.0	25.0	29.8

При добавлении МГНП в ПТФЭ также существенно замедляются процессы деструкции и фотоокисления композиционного полимера, что проявляется в существенном уменьшении интенсивности пиков, появляющихся при фотоокислении в ИК-спектрах при 1776 и 1881 см^{-1} , и отвечающих кислородсодержащим группам. Методом РФС также показано, что добавление графеновых нанопластинок в ПТФЭ при концентрациях МГНП больше 2 масс. % снижает содержание кислородсодержащих групп, образующихся при фотоокислении в поверхностном слое композита толщиной около 1 нм, практически в 5 раз. Введение графеновой добавки значительно подавляет также процесс гидрофилизации поверхности при фотоокислении. Если в чистом ПТФЭ угол смачивания при фотоокислении уменьшается на 13° , то при добавлении МГНП в концентрации 10 масс.%, наблюдаемое уменьшение угла смачивания полимерного композита при тех же условиях фотоокисления незначительно и составляет величину около 1.5° [3].

Таким образом, малые добавки графена (1–10 масс.%) существенно влияют на структуру, т.е. степень кристалличности и улучшают теплофизические характеристики ПТФЭ такие как температура и энтальпия плавления. Введение малых добавок МГНП в матрицу ПТФЭ также приводит к значительному снижению скоростей процессов фотодеструкции и фотоокисления а, следовательно, к повышению в целом эксплуатационных характеристик полимера.

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-03-00046, а также в рамках Государственного Задания № государственной регистрации 122040500074-1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Daniel H, Liu H. Graphene Polymer Composites: Art of Review on Fabrication Method, Properties, and Future Perspectives// WDS'09 Proceedings of Contributed Papers. Part III. Praga: MATFYZPRESS. 2009. P. 169–174.
2. Mistretta M.C., Botta L., Vinci A.D. et al. Photo-oxidation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites //Polymer Degradation and Stability 2019. V. 160. P. 35-43.
3. В. Н. Василец, Ю. М. Шульга, Е. Н. Кабачков и др. Стойкость нанокompозитов политетрафторэтилена с графеном к фотоокислению под действием вакуумного ультрафиолетового излучения. Химия высоких энергий. Т.55. № 4. С. 1-6.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ПРОГРЕВА
ФИЛАМЕНТА ЖГУТА УВ
ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ОТ 1000 ДО 2800 °С**

**Вербец Д.Б., Находнова А.В., Маркова И.Ю., Николаев Е.О.,
Бубненко И.А., Сеницын Д.Ю., Кошелев Ю.И.**

АО «НИИГрафит», г. Москва

room20907@rambler.ru

В технологии изготовления углеродных материалов часто возникает задача определения температурного профиля нагревателя, например, при необходимости проведения нескольких серий высокотемпературных термообработок с максимальной воспроизводимостью результатов. В нашем случае эксперименты проводили на модернизированной лабораторной печи Таммана, имеющий консольный нагреватель, предназначенный для термообработки транспортируемого через него длинномерного материала (волокон) [1]. Также возможно использование данной печи для высокотемпературных обработок (ВТО) одного или нескольких образцов экспериментального углеродного материала с конечной ВТО в интервале от 1000 до 2900°C, в инертной атмосфере, размещаемые в зоне максимальной температуры, для определения которой требуется знать кривую распределения температур внутри нагревателя.

Нагреватель имел форму разрезанной вдоль оси трубы, при этом один конец нагревателя охлаждался через систему водяного охлаждения токоподводов. При таких высоких температурах материал нагревателя подвергается эрозии, может меняться его электросопротивление и даже нарушаться конфигурация нагревателя, и в итоге изменяется кривая распределения температур.

Первоначально измеренное температурное поле внутри нагревателя изменяется от конечной температуры, т.е. кривая распределения температур имеет форму несимметричной параболы с максимальной температурой, не совпадающей с местом измерения температуры при помощи оптического пирометра. При этом максимум температурного поля смещается в сторону охлаждаемых токоподводов с повышением конечной фиксируемой температуры ВТО.

Измерение температурного поля внутри нагревателя можно осуществить как при помощи термопары, так и методом оптической пирометрии. Для этого необходимо измерить температуру в графитовом изделии, выполненном в виде цилиндра диаметром 10 и длиной 30 мм, с несквозным отверстием диаметром 3,5 мм по центру, представляющим собой эквивалент «абсолютно чёрного тела», перемещая его по всей длине нагревателя, определяя температуру через фиксируемое расстояние.

В АО «НИИГрафит» был разработан более упрощённый способ определения температурного поля [2 – 4]. Для постоянного контроля температурного поля такой печи были изготовлены специальные образцы, представляющие собой жгуты углеродного волокна на основе полиакрилонитрила, длина которых соответствует длине нагревателя. Такой жгут закрепляли внутри нагревателя и проводили процесс, измеряя пирометром ЭОП-66 температуру на боковой поверхности нагревателя на расстоянии примерно 1/3 его общей длины со стороны охлаждаемых токоподводов.

После окончания процесса жгут образца-свидетеля целиком извлекали из печи и измеряли РАМАН-спектрометром значения параметра соотношения I_D/I_G по всей его длине. Далее с использованием калибровочной зависимости вычисляли значения «эффективной» температуры ВТО по всей длине рабочего пространства нагревателя. Надо отметить, что при использовании рамановской спектроскопии для определения температурного поля достаточно подкладывать жгут образца-свидетеля при ВТО и не требуется никаких манипуляций по перемещению термопары или модели «абсолютно чёрного тела» при работе с оптическим пирометром в рабочей зоне печи.

Опираясь на полученные данные, можно эффективно определять максимальную температуру ВТО в случае транспортировки волокна, время воздействия максимальной температуры и тепловую нагрузку на обрабатываемое волокно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2639910 Российская Федерация, D 01 F 9/22, G 01 L 1/08. Лабораторная линия получения и исследования углеродных волокон / Л.М. Бучнев, Д.Б. Вербец, Д.В. Сергеев и др.; заявитель и патентообладатель Гос. науч.-исслед. ин-т конструкционных материалов на основе графита. — № 217. 015.F920; заявл. 08.09.2016; опубл. 29.12.2017.
2. Пат. 2724302 Российская Федерация, G 01 N 23/20, G 01 N 21/65 Способ определения эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов / В.М. Самойлов, А.В. Находнова, Д.Б. Вербец и др.; заявитель и патентообладатель Гос. науч.-исслед. ин-т конструкционных материалов на основе графита. — № 2 724 302 C1; заявл. 31.07.2019; опубл. 22.06.2020.
3. В.М. Самойлов, А.В. Находнова, М.А. Осмова и др. Определение конфигурации температурных полей и эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов методом рамановской спектроскопии по образцам-свидетелям // сборник статей «НИИ конструкционных материалов на основе графита 60 лет». — М. 2020. С. 160 – 180.
4. А.В. Находнова, В.М. Самойлов, Д.Б. Вербец и др. Определение температуры обработки углерод-углеродных композиционных материалов в интервале температур 1100 – 2800 °С методом рамановской спектроскопии образцов-свидетелей // сборник: «Полимерные композиционные материалы и производственные технологии нового поколения». Материалы III Всероссийской научно-технической конференции. 2018. С. 256

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГИБРИДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ TiC/МУНТ В КАЧЕСТВЕ УПРОЧНЯЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Вилков И.В.¹, Кетков С.Ю.¹, Обьедков А.М.¹, Забродина Г.С.¹, Аборкин А.В.²

¹ Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород

² Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, г. Владимир

mr.vilkof@yandex.ru

В связи с развитием новых промышленных технологий возникает необходимость в создании новых конструкционных материалов, обладающих повышенными механико-прочностными характеристиками. При этом такие материалы должны обладать малой плотностью, высокой тепло- и электропроводностью, а также быть стойкими к воздействию высоких температур и агрессивных сред. Всеми вышеперечисленными характеристиками обладают алюминиевые сплавы. Создание на их основе алюмоматричных композиционных материалов (АКМ) с микродобавками многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), которые способствуют упрочнению конечного композита, имеет несомненные перспективы. Положительное влияние МУНТ на механические свойства (прочность на растяжение, сжатие прочность, прочность на изгиб и т. д.) АКМ описаны во многих работах. Однако реально достигнутые показатели прочностных характеристик АКМ/МУНТ остаются ниже теоретически предсказанных, что связано с неравномерным распределением МУНТ в матрице, трудности достижения прочных межфазных границ между поверхностью МУНТ и алюминиевой матрицей и ряда других факторов. Одним из эффективных методов обеспечения прочной связи между матрицей композита и армирующими его нанотрубками является декорирование поверхности МУНТ наночастицами или нанопокрытиями различных металлосодержащих соединений.

В настоящей работе докладываются результаты синтеза и исследования морфологии и строения гибридного материала на основе МУНТ, декорированных нанопокрытиями карбида титана (TiC), полученных в результате осаждения покрытия на МУНТ из паров бис(циклопентадиенил) титан дихлорида (Cp_2TiCl_2) (Ti-MOC), а также перспективы его использования в качестве микродобавок в алюминиевые сплавы.

Синтез МУНТ проводился методом MOCVD с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и толуола, в кварцевом реакторе трубчатого типа в токе аргона с двухступенчатой системой нагревательных печей при температуре 825 °С. Методика синтеза подробно описана в работе [1]. Синтез гибридного наноматериала TiC/МУНТ проводили в кварцевом реакторе при пиролизе (Ti-MOC) на поверхности МУНТ при температуре 900 °С в вакууме при постоянной откачке продуктов пиролиза [2]. Синтезированный гибридный материал представляет собой порошок чёрного цвета, состоящий из МУНТ, декорированных нанопокрытиями TiC различной морфологии, зависящей от начального соотношения прекурсоров. Синтезированные МУНТ и гибридные наноматериалы TiC/МУНТ были охарактеризованы с помощью сканирующей (СЭМ) и просвечивающей (ПЭМ) электронной микроскопии, а также методами рентгенофазового анализа, термогравиметрического и энергодисперсионного рентгеновского анализа. Было обнаружено, что при массовом соотношении (Ti-MOC):МУНТ равном 1:1 на поверхности МУНТ образуется тонкое сплошное покрытие TiC толщиной ~ 10 нм (Рис. 1 (а) и (б)). Поверхность МУНТ покрыта равномерно и однородно. Химический состав гибридного наноматериала, как и нанопокрытия представлен атомами углерода и титана (Рис. 1 (в)). На рисунке 1 (г) приведена дифрактограмма гибридного наноматериала TiC/МУНТ. Согласно РФА основными кристаллическими фазами, обнаруженными в образце, являются МУНТ и TiC (PDF# 00-032-1383).

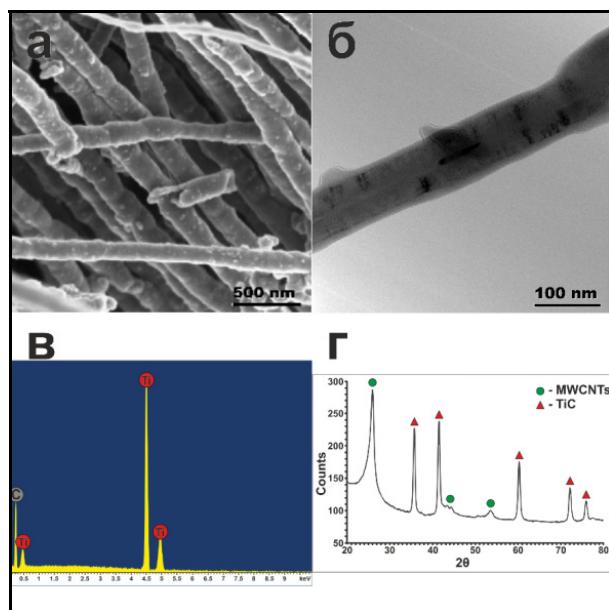


Рис. 1. Характеристика гибридного наноматериала TiC/МУНТ. Снимок СЭМ (а); ПЭМ (б); ЭДС спектр (в); дифрактограмма гибридного наноматериала (г)

Полученные гибридные наноматериалы были апробированы в качестве армирующего наполнителя алюминиевого сплава АА5049. Гранулы алюминиевого сплава предварительно смешивались с упрочняющими добавками (0,05-1 масс. %) с использованием планетарной шаровой мельницы, а затем подвергали сначала холодному прессованию на гидравлическом одноосном прессе при давлении 350 МПа, а затем горячему прессованию на том же прессе в специальной нагреваемой стальной форме при 450 С и 400 МПа. Анализ эволюции структуры гибридного материала как в исходном состоянии, так и после шаровой мельницы и консолидация показали, что присутствие наночастиц TiC на поверхности МУНТ приводит к уменьшению повреждаемости МУНТ при интенсивном воздействии мелющих тел, а также локально ингибируют реакцию между МУНТ и матричным сплавом и предотвращают образование Al_4C_3 на поверхности МУНТ при твердофазной консолидации. Исследование механических свойств синтезированных АКМ показало, что использование гибридного материала TiC/МУНТ приводило к увеличению предела текучести на 21 % по сравнению с исходным МУНТ. При этом условный предел текучести нанокompозитов даже с добавками 0,05 мас. % гибридного материала, была в 4–5 раз выше, чем у исходного матричного сплава АА5049. Кроме того, было отмечено увеличение модуля упругости, что свидетельствует о повышении жёсткости нанокompозитных материалов по сравнению с матричным сплавом на 17 % и 25 % с добавками МУНТ и TiC/МУНТ соответственно.

Исследование в части синтеза гибридных наноматериалов выполнено в рамках выполнения госзадания ИМХ РАН, тема 45.4, в части их апробации в качестве армирующих наполнителей алюминиевых сплавов в рамках гранта РНФ, проект № 18-79-10227.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sivkov D., Nekipelov S., Petrova O., Vinogradov A., Mingaleva A., Isaenko S., Makarov P., Ob'edkov A., Kaverin B., Gusev S., Vilkov I., Aborkin A., Sivkov V. Studies of buried layers and interfaces of tungsten carbide coatings on the MWCNTs surface by XPS and NEXAFS spectroscopy // Applied sciences. 2020. V.10. P.4736 (1-21).
2. Vilkov, I. V., Kaverin, B. S., Ob'edkov, A. M., Semenov, N. M., Ketkov, S. Y., Rychagova, E. A., Gusev, S. A., Tatarskiy, D. A., Andreev, P. V., & Aborkin, A. V. Single-step synthesis of TiC mesocrystals on the MWCNTs surface by the pyrolysis of Cp_2TiCl_2 . // *Materials Today Chemistry*, 2022, V.24, P. 100830.

НАПОЛНИТЕЛИ АКРИЛАТНЫХ КЛЕЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Вилков И.В., Додонов В.А., Кетков С.Ю., Объедков А.М.

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской академии наук,
г. Нижний Новгород

mr.vilkof@yandex.ru

Разработка и применение новых синтетических акрилатных клеев для склеивания материалов, обладающих низкой поверхностной энергией (полиэтилен, полипропилен, поливинилхлорид, фторопласт и др.), является актуальной задачей современной химии и материаловедения. При этом существующие технологии склеивания, различными композициями, или предполагают предварительную обработку поверхности для создания шероховатости для достижения необходимой адгезии, или обладают неудовлетворительными эксплуатационными характеристиками (низкой термической, УФ или химической устойчивостью). Путем увеличения термической стойкости, а также прочности клеевого шва является создание композитных акрилатных клеев дисперсно-упрочнённых многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ). Как известно, нанотрубки, обладая беспрецедентными механическими характеристиками, не только армируют дисперсную среду композитного материала, но и оказывают влияние на структуру получаемого полимера.

Сами по себе МУНТ являются достаточно инертным материалом, что оказывает влияние на прочность связи нанотрубок с акрилатной композицией. Помимо этого, из-за большого краевого угла смачивания затруднено получение однородной дисперсии МУНТ, что является чрезвычайно важным, особенно для клеев. Поэтому возникает необходимость модификации поверхности нанотрубок. Помимо функционализации поверхности различными функциональными группами, решением данной проблемы может быть декорирование МУНТ, различными оксидами или карбидами металлов, обладающих сродством к материалу матрицы. Одним, из таких покрытий служит TiC.

Получение гибридных наноматериалов TiC/МУНТ осуществлялся по следующей методике. Непосредственно синтез МУНТ проводился методом МОСVD с использованием в качестве прекурсоров ферроцена и толуола, в кварцевом реакторе трубчатого типа в токе аргона с двухступенчатой системой нагревательных печей при температуре 825 °С. Методика синтеза подробно описана в работе [1]. Синтез гибридного наноматериала TiC/МУНТ проводили в кварцевом реакторе при пиролизе бис(циклопентадиенил) титан дихлорида (Cp_2TiCl_2) на поверхности МУНТ при температуре 900 °С в вакууме при постоянной откачке продуктов пиролиза [2]. Синтезированный гибридный материал представляет собой порошок чёрного цвета, состоящий из МУНТ, декорированных нанопокрывтиями TiC различной морфологии, зависящей от начального соотношения прекурсоров.

Технология получения и состав клеевой акрилатной композиции подробно описаны в [3]. Были изготовлены 3 серии составов: без наполнителя, с исходными МУНТ и с TiC/МУНТ. Концентрация наполнителей в каждом образце не превышала 1 масс. %. После получения однородной дисперсии производилось склеивание различных материалов для тестирования прочности склеенных швов. Отверждение композиции осуществлялось при контроле температуры, освещенности и влажности.

Полученные акрилатные композитные клея с добавками исходных МУНТ и гибридных наноматериалов TiC/МУНТ продемонстрировали увеличение прочности клеевого шва в 1,5 и 5 раз, соответственно, по сравнению с композицией, не содержащей какие-либо добавки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-1926.2022.1.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sivkov D., Nekipelov S., Petrova O., Vinogradov A., Mingaleva A., Isaenko S., Makarov P., Ob'edkov A., Kaverin B., Gusev S., Vilkov I., Aborkin A., Sivkov V. Studies of buried layers and interfaces of tungsten carbide coatings on the MWCNTs surface by XPS and NEXAFS spectroscopy // *Applied sciences*. 2020. V.10. P.4736 (1-21).
2. Vilkov, I. V., Kaverin, B. S., Ob'edkov, A. M., Semenov, N. M., Ketkov, S. Y., Rychagova, E. A., Gusev, S. A., Tatarskiy, D. A., Andreev, P. V., & Aborkin, A. V. Single-step synthesis of TiC mesocrystals on the MWCNTs surface by the pyrolysis of Cp₂TiCl₂. // *Materials Today Chemistry*, 2022, V.24, P. 100830.
3. А.с. № 1609117 СССР. Додонов В.А., Краснов Ю.Н., Жаров Ю.В., Чесноков Л.А., Сергеев С.А. Композиция для склеивания термопластов. 1990. Зарегистрировано в Государственном реестре 23 февраля 1989 г.

ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ

Галияхметова Л.Х., Баимова Ю.А.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

rysaeva.l.h@gmail.com

Алмазоподобные углеродные наноструктуры - достаточно широкий круг материалов, которые могут применяться в различных областях, например, в защитных покрытиях, биомедицине, электронике и др. Одними из представителей класса алмазоподобных наноструктур являются углеродные алмазоподобные фазы (УАФ), представляющие собой трехмерные углеродные структуры, где каждый атом углерода имеет четырех соседей, как в алмазной решетке [1]. УАФ могут быть созданы на основе различных модификаций углерода. В работе [2] показаны некоторые уникальные характеристики УАФ, например, отрицательное значение коэффициента Пуассона. Некоторые УАФ получены экспериментально, например, лонсдейлит, кубический фуллерит C_{24} , и продолжает расти число теоретически предсказанных алмазоподобных фаз, которые могут быть получены с развитием методов синтеза.

В данной работе было изучено деформационное поведение устойчивых УАФ при гидростатическом давлении. Исследование проводилось методом молекулярной динамики в свободно распространяемом пакете моделирования LAMMPS, где взаимодействие атомов описывается межатомным потенциалом AIREBO. Ячейки моделирования имеет периодические граничные условия. Все исследования проводились при температурах 1 и 300 К, и поддерживалась с помощью термостата Носе-Хувера. На рис.1 представлены примеры устойчивых конфигурации УАФ.

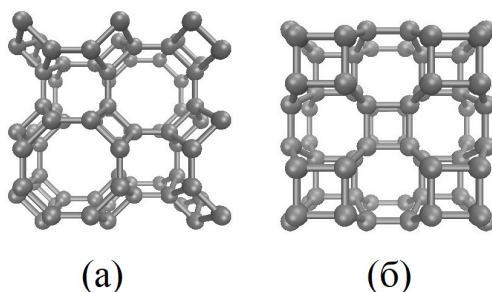


Рис. 1. Пример устойчивых УАФ: (а) на основе нанотрубок и (б) листа графена

Методом молекулярной динамики исследовано деформационное поведение устойчивых углеродных алмазоподобных фаз в условиях гидростатического сжатия и растяжения. Установлено, что фазы деформируются сходным образом за счет изменения длин связей и углов в зависимости от морфологических особенностей фазы. Получены новые закономерности деформации и выявлены основные структурные механизмы деформации, найдены критические напряжения, показано влияние температуры на фазовую деформацию.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гос. задания ИПСМ РАН

ЛИТЕРАТУРА

1. Грешняков В. А., Беленков Е. А., Березин В.М. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз. Челябинск: ЮУрГУ, 2012 150с
2. Rysaeva L. Kh., Lisovenko D. S., Gorodtsov V. A., Baimova J. A. Stability, elastic properties and deformation behavior of graphene-based diamond-like phases. // Comput. Mater. Sci. 2020. V. 172. P. 109355.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ К КОНСТРУКЦИОННЫМ СПЛАВАМ ДЛЯ ТЕРМОЯДЕРНЫХ РЕАКТОРОВ

Гладких Е.В.^{1,2}, Решетов В.Н.^{1,2}

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² МФТИ, Московская область, г. Долгопрудный

ekat.gladkih@yandex.ru

В работе рассматривается современное состояние методов измерения механических свойств, применяемых для контроля качества конструкционных материалов [1]. Описываются особенности выполнения измерений при помощи методов вдавливания алмазного наконечника в материалы, имеющие отличия в свойствах приповерхностных слоёв от свойств материала в объёме. В части обработки экспериментальных зависимостей твёрдости от глубины в дополнение к широко известной модели Никса и Гао [2] предлагается использовать коррекцию, основанную на измерении морфологии отпечатков [3].

Проведено сравнение результатов измерения инструментальных твёрдости и модуля упругости образцов ферритно-мартенситных сталей Eurofer97, ЭК-181, в также сплава вольфрама W6Re, прошедших процедуру облучения ионами железа до максимального флюенса $5 \cdot 10^{16}$ ион/см². Диапазон температур, при которых проводилось облучение, составил от 250 °С до 500 °С, измерения механических свойств проводились при комнатной температуре. Максимальный прирост твёрдости приповерхностных слоёв наблюдался на образцах с максимальным флюенсом и минимальной температурой во время облучения.

Было проведено моделирование методом конечных элементов внедрения трёхгранного пирамидального наконечника типа Берковича в материалы, которым были присвоены свойства сталей Eurofer97, ЭК-181, полученные в экспериментах по растяжению объёмных образцов [4,5]. Полученные в ходе моделирования значения твёрдости незначительно отличались от экспериментальных результатов данной работы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-32-90031.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикро- и наномасштабе. Недавние результаты и достижения (обзор) // Физика Твёрдого Тела. 2021. Т. 63, № 1. С. 3.
2. Xu C. et al. The Studies of Irradiation Hardening of Stainless Steel Reactor Internals under Proton and Xenon Irradiation // Nucl. Eng. Technol. Elsevier B.V, 2016. Vol. 48, № 3. P. 758–764.
3. Khan M.K. et al. A combined experimental and finite element approach for determining mechanical properties of aluminium alloys by nanoindentation // Comput. Mater. Sci. 2010. Vol. 49, № 4. P. 751–760.
4. Chen X. et al. Mechanical properties and microstructure characterization of Eurofer97 steel variants in EUROfusion program // Fusion Eng. Des. Elsevier, 2019. Vol. 146. P. 2227–2232.
5. Леонтьева-Смирнова М.В. et al. Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (Rusfer-ЕК-181) // Перспективные Материалы. 2006. Т. 6. С. 40–52.

ОСОБЕННОСТИ МОЛЕКУЛЯРНОГО ХАРАКТЕРА КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СПЕКТРОВ АМОРФНОГО sp^2 УГЛЕРОДА: ИК ПОГЛОЩЕНИЕ И КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙЯНИЕ

Голубев Е.А.¹, Шека Е.Ф.²

¹ Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

² РУДН, г. Москва

yevgenyGolubev74@mail.ru

Анализ результатов исследований природного и синтетического аморфного sp^2 -углерода с позиций общих представлений о разупорядоченности твердого тела позволил рассматривать его структуру как молекулярную форму аморфности [1], в основе которой лежит молекула обрамленного графена размером первые нанометры, представляющая собой графеновый домен в ожерелии гетероатомов и рассматриваемая как базовый структурный элемент (БСЭ). Размер и форма графеновых доменов, а также состав ожерелий БСЭ зависят от химических процессов, вовлеченных в образование аморфного sp^2 -углерода ($Am-sp^2-C$), определяя их широкую вариабельность [2]. Надмолекулярная структура этих твердых тел образуется стопками БСЭ с их последующей агрегацией. Несмотря на то, что наличие ожерелий БСЭ сопровождается увеличением по сравнению с графитом межслоевого расстояния (~0.350 нм против 0.335 нм в графите), Ван-дер-Ваальсово взаимодействие между БСЭ в разных слоях успешно стабилизирует эту многоуровневую структуру.

Колебательная спектроскопия аморфного sp^2 углерода нацелена на определение их пространственной структуры и химического состава (см. [3-5] и ссылки в них). Естественно, что эта информация непосредственно касается БСЭ и заложена в эмпирических спектрах. Предложенные к настоящему времени два подхода извлечения этой информации справляются с решением этой задачи по-разному. В первом случае, в приближении пространственно ограниченной и дефектной структуры кристалла графена [6,7] $Am-sp^2-C$ рассматривается как совокупность графеновых доменов, оставляя в стороне существование ожерелий БСЭ. Второй подход в приближении свободных молекул в рамках классического и полуклассического механизмов [8,9] склонен к анализу динамики БСЭ. Первые результаты такого подхода оказались настолько информационно-значимыми, что последующее за этим внимательное рассмотрение полученных результатов позволяет связать особенности колебательных спектров $Am-sp^2-C$ с особенностями структуры его БСЭ.

В настоящем докладе основное внимание уделено именно этому соответствию [10, 11]. Показано, что информация, предоставляемая спектрами ИК поглощения и комбинационного (Рамановского) рассеяния, принципиально различна. ИК спектры являются носителями сведений о гетероатомных ожерельях БСЭ. Естественно, структура ИК спектров широко варьируется для $Am-sp^2-C$ разного происхождения [3]. При этом эти спектры слабо зависят от размера графенового домена и способа упаковки БСЭ. В противоположность этому, атомы углерода графеновых доменов отвечают за формирование Рамановских спектров, обеспечивая им универсальность, представленную широко известным стандартным дублетом D и G полос [5]. Поскольку колебательная динамика атомов углерода в доменах слабо зависит от химического состава ожерелий БСЭ, Рамановские спектры $Am-sp^2-C$ разного происхождения в целом схожи. Вместе с тем, размер и упаковка доменов существенно влияет на вид спектра, предоставляя возможность анализа таких тонких аспектов структуры $Am-sp^2-C$ как размер графенового домена БСЭ, число слоев БСЭ в стопках, степень разупорядочения БСЭ в стопках и др. Этими структурными параметрами определяются ширины и интенсивности полос D-G дублетов.

Описанные особенности ИК и рамановских спектров представлены в докладе на примере природных (шунгит, антраколлит, антрацит) и синтетических (черные угли и восстановленные оксиды графена) образцов аморфного sp^2 углерода.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ проект № 21-47-00019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sheka E.F., Golubev Ye.A., Popova N.A. Amorphous state of sp² solid carbon // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2021. V. 29. Is. 2. P. 107–113.
2. Golubev, Ye. A.; Rozhkova, N. N.; Kabachkov, E. N.; Shul'ga, Y. M.; Natkaniec-Holderna, K.; Natkaniec, I.; Antonets, I. V.; Makeev, B. A.; Popova, N. A.; Popova, V. A.; Sheka, E. F. sp² Amorphous carbons in view of multianalytical consideration: normal, expected and new. // *J. Non-Cryst. Solids* 2019, 524, 119608.
3. Sheka E.F., Natkaniec I., Ipatova E.U., Golubev Ye.A., Kabachkov Ye.N., Popova V.A. Heteroatom necklaces of sp² amorphous carbons. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2020. V. 28. Is. 12. P. 1010–1029.
4. Sheka E.F., Holderna-Natkaniec K., Natkaniec I., Krawczyk J. X., Golubev Ye. A., Rozhkova N. N., Kim V.V., Popova N. A., Popova V. A. Computationally supported neutron scattering study of natural and synthetic amorphous carbons. *J. Phys. Chem. C* 2019. 123, 15841.
5. Sheka E.F., Golubev Ye.A., Popova N.A. Graphene domain signature of Raman spectra of sp² amorphous carbons // *Nanomaterials*. 2020. V. 10(10) P. 2021.
6. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 2004, 362, 2477-2512.
7. Cancado, L.G.; Takai, K.; Enoki, T.; Endo, M.; Kim, Y.A.; Mizusaki, H.; Jorio, A.; Coelho, L.N.; Magalhaes-Paniago, R.; Pimenta, M.A. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* 2006, 88, 163106. 1–9.
8. Negri, F.; Castiglioni, C.; Tommasini, M.; Zerbi, G. A computational study of the Raman spectra of large polycyclic aromatic hydrocarbons: toward molecularly defined subunits of graphite. *J. Phys. Chem. A* 2002, 106, 3306-3317.
9. Castiglioni, C.; Negri, F.; Tommasini, M.; Di Donato, E.; Zerbi, G. Raman spectra and structure of carbon-based materials: Electron-phonon coupling, vibrational dynamics and Raman activity. *Carbon* 2006, 100, 381–402.
10. Elena F. Sheka. Virtual Vibrational Spectrometry of Stable Radicals—Necklaced Graphene Molecules. *Nanomaterials* 2022, 12(4), 597.
11. E.F.Sheka, N.A.Popova. Virtual vibrational analytix of reduced graphene oxide. // *International Journal of Molecular Sciences* (submitted) 2022.

ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНОЧАСТИЦ С РЕШЕТКОЙ ТИПА АЛМАЗА НА ПРИМЕРЕ СУЛЬФИДА КАДМИЯ

Гордеева Т.А.^{1,2}, Кульницкий Б.А.^{1,2}, Овсянников Д.А.¹,
Попов М.Ю.^{1,2}, Бланк В.Д.¹

¹ ТИСНУМ, г. Москва, Троицк

² МФТИ, г. Долгопрудный

gordeeva.ta@phystech.edu

Сульфид кадмия при нормальном давлении имеет решетку типа сфалерита или вюрцита. Полиморфное превращение происходит при давлениях и температурах, доступных для исследования в условиях гидростатических давлений без нагрева. Атомная структура наночастиц сульфида кадмия играет важную роль при формировании функциональных свойств солнечных батарей [1] или квантовых точек [2].

При фазовых превращениях материалов с кристаллической решеткой типа алмаза проявляется четкая закономерность, переходы в частицах разного атомного состава имеют между собой много общего. Изучение превращения в одном из представителей позволит получить информацию о закономерностях превращений во всей обширной группе.

Просвечивающая электронная микроскопия даёт возможность проиллюстрировать возникновение дефектов и фаз высокого давления. Фазовых превращений [3] и дефектообразования можно добиться в результате измельчения материалов в планетарной мельнице. Высокая механическая нагрузка, которую испытывают частицы порошка в процессе циклического нагружения, позволит выяснить, зависит ли атомная структура наночастиц сульфида кадмия от условий их получения.

В настоящей работе методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010 исследовали структуру порошка сульфида кадмия, обработанного в планетарной мельнице. В работе использовали планетарную мельницу Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line со стальным барабаном и стальными шарами. Время измельчения составляло 1 минуту. Планетарную мельницу можно считать своеобразной камерой высокого давления, где материал может подвергаться термобарической обработке, что приводит к реализации фазовых превращений.

На рисунке 1 показана частица CdS с кристаллической решеткой, соответствующей гексагональной фазе (*P6₃mc*, $z = 2$, $a = 4,1368 \text{ \AA}$, $c = 6,7163 \text{ \AA}$). Изображение дифракционных рефлексов показано на вставке.

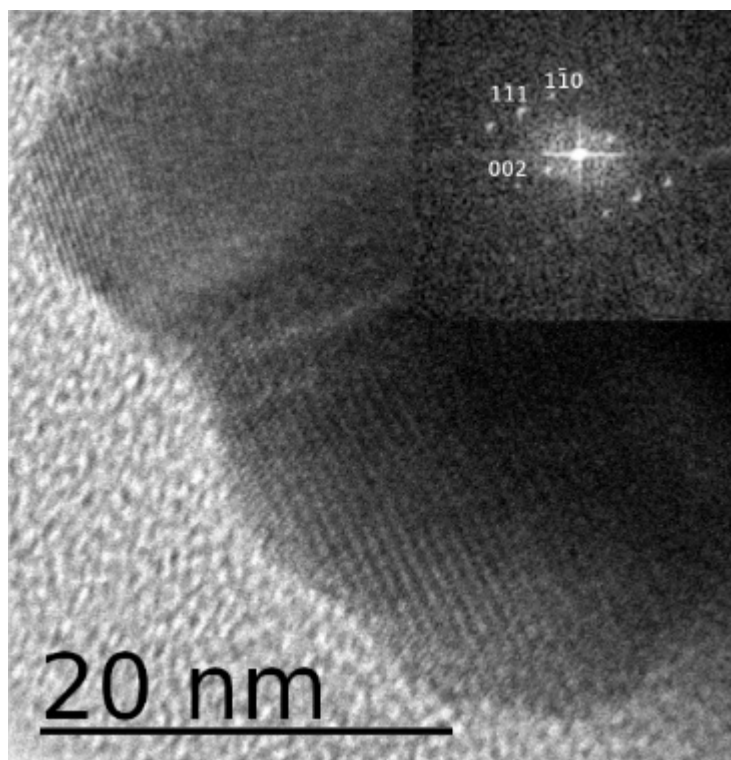


Рис.1. Частицы после деформации в планетарной мельнице.

Данная работа открывает дискуссию по вопросу истинной структуры наночастиц сульфида кадмия. Обсуждается, является ли данный наноматериал смесью кристаллитов кубической и гексагональной фаз, либо неупорядоченной политипной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rusu M., Rumberg A., Schuler S., Nishiwaki S., Wurz R., Babu S.M., Dziedzina M., Kelch C., Siebentritt S., Klenk R., Schedel-Niedrig Th., Lux-Steiner M.Ch. Optimisation of the CBD CdS deposition parameters for ZnO/CdS/CuGaSe₂/Mo solar cells // *J. Phys. Chem. Sol.* 2003. 64. P. 1849-1853.
2. Metin H. and Esen R. Annealing studies on CBD grown CdS thin films. // *J. Cryst. Growth* 2003. 258. P. 141–148.
3. Kulnitskiy B., Annenkov M., Perezhogin I., Popov M., Ovsyannikov D., Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies // *Acta Cryst.* 2016. B72. P. 733–737.

ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ МЕТОДА РЕНТГЕНОВСКОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Горина В.А., Малинина Ю.А., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

labchim76@yandex.ru

В настоящее время в исследовании материалов все более широко применяется направление материаловедения, называемое «3D Materials Science», или «трехмерное материаловедение» [1]. Методы «трехмерного материаловедения» позволяют исследовать объемную структуру материалов и объектов, не разрушая их. Особенно часто применяется компьютерная томография (рентгеновская, электронная, нейтронная и атомно-зондовая). [2]. В нашей работе для исследования углеродных материалов (УМ) был использован метод рентгеновской компьютерной томографии (РКТ). Метод РКТ позволяет быстро провести исследование образцов материалов, не требует специальной пробоподготовки и дает подробную информацию об объемном строении исследуемых объектов.

Главной целью использования томографии в материаловедении является качественная и количественная оценка элементов внутреннего строения материалов и изделий, включающих как структурные составляющие, так и дефекты микро- и макроструктуры [3]. Для готовых изделий методом РКТ могут определяться наличие и расположение инородных включений, пустот, а также областей с пониженной плотностью [4]. Метод РКТ особенно интересен для исследования структуры композиционных материалов, включающих в себя структурные элементы различных форм и ориентации [5].

В настоящей работе представлены возможности применения метода компьютерной томографии для исследования различных видов УМ. Приведены параметры съемки на рентгеновском микротомографе и показаны возможности данного метода при реконструкции внутренней структуры образцов УМ и изделий из них.

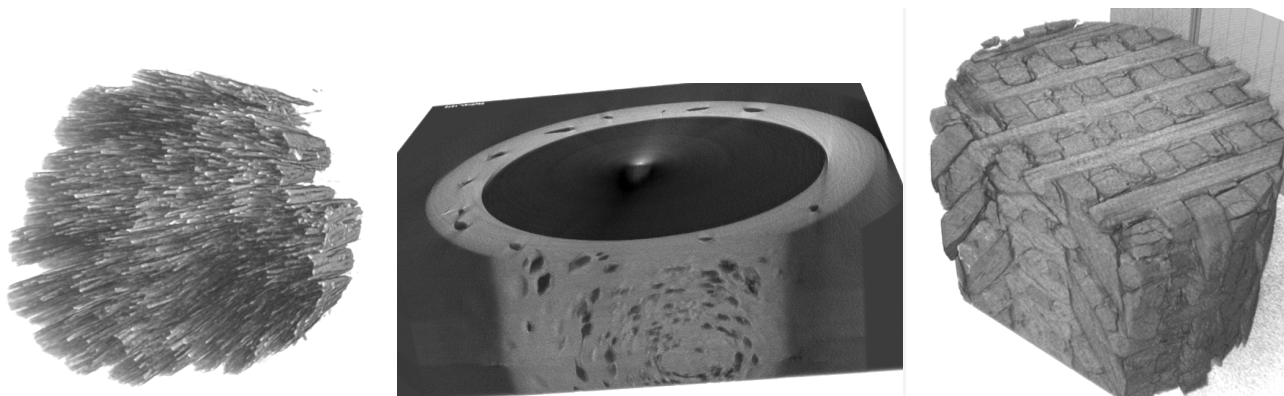
Исследования проводились на рентгеновской микротомографической системе SkyScan 1272 фирмы Bruker, Германия. Реконструкция сечений и объемных моделей проведена в программах сканера NRecon, CTvox и CTan.

В качестве объектов исследования были выбраны УМ с различной плотностью и внутренней структурой: углеродное волокно ВМН, углеродные пены, изделие из углепластика, композиционные углеродные материалы 4КМС-Л и Термар-АДФ-КВ.

Приведены методика и результаты исследования структуры углеродных материалов методом компьютерной рентгеновской томографии. В процессе исследования на микротомографе SkyScan 1272 были получены общие и локальные томограммы, на основе которых анализировали внутреннюю структуру УМ. Указаны параметры сканирования образцов [6], позволяющие получить трехмерные изображения внутренней структуры размером до $1 \cdot 10^{-7}$ мм³.

Выводы

Представленные результаты показывают значительные потенциальные возможности томографии при исследовании структурно-морфологических характеристик различных материалов и внутренних дефектов изделий.



а) Волокно ВМН

б) втулка из углепластика

в) композит 4КМС-Л

Рисунок 1. 3D реконструкция различных углеродных материалов

Показаны возможности применимости метода РКТ для контроля качества изделий из углеродных композиционных материалов объемного армирования.

По результатам проведенных исследований образцов различных УМ можно сделать вывод о том, что метод рентгеновской компьютерной томографии позволяет получить большой объем информации о внутренней структуре материалов и качестве изделий из УМ, сочетая в себе возможности рентгенографического контроля, методов микроскопии и порометрии. Однако, следует заметить, что одной из основных проблем, которая затрудняет внедрение метода РКТ в производственную практику, является отсутствие утвержденной процедуры оценки информативности результатов РКТ, поскольку без количественных характеристик, позволяющих оценить качество и точность результатов томографии, метода РКТ в большей степени решает задачи визуализации и качественного анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прусов Е.С. Компьютерная томография для задач трехмерного материаловедения. // *Фундаментальные исследования*. 2015. № 5-2. С. 318-323.
2. Марусина М. Я., Казначеева А. О. *Современные виды томографии : учебное пособие*. – СПб. : СПбГУ ИТМО, 2006.
3. Buffière J, Proudhon H, Ferrie E, Ludwig W, Maire E, Cloetens P.(2005) Three dimensional imaging of damage in structural materials using high resolution micro-tomography. // *Methods Phys Res, Sect B* 238. 2005. p.75–82.
4. Артемьев А. В., Васильев С. Л., Юргенсон С. А., Кулаков В. В., Авдеев В. В. Исследование макроструктуры углеродных фрикционных материалов методом рентгеновской томографии // *Цветные металлы*. 2012. №12. С.64-68.
5. Hu, X.; Wang, L.; Xu, F.; Xiao, T.; Zhang, Z. In situ observations of fractures in short carbon fiber/epoxy composites.// *Carbon* . 2014. Vol.67 P. 368–376.
6. Furat, O., Wang, M., Neumann, M., Petrich, L., Weber, M., Krill III, C. E., et al. (2019). Machine Learning Techniques for the Segmentation of Tomographic Image Data of Functional Materials.// *Front. Mater.* Vol.6. 2019. p. 145. doi:10.3389/fmats.2019.00145

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЗАКТИВАЦИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО КОБАЛЬТОВОГО КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА

Мордкович В.З.^{1,2}, Горшков А.С.², Синева Л.В.^{1,2}, Грязнов К.О.¹, Митберг Э.Б.^{1,2}

¹ Федеральное бюджетное государственное научное учреждение «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов» (ФБГНУ ТИСНУМ), г. Москва

² «ООО ИНФРА», г. Москва

gorshkov@infratechnology.com

Синтез Фишера-Тропша (СФТ) является ключевой стадией технологии GTL, которая позволяет получать моторные топлива из любого углеродсодержащего сырья: природного и попутного нефтяного газа, угля, биогаза и биомассы. Как и для большинства каталитических процессов, важной проблемой СФТ является дезактивация катализатора со временем. Она проявляется как в снижении каталитической активности, так и в снижении селективности по жидким углеводородам C_{5+} и повышению селективности по нежелательным продуктам синтеза-метану и углеводородам C_2-C_4 . Интерес современных исследователей направлен на изучение причин дезактивации, поиск решений, позволяющих снизить скорость дезактивации катализатора и разработку эффективных методик регенерации дезактивированного катализатора. Значительный экзотермический эффект реакций СФТ приводит к зауглероживанию катализатора из-за образования локальных перегревов, что является важной причиной дезактивации. Решить эту проблему позволяет повышение теплопроводности катализатора за счет включения теплопроводящего агента в его состав, например порошка алюминия или терморасширенного графита [1]. Другой важной причиной дезактивации является блокировка активной поверхности катализатора тяжелыми углеводородами. Введение цеолита в состав катализатора позволяет вовлечь образующиеся продукты синтеза во вторичные превращения (крекинг, олигомеризация, изомеризация, гидрирование) с уменьшением молекулярной массы углеводородов [2].

В публикации [3] описан ряд методов регенерации катализатора СФТ, дезактивированного после длительной эксплуатации.

Целью настоящей работы являлось измерение скорости дезактивации катализатора на основе терморасширенного графита в течении непрерывного ресурсного испытания, а также разработка оптимальной методики регенерации дезактивированного в ходе продолжительной эксплуатации цеолитсодержащего кобальтового катализатора СФТ.

Носитель получали смешением ТРГ с цеолитом и связующим бемитом с последующей экструзией с получением гранул длиной 3-5 мм и диаметром 1,5 мм. Готовый катализатор содержал 20 масс. % кобальта, который наносили двукратной пропиткой носителя нитратом кобальта с прокалкой в токе воздуха.

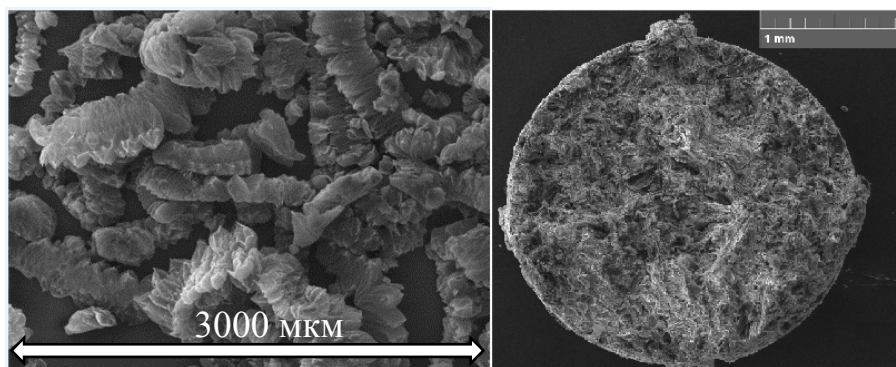


Рис.1. Микрофотографии образцов терморасширенного графита (слева) и носителя катализатора на основе ТРГ (справа).

Ресурсное испытание катализатора проводилось в реакторе, представляющем собой стальную трубу с внутренним диаметром 12 мм. и длиной 6000 мм в непрерывном режиме. В результате снижение активности катализатора в течении 2586 часов составила 13%, с 53 до 46 мкмоль/с·Г_{С_о} (см. рис. 2). Скорость дезактивации катализатора оказалась существенно ниже, чем в ряде других исследований, где была выявлена потеря 50% активности в течении 1300-1900 часов синтеза ФТ [4,5].

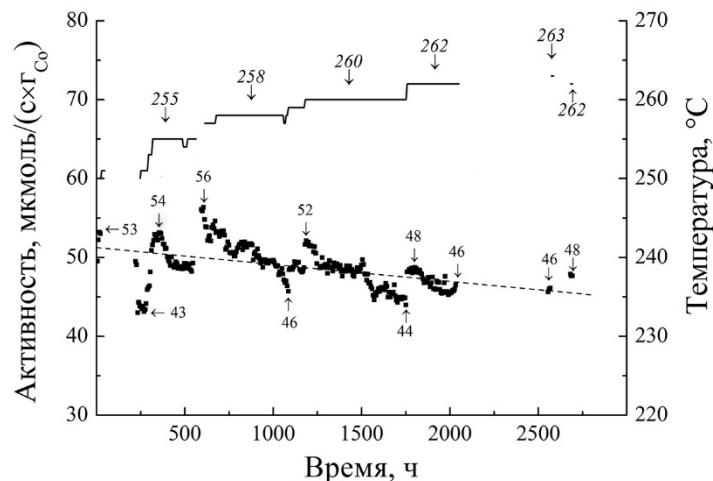


Рисунок 2. Профиль дезактивации цеолитсодержащего катализатора синтеза Фишера-Тропша, полученный при условиях: температура катализатора 250-263°С, P=2МПа, расход синтез-газа 3000 ч⁻¹, Н₂/СО=2.10-2.15.

В ходе исследования опробовали несколько методов регенерации катализатора непосредственно в реакторе. Оптимальная методика регенерации состоит из 2-х этапов: окисления катализатора при 450°С в потоке разбавленного воздуха с концентрацией О₂ от 3 до 21% и последующей активации катализатора в токе водорода при температуре 350-370°С в течении 2 часов. Это позволило восстановить активность катализатора до значений, близких к исходным.

Таким образом, цеолитсодержащий кобальтовый катализатор на основе ТРГ продемонстрировал снижение активности на 13% за 2586 часов испытания. Также была разработана эффективная методика регенерации катализатора, позволяющая восстановить большую часть утерянной в ходе ресурсного испытания активности катализатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Exfoliated graphite as a heat-conductive frame for a new pelletized Fischer–Tropsch synthesis catalyst. E. Asalieva, et al. Applied Catalysis A: General 601:117639. DOI: 10.1016/j.apcata.2020.117639
2. Lilia V.Sineva, Ekaterina O.Gorokhova, Kirill O.Gryaznov, Ilya S.Ermolaev, Vladimir Z.Mordkovich. Zeolites as a tool for intensification of mass transfer on the surface of a cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalyst. Catalysis Today. Volume 378, 15 October 2021, Pages 140-148.
3. Rytter E., Holmen A. //Deactivation and Regeneration of Commercial Type Fischer-Tropsch Co-Catalysts—A Mini-Review// Catalysts 2015, 5, 478-499; DOI:10.3390/catal5020478
4. A.M. Saib et al. Fundamental understanding of deactivation and regeneration of cobalt Fischer–Tropsch synthesis catalysts. Catalysis Today 154 (2010), 271–282. DOI: 10.1016/j.cattod.2010.02.008
5. W. Zhou, J.-G. Chen, K.-G. Fang, Y.-H. Sun, Fuel Processing Technology 87 (2006) 609–616

ПАСТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ ИЗМЕРЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

**Грязнова М.И., Лугвищук Д.С., Грязнов К.О., Митберг Э.Б.,
Караева А.Р., Мордкович В.З.**

ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк, Москва 108840, Россия

mig@tisnum.ru

Графитовые пасты используются для трафаретной печати и являются основным материалом для изготовления электродов в биосенсорах [1]. На протяжении многих лет широкий набор комбинаций материалов был опробован в рецептурах графитовых паст для трафаретной печати, но в связи с их коммерческой ценностью лишь несколько компонентных составов было частично раскрыто в открытой литературе. В мире существует ряд компаний, которые успешно реализовывают коммерческое производство графитовых паст, среди них: Acheson Colloids Company (Великобритания), Gwent Electronic Materials (Великобритания), Dupont (США), Ercon (США) и Nippon Graphite Industries Ltd (Япония). Они предлагают пасты для трафаретной печати на основе различных углеродных компонентов с концентрацией твёрдой фазы около 35–40 масс. %.

В большинстве современных научных работ используют коммерчески доступные графитовые пасты, к которым добавляют различные материалы. Самыми распространёнными, среди неметаллических наполнителей электропроводящих паст являются: технический углерод, стеклоуглерод, графит, углеродные нанотрубки [2].

С целью создания отечественного аналога электропроводящей графитовой пасты был разработан новый продукт с долей твёрдых углеродных компонентов менее 20 масс. %. При этом удалось обеспечить высокую электропроводность напечатанного электрода. В качестве основного проводящего компонента использовался терморасширенный графит (ТРГ). Данный материал обладает высокой электрической проводимостью, термической устойчивостью, а также необходимой химической инертностью к рабочей среде электрода [3]. Известно, что из-за низкой плотности ТРГ высококачественная трафаретная печать электродов из пасты на его основе затруднительна. Решением этой проблемы стало добавление в такую пасту дополнительных углеродных материалов, таких как мелкозернистый графит и газовая сажа.

Целью данной работы являлось исследование свойств напечатанных электродов из графитовой пасты, содержащей ТРГ. Полученные электроды имели сопоставимые физические характеристики в сравнении с электродами, напечатанными на базе коммерческого аналога графитовой пасты от фирмы Gwent Electronic Materials. По результатам исследования поверхности электродов методами сканирующей электронной и оптической микроскопии разработанная графитовая паста является пригодной для трафаретной печати. Удельное электрическое сопротивление таких электродов составляло 433 (Ом×мм²)/м, а у электродов, полученных на базе пасты Gwent — 263 (Ом×мм²)/м. Применение ТРГ привело к формированию электропроводящей сети в напечатанных электродах и позволило снизить содержание углеродных компонентов пасты в 2,3 раза. Результаты электрохимических исследований полученных электродов показали, что ТРГ является перспективным материалом для применения в электрохимических системах, а снижение концентрации углеродных проводящих компонентов позволяет существенно снизить себестоимость готовой графитовой пасты и повысить ее коммерческий потенциал.

ЛИТЕРАТУРА

1. Švancara, I.; Vytřas, K.; Kalcher, K.; Walcarius, A.; Wang, J. Carbon paste electrodes in facts, numbers, and notes: A review on the occasion of the 50-years jubilee of carbon paste in electrochemistry and electroanalysis // *Electroanalysis*. 2009. Vol. 21. P. 7–28.
2. Phillips C., Al-Ahmadi A.; Potts S.J., Claypole, T., Deganello, D. The effect of graphite and carbon blackratios on conductive ink performance // *Journal of Materials Science*. 2017. Vol. 52. P. 9520–9530.
3. Китова А.Е., Плеханова Ю.В., Колесов В.В., Решетилов А.Н. Глюкозооксидазный биосенсор на основе печатного электрода, модифицированного терморасширенным графитом // *Известия ТулГУ*. 2018. № 2. С. 34-40.

САМООРГАНИЗАЦИЯ УГЛЕРОДА В РАЗЛИЧНЫХ ТИПАХ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Давыдов В.А.

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, Троицк

vdavydov@hppi.troitsk.ru

На основании сравнительного изучения индуцируемых давлением и температурой превращений различных типов углеродсодержащих систем в объемных камерах высокого давления типа «Тороид» исследованы особенности процессов самоорганизации углерода в области давлений до 8.0 ГПа и температур до 1600°C в чистых углеродной, углеводородных, фторуглеродных, металлоорганической системах и бинарных смесях углеводородных и фторуглеродных соединений.

Показано, что характер процессов самоорганизации углерода в различных системах определяется прежде всего подвижностью атомов углерода. Низкая диффузионная подвижность атомов углерода в конденсированном состоянии в диапазоне температур до 1600°C приводит к тому, что в подлинно чистой углеродной системе, исследовавшейся на примере замкнутых полиэдральных наночастиц углерода, процессы самоорганизации углерода, связанные с перестройкой внутренней структуры исходного материала, не выходят за рамки отдельных наночастиц. Процессы собирательной рекристаллизации в чистой углеродной системе при температурах до 1600°C практически заморожены.

В системах на основе углеводородных и фторуглеродных соединений характер превращений радикально меняется, в следствие образования в процессе карбонизации этих соединений низкомолекулярных легколетучих углеводородных и фторуглеродных фракций, обеспечивающих высокую газотранспортную подвижность атомов углерода. Изучение индуцируемых давлением и температурой превращений различных углеводородных, фторуглеродных соединений и их гомогенных бинарных смесей выявило выраженное синергетическое влияние фтора и водорода на процессы карбонизации, графитации и образования алмаза в системах на основе углеводородных и, соответственно, фторуглеродных соединений, связанное с технологически значимым снижением p, T параметров образования графита, алмаза и повышением содержания наноразмерных фракций алмаза в продуктах превращения бинарных смесей по сравнению с чистыми углеводородными и фторуглеродными соединениями. Обнаружение синергетического эффекта открывает новые возможности для синтеза высокочистых и легированных ультранано-, нано-, субмикроскопических и микроразмерных алмазов с заданными свойствами для различных квантовофизических и биомедицинских применений.

Изучение особенностей самоорганизации углерода в процессах термических превращений ферроцена при высоких давлениях показало возможность получения на этой основе инкапсулированных в углеродные оболочки наночастиц карбидов железа $Fe_7C_3@C$ и $Fe_3C@C$, являющихся перспективными магнитоуправляемыми базовыми платформами для биомедицинских наноконструкций различного назначения. Кроме того, интересно отметить, что в области умеренных давлений или температур обработки ферроцена наряду с инкапсулированными в углеродные оболочки наночастицами карбидов железа в продуктах превращений наблюдается образование трубчатых углеродных структур. Появление такого рода структур, вероятно, может происходить за счет коагуляции ряда карбидных наночастиц с углеродными онионоподобными оболочками или за счет классического варианта роста углеродных многослойных нанотрубок на металлическом субстрате, роль которого в данном случае могут играть наночастицы карбидов железа, образующиеся в системе при разложении ферроцена.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В 1-БРОМАДАМАНТАНЕ И 1-ХЛОРАДАМАНТАНЕ: СХОДСТВО И УНИКАЛЬНЫЕ ЧЕРТЫ

Данилов И.В., Громницкая Е.Л., Бражкин В.В.

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, Троицк

idanilov@hppi.troitsk.ru

Адамantan ($C_{10}H_{16}$) интересен как материал, в котором наблюдается фазовый переход порядок-беспорядок. Замещение атома водорода в молекуле адамантана функциональными группами и галогеновыми радикалами (например, $-OH$, $-NH_2$, $-Cl$, $-Br$, $-F$) приводит к искажению симметричной формы молекулы, усилению дипольного характер и увеличение числа фазовых переходов. [1] Иерархия взаимодействий существует как в адамантане, так и в галогенированных адамантанах. Внутри молекул существуют сильные ковалентные связи, как в алмазе, тогда как взаимодействие между молекулами представляет собой слабое Ван-дер-Ваальсово взаимодействие [2].

Ультразвуковым методом изучены упругие свойства 1-хлорадамантана и 1-бромадамантана при фазовых переходах порядок-беспорядок и порядок-квазиупорядок в интервале температур 77–305 К и высоких давлений до 1,1 ГПа. Модули упругости галогенидов адамантана четко указывают на эти переходы. Нашими ультразвуковыми исследованиями впервые обнаружена λ -аномалия упругих свойств и тем самым подтверждено, что фазовый переход из ориентационно-упорядоченной в квазиупорядоченную фазу (M-O) в 1-бромадамантане является слабым переходом первого рода, обладающий некоторыми свойствами фазового перехода второго рода (Рис. 1). Барические производные модулей упругости 1-хлорадамантана и 1-бромадамантана в ориентационно-упорядоченной фазе при 77 К dB/dT близки к 8, что позволяет использовать потенциал Леннарда-Джонса для теоретического описания этой фазы.

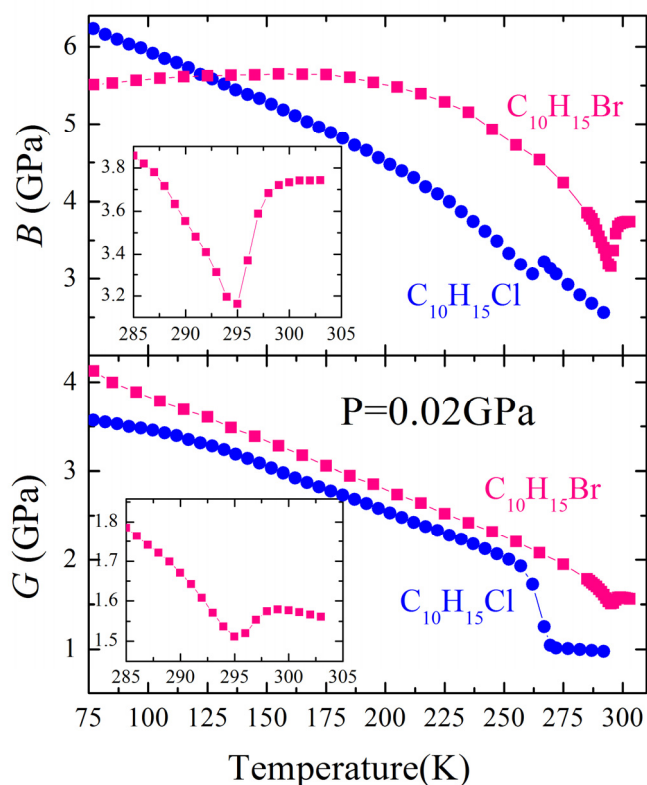


Рис. 1 Температурные зависимости модуля объемной упругости B и модуля сдвига G 1-хлорадамантана и 1-бромадамантана при изобарическом ($P = 0,02$ ГПа) отогреве

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 19-12-00111.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bazyleva A. B., Blokhin A. V., Kabo G. J., Kabo A. G. and Paulechka Y. U., J. Chem. Thermodyn., 2005, 37, 643–657.
2. Hassine B., Negrier P., Romanini M., Barrio M., Macovez R., Kallel A., Mondieig D. and Tamarit J. L., Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, 18, 10924.

ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ СТРУКТУРЫ НА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ АЛМАЗНОЙ МЕМБРАНЕ ДЛЯ ИК-ДИАПАЗОНА

Дежкина М.А.¹, Комленок М.С.¹, Седов В.С.¹, Дьяков С.А.², Клименко О.А.^{2,3}, Гиппиус Н.А.²

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева Российской академии наук, г. Москва

m.a.dezhkina@gmail.com

В данной работе демонстрируется подход, позволивший нам создать оптический элемент для среднего ИК диапазона, полностью основанный на нанокристаллической алмазной мембране. Для этого мы применили методику прямого лазерного рисования [1], заключающуюся в облучении поверхности образца с последующим образованием графитового слоя на ней и абляцией материала. С помощью этого метода на алмазной мембране была создана хиральная структура с симметрией C_4 , которая хорошо подходит для использования в качестве фильтра круговой поляризации.

Лазерная абляция подготовленной алмазной мембраны могла вызвать образование трещин и расколов. Первая причина этого – повышение давления в пятне облучения из-за меньшей плотности графитизированного материала, образующегося на дне кратера, чем у алмаза. Во-вторых, это образование ударной волны при лазерной абляции, что также приводит к повышению давления. Помимо этого, следует иметь в виду большую глубину кратеров по отношению к толщине мембраны. Чтобы избежать возможных повреждений, сначала была подвергнута облучению алмазная пленка на кремниевой подложке, которая поддерживает тонкую НКА пленку с обратной стороны и защищает ее от расколов.

Структурирование поверхности НКА плёнки толщиной $9 \pm 0,5$ мкм, синтезированной методом осаждения из газовой фазы на кремниевой подложке, проводили с помощью коммерческого эксимерного KrF лазера (CL7100, Optosystems Ltd.) с длиной волны 248 нм и длительностью импульса 20 нс. Его излучение равномерно освещало заранее изготовленную (путем лазерной абляции) маску требуемой формы (рис. 1а) и затем проецировалось на поверхность НКА плёнки с коэффициентом уменьшения 1:20 с помощью объектива. Образец был закреплён на подвижном трёхкоординатном столике, перемещающемся относительно лазерного луча. Таким образом, лазерный луч сканировал поверхность, формируя периодическую структуру. Плотность энергии, f варьировалась с помощью набора фильтров. Скорости абляции алмазной пленки были рассчитаны при различных плотностях лазерного излучения, в результате чего были определены оптимальные условия для изготовления структуры на поверхности пленки, составившие $f = 20$ Дж/см² и 4 импульса на точку. Так была создана периодическая структура площадью $1,1 \times 1,1$ мм² на поверхности НКА плёнки методом прямой лазерной записи с глубиной аблированных кратеров 2500 нм (рис. 1б, в).

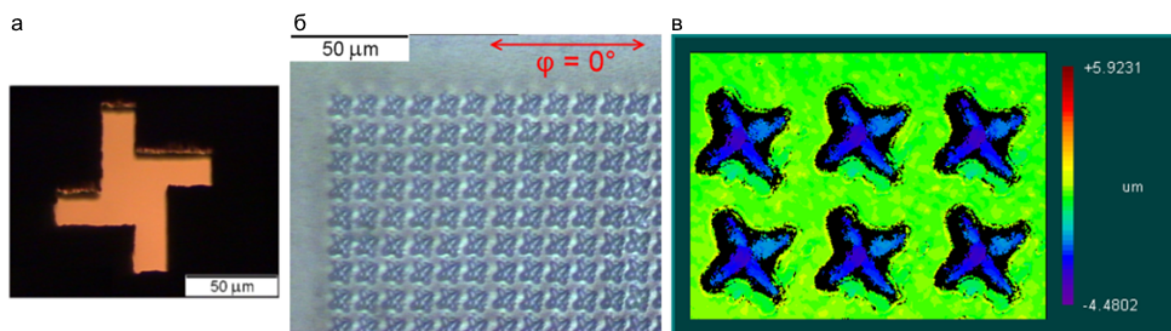


Рисунок 1. а и б – изображения маски и периодической структуры, соответственно, полученные на оптическом микроскопе; в – изображение периодической структуры, полученное на интерференционном микроскопе.

Затем кремний вытравливался в структурированной области в смеси концентрированных плавиковой (99%) и азотной (99,9%) кислот (1:1) для создания мембраны. Именно это и позволило создать нам оптический элемент на основе тонкой нанокристаллической алмазной плёнки. После травления образцы очищали в деионизированной воде, а затем в изопропанол (99,9%). Морфологию структуры анализировали с помощью оптического микроскопа AxioTech 25HD Carl Zeiss, интерференционного микроскопа Zygo NewView 5000 и сканирующего зондового микроскопа (СЗМ) Integra Spectra NT-MDT. Спектры пропускания измеряли в диапазоне 2–20 мкм с помощью ИК-Фурье-спектрометра Bruker VERTEX 70v с линейным поляризатором.

В эксперименте регистрировались спектры пропускания образца при различных углах поляризации относительно ориентации структуры ϕ (направление поляризации, соответствующее $\phi = 0^\circ$, показано на рис. 1б). Экспериментально измеренные отношения $T(\phi)/T(\phi - 90^\circ)$ и $T(\phi)/T(p)$, а также их теоретические аналоги показаны на рис. 2 как функции угла поляризации ϕ и волнового числа ω/c . Максимальная амплитуда достигается при волновом числе квазиволноводной моды 850 см^{-1} . Хотя теоретические и экспериментальные спектральные положения и периоды пиков согласуются друг с другом, ширина резонансов в экспериментальных спектрах больше, чем в теоретических. Это обычная ситуация для неидеальных фотонных структур, где существенную роль играют потери рассеяния на несовершенствах и шероховатости.

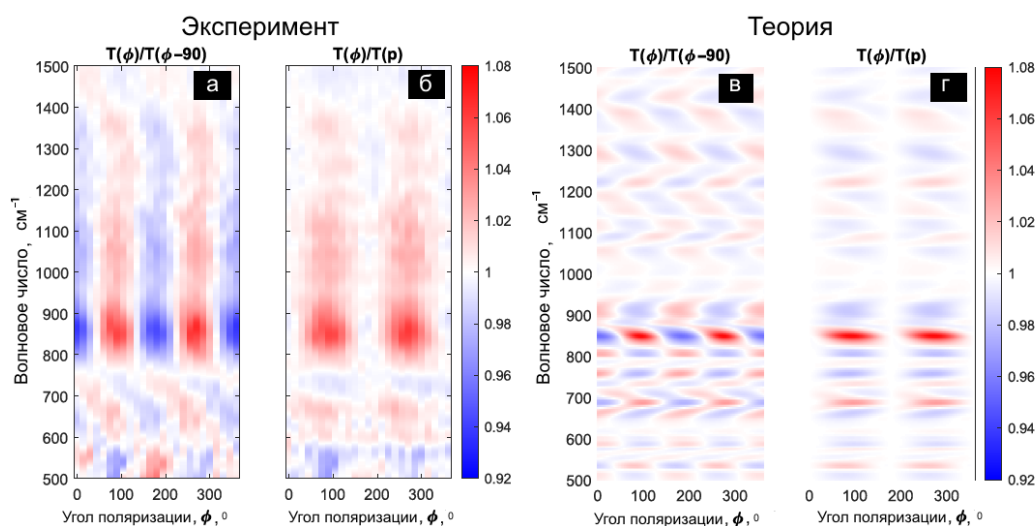


Рисунок 2. Экспериментальные (а, б) и теоретические (в, г) зависимости $T(\phi)/T(\phi - 90^\circ)$ (а, в) и $T(\phi)/T(p)$ (б, г) от угла поляризации ϕ и волнового числа ω/c . Расчеты выполнены для полярного угла падения $\theta = 1^\circ$.

Цветовые шкалы показаны справа.

Таким образом, была продемонстрирована возможность неразрушающего лазерного микроструктурирования тонких алмазных мембран [2]. Определены оптимальные параметры облучения для изготовления структуры заданного размера. В соответствии с проведенными расчетами, периодическая хиральная структура с симметрией вращения C_4 была создана прямым лазерным рисованием на поверхности мембраны. Измеренные ИК-спектры пропускания структурированной мембраны хорошо количественно и качественно согласуются с теорией. Разработанная методика может быть использована для создания инфракрасного фильтра круговой поляризации.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00745.

ЛИТЕРАТУРА

1. Konov V.I. Carbon photonics // Quantum Electron. 2015. Vol. 45, № 11. P. 1043–1049.
2. Komlenok M.S., Dezhkina M.A., Sedov V.S. et al. Laser Ablated Nanocrystalline Diamond Membrane for Infrared Applications // Sensors. 2022. Vol. 22, № 3. P. 829.

MACHINE LEARNING DRIVEN METHOD FOR SIMULATING OF MECHANICAL PROPERTIES OF SINGLE- AND POLYCRYSTALLINE DIAMOND

Jalolov F.N., Kvashnin A.G.

Skolkovo Institute of Science and Technology, Moscow, Russia

Faridun.Jalolov@skoltech.ru

Calculations of elastic and mechanical characteristics of complex non-crystalline solids are challenging due to high computation cost of *ab initio* methods or low accuracy of empirical potentials. Modern methods of computational simulations allow one to predict the structure and physical properties of new materials mostly with single crystal structure and a certain stoichiometry.

Ideally obtained theoretical data can be used for further targeted synthesis of these materials, which should lead to a significant reduction in the time from search to development and implementation of a new material in practical applications. However, experimentally synthesized materials usually consist of polycrystallites or multiple phases. This leads to conclusion that experimentally measured properties of synthesized samples may significantly differ from calculated properties for single crystals. Thus, it is required to propose new methods towards description of physical properties of such complex systems (composites, multiphase systems, and polycrystalline materials) with high performance and accuracy.

We propose new computational technique toward efficient calculations of mechanical properties of single crystal and polycrystalline solids from atomistic point of view with high accuracy and reasonable computational cost by using machine learning interatomic potentials (MLIPs) [1]. MLIPs were trained on a number of local atomic configurations for which forces, stresses and energies were calculated by using *ab initio* calculations. Developed automated approach allows one to perform calculations of elastic tensor, bulk and shear moduli of polycrystalline diamond with different grain sizes by using active learning of MLIPs [2] on local atomic environments in automatic. Test calculations of mechanical properties of more complex single crystals, namely SiC, WC, CrB₄ were carried out to show the possibility of using this scheme to study materials with a mixed chemical bonding. This technique allows one to perform large scale calculations of mechanical properties of complex solids with high accuracy.

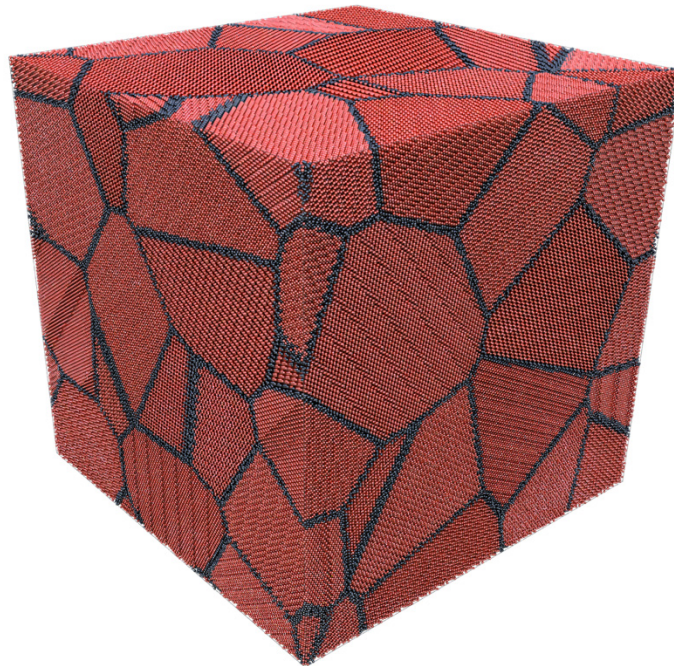


Fig. 1. Atomic structure of one of diamond polycrystals used in the simulation. Red color refers to carbon atoms having diamond-type environment, while black color highlighted amorphous grain boundaries.

LITERATURE

1. Shapeev A. Moment tensor potentials: a class of systematically improvable interatomic potentials // Multiscale Model. Simul. 2016. 14. 1153-1173.
2. Pobryabinkin E., Shapeev A., et. al. Machine learning of molecular properties: Locality and active learning // The Journal of Chem. Phys. 2018. 148(28). 227-241.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ УПРУГОСТИ В ИЗОГНУТЫХ СВЕРХТОНКИХ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАСТИНАХ АЛМАЗА

**Дигуров Р.В., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Мартюшов С.Ю.,
Поляков С.Н., Терентьев С.А.**

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,
г. Москва, Троицк

roman.digurov@yandex.ru

Развитие технологий роста в лабораторных условиях высокосовершенных монокристаллов алмаза, а также возможность изготовления на их основе 3D изделий методом лазерной абляции, способствовали появлению элементов рентгеновской оптики, пригодных для работы со сверхъяркими пучками синхротронных источников (СИ) нового поколения и лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) [1]. В настоящее время изготавливается широкий перечень рентгенооптических элементов из алмаза для управления пучками СИ и ЛСЭ[2-6]. ГНЦ РФ ТИСНУМ занимает лидирующие позиции в мире в этой области. Использование этих элементов позволяет решать широкий класс научных задач, имеющих фундаментальное значение.

Сверхтонкие монокристаллические изогнутые алмазные пластины являются элементами рентгеновской оптики, позволяющими осуществлять фокусировку или коллимацию рентгеновских пучков. Важно отметить, что они также имеют перспективу использования в качестве монохроматоров для работы рентгеновских лазеров с высокой частотой повторения импульсов.

Целью настоящей работы является экспериментальные и теоретические исследования упругодеформированного состояния монокристаллических сверхтонких изогнутых алмазных пластин. В задачи исследования входит определение констант упругости в таких пластинах в условиях значительных деформаций, создаваемых за счет приложения силы перпендикулярно плоскости пластин. В первых экспериментах по изгибу таких образцов (111) и (110) ориентациями поверхности были достигнуты значения растягивающих напряжений 2.4 ГПа и 2.7 ГПа, выше которых кристаллы разрушались. Причина разрушения при существенно более низких значениях напряжений, по сравнению с теоретической сдвиговой прочностью алмаза 55 ГПа [7], скорее всего, связана с высокой шероховатостью поверхности, возникновением остаточных напряжений на торцах пластин после лазерной резки, разнотолщинностью пластин. Эти причины планируется устранить в ходе выполнения работы.

Для определения абсолютных значений упругих констант предложены следующие методы: статическое нагружение пластин для создания деформации, высокоразрешающая рентгеновская дифрактометрия, рентгеновская топография и комбинационное рассеяние света (КРС). Расчеты распределения напряжений проводились с помощью программы ANSYS с учетом анизотропии упругих характеристик алмаза и данных полученных экспериментально. Учитывались ориентации поверхности и кристаллографические направления, которые связаны с численными значениями тензора упругих констант алмаза. В экспериментах использовались монокристаллы алмаза высокого структурного совершенства. Треугольные пластины изготавливались из бездефектной области ростового кристалла определяемой с помощью рентгеновской топографии. Пластины деформировались с помощью нанотвердомера «НаноСкан-4D». При нагружении зонд, висящий на упругих мембранах, отклоняется. По отклонению, измеряемому емкостными датчиками, вычисляется нагрузка и перемещение. Напряжения определялись методом КРС по сдвигу и уширению алмазного фонного пика 1332 см^{-1} . Константы упругости рассчитывались по анализу уширения рентгеновских кривых дифракционного отражения в геометрии на «просвет» в широком диапазоне деформаций кристаллической решетки алмаза при разных радиусах изгиба.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polyakov S., Denisov V., Kuzmin N. et al. Characterization of top-quality type IIa synthetic diamonds for new X-ray optics // *Diamond Relat. Mater.* 2011. Vol. 20. P. 726–728.
2. Y.V. Shvyd'ko, S. Stoupin, V. Blank, S. Terentyev, Near 100% Bragg Reflectivity of X-ray. // *Nat. Photonics.* 2011. Vol. 5. P. 539.
3. S. Stoupin, S. A. Terentyev, V. D. Blank, Yu. V. Shvyd'ko et al. All-diamond optical assemblies for a beam-multiplexing X-ray monochromator at the Linac Coherent Light Source. // *J. Appl. Cryst.* 2014. Vol. 47. P. 1329–1336.
4. Tomasz Kolodziej, PreetiVodnala, Sergey Terentyev, Vladimir Blank and Yuri Shvyd'ko. Diamond drumhead crystals for X-ray optics applications. // *J. Appl. Cryst.* 2016. P. 49.
5. Sergey Terentyev, Vladimir Blank, Tomasz Kolodziej, and Yuri Shvyd'ko. Curved diamond-crystal spectrograph for x-ray free-electron laser noninvasive diagnostics. // *Review of scientific instruments.* 2016. Vol. 87. P. 125117.
6. Sergey Gasilov, Tomy dos Santos Rolo, Alberto Mittone, Sergey Polyakov, Sergey Terentyev, Tomas Farago, Vladimir Blank, Alberto Bravin, Tilo Baumbach. Generalized pupil function of a compound X-ray refractive lens. // *Optic express.* 2017. Vol. 25. P. 25090-25097.
7. Popov, M. Stress-induced phase transition in diamond. // *High Pressure Research.* 2010. Vol. 30. P. 670-678.

ПОВЕРХНОСТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ГРАФЕНОВЫЕ НАНОПЛАСТИНКИ

Дмитриев А.В.¹, Жеребцов Д.А.², Пыхова Н.В.¹

¹ ЧелГУ, г. Челябинск
² ЮУрГУ, г. Челябинск

avdm@ya.ru

Интеркалированный серной кислотой природный чешуйчатый графит производится в промышленных объемах и для его расширения используется термический удар. Толщина стенок сот терморасширенного графита (ТРГ) составляет приблизительно 5 нм, и может быть меньше. В настоящее время разработана методика ультразвукового разрушения частиц ТРГ для получения нанопластинок и их введения в состав полимеров [1, 2]. Полученные после разрушения ТРГ ультразвуком нанопластины имеют размеры в поперечнике порядка 1 мкм. Для функционального применения нанопластинок широко используется нанесение на их поверхность химически активного покрытия, препятствующего агрегации [3]. Для модификации поверхности стенок сот ТРГ нами были использованы полимеризующиеся полиароматические соединения.

Порошок модифицированных нанопластинок средним размером порядка 1 мкм приготовили методом обработки ультразвуком (УЗ) частиц ТРГ с утолщенными стенками сот. Для получения ТРГ использовали промышленно выпускаемый окисленный серной кислотой природный чешуйчатый графит Тайгинского месторождения. В результате термического удара получили порошок ТРГ насыпной плотностью 4 г/литр. Для нанесения покрытия на стенки сот ТРГ использовали самопроизвольное распределение и полимеризацию полиароматических соединений в жидком виде. Процесс нанесения покрытия и его последующую химическую обработку контролировали методом химического анализа и съемкой ИК спектров. После полимеризации отмечено увеличение содержания кислорода в составе полимера. Также увеличивается интенсивность пика поглощения на ИК спектре при ~ 1700 см⁻¹, что соответствует увеличению концентрации карбонильных связей. Обработку УЗ проводили в составе взвеси в жидкой среде. Для характеристики частиц после измельчения и их агрегации использовали сканирующий электронный микроскоп Jeol JSM 7001F. Модифицированные нанопластины обладают способностью к слоистой агрегации при осаждении, см. рис.1.

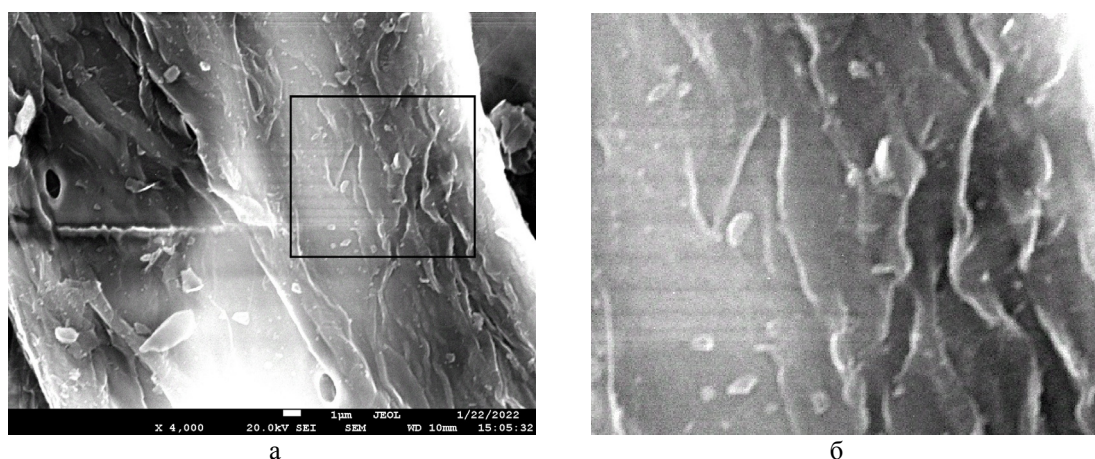


Рис. 1. Осаждение модифицированных нанопластинок, х 400 (а);

Увеличенный выделенный участок с модифицированными нанопластинками, их края завернуты (б)

Плотное заполнение слоистого осадка обусловлено прилипанием верхнего слоя пластинок к нижнему. Это обеспечивает сплошную многослойную укладку нанопластинок с образованием сплошного покрытия. На краях прилипших нанопластинок образуется завернутая каемка, свернутая в направлении от нижней пластинки. Прилипание модифицированных графеновых

нанопластинок увязывается с химической активностью полимера из-за функциональных групп на его поверхности. Взаимодействие функциональных групп на поверхности полимера приводит к прочному скреплению нанопластинок между собой внутри слоя. Функциональные группы могут перемещаться к средней части прилипшей нанопластины с образованием меньшей их концентрации по краям. Это приводит к отталкиванию в области краев от подложки, приводящему к сворачиванию краев модифицированных графитовых нанопластинок. Возможно, искривление нанопластинок связано с воздействием жидкой среды – растворителя. Это воздействие может меняться в зависимости от pH среды. При использовании обычных графеновых нанопластинок в составе суспензии наблюдается их осаждение, проходящее преимущественно с агрегацией. Пластинчатая форма нанопластинок сохраняется, но они образуют агрегаты неплотного строения. Края не модифицированных графеновых нанопластинок в плоскости особенно не деформированы, и образование каемки с закручиванием не происходит. Поэтому эффект сворачивания краев модифицированных графеновых нанопластинок являются следствием химической активности их полимерного покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen G., Weng W., Wu D., Wu C., Lu J., Wang P., Chen X. Preparation and characterization of graphite nanosheets from ultrasonic powdering technique // *Carbon*. 2004. V. 42. P. 753–759.
2. Huang Y.F., Lin C.W. Facile synthesis and morphology control of graphene oxide/polyaniline nanocomposites via in-situ polymerization process // *Polymer*. 2012. V. 53. P. 2574–2582.
3. Буракова Е.А., Мележик А.В., Герасимова А.В. Получение устойчивых дисперсий графеновых нанопластинок // *Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки*. 2018. Т. 24. № 4. С. 196–204.

ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ

Дроздова Е.И.¹, Лукина И.Н.¹, Екимов Е.А.², Черногорова О.П.¹, Сиротинкин В.П.¹

¹ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

² Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, Троицк

drozdova@imet.ac.ru

Наноалмазные композиционные материалы были получены спеканием наноалмазных порошков без связки и с использованием добавок Si и Cu. Образцы диаметром 5 мм и высотой 3 мм были синтезированы под давлением 8 ГПа в интервале температур 1400 - 1800°C. По данным рентгенофазового анализа, образцы спеченного без связки наноалмаза содержат графит – продукт графитизации алмаза в порах. Напротив, использование при спекании наноалмаза добавок Si и Cu позволяет подавить процесс графитизации алмаза и получить компакты, в которых графит практически отсутствует. Трибологические испытания образцов проводили на многофункциональной установке УМТ-ЗМО фирмы SETR по схеме палец–диск с круговым движением в паре со сталью ШХ15 твердостью 62 HRC под нагрузкой 10 Н. КМ из наноалмазов с медью имеет относительно невысокий коэффициент трения (0,11), а спеченные наноалмазы и КМ из наноалмазов с карбидом кремния имеют приблизительно одинаковые низкие значения коэффициента трения (0,040-0,045) (рис. 1), что подтверждает перспективность использования наноалмазов для создания триботехнических композиционных материалов.

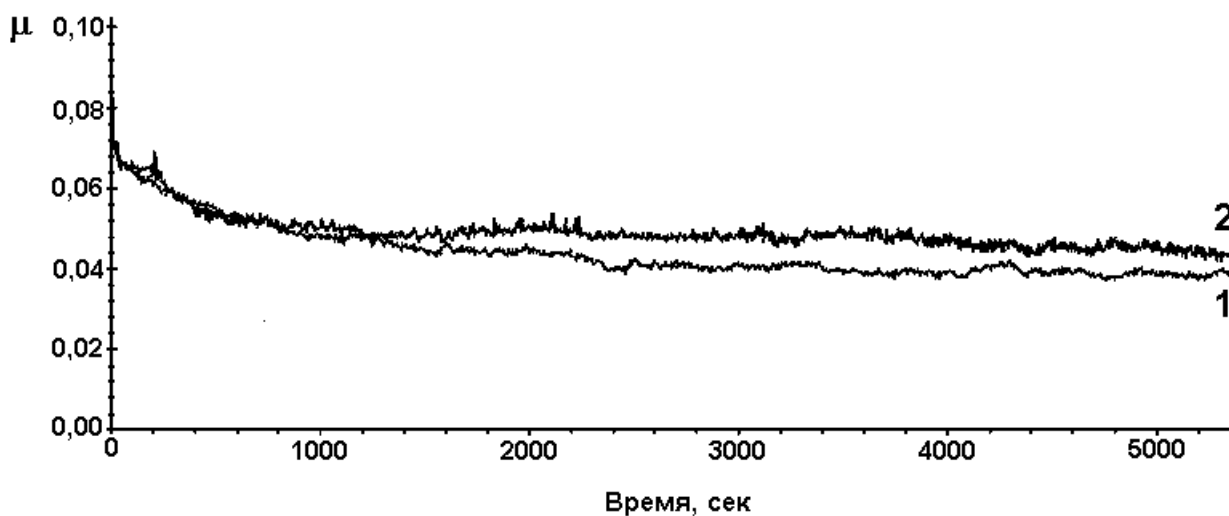


Рис. 1. Изменение коэффициента трения в зависимости от продолжительности испытания образцов КМ из наноалмазов с карбидом кремния (1) и спеченных наноалмазов (2).

Работа выполнена в рамках Государственного задания 075-00715-22-00.

ВЫДЕЛЕНИЕ ФУЛЛЕРЕНОВ РАЗЛИЧНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ЭКСТРАКТОРЕ С МЕХАНОАКТИВАЦИЕЙ

Елесина В.И.¹, Чурилов Г.Н.^{1,2}, Исакова В.Г.¹, Внукова Н.Г.^{1,2}, Глущенко Г.А.^{1,2}

¹ ФИЦ КНЦ СО РАН, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

victes@iph.krasn.ru

Исследование фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) по-прежнему представляет интерес для современной науки. ЭМФ и их производные имеют широкие области потенциального применения [1,2]. Анализ литературных источников показал актуальность изучения и введения новых устройств и методик выделения фуллеренов, поскольку существующие не всегда показывают свою эффективность. Число работ, направленных на исследование процессов выделения высших фуллеренов и ЭМФ, ограничено. В основном исследования посвящены экстракции фуллеренов C_{60} и C_{70} [3].

Цель: разработать методику, позволяющую за короткое время получить смеси, обогащенные высшими фуллеренами и ЭМФ, в макроколичествах.

Процесс экстракции включает сорбцию и десорбцию фуллеренов. Растворенные молекулы могут снова сорбироваться на поверхности частиц углеродной сажи. Их разделение – сложный процесс, поэтому важно обеспечить быстрое удаление растворенных фуллеренов из зоны экстракции.

В работе представлены результаты исследований методами высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и атомно-эмиссионной спектроскопии состава фуллереновых смесей, выделенных экстракцией дисульфидом углерода, о-ксилолом, пиридином из фуллеренсодержащих саж (сажа), полученных совместным распылением порошков графита и оксида иттрия в электродуговой плазме. Для экстракции использовалось устройство, обеспечивающее механоактивационное воздействие на реагенты, совмещенное с фильтрацией (экстрактор). Впервые экстрактор был применен в наших работах [4,5] для извлечения фуллеренов из сажи методом экстракции и в дальнейшем стал прототипом запатентованного устройства [6].

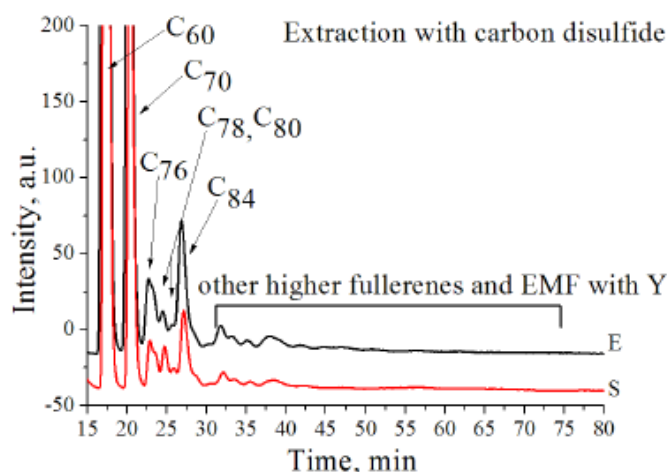


Рис. 1. Хроматограммы, соответствующие смесям с наиболее высоким содержанием ЭМФ, выделенным сероуглеродом (carbon disulfide): E – образец смеси, выделенный на экстракторе; S – образец, выделенный на аппарате Сокслета.

При использовании механоактивационного воздействия на фуллеренсодержащую сажу в процессе экстракции в экстракторе наблюдался более высокий выход высших фуллеренов и эндоэдральных металлофуллеренов (C_n ($n > 84$)) и ЭМФ с Y) по сравнению с традиционной

экстракцией теми же растворителями в аппарате Сокслета (рис. 1). Используя сероуглерод в экстракторе было получено наибольшее количество фуллеренов (6,19 %). Применение о-ксилола позволило получить хороший результат и выделить на экстракторе в 2 раза больше фуллеренов (2,19 %), чем на аппарате Сокслета (1,08 %). Экстракция пиридином показала интересные результаты. С его помощью на аппарате Сокслета почти не были выделены фуллерены, а экстрактор выделил 4,06 %.

Использование экстрактора позволило в едином технологическом цикле с небольшими временными затратами (менее 0,5 ч) по сравнению с традиционными методиками (12-16 ч) осуществить не только выделение смеси фуллеренов из сажи с высоким содержанием ЭМФ, но и последующее удаление основной массы полых фуллеренов для дополнительного обогащения раствора смеси фуллеренов содержащимися в ней эндоэдральными металлофуллеренами.

Это показывает, что экстрактор позволяет увеличить коэффициент массопереноса от поверхности частиц к растворителю и извлечь больше фуллеренов в единицу времени.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козлов В.С., Суясова М.В., Лебедев В.Т. Синтез, экстракция и хроматографическая очистка высших пустых и эндометаллофуллеренов гадолия // Журнал прикладной химии. 2014. 87(2). С. 137-143.
2. Berezkin V.I., Popov V.V. Percolation transition in carbon composite on the basis of fullerenes and exfoliated graphite // Phys. Solid State. 2018. 60. P. 207–211.
3. Tsetkova L.V., Keskinov V.A., Charykov N.A., Alekseev N.I., Gruzinskaya E.G., Semenov K.N., Postnov V.N., Krokhina O.A. Extraction of fullerene mixture from fullerene soot with organic solvents // Russian Journal of General Chemistry. 2011. 81(5). P. 920-926.
4. Churilov G.N., Elesina V.I., Dudnik A.I., Vnukova N.G. Ultrafast Method of Fullerenes Extraction from Carbon Condensate // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2019. 27(3). P. 225–232.
5. Elesina V.I., Churilov G.N., Vnukova N.G., Dudnik A.I., Osipova I.V. Filtration Process Combined with Mechanical Action, as a Method for Efficient Extraction of Endohedral Metallofullerenes from Carbon Soot // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures. 2019. 27(10). P. 803–807.
6. Чурилов Г.Н., Елесина В.И. Устройство для разделения вещества на растворимую и нерастворимую части // Патент № RU 2744434, зарегистрирован: 20.01.2021, МПК В01D29/33, В01D29/15, В01D11/02, заявка № 2020110791 от 14.03.2020.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕНЕНИЯ ХИРАЛЬНОСТИ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ВЫСОКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ И МЕДЛЕННОМУ УДЛИНЕНИЮ

Ерохин С.В.^{1,2}, Танг Д.М.³, Сорокин П.Б.^{1,2}, Гольберг Д.В.^{3,4}

¹ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

² Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, г. Москва

³ International Center for Materials Nanoarchitectonics (MANA), National Institute for Materials Science (NIMS), Tsukuba 305-0044, Japan

⁴ Centre for Materials Science and School of Chemistry and Physics, Queensland University of Technology (QUT), Brisbane QLD 4000, Australia

fizteh1993@gmail.com

Управление хиральностью отдельных углеродных нанотрубок (УНТ), которая уникальным образом определяет атомную геометрию и электронные свойства, по-прежнему остается большой проблемой. В данной работе с помощью дифракции нанолучевых электронов (NBED) были детально проанализированы процессы перехода хиральности в УНТ, подвергнутых воздействию высокой температуры в результате Джоулевого нагрева, сопровождающемся медленным удлинением в квазистатическом процессе. Была обнаружена явная тенденция к увеличению хиральных углов нанотрубок до $\sim 30^\circ$ [1].

Как правило, пластическая деформация и трансформация хиральности УНТ объясняются наличием дислокаций [2]. Как отмечалось, в эксперименте УНТ нагревались до "состояния, близкого к критическому". Поэтому мы рассматривали энергию образования дислокаций в зависимости от их ориентации, возникающих при испарении углеродных димеров и связанного с этим образования дефектов $5|8|5$. Из дефектов $5|8|5$ могут образовываться дислокационные ядра $5|7$, ответственные за изменение хиральности. Расчёт энергии образования дефектов $5|8|5$ показал, что при малом угле хиральности энергетически предпочтительнее дислокация с вектором Бюргерса (1,0). Поэтому нанотрубки в результате движения дислокаций перестраиваются таким образом, что уменьшается первый индекс хиральности, то есть увеличивается угол хиральности. В области больших углов энергии образования дефектов $5|8|5$, связанных с (1,0) и (0,1) дислокациями, становятся близкими. Это объясняет флуктуационное поведение хиральности в нанотрубках, близких к кресельному типу. Для предсказания динамики хиральности было рассчитано отношение вероятностей образования (1,0) и (0,1) дислокаций (Рис. 1b), которое показало сходящуюся тенденцию к увеличению углов, что согласуется с экспериментальными наблюдениями.

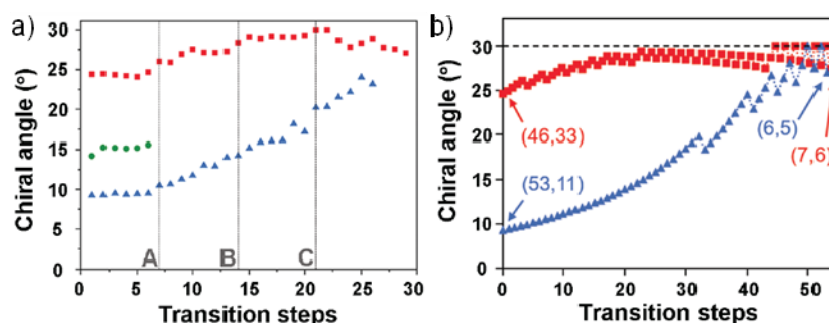


Рис. 1. а) изменения хиральных углов, показывающие сходящуюся тенденцию к большим углам; б) предсказанные изменения хиральных углов нанотрубок при изменении хиральности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tang D.M., Erohin S.V., Kvashnin D.G., Demin V.A., Cretu O., Jiang S., Zhang L., Hou P.X., Chen G., Futaba D.N., Zheng Y., Xiang R., Zhou X., Hsia F.C., Kawamoto N., Mitome M., Nemoto Y., Uesugi F., Takeguchi M., Maruyama S., Cheng H.M., Bando Y., Liu C., Sorokin P.B., Golberg D. Semiconductor nanochannels in metallic carbon nanotubes by thermomechanical chirality alteration // *Science* 2021, V.374, № 6575, P. 1616–1620
2. Yakobson B.I. Mechanical relaxation and “intramolecular plasticity” in carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. 1998. Vol. 72, № 8. P. 918–920.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНОГО ЧЕШУЙЧАТОГО ГРАФИТА В КАЛИБРОВКЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

Дмитриев А.В.¹, Ершов А.А.²

¹ Челябинский государственный университет, г. Челябинск

² Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского, г. Екатеринбург

antonvdmitriev@yandex.ru

Использование коксов приводит к получению конструкционных графитов с трудно анализируемой скрытокристаллической структурой. Для конструирования модельных углеродных материалов применена углерод-керамическая технология с использованием в качестве наполнителя кристалликов природного чешуйчатого явнокристаллического графита и терморасширенного графита (ТРГ). Такой состав шихты применен для прессования модельных лабораторных заготовок. Жидкий каменноугольный пек, как связующее, после смешения с наполнителем распределяется тонкими пленками на поверхности наполнителя, чешуйчатого графитом или ТРГ (см. рис. 1, а и б).

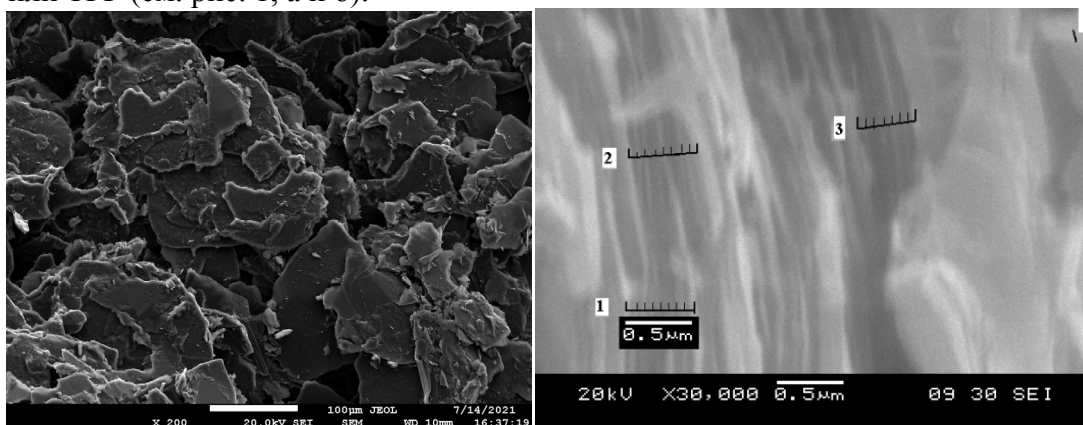


Рис. 1. Микроструктура модельных компактных материалов.
Модельная композиция природный чешуйчатый графит – связующее каменноугольный пек (а)
Графеновые нанопластины прослоенные каменноугольным пеком (б)

Использование узкой фракции размерами от 0.16 до 0.05 мм явнокристаллического чешуйчатого графита и пирографита позволило получить модельный материал и характеризовать величину и особенности подключения кристалликов в проводящих цепочках. Использование ТРГ обеспечило установление прямой зависимости между толщиной стенок сот и такими свойствами, как уширение линии на рентгенограмме, и адсорбция газов.

Характеристикой структуры поликристалла графита являются размеры кристалликов и расположение электрических контактов на их поверхности. Расчеты для модельного материала на основе пирографита показали, что в проводящих цепочках большая часть кристаллов подключена по одной стороне оснований, меньшая часть по противоположным сторонам оснований [1]. На основе физического моделирования выполнено математическое моделирование электрического подключения кристаллов графита в поликристалле по схеме (рис. 2).

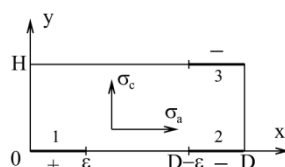


Рис. 2. Подключение кристалликов по одну сторону или по противоположным сторонам оснований.

Математическое моделирование позволило получить точное аналитическое решение для вычисления удельного электрического сопротивления, его температурной зависимости и магнетосопротивления [2]. Для расчета использовали данные для проводимости казимонокристалла графита вдоль и поперек слоев. Для конструкционного графита как пластинчатого поликристалла размеры вдоль и поперек кристаллов и размеры блоков мозаики можно рассчитать исходя из температурной зависимости УЭС и магнетосопротивления. Интересно, что размеры блоков мозаики, исходя из теплопроводности и УЭС, соответствуют вычисленным по уширению линии на рентгенограмме для материала на основе кокса КНПС [3]. Для структурированного кокса расчеты исходя из электрофизических измерений и измерения теплопроводности во многом совпадают.

Корректировку расчетов толщины стенок сот ТРГ исходя из уширения линий на рентгенограммах по формуле Шерера провели по результатам исследований методом СЭМ (см. рис. 1, б). Среднюю толщину стенок сот вычислили исходя из объемной доли пекового кокса и ТРГ, а также толщины и числа слоев в пакетах [4]. По формуле Шерера величина ОКР для поликристаллического графита прямо пропорциональна поправочному коэффициенту, обычно равному 0,89. Для нанопластинок ТРГ вычисленная по формуле Шерера величина ОКР составляет 17,3 нм. Толщина стенок пузырьков пенографита, определенная методом утолщения графитовых нанопластинок слоями пека, составляет 5,3 нм. Введение поправки в формулу Шерера снижает расчетную величину ОКР в перпендикулярном слое направлению в 3,26 раз. Определенный по стандартной методике размер ОКР в слоях окисленного каменноугольного пека составляет 0,9 нм, с поправкой на форму частиц 0,2 нм. Без поправки в окисленном пеке есть трехслойная упорядоченность, с учетом поправки она отсутствует. Далее, по измеренной толщине стенок сот ТРГ характеризовали расчеты поверхности сот на основе определения адсорбционных свойств. Соответствие расчетов величины поверхности получается при условии, что посадочная площадка для одного атома адсорбированного газа составляет четыре гексагона вместо одного гексагона [5]. Применение инструментальных методов с поправкой, определенной на пластинчатых кристаллах, позволяет получить практически точные параметры структуры углеродных материалов и искусственного графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дмитриев А.В. Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов: монография. Челябинск: ЧГПУ, 2005. 194 с.
2. Дмитриев А.В., Ершов А.А. Определение размера блоков мозаики и анизотрии кристалликов по магнетосопротивлению // Математическое моделирование. 2020. № 1. С. 100–110.
3. Лутков А.И., Волга В.И., Дымов В.К. Методы определения среднего размера кристалликов в базисной плоскости // Заводская лаборатория. 1973. № 10. С.1201–1203.
4. Дмитриев А.В. Особенности микроструктуры углеродного материала на основе каменноугольного пека, отвержденного на поверхности листочков ТРГ // Химия твердого топлива. 2013. Т. 47, №6. С. 54–59.
5. Dmitriev A.V., Kulnitskiy B.A. Oxidative nanostructuring in thin films of coal tar pitch // Materials today: proceedings. 2018. Vol. 8. P. 26068–26072.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ

Овсянников Д.А.¹, Жуков В.В.^{1,2}, Гордеева Т.А.^{1,2}, Антипина Л.Ю.⁴, Сорокин П.Б.^{1,2,3},
Кульницкий Б.А.^{1,2}, Попов М.Ю.^{1,2,3}, Бланк В.Д.^{1,2}

¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

² Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, г. Москва
(национальный исследовательский университет)

³ Национальный технологический университет МИСиС, г. Москва

⁴ Институт биохимической физики им. Эмануэля РАН, г. Москва

zhukovvladlen@mail.ru

Были проведены исследования фазовых переходов в алмазе при циклическом нагружении вблизи линии равновесия графит-алмаз при температурах значительно ниже температуры Дебая (максимальные напряжения и температура в алмазе не превышают 6 ГПа и 420 К соответственно). С помощью рамановской и просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1) выявлены различные стадии перехода алмаза в фазу типа графита. На основе данных электронной микроскопии была предложена теоретическая модель ИСР, основанная на сшивании графеновых слоев дефектами Френкеля, демонстрирует не только хорошее согласие с имеющимися структурными экспериментальными данными, но и специфические свойства, такие как повышенная вне плоскостная жесткость (рис. 1(а)) и (рис. 1(б)) металличность.

Все расчеты атомных структур в этой работе были выполнены в рамках теории функционала плотности (DFT)[1,2] с использованием метода (PAW), реализованного в VASP с корреляцией vdW-DF[3,4]. Обменно-корреляционная энергия электронов рассматривалась в приближении обобщенного градиента, как это было предложено Пердью-Берк-Эрнцерхофом[5]. Энергетическая обрезка плоских волн во всех случаях составляла 400 эВ. Релаксация координат атомов проводилась до тех пор, пока энергия не сходилась с точностью до 0.001 эВ. В случае массивного алмаза и графита выборка по k-точкам зоны Бриллюэна проводилась с использованием сетки Монкхорста-Пак $6 \times 6 \times 6$ с центром в Г-точке, тогда как фазы ИСР рассчитывались с использованием сетки $3 \times 3 \times 6$ сетка.

Элементарные ячейки моделей промежуточной фазы имеют гексагональную симметрию с длиной базисного вектора, зависящей от концентрации сшивков. Размер систем варьировал от $a = b = 1.97$ нм (256 атомов в элементарной ячейке) до $a = b = 0.5$ нм (16 атомов в элементарной ячейке) при концентрации sp³-гибридизованных атомов 1.6 % и 43.8 % соответственно.

Было обнаружено, что полная энергия ниже, чем у алмаза, для пяти концентраций sp³-гибридизованных атомов вплоть до концентрации 6.3%. Структуры при этих концентрациях относительно разрежены, с поперечными связями, отделенными друг от друга на 1.97, 1.73, 1.48, 1.25 и 0.99 нм соответственно. При этом межслоевое расстояние вблизи сшивков оказалось равным 0.26 нм, что хорошо соответствует экспериментальным данным.

Ковалентная связь такой концентрации предотвращает расслоение слоев и не слишком искажает структуру. Эти структуры являются наиболее подходящими кандидатами для описания фазы, полученной в эксперименте. При более низкой концентрации (менее 1.6 %) ван-дер-ваальсово отталкивание превращает ИСР в графитовую структуру, тогда как более высокая концентрация поперечных связей изгибает слои, вызывая механическую деформацию, и увеличивает общую энергию деформации. поперечная связь увеличивает жесткость структуры вне плоскости и обеспечивает металличность, которая согласуется с эталонными экспериментальными данными.

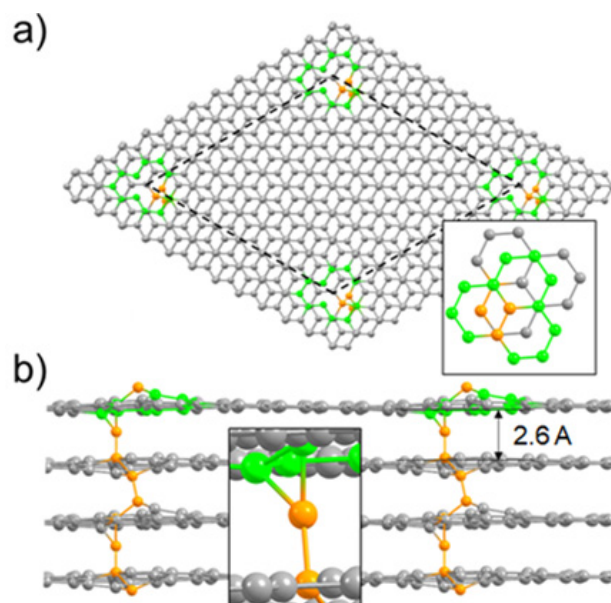


Рис. 1. а) Сверху и б) вид сбоку предложенной модели ИСР с концентрацией sp^3 -гибридизованных атомов 1.6%.
 Элементарная ячейка отмечена пунктирной линией.
 На вставках панелей (а) и (б) показаны исходная структура графита и увеличенная область сшивки соответственно.
 Вакансии, окружающие атомы и межузельные атомы (сшивки), отмечены зеленым и оранжевым цветом соответственно.

Расчеты проводились с использованием вычислительных ресурсов Лаборатории моделирования и разработки материалов НИТУ «МИСиС» и Объединенного суперкомпьютерного центра РАН. Авторы благодарят сотрудников отдела информационных технологий Московского физико-технического института и выражают благодарность Группе центров обработки данных за помощь в проведении расчетов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19019. Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-12-00097.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hohenberg P., Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas // Physical Review. 1964.V.136 P.B864–B871.
2. Kohn W., Sham L.J, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // Phys Rev. 1965. V. 140. P. A1133–A1138.
3. Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A., Chemical accuracy for the van der Waals density functional // J. Phys.: Condens. Matter. 2010 V. 22.
4. Klimeš J., Bowler D.R., Michaelides A., Van der Waals density functionals applied to solids // Phys. Rev. B. 2011 V. 83. P. 195131.
5. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M., Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys Rev L. 1996. V. 77. P. 3865–3868.

ОЦЕНКА ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАРБОНИЗОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Игнатьев С.Д.¹, Статник Е.С.², Степашкин А.А.¹

¹ Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
Центр композиционных материалов, г. Москва

² Сколковский Институт Науки и Технологий, Центр Энергетических Технологий, г. Москва

ignatyev.s.11@gmail.com

Конструкционные полимерные материалы активно применяются в различных областях науки и техники благодаря своим высоким эксплуатационным характеристикам. В настоящее время существует актуальная проблема поиска достойных аналогов, не уступающих по своим свойствам дорогостоящему классу конструкционных полимеров. Применение процессов теплового старения является перспективным вариантом получения полимерных структур, не уступающих по своим свойствам и при этом, обладающих низкой стоимостью. В рамках использования теплового старения полимеров был сформирован новый класс композиционных материалов на основе карбонизированных эластомерных матриц, наполненных различными мелкодисперсными наполнителями и обладающих широким диапазоном механических, тепловых, электрических и трибологических характеристик [1]. Данная разновидность композиционных структур может найти широкое применение в качестве материала для создания биполярных пластин топливных элементов и редокс батарей. Так как при формировании биполярных пластин необходимым условием является наличие проточных каналов, формируемых с помощью технологической резки фрезой, оценка вязкости разрушения структур композиционных материалов на основе карбонизированных полимерных матриц является важной научно-исследовательской задачей.

Процесс получения высоконаполненных эластомерных композитов состоял из трех этапов, включающих в себя стадию смешения на резиносмесительных вальцах, вулканизацию при постоянной температуре и времени, и низкотемпературную карбонизацию.

Готовые образцы подвергались механическим испытаниям на трехточечный изгиб для определения коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} рассчитываемого по методу раскрытия вершины трещины [2,3]. Реализация методики раскрытия вершины трещины возможна только при наличии линейной упругости и отсутствии пластической составляющей механического поведения материала. Определение коэффициента интенсивности напряжений производилось по формуле (1) [3].

$$K_{Ic} = \gamma \frac{1.5P_Q L t^{\frac{1}{2}}}{t b^2}, \quad (1)$$

где, $\gamma = 1.96 - 2.75 \left(\frac{l}{b}\right) + 13.66 \left(\frac{l}{b}\right)^2 - 23.98 \left(\frac{l}{b}\right)^3 + 25.22 \left(\frac{l}{b}\right)^4$;

P_Q – максимальная нагрузка, Н;

L – расстояние между точками опоры, мм;

b – толщина образца, мм;

l – длина трещины, мм;

t – ширина образца.

При расчете коэффициента интенсивности напряжений были выбраны разные соотношения l/b в диапазоне от 0,3 до 0,5 для оценки изменений величины K_{Ic} . Влияние различных l/b на изменение K_{Ic} определялось при использовании статистической обработки данных, реализованной в программном пакете SPSS statistics с использованием однофакторного-дисперсионного анализа с заданным уровнем значимости (p-value) равным 0,05. Проведенная обработка продемонстрировала

отсутствие значимых отличий между рассчитанными значениями K_{Ic} для выбранного диапазона l/b .

Для анализа степени влияния температурных режимов получения композиционных материалов на величину вязкости разрушения были подготовлены составы, прошедшие пять различных режимов карбонизации с максимальными температурами 280, 320, 340, 360 и 380 °C (рис. 1).

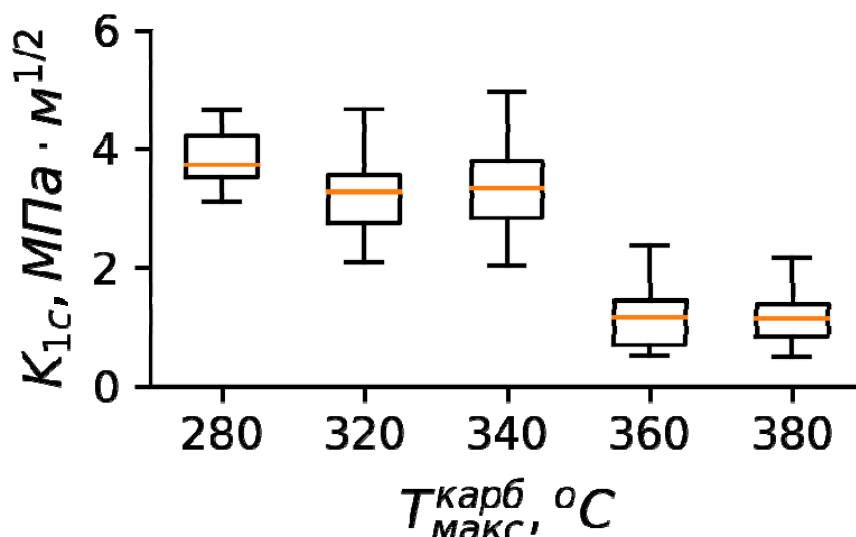


Рис. 1. Графическое представление зависимости рассчитанных значений коэффициента интенсивности напряжений (K_{Ic}) от предельной температуры карбонизации композиционного материала

Результаты выполнения данной работы позволяют сделать следующие выводы:

1. Изменение параметра l/b не является статистически значимым при определении величины коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} и может определяться одним значением l/b .
2. Рост величины K_{Ic} обратно пропорциональна температуре карбонизации композита. Полученные значения варьируются в пределах от 1 до 5 МПа·м^{1/2} и являются характерными для таких материалов, как: графиты и керамики.
3. Наибольшее значение коэффициента интенсивности напряжений K_{Ic} определено для материалов, подвергнутых максимальной температуре карбонизации 280 °C
4. Добавление углеродного волокна в эластомерную матрицу композиционного материала приводит к незначительному росту вязкости разрушения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках выполнения гранта № 22-43-02081.

ЛИТЕРАТУРА

1. Statnik, E. S.; Ignatyev, S. D.; Stepashkin, A. A.; Salimon, A. I.; Chukov, D.I.; Kaloshkin, S.D.; Korsunsky, A.M. The analysis of micro-scale deformation and fracture of carbonized elastomer-based composites by in situ SEM. *Molecules*, 2021, 26, 587.
2. Pandey, R.K.; Kumar, A.N.; Sundaram, P. Comparison of methods for crack tip opening displacement toughness determination. *J. Mater. Sci.* 1991, 26, 6237–6243.
3. Murakami, Y., & Aoki, S. (1987). *Stress Intensity Factors Handbook*. Pergamon.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Карапетян В.К.^{1,2}, Чекин Р.В.³, Данилов Е.А.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³ МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Lera_k2000@mail.ru

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) широко применяются при изготовлении разнообразных изделий авиакосмической техники благодаря высочайшему уровню тепло- и термостойкости, высокой теплопроводности и уровню физико-механических свойств. Одним из недостатков УУКМ является сложность их монтажа с металлическими конструкциями, для чего целесообразно применять методы пайки [1].

В настоящей работе проведена предварительная экспериментальная проработка гальванического осаждения металлических покрытий на УУКМ, поскольку данный метод отличается наибольшими возможностями контроля параметров процесса, осуществлением его при околокомнатных температурах, возможностью получения покрытий чистого элементного состава. Особенно высокой эффективностью отличаются покрытия на основе никеля и меди [2].

В качестве основного объекта исследований был использован трехмерноармированный УУКМ (3D-УУКМ) с ортогональной схемой армирования. Перед нанесением покрытия применялась обработка материала воздушной плазмой (параметры разряда – 250 В, 13,56 МГц, 15 мин., Covance 2 MPR-RF) для активации поверхности УУКМ и снижения гидрофобности.

В предварительных экспериментах по меднению показана незначительная роль аппретирующего состава, нанесенного на 3D-УУКМ, на стабильность токовых характеристик при нанесении. Покрытия в целом имели низкое качество и мелкокристаллическую структуру, что приводило к их высокой окисляемости (почернению через 2-48 часов после нанесения).

Примененный электролит типичен для растворов электрохимического меднения [3]. В качестве анодного материала использовалась медь марки М1, катодом служил образец 3D-УУКМ. Экспериментально выбранное значение плотности тока составляло $I=0,075 \text{ А/см}^2$, напряжение $U=2 \text{ В}$. Проблема низкого качества и окисляемости покрытий решалась путем добавления органических стабилизаторов, широко применяемых в электрохимических процессах; в данной работе использовался желатин (3 масс. %). Покрытие было нанесено в 6 слоев, результат изображен на рисунке 1.

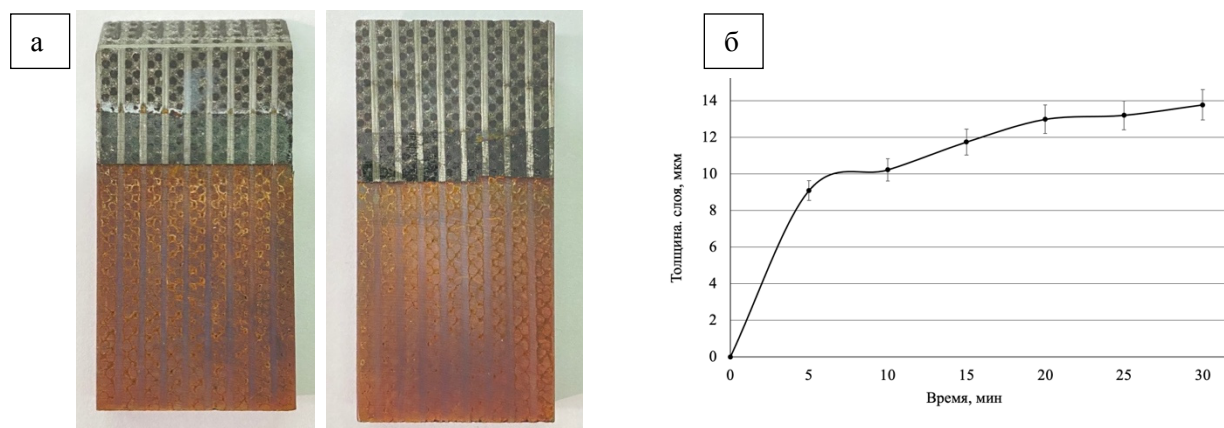


Рисунок 1. Гальваническое покрытие меди на образце 3D-УУКМ: а – общий вид, б – кинетическая кривая роста толщины покрытия

Полученные покрытия отличались высокой стабильностью и не окислялись в течение как минимум нескольких недель (рис. 1а). Из данных по временной зависимости роста толщины (рис. 1б) видно, что насыщение происходит при толщине покрытия около 15 мкм, чего вполне достаточно для использования покрытия в качестве адгезионного подслоя либо основы для последующего использования припоев.

Поскольку медные покрытия отличаются ограниченной смачиваемостью высокотемпературными припоями при высоком смачивании поверхности графита [1], их зачастую используют в качестве адгезионных подслоев для последующего нанесения карбидообразующих паяемых покрытий. В настоящей работе в качестве основного покрытия использовался никель, который наносился поверх медного покрытия на двумерноармированный УУКМ. Покрытие наносилось из электролита Уотса [4]. Полученные образцы имели равномерное покрытие с характерным металлическим блеском (рис.2).



Рисунок 2. Гальваническое покрытие системы медь-никель на образце 2D-УУКМ

В результате проведенных экспериментов было получено стабильное покрытие системы медь-никель для УУКМ пригодное для пайки высокотемпературными припоями, показана высокая паяемость серебряным припоем ПСР-72. Для улучшения качества покрытия был выбран плазмохимический способ обработки материала, использована органическая добавка (желатин), выбраны оптимальные условия проведения эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аникин Л. Т. И др. Пайка и сварка графита //М.: Металлургия. – 1978. 136 с.
2. Bard S. et al. Copper and Nickel Coating of Carbon Fiber for Thermally and Electrically Conductive Fiber Reinforced Composites / Bard S., Schön F., Demleitner M., Altstädt V. // Polymers. – 2019. – Vol. 11, №5. 13 p.
3. Малахов А. И., Тютин К. М., Цупак Т. Е. Коррозия и основы гальваностегии. – 1987. 208 с.
4. Вайнер Я. В., Дасоян Я. В. Технология электрохимических покрытий. – Машиностроение, 1962. 468 с.

ТВИСТРОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В СВЕРХТОНКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ

Квашнин Д.Г.^{1,2}, Демин В.А.¹, Чернозатонский Л.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

² Школа химии и технологии полимерных материалов, Российский экономический университет им. Г.В.Плеханова, г. Москва

dgkvashnin@phystech.edu

Углеродные наноматериалы, такие как структуры на основе графена, представляют значительный интерес для практического применения благодаря своим уникальным свойствам. Одним из перспективных направлений является их применение в электронике и оптике. К двумерным структурам, которые привлекали большое внимание исследователей в течение последних 15 лет, добавился новый представитель, получивший название "диаман" (Dn). Диаман – это алмазоподобный материал, преобразованный из бислойного графена путем полного водородного пассивирования двух его поверхностей.

В данной работе представлены результаты теоретических работ по были изучению двух типов структур, основанных на повернутых относительно друг друга слоях графена, частично покрытых атомами H (или F). Первый тип – это биграфены с углами 30° и $27,8^\circ$. Здесь адсорбированные водороды приводят к образованию фуллереноподобных доменов в сетке биграфена.

Второй тип – биграфены с углами поворота $< 15^\circ$, которые имеют специфические области, близкие к AA- и AB-укладкам бислоя графена. Адсорбция H/F на этих областях приводит к образованию доменов AA- и AB-диаманов в скрученной биграфеновой сетке.

В данной работе мы представляем *ab initio* исследование муаровых диаманов, образованных из полностью гидрированных/фторированных биграфенов с углом поворота слоев $21,8^\circ$, $29,4^\circ$ и $27,8^\circ$. С помощью современных вычислительных методов изучены особенности атомной структуры и электронного строения.

К диаманам добавлены структуры диамона, которые могут быть представлены как односторонне пассивированный диаман, нанесенный на слои графена- подложки. С помощью DFT расчетов было обнаружено индуцирование спиновой поляризации на графеновой подложке, вызванное наличием непассивированных оборванных связей.

Рассмотренные структуры могут иметь перспективы применения в качестве элементов спиновых фильтров и спиновых проводников. На основе нескомпенсированных электронов на границе раздела диаман/графен такие структуры могут демонстрировать перспективный пьезоэлектрический отклик при механических деформациях под действием внешнего электрического поля.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых ученых-кандидатов наук (МК-3120.2021.1.2).

МЕТОДИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА

Клеусов Б.С., Чеблакова Е.Г.

АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита»
(АО «НИИграфит»), г. Москва

kleu-boris@yandex.ru

Силицированный графит это композиционный материал, состоящий из углерода различной степени совершенства кристаллической структуры, карбида кремния, различной модификации, оксида кремния, кремния свободного с различными примесями, чаще всего, железа, серы, азота. Материал широко известен, нашел применение во многих отраслях промышленности благодаря своим эксплуатационным свойствам, выпуск его год от года продолжает расти[1]. Однако, сведений по влиянию химического и фазового состава компонентов на свойства конечного полученного материала еще недостаточно, а те которые известны, вызывают либо не однозначные толкования среди технологов, либо недостаточно изучены.

Параметры технологического процесса получения силицированного графита: температура, время, давление, исходная пористость и пр. в данной работе не рассматриваются, хотя и оказывают большое влияние на его получение.

Цель данной работы состояла в повышении достоверности и точности данных полученных рентгенофазовым и рентгенофлуоресцентным методами анализа для углеродной основы, кремния и силицированного графита.

Исследования исходных компонентов на наличие в них серы и железа, как наиболее вредных примесей, приводящих к ухудшению структуры графита и являющихся одной из многих причин, приводящих к растрескиванию готовой продукции и, как результат, ее выбраковки, количественный фазовый и структурный анализ, полученного на их основе композиционного материала проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance и рентгеновском спектрометре S8 Tiger фирмы “Bruker”, (Германия).

Подготовка образцов для исследования рентгенофлуоресцентным методом порошков углеродного материала включала предварительное измельчение материала в планетарной микромельнице “ Pulverisette 7” фирма” Fritsch”, (Германия) в течении 3 минут. Прессование пробы проводили со связующим (БФ-6) на автоматизированном лабораторном прессе X-PRESS 3635 (компания SPEX SamplePrep LLC) в течении 7 минут. Подсушивание подготовленного образца- излучателя на проходило воздухе. Образцы-излучатели имели диаметр (38±2) мм и высоту (2±0,5)мм. В работе использовали электронные весы Scout Pro “ SPS401F”(фирма Ohaus”).

Рентгенофазовый и структурный анализ проводили на порошковом дифрактометре D8 Advance. Порошок кристаллического кремния марки КР0 перетирался в ступке и наносился на кювету из оргстекла. Порошок силицированного графита также наносился на кювету из оргстекла. Порошок углеродной основы наносился на плоскую кварцевую кювету тонким слоем.

Параметры съемки: медное излучение с длиной волны $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, шаг сканирования $0,02^\circ$, экспозиция в точке 11 с. (для углеродной основы) и 60.8 с. (для композита и кристаллического кремния). Обработка данных проводилась с помощью встроенной программы TOPAS . Массовые концентрации фаз получены по методу Ритвельда, основанного на процедуре полнопрофильного анализа всей дифрактограммы[2].

Полученные результаты исследования образцов представлены в таблице.

Таблица.

Результат рентгенофлуоресцентного анализа

Название материала	Содержание S, % мас.	Содержание Fe, % мас.
Углеродная основа (графит)	$4,8 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
Кремний КР0 по ГОСТ 2169-69	Не обнаружена	0,19
Силицированный графит	$2,1 \cdot 10^{-3}$	0,31

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что причиной загрязнения силицированного графита железом является наличие его в кристаллическом кремнии, а также дополнительное загрязнение происходит, вероятно, на стадии проведения технологического процесса. Иная картина по сере. Если в углеродной основе (графите) она и так содержится в небольших количествах, то после термообработки в результате проведения технологического процесса происходит ее выгорание и, соответственно, уменьшение в конечном продукте.

На дифрактограммах углеродной основы присутствуют только рефлексы соответствующие фазе графита. У углеродной основы межплоскостное расстояние ($d_{002}=3,365\text{Å}$) близко к естественному графиту и достаточно высокий размер кристаллитов параллельного слоя ($L_a=116\text{ нм}$), что говорит о хорошем качестве материала.

На дифрактограммах кристаллического кремния присутствуют только рефлексы фазы кремния, посторонних рефлексов не обнаружено. На дифрактограмме силицированного графита присутствуют только рефлексы фаз графита (углеродной основы), кремния и карбида кремния. Карбид кремния представлен в большей степени в виде кубической политипной модификации (3С). У карбида кремния из композита параметр решетки $a=4,361\text{Å}$, а у эталонного кубического карбида кремния $a=4,3589\text{Å}$.

Данные исследования могут быть полезными для прогнозирования качества получаемого композиционного материала, предсказания эксплуатационных свойств готового продукта, т. е. иметь для технолога практическое значение. Таким образом, определяя характеристики сырья, используемого для изготовления силицированных графитов, гарантируются определенные свойства этого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарабанов А.С., Костиков В.А. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977.
2. Ortiz A. L., Cumbreira F. L., Sanchez-Bajo F., Guiberteau F., Xu H., Padture N.P. Quantitative Phase-Composition Analysis of Liquid-Phase-Sintered Silicon Carbide Using the Rietveld Method// Journal of the American Ceramic Society. 2000. Vol. 83. Iss. 9. P. 2282–2286.

ОПТИЧЕСКИЕ И АГРЕГАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ГРАФЕН-МЕТАЛЛ(Al, Zn)-ФТАЛОЦИАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ

Клименко И.В.¹, Трусова Е.А.², Афзал А.М.², Лобанов А.В.^{1,3}, Хромов А.В.⁴

¹ ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук,
г. Москва

² ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук,
г. Москва

³ ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова
Российской академии наук, г. Москва

⁴ ФГАОУ ВО "Российский университет дружбы народов", г. Москва

inna@deom.chph.ru

Получению наноструктурированных металл(Al, Zn)-фталоцианинов (MeФЦ) в последние годы уделяется большое внимание благодаря их обширному потенциальному применению в различных областях науки и техники при разработке устройств нелинейной оптики, молекулярных проводов, стабильных красителей и катализаторов, преобразователей солнечной энергии, жидкокристаллических цветных дисплеев, а также препаратов для фотодинамической терапии и ранней диагностики. Направленная молекулярная сборка нано-MeФЦ позволяет придать ему необходимые новые функции [1]. По типу наносборки агрегаты нано-MeФЦ обычно разделяют на два основных типа: H- («лицом к лицу») и J- («голова-хвост»), а также смешанно-ориентированные типы [2]. Большинство публикаций по обсуждаемой теме рассматривает димеры MeФЦ в виде H-агрегатов, и лишь в нескольких публикациях сообщается о димерах J-типа [3,4]. Наличие агрегатов в растворе обычно определяют спектрофотометрическими методами, например, оптическим электронным поглощением и методом флуоресценции. Процесс агрегации приводит к снижению интенсивности поглощения мономера, а также другим изменениям, например, сдвигам максимумов поглощения и появлению полос, характерных для агрегатов фталоцианина. Кроме того, многие агрегаты не флуоресцируют.

Ранее мы сообщали о синтезе гибридных структур на основе бескислородного графена и AlClФЦ и сделанном нами выводе о том, что координационное взаимодействие между графеном и AlClФЦ предотвращает агрегацию последнего и стабилизирует его в виде химически активного мономера [5]. В развитие темы в данной работе на примере двух MeФЦ (AlClФЦ и ZnФЦ) показано, что листы бескислородного графена, выступая в роли экстралиганда, предотвращают агрегацию MeФЦ и стабилизируют его в химически активной мономерной форме.

Для включения листов бескислородного графена в комплексы использована суспензия, полученная сонохимическим методом в среде N,N-диметилформамид (DMФА)-вода ($C_{DMФА} = 4.7$ об.%); она состояла в основном из 3D-частиц (с небольшой долей 2D-листов), размер которых не превышал 300 нм [6]. Графенсодержащие комплексы получали при титровании 2 мл раствора металлокомплексов фталоцианинов алюминия и цинка (AlCl- и ZnФЦ) в DMФА суспензией графена в смеси DMФА-вода (0÷2 мл). Для установления роли графена в процессе агрегации MeФЦ проводили титрование раствора MeФЦ в DMФА смесью раствора DMФА-вода. Наличие агрегатов AlClФЦ и ZnФЦ в растворах оценивали, используя спектрофотометр UV-1900 (Beijing Purkinje General Instr. Co. Ltd.) и спектрофлуориметр Флуорат-02 Панорама («Люмэкс», Россия).

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения гибридных систем AlClФЦ-графен и ZnФЦ-графен и растворов соответствующих MeФЦ в среде DMФА-вода. Сравнение интенсивностей полос в спектрах показывает, что введение графена в систему приводит к уменьшению содержания мономеров в ней на 20-30%. Также для систем с графеном характерно отсутствие максимумов поглощения в области 705-780 нм, являющихся критерием образования J-агрегатов. При этом в обоих случаях наблюдается уменьшение интенсивности и сдвиг в

длинноволновую область линий при ~640–650 нм. Вероятно, графен вступает в координационное взаимодействие с МеФЦ, ослабляя межмолекулярные связи и удлиняя их в исходных Н-агрегатах.

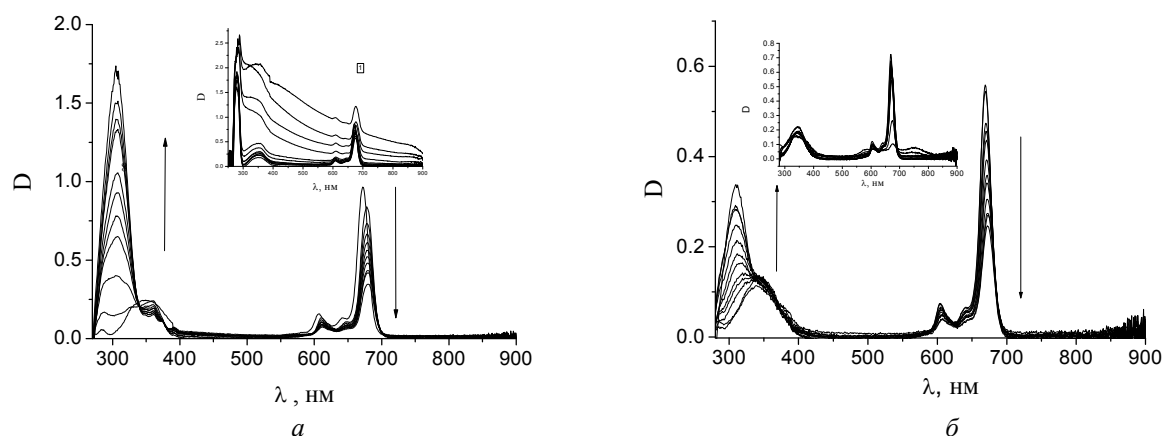


Рис. 1. Спектры оптического поглощения систем AlClФЦ-графен (а) и ZnФЦ-графен (б) в смеси ДМФА-вода.

Стрелками показано увеличение концентрации графена в системе.

Спектры растворов AlClФЦ- и ZnФЦ-ДМФА-вода приведены во вставках.

Изменения в области В-полосы (300-400 нм) при титровании растворов AlClФЦ и ZnФЦ суспензией графена обусловлены образованием комплекса ФЦ-графен. Появление изобестических точек в области 323-330 нм является критерием включения фрагментов графена непосредственно во фталоцианиновые комплексы алюминия и цинка. При этом листы графена имитируют экстралиганд, подобно аниону хлора в исходном AlClФЦ. Данные по флуоресценции на синтезированных гибридных комплексах AlClФЦ-графен и ZnФЦ-графен также подтверждают отсутствие агрегации МеФЦ при взаимодействии исходных растворов с суспензиями графена.

Таким образом, были проведены синтезы металлокомплексов алюминия и цинка типа «МеФЦ-графен» и показано, что листы бескислородного графена, присоединяясь к металл-фталоцианиновым комплексам, предотвращают их агрегацию в растворе ДМФА и стабилизируют в химически активной форме, проявляя себя как сильные экстралиганды благодаря системе sp^2 -электронов. Синтезированные комплексы можно рассматривать как перспективные структуры для создания на их платформе препаратов для векторной доставки лекарственных препаратов и ранней неинвазивной диагностики.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304), Госзадания 075-00715-22-00 (ИМЕТ РАН) и в рамках Программы фундаментальных научных исследований РФ (Госзадание FFZE-2022-0009, ФИЦ ХФ РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kobayashi T. J-Aggregates. World Scientific. Singapore, 1996. 240 pp.
2. Wurthner F., Kaiser T.E., Saha-Moller C.R, J-aggregates: from serendipitous discovery to supramolecular engineering of functional dye materials // *Angew Chem. Int. Ed.* 2011. 50, P. 3376-3410.
3. Kameyama K., Morisue M., Satake A. et al. Highly fluorescent self-coordinated phthalocyanine dimmers // *Angew Chem., Int. Ed.*, 2005, 44, P. 4763-4766.
4. Zhang X.-F., Xi Q., Zhao J. Fluorescent and triplet state photoactive J-type phthalocyanine nano assemblies: controlled formation and photosensitizing properties // *J. Mater. Chem.* 2010. 20. P. 6726-6733.
5. Klimenko I.V., Trusova E.A., Shchegolikhin A.N. et al. Surface modification of graphene sheets with aluminum phthalocyanine complex // *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures.* 2022. 30. 1. P. 133-139.
6. Trusova E. A., Klimenko I.V., Afzal A.M. et al. Comparison of oxygen-free graphene sheets obtained in DMF and DMF-aqua media // *J. Chem.* 2021. 45. P. 10448-10458.

СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО В ОРГАНИЧЕСКОЙ И ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКОЙ СРЕДАХ

Клименко И.В.¹, Трусова Е.А.², Афзал А.М.², Юрина Л.В.¹

¹ ФГБУН Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва

² ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

inna@deom.chph.ras.ru

Появление углеродных наноструктур (фуллерены, нанотрубки, графен, оксид графена, наноалмазы и другие формы наноуглерода) является выдающимся достижением науки. Уникальные физико-химические и электронные свойства этих материалов открывают широкие возможности их использования в различных отраслях промышленности, в том числе при создании органических электронных устройств для фотовольтаики, а также при создании биосовместимых композиционных материалов для биологических и медицинских приложений. Одним из наиболее широко исследуемых наноматериалов является графен, применение которого обусловлено его уникальными электронными свойствами благодаря двумерной гексагональной структуре графенового листа, большой площади поверхности в комбинации с легким весом, прочности и химической активности. Однако получение бескислородного графена, который по своим электронным свойствам выгодно отличается от своих производных, окисленного и восстановленного окисленного графена, является фундаментальной проблемой.

В данной работе мы получили суспензии бескислородного графена сонохимическим методом в среде N,N- диметилформамид (ДМФА) и его смеси с водой ($C_{\text{ДМФА}}=4.7\%$ об.) и провели их качественное и количественное сравнение.

На рис. 1 показаны спектры поглощения полученных суспензий в диапазоне длин волн $\lambda=250\div 850$ нм. Сравнение кривых 1 и 2 показывает, что появление единственной полосы с максимумом при ~ 300 нм на кривой, относящейся к суспензии графена в ДМФА-вода и связанной с $n\rightarrow\pi^*$ переходами в карбонильных группах при взаимодействии ДМФА и воды, свидетельствует об отсутствии дефектов в виде кислородсодержащих групп на периферии его листов и в базовых плоскостях.

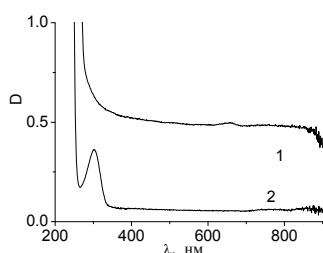


Рис. 1. Оптические спектры поглощения суспензий графена в ДМФА (1) и смеси ДМФА-вода (2).

Суспензии графена, полученные в ДМФА и его смеси с водой, различались оптической проницаемостью; в обоих случаях наличие в них твердых частиц продемонстрировано с помощью эффекта Тиндаля и EELS-методом; последний, в свою очередь, подтверждает отсутствие кислородсодержащих групп, связанных с графеном. Концентрация графена составляла $1,30 (\pm 0,04)$ и $1,29 (\pm 0,05)$ мг/мл в ДМФА и в смеси ДМФА-вода соответственно. Форма, размер частиц графена, а также модальность их распределения по размерам в двух жидких средах, отличающихся наличием воды, были определены с помощью методов ПЭМ и динамического светорассеяния. По данным ПЭМ (рис. 2) линейные размеры плоских и изогнутых листов графена

составляли несколько сотен нанометров при толщине 7-9 нм. Дифракция электронов подтвердила многослойность частиц графена как в среде с ДМФА, так и в водно-органической среде.

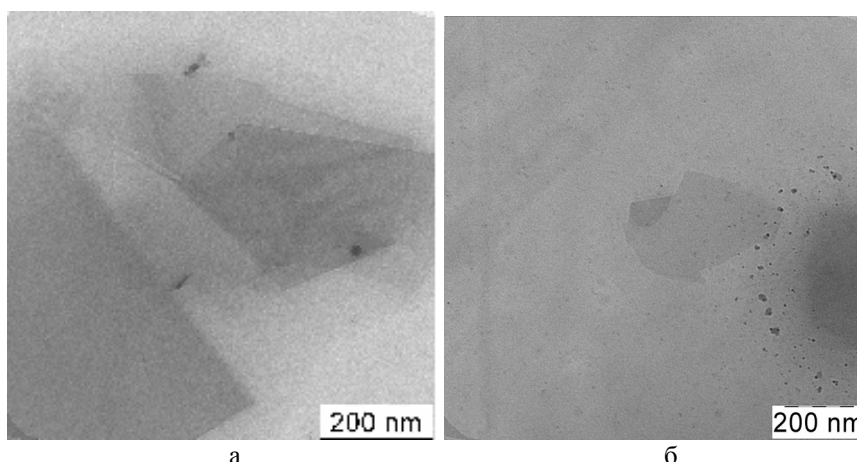


Рис. 2. Изображения частиц графена в среде ДМФА (а) и ДМФА-вода (б), полученные с использованием ПЭМ

Методом динамического светорассеяния показано, что в среде ДМФА преимущественно наблюдается бимодальное распределение частиц графена по размерам, в то время как в среде ДМФА-вода — тримодальное распределение. Установлено, что присутствие воды в системе приводит к преимущественному образованию частиц с большими линейными размерами, чем в чистом ДМФА. Так, например, для гибридной системы графен-ДМФА наблюдаются две широкие полосы в областях 459 нм и 1855 нм. Расчеты с учетом статистики показали, что доля частиц с размерами 220-712 нм составляет 83%, а доля частиц с размерами 1280-2300 нм — 17% соответственно. В то же время, в спектре системы графен-ДМФА-вода наблюдаются три широкие полосы распределения по размерам частиц с экстремумами при 475, 918 и 2630 нм. Доля частиц с размерами 220-712 нм при этом уменьшалась на 25 отн.% (с 83 до 62% от общего числа дискретных частиц), а вклад в общее количество частиц крупных частиц графена, обуславливающих наличие пиков в областях 712-1280 нм и 1280-5560 нм, составляло 20 и 18% соответственно. Наличие пика в области 712-1280 нм в системе графен – ДМФА-вода означает, что формирование листов графена в смеси ДМФА-вода происходит в два этапа. Сначала образуются частицы с размерами 220-712 нм, которые затем частично агломерируют, вызывая появление промежуточного пика 712-1280 нм. Количество крупных частиц графена в ДМФА-вода с размерами 1280-5560 нм практически не отличается от их количества в чистом ДМФА, однако разброс по размерам частиц в смеси ДМФА-вода шире, чем в чистом ДМФА. Возможно, ассоциация обусловлена тем, что молекулы воды в составе комплекса, удаленные из глобальной системы водородных связей, стремятся восстановить эти связи и, таким образом, способствуют слиянию самых мелких и легких листов графена.

Полученные результаты и их анализ показывают возможность управления процессом ультразвуковой эксфолиации графена в жидких средах с целью получения суспензий графена с контролируемой дисперсностью в зависимости от задач их дальнейшего использования.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Госзадания 075-00715-22-00 (ИМЕТ РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Trusova E. A., Klimenko I.V., Afzal A.M. et al. Comparison of oxygen-free graphene sheets obtained in DMF and DMF-aqua media. // *New J. Chem.* 2021. 45. P. 10448 – 10458.

КОМПОЗИТНЫЙ КОНТРАСТИРУЮЩИЙ АГЕНТ НА ОСНОВЕ ЛАНТАНОИДОВ И ГРАФЕНА ДЛЯ ЭНЕРГОЧУВСТВИТЕЛЬНОЙ КОМПЬЮТЕРНОЙ ТОМОГРАФИИ

**Козлов А.П.^{1,2}, Шашурин Д.А.³, Сулова Е.В.¹, Шелков Г.А.⁴, Лапкин А.В.⁴,
Рожков В.А.⁴, Сотенский Р.В.⁴, Медведев О.С.³**

¹ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Химический Факультет, г. Москва

² Федеральное Государственное Бюджетное Образовательное Учреждение Высшего Образования
«Московский Авиационный Институт (Национальный Исследовательский Университет)»,
г. Москва

³ Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова,
Факультет Фундаментальной Медицины, г. Москва

⁴ Объединённый Институт Ядерных Исследований, г. Дубна

kozlov.aleksei.p@gmail.com

Энергочувствительная компьютерная томография (ЭКТ) предоставляет уникальную возможность одновременной визуализации и полуколичественной оценки нескольких биологических маркеров, и потому является прорывной технологией в физиологии и фармакологии сложных состояний, характеризующихся множественными одновременными патологическими процессами [1]. Однако её эффективное применение требует использования таргетированных контрастирующих агентов, которые должны: 1) включать элементы с К-линией поглощения рентгеновских лучей, отличные от элементов естественных для биологических сред, 2) включать «якорные» низкомолекулярные соединения, обеспечивающие средство контраста к целевым биологическим молекулам и 3) производиться с помощью относительно простых синтетических методов, позволяющих создавать агенты с различными элементами и якорными соединениями при минимальной подстройке синтетических процессов.

Настоящая работа направлена на разработку композитных контрастирующих агентов на основе лантаноидов (Ln) и графена, где наночастицы Ln выступают в качестве контрастирующего элемента, а графен – в качестве матрицы, определяющей физико-химические свойства композита и упрощающей связывание якорных соединений. Контрастные вещества такой структуры соответствуют критериям, описанным выше, поскольку матрица графена позволяет получать композиты с любым элементом из группы лантаноидов с использованием одного и того же синтетического процесса, а также может быть химически модифицирована для связывания различных низкомолекулярных соединений.

Предварительные оценки, проведенные с помощью томографа MARS MicroLab и КТ-фантома с серией растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, подтвердили, что La может быть обнаружен в концентрациях до 2.5 мг/мл (рис. 1), что достаточно для направленных контрастных веществ, используемых в биологических объектах.

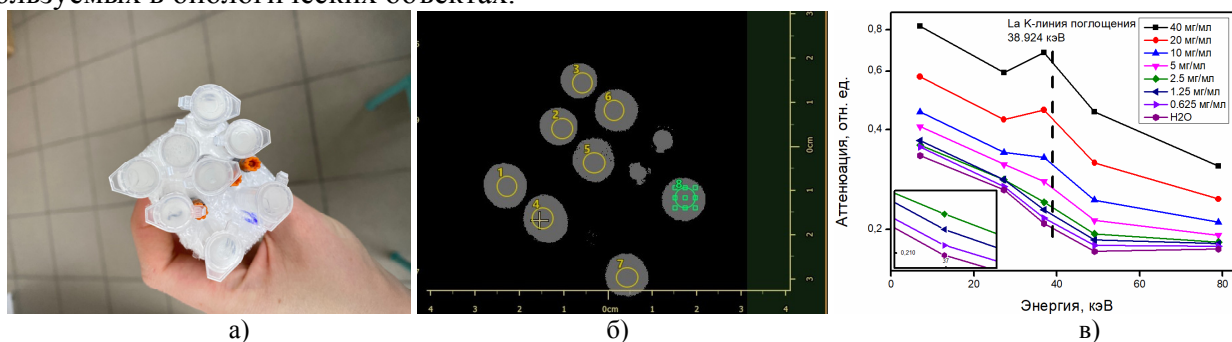


Рис. 1. Фантом с серией растворов $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ (1 – 40, 2 – 20, 3 – 10, 4 – 5, 5 – 0, 6 – 2.5, 7 – 1.25, 8 – 0.625 мг/мл) (а), реконструкция данных ЭКТ фантома (б) и аттенуационные кривые растворов (в).

Композиты Lp-графен были получены на основе малослойных графеновых фрагментов (МГФ), синтезированных путём пиролизического разложения гексана в присутствии темплата с его последующим удалением с помощью соляной кислоты. По данным просвечивающей электронной микроскопии (JEM 2100 F/Cs, Jeol, Япония, $V = 200$ кВ) частицы МГФ повторяли форму темплата (рис. 2а) и состояли из 5-7 листов графена (рис. 2б). МГФ окисляли концентрированной азотной кислотой. Содержание кислородсодержащих групп составило до 22.2 ат. % по данным фотоэлектронной спектроскопии (Axis Ultra DLD, Kratos Analytical, UK, с монохроматическим излучением AlKa (1486.6 эВ)).

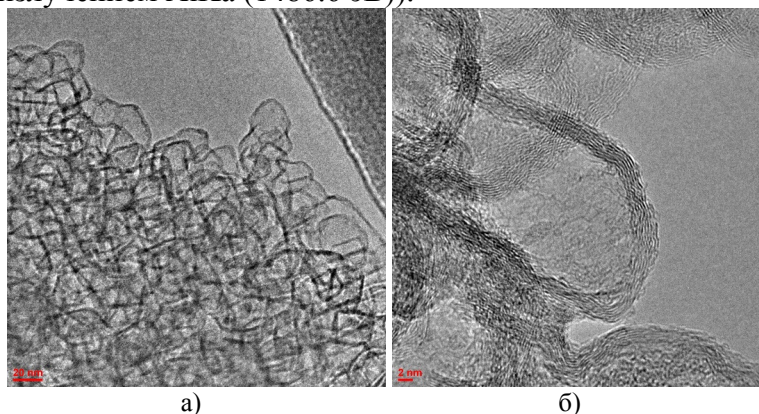


Рис. 2. Изображения МГФ, полученные просвечивающей электронной микроскопией.

Наночастицы Lp наносили путём ультразвуковой обработки МГФ в спиртовом растворе $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ до выпаривания растворителя с последующим отжигом сухого остатка в потоке N_2 . Содержание Lp в композитах составляло до 24 масс. % по данным фотоэлектронной спектроскопии и энергодисперсионного рентгеновского излучения (JSM-6390LA, Jeol, Япония). Композиционный материал смешивали с расплавленным парафином для достижения концентраций Lp 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3 и 5 мг/мл. Дополнительно был приготовлен образец с раствором $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ с концентрацией 80 мг/мл в качестве высококонцентрированного эталона.

Образцы композитов оценивали с помощью экспериментального ЭК-томографа на основе CdTe-детектора Wipac(1x15) при напряжении и токе рентгеновской трубки $V = 80$ кВ и $I = 50$ мкА. Необработанные снимки после проведения процедуры коррекции плоского поля (рис. 3) подтвердили, что композиты надёжно обнаруживаются в объектах биологического типа с концентрацией La 5 мг/мл.

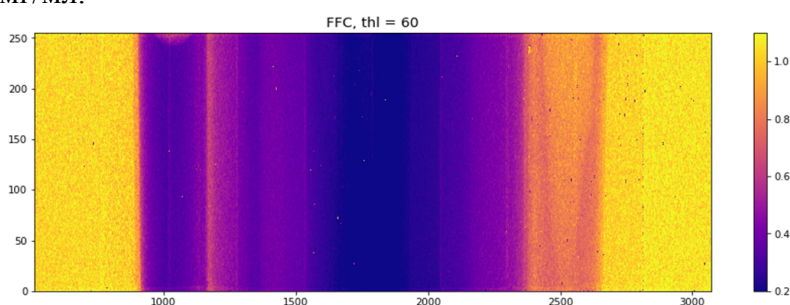


Рис. 3. Рентгенограмма фантома с образцами концентрацией 80 мг/мл (раствор $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, слева), и 5 мг/мл (композит La-графен в парафине, справа).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-15-00072.

ЛИТЕРАТУРА

1. Taguchi, K. et al. Spectral, Photon Counting Computed Tomography: Technology and Applications (1st ed.). CRC Press. 2020. 440pp.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДА НИОБИЯ РЕАКЦИЕЙ НИОБИЯ С АЦЕТОНОМ

Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н.

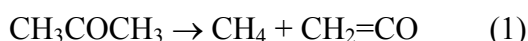
Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В.Тананаева – обособленное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки Федерального исследовательского центра «Кольский научный центр Российской академии наук»

v.kolosov@ksc.ru

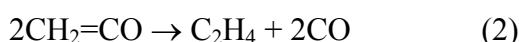
Порошки карбида ниобия обычно получают твердофазной реакцией металла с углеродом при температуре 1300 °С [1]. Метод является энергоемким, а размеры частиц карбида находятся в диапазоне десятков микрон. Для получения мелкодисперсных порошков используют самораспространяющийся высокотемпературный синтез, механосинтез и другие способы [2-5].

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению карбидов ниобия реакцией ниобия с ацетоном. В качестве прекурсора использовали порошок ниобия, полученный по методике [6] или его смесь с порошком магния. Схема установки и ее подробное описание приведены в [7]. Прекурсор в количестве около 1 г загружали в тигель и нагревали в трубчатой печи до температуры реакции в атмосфере аргона. Затем поток аргона направляли в емкость с жидким ацетоном. Из нее пары ацетона поступали в реактор. Температуру ацетона поддерживали на уровне 10,0±0,3 °С, скорость потока аргона изменяли в интервале 60-80 см³·мин⁻¹. Науглероживание вели в течение 1-5 ч при температуре 650-800 °С. Продукты реакции охлаждали в печи до комнатной температуры в атмосфере аргона. При использовании в качестве прекурсора смесей порошков ниобия с магнием продукты обрабатывали 15 % раствором соляной кислоты (“х.ч.”). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера. На приборе Micromeritics TriStar II 3020 (США) измеряли удельную поверхность порошков адсорбционным статическим методом БЭТ и параметры пористости – методом ВЖН.

Конверсия ацетона при различных температурах в процессе пиролиза ранее была исследована авторами [8]. При температуре выше 500 °С происходит его распад на метан и кетен:



При высокой температуре кетен подвергается бимолекулярному разложению:



Согласно приведенной схеме из 100 молекул разложившегося ацетона образуется 100 молекул метана, 30 молекул этилена и 60 молекул монооксида углерода. Таким образом, при науглероживании ниобия непосредственными источниками углерода при формировании карбидов будут газы CH₄, C₂H₆ и CO.

Первоначально исследовалась возможность синтеза карбида ниобия с использованием порошка чистого металла (рис. 1а, дифрактограмма 1). Его удельная поверхность составляла 12,0±0,3 м²·г⁻¹. После его науглероживания в приведенных выше условиях металлический ниобий в основном сохраняется, но происходило образование небольших количеств оксидов NbO и NbO₂ и карбида NbC (рис. а, дифрактограмма 2). Формирование NbO и NbO₂ в продуктах науглероживания обусловлено кислородом, содержащемся в исходном металле. Известно, что на поверхности металлического ниобия всегда существует естественная аморфная оксидная пленка толщиной около 2 нм [9]. В процессе нагрева порошка ниобия до температуры науглероживания кислород диффундирует в объем металла и образует оксиды, которые не восстанавливаются газами, образующимися при пиролизе ацетона (CH₄, C₂H₆, CO). Для раскисления ниобия в качестве прекурсора использовали смеси из порошков ниобия и магния. При приведенных выше условиях науглероживания формируется карбид NbC с кубической (*Fm $\bar{3}m$* [3]) кристаллической структурой (рис. 1б). При времени науглероживания менее 1,5 ч реакционная масса содержит

значительное количество ниобия (дифрактограмма 1). Удельная поверхность порошков составляла $7-18 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$.

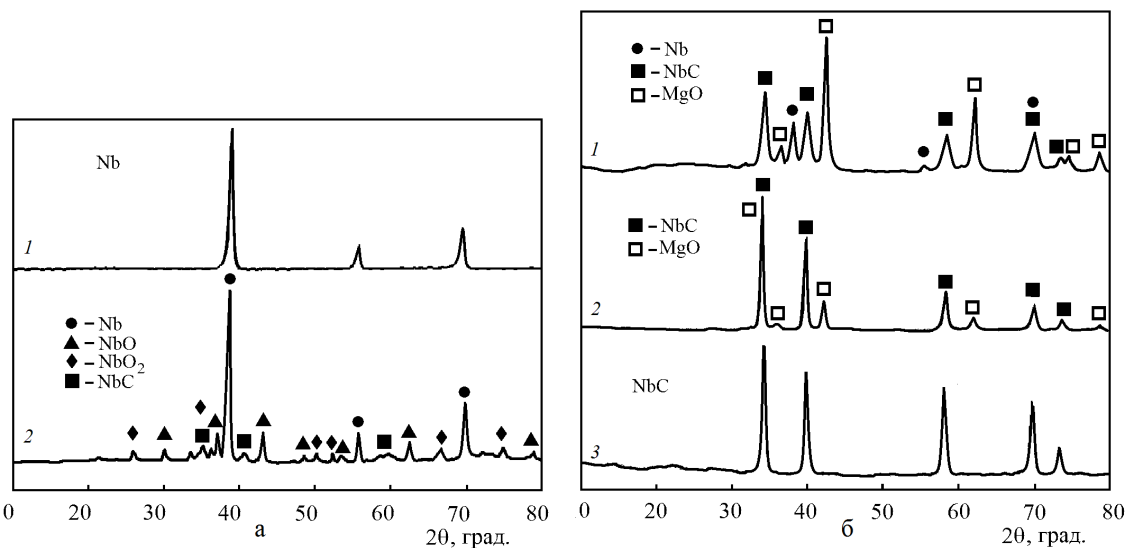


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм исходного ниобия (а1), после науглероживания ниобия (а2) и после науглероживания смесей ниобия и магния (б). Условия науглероживания: а2 – температура 700 °С, скорость потока аргона $60 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, время 5 ч; б1 – температура 750 °С, время 1,5 ч скорость потока аргона $70 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$; б2 и б3 – температура 800 °С, скорость потока аргона $80 \text{ см}^3 \cdot \text{мин}^{-1}$, время 3 ч; б2 – до отмывки, б3 – после отмывки

Развитая поверхность карбидов обусловлена их нанопористой структурой. Причем рост удельной поверхности происходит в основном за счет увеличения количества нанопор меньшего диаметра. Кривые адсорбции порошков карбидов ниобия соответствуют IV типу по IUPAC. Они отличаются наличием петли гистерезиса и характерны для материалов с мезопористой структурой. Количество вещества, адсорбируемого порошками карбидов, больше для порошков, полученных при низких температурах. Это обусловлено более развитой поверхностью порошка и меньшим размером кристаллитов карбидов ниобия. Согласно расчетам, в зависимости от температуры науглероживания средний размер кристаллитов карбидов изменяется в интервале 7-16 нм.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали возможность использования продуктов пиролиза ацетона в качестве источника углерода для синтеза наноструктурных порошков карбида ниобия NbC с кубической кристаллической структурой ($Fm\bar{3}m$).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kosolapova T.Y. Carbides. Properties, Production and Applications. N.Y: Plenum Press, 1971. 298 p.
2. Ma J., Wu M., Du Y. et al. Formation of Nanocrystalline Niobium Carbide (NbC) with a Convenient Route at Low Temperature // J. Alloys Compd. 2009. V. 475. №1-2. P. 415–417.
3. Cuppari M.G., Santos S.F. Physical Properties of the NbC Carbide // Metals. 2016. V. 6. P. 250-267.
4. Aayush G., Manish M., Kumar S. et al. Low Temperature Synthesis of NbC/C Nano-Composites as Visible Light Photoactive Catalyst // Scientific Reports. 2018. V. 8. №1. P. 13597–13614.
5. Jalaly M., Gotor F.J., Sayagués M.J. Mechanochemical Combustion Synthesis of Vanadium Carbide (VC), Niobium Carbide (NbC) and Tantalum Carbide (TaC) Nanoparticles // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2019. V. 79. №2. P. 177-184.
6. Орлов В. М., Колосов В. Н. Особенности образования структуры металлических порошков при восстановлении оксидных соединений тугоплавких металлов V и VI группы парами магния и кальция // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. Петрозаводск: Издательство ПетрГУ. 2021. С. 45–53.
7. Miroshnichenko M.N., Kolosov V.N. Production of Tungsten Carbide Powder by the Reaction of Tungsten with Ethanol // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1942. P. 012009.
8. Yu D., Tian Z.-Y Wang., Z. et al. Experimental and Theoretical Study on Acetone Pyrolysis in a Jet-Stirred Reactor // Fuel. 2018. V. 234. №6. P. 1380–1387.
9. Одынец Л.Л., Орлов В.М. Анодные оксидные пленки // Л.: Наука, 1990. – 200 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ В СТРУКТУРЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО МАССИВА УНТ И ЕГО МОДИФИКАЦИЯ

Кондранова А.М.^{1,2}, Городецкий Д.В.¹, Баскакова К.И.¹, Шляхова Е.В.¹,
Гусельников А.В.¹, Булушева Л.Г.¹, Окотруб А.В.¹

¹ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

a.kondranova@gmail.com

В настоящее время значительный интерес вызывает технология CVD синтеза массивов вертикально ориентированных УНТ. Такие материалы из направленных вертикально к подложке УНТ имеют возможность высокотехнологических применений. Известны примеры использования пленок, ориентированных нанотрубок для автоэмиссионных катодов в плоских дисплеях, в рентгеновских трубках, системах электронно-лучевой литографии, для электрохимических электродов в суперконденсаторах, в литий-ионных электродах, химических и биохимических сенсорах. Многие физические и химические свойства массивов УНТ зависят от длины, диаметра и дефектности УНТ. Важную роль для приложений играет макро- и микротекстура покрытия из УНТ, включая расстояние между трубками, степень их отклонения от вертикальной направленности, а также наличие примеси пиролитического углерода или наночастиц металла, который использовался в качестве катализатора синтеза УНТ.

Массивы ориентированных УНТ были получены в автоматизированном проточном газофазном химическом CVD-реакторе [1], при термическом разложении паров реакционной смеси на поверхности кремниевых и металлических подложек. Модификация профиля массивов УНТ (профилирование) проводилось с использованием лазерного гравера, генерирующего излучение с длиной волны 1064 нм. В результате, были получены массивы УНТ с различным дизайном поверхности на кремниевых и на металлических подложках. Сформированный лазерным излучением профиль состоит из периодических полос микронного разрешения либо из окружностей, соответствующих зонам Френеля, падающего терагерцового электромагнитного излучения.

Для получения информации о составе и строении исследуемых образцов была использована спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) и NEXAFS-спектроскопии. Морфология материалов была исследована методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

При синтезе соединения железа и пары углеводородов равномерно осаждаются на подложку. Однако концентрация железа в верхних слоях массива ниже и увеличивается по мере приближения к подложке. Мы проанализировали различные стадии роста массивов, вертикально ориентированных нанотрубок и измерили количество железа, захваченного в нанотрубках на разных стадиях.

Работа выполнена при поддержке Программы «Приоритет-2030».

ЛИТЕРАТУРА

1. Gusel'nikov A. V., Safronov, A. V., Kurenaya, A. G., Arkhipov, V. E. A laboratory CVD reactor for the synthesis of vertically oriented carbon nanotube arrays // Instruments and experimental techniques. 2018. 61(4). P. 604-609

СОЗДАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА SiO₂/C

Короткова М.А.¹, Гожикова И.О.², Лермонтов С.А.², Кулаков В.И.¹, Антонов В.Е.¹, Федотов В.К.¹, Баркалов О.И.¹, Гавриличева К.А.^{1,3}, Ефимченко В.С.¹

¹ Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка

² Институт физиологически активных веществ РАН, г. Черноголовка

³ Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, г. Москва

korotkova@issp.ac.ru

Одним из перспективных материалов для применения во многих областях науки и промышленности являются наноалмазы. Например, введение в наноалмазы различных точечных дефектов позволяет использовать их как наноразмерные сенсоры магнитных и тепловых полей, флуоресцентные биомаркеры и однофотонные эмиттеры. Основными препятствиями для широкого применения этих материалов являются коагуляция наночастиц и наличие графитоподобной sp² оболочки у самых мелких и доступных для массового производства детонационных наноалмазов [1,2].

Целью данной работы было изучение возможности создания при высоком давлении плотного и оптически прозрачного композиционного материала из аэрогеля на основе диоксида кремния с включениями одиночных некоагулированных наноалмазов. Кроме того, мы проверили возможность перевода sp² оболочки нанокристаллов в непроводящее состояние и/или значительного уменьшения её объема путем гидрирования полученного плотного композита SiO₂/наноалмаз при высоком давлении и температуре. Встраивание наноалмазов в твердофазную матрицу решает проблему устранения их агрегации. Деструкция sp² оболочки делает детонационные наноалмазы перспективным материалом для оптических устройств.

В ИФАВ РАН отработана методика получения аэрогелей из диоксида кремния с однородным распределением одиночных наноалмазов [2]. Аэрогели – это аморфные материалы, получаемые методом сверхкритической сушки и представляющие собой связную сетку из наночастиц диаметром 2–5 нм с большим количеством пор размером 10–100 нм и большой удельной поверхностью порядка 1000 м²/г. Соответственно, аэрогелям свойственны хрупкость, гидрофильность и низкая теплопроводность.

В результате необратимого уплотнения аэрогеля SiO₂/наноалмаз с 5.5 вес.% C при давлении 7.5 ГПа и температуре 250 °С в ИФТТ РАН был получен образец композита в форме темной таблетки с гладкой поверхностью диаметром 5 мм и толщиной 1.5 мм, свободный от этих недостатков. Рентген-дифракционное исследование при атмосферном давлении и комнатной температуре показало, что аморфная SiO₂ матрица образца кристаллизовалась в коэсит – фазу высокого давления SiO₂. Дифракционные линии наноалмаза не наблюдались. Спектр комбинационного рассеяния света полученным образцом измерить не удалось из-за сильной люминесценции. Следует отметить, что превращение в кристаллический коэсит у массивных образцов аморфного SiO₂ происходит при значительно более высоких температурах порядка 700–900 °С [3].

После гидрирования уплотненного композита SiO₂/наноалмаз при давлении водорода 7.5 ГПа и температуре 600 °С в течение 1 часа образец сохранил свою форму и размеры. Скольконибудь заметных изменений не произошло также в картине рентгеновской дифракции. В то же время, цвет композита изменился с темно-серого на светло-серый и, что самое главное, резко уменьшилась люминесценция при комнатной температуре. Последнее позволило измерить спектр комбинационного рассеяния света, представленный на Рис. 1

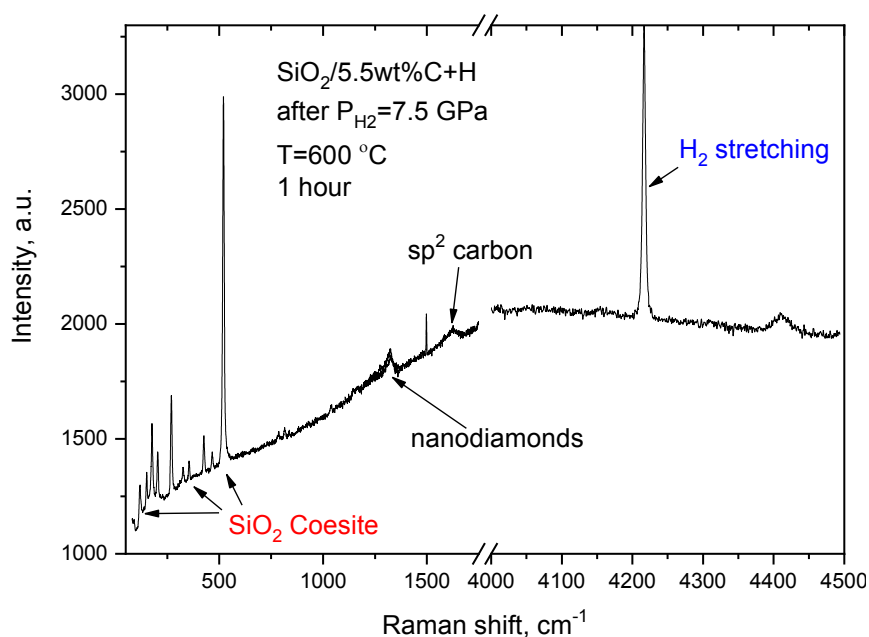


Рис.1. Спектр комбинационного рассеяния света плотным композитом $\text{SiO}_2/(5.5 \text{ вес.}\% \text{ C})$, насыщавшимся водородом при давлении 7.5 ГПа и температуре 600 °С в течение 1 часа. Спектр измерен при комнатной температуре на спектрометре HRS–500 с использованием лазера с длиной волны 532 нм.

На полученном спектре видны линии коэсита при значениях волнового вектора 200–550 cm^{-1} ; nanoалмаза при 1325 cm^{-1} ; sp^2 углерода при 1625 cm^{-1} и растягивающих колебаний молекулярного водорода при 4217 cm^{-1} . Наличие самого спектра комбинационного рассеяния света и этих линий показывает, что:

- водород внедряется в SiO_2 матрицу композита;
- водород пассивирует люминесцентные центры, образовавшиеся при компактировании аэрогеля;
- nanoалмазы сохраняются в SiO_2 матрице после длительного воздействия высокого давления водорода и температуры.

Рентгеноспектральный микроанализ показал, что после гидрирования содержание углерода в образце уменьшилось примерно в два раза. Предположительно, это уменьшение связано с деструкцией sp^2 оболочки nanoалмазов. Такой предварительный вывод можно сделать на основании полученных нами ранее данных о том, что при давлениях 5–7.5 ГПа и температурах 450–600 °С в атмосфере водорода происходит полное гидрирование графита с образованием диэлектрического соединения СН (гидрографита), а при температурах выше 720 °С это соединение превращается в метан и/или другие легкие углеводороды [4]. Взаимодействие водорода с какими-либо модификациями углерода, помещенными в твердофазную матрицу, ранее не изучалось.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вуль А.Я. Детонационные nanoалмазы. Новые вызовы времени и применения // Тезисы докл. Второй Международный форум по нанотехнологиям, октябрь 2009.
2. Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al. Is supercritical so critical? The choice of temperature to synthesize SiO_2 aerogels // Russ. J. Inorg. Chem., 65, 255–262, 2020.
3. Inamura Y., Katayama Y., Utsumi W., Funakoshi K. Transformations in the intermediate-range structure of SiO_2 glass under high pressure and temperature // Phys. Rev. Lett. 93, 015501–015504, 2004.
4. Antonov V.E., Bashkin I.O., Bazhenov A.V. et al. Multilayer graphane synthesized under high hydrogen pressure // Carbon, 100, 465–473, 2016.

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ГИБРИДЫ НА ОСНОВЕ MoS₂ И УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ Li-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Коцун А.А.¹, Столярова С.Г.¹, Окотруб А.В.¹, Булушева Л.Г.¹

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

kotsun@niic.nsc.ru

При широком разнообразии различных накопителей энергии, литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее востребованными и коммерчески успешными во всем мире для устройств от мобильной электроники до электромобилей. Однако, в настоящее время традиционные материалы для электродов ЛИА заменяются более эффективными и современными для улучшения электрохимических характеристик устройств хранения тока.

Дихалькогениды переходных металлов являются многообещающими кандидатами для анодов ЛИА из-за слоистой структуры и многообразия различных простых физико-химических методов синтеза, позволяющие контролировать свойства и характеристики материала. Наибольший интерес вызывает дисульфид молибдена, из-за его высокой теоретической удельной емкости 669 мАч⁻¹, которая в 1.8 раз выше, чем у графита и большого межслоевого расстояния (0.65 нм) [1]. Однако, использование чистых сульфидов в ЛИА имеет ряд недостатков – плохая проводимость и значительное увеличение объема при интеркаляции лития, приводящее к деградации активного материала и частичному растворению продуктов в электролите. Для преодоления этих проблем можно использовать углеродную добавку. Создание композитов с углеродом позволяет повысить проводимость и нивелировать большое объемное расширение при взаимодействии с литием за счет наноструктурирования MoS₂.

В данной работе для синтеза композитов MoS₂/G (G-графеновый углеродный материал) с разным соотношением компонентов (1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1) на предварительно полученные аэрогели из смеси тиомолибдата аммония и оксида графита воздействовали высокой температурой (400 °С) в условиях высокого локального давления выделяющихся газов при разложении прокуроров. В процессе происходило образование MoS₂ и восстановление оксида с образованием дефектных графеновых слоев. Такие условия позволяют создавать связи между компонентами материала на этапе синтеза, что должно способствовать образованию интерфейса MoS₂/графен для эффективного накопления лития. Структура и состав материалов исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и NEXAFS СК-края (Near Edge X-Ray Absorption Fine Structure). Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические элементы, с металлическим литием в качестве противоэлектрода. Определена удельная емкость образцов и проанализированы разрядно-зарядные кривые.

Было показано, что полученные гибридные материалы из слоев MoS₂ на поверхности углеродных наноструктур обладают большей стабильностью работы в Li-ионных аккумуляторах, приводят к уменьшению деградации материала в процессе циклирования и к повышению удельные ёмкости материала по сравнению с чистым MoS₂. Так, использование наноструктурированных MoS₂/G в качестве анодного материала в ЛИА демонстрирует высокие значения емкости 895–1125 мАч⁻¹ при плотности тока 0.1 Аг⁻¹. Наилучшую стабильность работы и значение удельной емкости при высоких плотностях тока (754/699 и 655/654 мАч⁻¹ при 1, 2 Аг⁻¹) продемонстрировали образцы MoS₂/G-с соотношением компонент 2:1 и 1:1, соответственно.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-73-10068.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stephenson T., Li Z., Olsen B. et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS₂) nanocomposites // Energy & Environmental Science. 2014. Т. 7. №. 1. P. 209-231.

ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЕ ЭЛЕКТРОДЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

**Кочервинский В.В.¹, Баскаков С.А.², Шульга Ю.М.², Малышкина И.А.³,
Киселев Д.А.⁴, Бурьянская Е.Л.⁴**

¹ ВНИИХТ, г. Москва

² Институт проблем химической физики, Черноголовка, Московская область

³ Физический факультет МГУ, г. Москва

⁴ НИТУ «МИСиС», г. Москва

kochval@mail.ru

Названные полимеры относятся к новым материалам, которые используются в акустоэлектронике, биомедицине и гибкой электронике. При классическом применении таких материалов на пленку наносят металлические электроды. Упругие характеристики и значения акустического импеданса полимера и нанесённого металла существенно различаются. В связи с этим стоит задача замены металлического электрода на проводник органической природы. Одним из таких материалов может служить графен.

В настоящей работе использованы электроды из графен-содержащего материала, проведено сравнение некоторых характеристик активного элемента с электродами из серебра и графен-содержащего материала. Характеристики последнего оценивали методом Рамановского рассеяния (рис. 1а). На рисунке 1б приведены сравнительные кривые частотных зависимостей компонент комплексной диэлектрической проницаемости для пленок с разными электродами. На примере неполярного полимера ПП можно видеть, что в случае металлических электродов наблюдается классическое поведение неполярного диэлектрика с изменением частоты. В противоположность этому для графеновых электродов в области высоких частот наблюдаются аномалии в поведении как ϵ' так и ϵ'' . Причина этого явления сводится к тому, что при точечном контакте потенциального электрода из-за относительно малой проводимости при высоких частотах поля подаваемый потенциал не успевает выравниваться по всей поверхности.

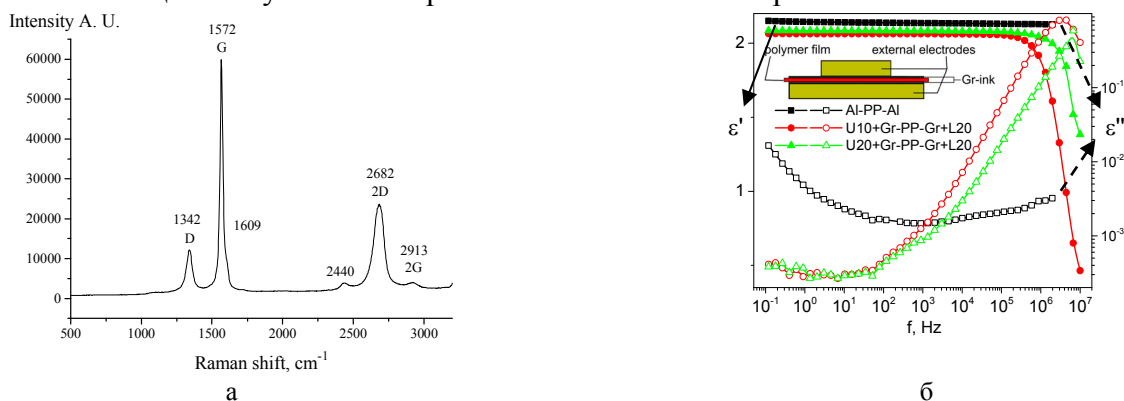


Рис. 1. Рамановский спектр графен-содержащего электрода (а)

Частотные зависимости компонент $\epsilon'(f)$ и $\epsilon''(f)$ диэлектрической проницаемости образцов Al-PP-Al и Gr-PP-Gr, зажатые позолоченными электродами (б)

Далее рассмотрим некоторые экспериментальные данные для сегнетоэлектрического сополимера ВДФ-ТФЭ ((CF₂-CH₂)_n-(CF₂-CF₂)_m n:m=94:6). Выбирали способ получения пленки, который бы обеспечил проявление изгибных деформаций, за которые отвечают пьезоконстанты d_{15} и d_{24} . Из литературы известно [1], что такие деформации возникают при неоднородной поляризации. В этом случае матрица пьезокоэффициентов имеет вид:

$$\begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & +d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & +d_{24} & 0 & 0 \\ +d_{31} & +d_{32} & -d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (1)$$

Изучена плёнка сополимера, которая обнаруживает самополяризацию. Контроль за неоднородностью самополяризации осуществлялся методом Зонда Кельвина, где регистрировался поверхностный потенциал. На рисунке 2 показано распределение поверхностного потенциала по поверхности при его измерении с двух сторон плёнки.

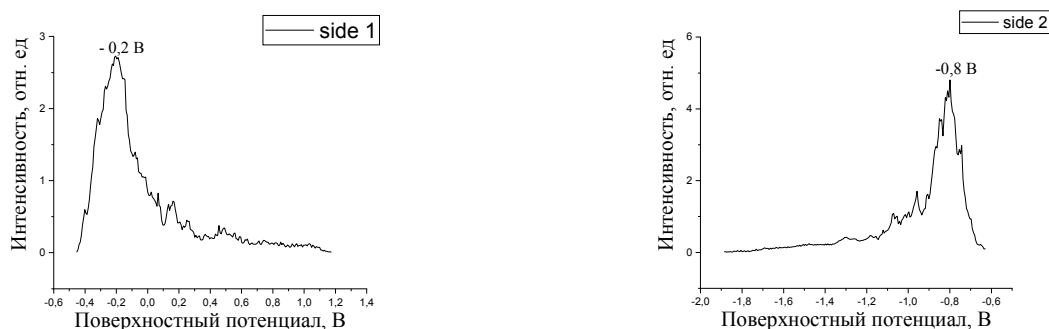


Рис. 2. Гистограммы распределения поверхностного потенциала

Из приведенных гистограмм видно, что самополяризация с обеих сторон пленки существенно различается. Следовательно, в такой плёнке будут реализовываться изгибные моды колебаний. Их проявления визуально наблюдались в эксперименте по поляризации во внешнем поле со значением выше коэрцитивного. Пример электрического отклика пленок с электродами из серебра и графен-содержащего материала в поле $E=+80$ МВ/м показан на рисунке 3.

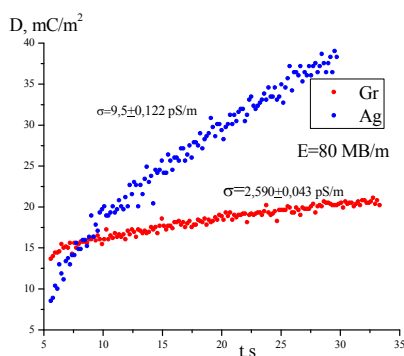


Рис. 3. Временные зависимости электрического смещения в пленки сополимера при подаче поля +80МВ/м при электродах из серебра и графен-содержащего материала

Анализ полученных кривых проводили с помощью общего соотношения для сегнетоэлектрика с учетом вклада от проводимости:

$$D = \epsilon_0 E + \sigma t^m E + 2 P_r \left[1 - \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau_s} \right)^n \right) \right] \quad (2)$$

Расчитанные значения высоковольтной проводимости σ показаны на рисунке 3. Проводимость в случае серебряного электрода в несколько раз выше. Одновременно из полученных данных следует, что шумовые характеристики в пленках с металлическими электродами выше, чем таковые для пленок с графен-содержащими электродами.

Выводы

Показано, что новые материалы для акустоэлектроники на основе сегнетоэлектрических полимеров с электродами из графен-содержащего материала имеют более высокие характеристики по сравнению с таковыми при использовании металлических электродов.

ЛИТЕРАТУРА

1. .. G.M. Sessler, D.K. Das-Gupta, A.S. DeReggi, W. Eisenmenger, T.Furukawa, J.A. Giacometti, R. Gerhard-Multhaupt / Piezo and Pyroelectricity in Electrets – Cause by Charges, Dipoles, or Both // IEEE Transactions on Electrical Insulation. 1992. V. 27 P.872-897 .

ЛАЗЕРНАЯ ПЕЧАТЬ ЛЮМИНЕСЦИРУЮЩИХ АЛМАЗНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**Курочицкий Н.Д., Комленок М.С., Кудрявцев О.С., Пастернак Д.Г.,
Власов И.И., Конов В.И.**

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

kuronick@mail.ru

Интерес к люминесцирующим алмазным наночастицам обусловлен перспективами создания источников одиночных фотонов (ИОФ) для квантовой оптики [1], т.к. одиночные центры окраски (NV, SiV) демонстрируют стабильную и интенсивную фотолюминесценцию при комнатной температуре [2]. Однако применение наноалмазов осложнено проблемой их адресного перемещения и позиционирования. В большинстве случаев для манипуляций с алмазными наночастицами используют иглу зонда сканирующего зондового микроскопа (СЗМ). Однако число удачных попыток при этом составляет приблизительно 1/3 от общего их количества по причине того, что наноалмаз часто не прилипает к игле или же прилипает к ее торцу и становится неопознанным при первичном или последующем сканировании [3]. Альтернативным вариантом наноманипуляции является метод ‘pushing’. В этом случае игла СЗМ прижимается к поверхности подложки, приводится в непрерывный контакт с наночастицей и толкает ее по поверхности образца [4]. Основным недостатком продемонстрированных ранее подходов является ограниченность расстояния, на котором можно манипулировать алмазными наночастицами. Предлагаемый нами метод лазерной печати лишён указанного недостатка и позволяет адресно переносить наноматериалы с одной подложки на другую.

Для печати донорная подложка, состоящая из прозрачной для лазерного излучения сапфировой подложки и поглощающего лазерное излучение слоя титана (250 нм и 500 нм), на который нанесены алмазные наночастицы, облучается KrF эксимерным лазером ($\lambda = 248$ нм, $\tau = 20$ нс). При оптимальных значениях энергии лазерного излучения и толщины металлической плёнки выброс наночастиц с донорной подложки происходит в результате следующих процессов: при поглощении титаном лазерного излучения происходит локальный нагрев, растёт давление, образуется тн блистер – пузырь, – выталкивающий наночастицы с поверхности (рис. 1). При этом были подобраны такие параметры переноса, при которых не происходит разрыва металлической плёнки и попадания на акцептор вместе с алмазными наночастицами капле оплавленного металла. Успех лазерной печати люминесцирующих алмазных наночастиц с сохранением уровня люминесценции подтверждается картами люминесценции донорной и акцепторной подложки (рис. 2). Обсуждается применение и особенности метода лазерной печати.

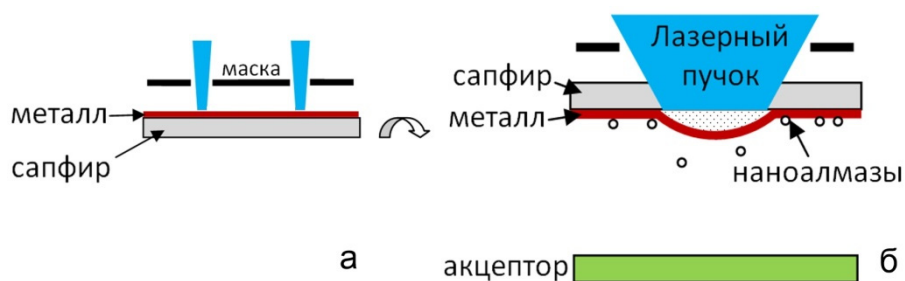


Рис. 1. Схема обрезки (а);
Схема лазерной печати люминесцирующих наноалмазов (б)

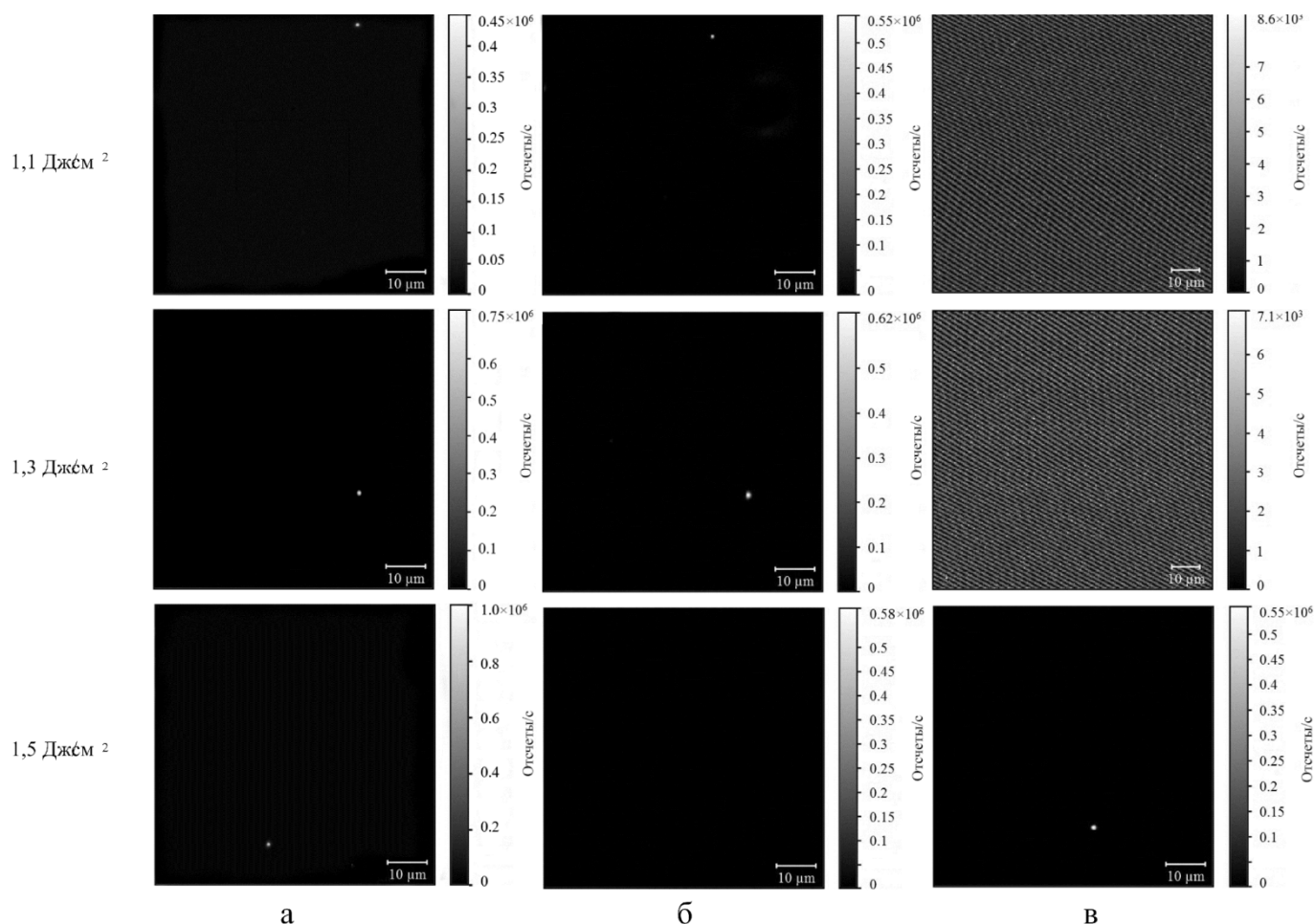


Рис. 2. Карты люминесценции донора до переноса (а); донора после переноса (б); акцептора после переноса (в)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 18-72-10158.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Jelezko, F.** Single defect centres in diamond: A review / F. Jelezko, J. Wrachtrup // *Physica Status Solidi (A)*.—2006.— Vol. 203.—P. 3207–3225.
2. **Aharonovich, I.** Diamond photonics / I. Aharonovich, A. D. Greentree, and S. Prawer // *Nature Photonics* .—2011— Vol. 5(7) .—P.397–405.
3. **Prawer, S.** Quantum Information Processing with Diamond: Principles and Applications / Edited by S. Prawer, I. Aharonovich. —Woodhead Publishing, 2014. —P. 168-169.
4. **Xie, X.N.** Nanoscale materials patterning and engineering by atomic force microscopy nanolithography / X.N. Xie, H.J. Chung, C.H. Sow, A.T.S. Wee // *Materials Science and Engineering R*. —2006. — Vol. 54. —P.1-48. ISSN: 0927796X

МАГНИТНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ДРУГИХ ДВУМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ларионов К.В.^{1,2}, Сорокин П.Б.^{1,3}

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк, г. Москва

² Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

³ НИТУ МИСиС, г. Москва

konstantin.larionov@phystech.edu

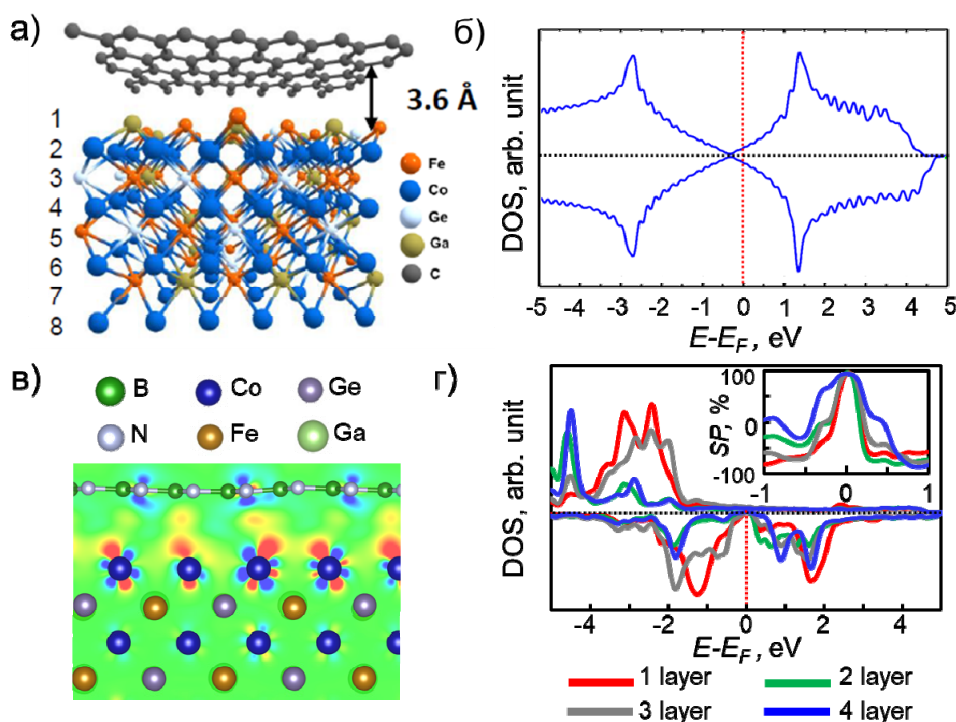


Рис. 1. Атомная структура границы раздела графен/CFGG (а); ПЭС графена на границе раздела графен/CFGG (б); Атомная структура и перераспределение электронной плотности на границе раздела h -BN/CFGG (в); Разрешенная по слоям и спинам ПЭС CFGG для границы раздела h -BN/CFGG (г). Во вкладке (г) показана спиновая поляризация атомарных слоев CFGG вблизи уровня Ферми.

В работе представлено исследование новых магнитных границ раздела методами теории функционала плотности. Так, изучены структурные, магнитные и электронные свойства соединений на основе монослоев графена, h -BN и $MoSe_2$ с полуметаллическим ферромагнитным сплавом Гейслера $Co_2FeGe_{1/2}Ga_{1/2}$ (CFGG). [1] Для всех гетероструктур показано сохранение ферромагнетизма в плёнке полуметалла, а также эффект увеличения магнитного момента вблизи поверхности. Анализ плотности электронных состояний (ПЭС) демонстрирует быстрое восстановление полуметаллических свойств CFGG вблизи границы раздела. Природа наблюдаемых эффектов объясняется слабым электростатическим взаимодействием между монослоем и подложкой полуметалла. [2] Таким образом, наличие устойчивого ферромагнетизма и высокие значения спиновой поляризации вблизи поверхности позволяют рассматривать предложенные границы раздела в качестве перспективных элементов спинтронных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №20-32-90049.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li S. et al. Graphene/Half-Metallic Heusler Alloy: A Novel Heterostructure toward High-Performance Graphene Spintronic Devices // *Adv. Mater.* 2019. Vol. 32, № 6. P. 1905734.
2. Larionov K.V., Pereda J.J.P., Sorokin P.B. A DFT study on magnetic interfaces based on half-metallic $Co_2FeGe_{1/2}Ga_{1/2}$ with h -BN and $MoSe_2$ monolayers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* The Royal Society of Chemistry, 2022. Vol. 24, № 2. P. 1023–1028.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ АНТРАЦИТА РАЗЛИЧНЫХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ

Лешок А.В.¹, Роговой А.Н.¹, Логинов Д.В.², Солонинкина М.В.²

¹ Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа,
г. Минск, Беларусь, sdilav@tut.by

² Петрозаводский государственный университет,
г. Петрозаводск, Россия, logindm@mail.ru

Графитовые руды являются основным источником углеродного сырья в различных отраслях машиностроения, топливной энергетики. Особое место занимает их использование в качестве основы или наполнителя материалов триботехнического назначения [1]. Наибольшее распространение получили графиты различных марок, имеющих отличие в размере, параметрах тонкой структуры. Однако стоит в качестве альтернативы следует рассматривать и другие углеродсодержащие материалы.

Антрацит, это ископаемый уголь с высокой степенью метаморфизма, занимающим положение между углем и графитом. В антраците додержится до 99 % углерода, с сопутствующими примесями в виде оксидов, основное количество среди которого занимает кварц [2].

В работе приведены результаты оценки структуры ближнего упорядочения антрацита Республики Карелия (образец 1) и месторождения Красносулинского района Ростовской области (образец 2).

Образцы были спрессованы в пластинки для дальнейшего рентгенографирования на дифрактометре ДРОН-6 в $MoK\alpha$ -излучении. Образцы снимались в интервале углов от 2 до 145° с шагом 0.2° в геометрии на просвет. Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны нормированные кривые распределения интенсивности рассеяния $I(s)$, вводились поправки на рассеяние воздухом, поляризацию и поглощение, и s-взвешенной интерференционной функции $H(s)$ (рис. 1) по методу Уоррена-финбака [1]. $s = 4\pi\sin\theta/\lambda$ – длина дифракционного вектора, θ – угол скольжения рентгеновских лучей, λ – длина волны излучения. Функция $H(s)$ является подынтегральной для расчета кривой распределения парных функций [1].

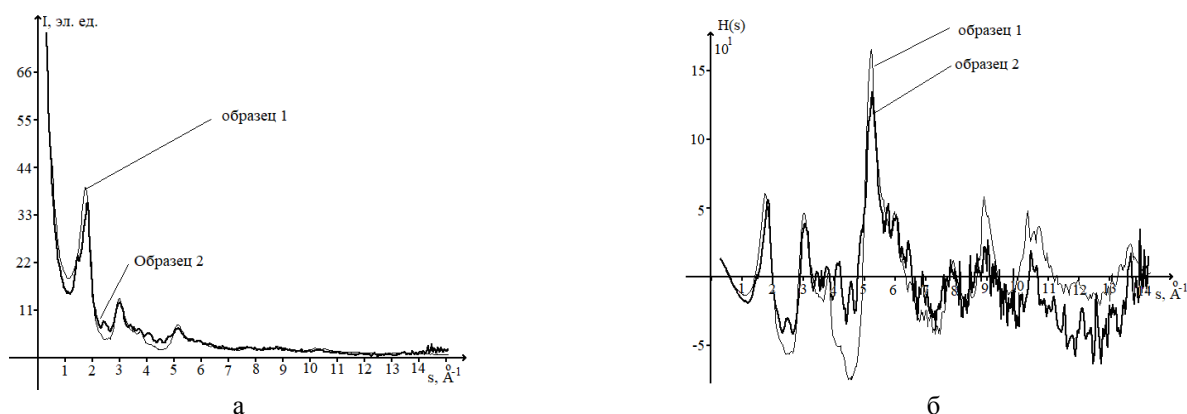


Рисунок 1 - Кривые распределения $I(s)$ (а) и $H(s)$ (б)

Из сравнения нормированных значений интенсивности $I(s)$ видно, что кривые качественно подобны. Но на кривой $I(s)$ образца №2 имеется два явно выраженных максимум в области s равных 1.5 и 2.5 \AA^{-1} . Сканирующая электронная микроскопия образца 2 показало незначительное наличие атомов кремния, который чаще всего в природных углеродных материалах представлен кварцем. Наличие в образце кварца, также подтверждается наличием дополнительных максимумов на рентгенограмме.

Для более детального анализа структуры, были рассчитаны характеристики ближнего порядка. А именно радиусы координационных сфер и их дисперсия, а также координационные числа. В таблице 1 приведены полученные данные для образцов антрацита 1 и 2, а также графита гексагонального.

Таблица 1

Значения радиусов r_{ij} , размытий σ_{ij} координационных сфер и координационные числа N_{ij} для графита гексагонального и образцов антрацита. Ошибки в определении радиусов $\Delta r_i = \pm 0.01 \text{ \AA}$ и размытий $\Delta \sigma_i = 0.02 \text{ \AA}$.

№ сф.	Графит Н		Образец 1			Образец 2		
	$r_{i-s}, \text{ \AA}$	$N_{i-s}, \text{ ат.}$	$r_i, \text{ \AA}$	$\sigma_i, \text{ \AA}$	$N_i, \text{ ат.}$	$r_i, \text{ \AA}$	$\sigma_i, \text{ \AA}$	$N_i, \text{ ат.}$
1	1,42	3,0	1,44	0,16	2,7±0,1	1,42	0,21	2,4±0,1
2	2,46	6,0	2,45	0,16	6,4±0,1	2,45	0,19	6,2±0,1
3	2,84	3,0	2,89	0,12	3,2±0,1	2,90	0,33	4,0±0,1
4	3,35	1,0	3,27	0,00	1,5±0,2	3,37	0,05	1,9±0,2
5	3,68	15,0	3,75	0,20	11,6±0,3	3,70	0,10	6,4±0,2
6	4,27	21,0	4,25	0,31	15,0±1,0	4,29	0,20	25,0±0,8
7	5,01	30,0	5,01	0,38	25,0±0,8	5,01	0,48	17,0±0,8
8	5,41	6,0	5,42	0,26	6,4±0,4	5,36	0,27	9,7±0,5
9	5,67	3,0	5,68	0,16	6,0±0,2	5,73	0,20	9,4±0,2

Анализ полученных результатов показал, что углеродное кольцо в образце 1 и 2 имеют одинаковые размеры (в пределах погрешности), но координационные числа отличаются. В частности, у образца 2 существенно завышено третье координационное число.

Межсеточное расстояние, характеризуется четвертой координационной сферой и у образца 2 оно на 0.1 \AA больше, чем у образца 1. Также наблюдается и увеличение координационного числа. На 5 – 9 сферах образца 2, рассчитанные значения N_i превосходят значение для образца 1.

Можно предположить, что такое различие в радиусах координационных сфер может быть обусловлено наличием примеси, которое приводит к искривлению углеродных слоев, а высокие значения координационных чисел, расположением атомов углерода в межсеточном пространстве.

Сравнение рассчитанных значений радиусов координационных сфер с соответствующими данными для гексагонального графита, говорит о схожести структуры антрацитов различного месторождения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние состава фрикционного материала на основе меди на его структуру и триботехнические свойства / А. В. Лешок [и др.] // Трение и износ. - 2019. - Т. 40, № 6. - С. 654-660.
2. Пирогов В.И., А.Н. Селезнев. Применение антрацита как наполнителя углеродной продукции // Рос. хим. журнал (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). – 2006. - №1. – С. 12-16.
3. Алешина Л.А., Логинов Д.В., Фофанов А.Д., Пернбаум А.Г. Рентгенографические исследования углеродных нанотканей, полученных с различными катализаторами // Известия высших учебных заведений. Физика. – Томск, 2010. – №12 – С.37- 43.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

**Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Биндюг Д.В.,
Николаев Е.О., Сеницын Д.Ю., Кошелев Ю.И.**

АО «НИИграфит», г. Москва

kuchinaira@ya.ru

Углеродное волокно (УВ) – жгут из элементарных УВ. Элементарное УВ – филамент. Филамент УВ имеет фибриллярное строение, где ориентация кристаллитов углерода находится в одном направлении вдоль оси волокна. УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН), мезофазных пеков и целлюлозы в последние десятилетия являются материалами, определяющими научно-технический прогресс в космической отрасли, авиастроении, ветроэнергетике, водородной энергетике [1-2].

Ранее нам были опубликованы данные об изменении физико-механических характеристик УВ на основе ПАН от степени вытяжки при использовании высокотемпературной обработки (ВТО при $T=3000\text{ }^{\circ}\text{C}$) [3]. В работе был отмечен рост модуля Юнга в зависимости от содержания кремния в исходном высокопрочном (ВП) УВ (рис 1а), зависимость прочности на растяжение УВ от содержания кремния в исходном ВПУВ (рис 1б), а также предложен механизм формирования структуры УВ при ВТО $3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ с учетом присутствия кремния в исходном ВПУВ.

Прочностные характеристики УВ сильно зависят от степени вытяжки УВ на стадии формирования ПАН – волокна, содержания стабилизирующих добавок, входящих в состав ПАН-прекурсора, добавленных в ПАН-полимер на стадии его изготовления [1,2,4-7], которые способствуют линейной полимеризации ПАН-полимера, а также построению лестничной фибриллярной структуры окисленного ПАН-волокна. Механизм окислительной термостабилизации подробно рассмотрен в большом количестве работ [8, 9]. В работе [9] предложен механизм карбонизации до $T=1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

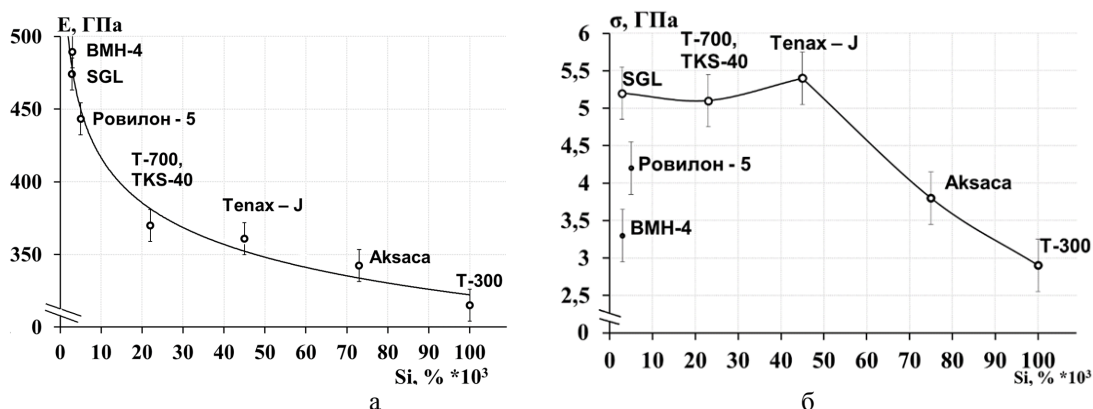


Рис. 1. Зависимости величины модуля Юнга УВ (а); величины нагрузки на разрыв УВ (б), полученных при $T=3000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и вытяжке +6% от содержание кремния в ВПУВ

По нашему мнению, результатом значительного изменения физико-механических свойств УВ (рис 1б) является различие в свойствах исходных компонентов и стадиях получения УВ из ПАН-волокна, которые указаны в работах [1-7]. На стадиях дальнейшей переработки ПАН-волокон в УВ создаются различные условия: температура, вытяжка, время. В этой работе показано, что даже при такой различной предыстории получения ПАН-волокон, образование углеродной структуры в УВ проходит практически одинаково. Эти результаты согласуются с

работой [7], где не наблюдается значительного роста областей когерентного рассеяния (ОКР) до конечной ВТО 2750 °С даже с использованием вытяжки.

Для выяснения влияния кремния, содержащегося в ВПУВ, от ВТО в диапазоне температур от 1000 °С до 3000 °С, проводилась данная работа. ВТО проводили на установке ЛПУ-1 с незначительной ориентационной вытяжкой, которая обеспечивала натяжку УВ без провисания во время ВТО. Волокна для исследования выбраны таким образом, чтобы наблюдались явные различия в содержании кремния в ВПУВ:

1. Предшественником УВ марки «Ровилон – 5» (АО «НИИГрафит») является окисленное на установке АЖН-144 (ООО «ЗУКМ») ПАН – волокно производства ООО «СНВ» [5] с содержанием кремния в ВПУВ 0,005 масс%.

2. УВ «Т-700» производства фирмы Торей (Тогауса), режим получения которого рассмотрен в публикации [6]; содержание кремния в УВ - 0,02 масс%.

3. «УМТ-42», «УМТ-45» (Umatex), содержание кремния в УВ - 0,3 масс%.

Все перечисленные волокна проходили ВТО в идентичных условиях. То есть в инертной среде аргона, практически без вытяжки, а также при одинаковом тепловом воздействии на волокна. Волокна при прохождении через печь ВТО ЛПУ-1 располагали параллельно друг другу, в результате температурное поле, в зоне ВТО воздействовало изотропно на все волокна. Незначительную нагрузку на волокна поддерживали одинаковой на каждый жгут волокна за счет разности скоростей подающих и принимающих механизмов.

Физико-механические свойства УВ, как и графитов, тесно связаны с рентгеноструктурными параметрами: d_{002} , ОКР (L_c – высота кристаллитов, L_a - диаметра кристаллитов), $\Delta c/c$. Рентгеноструктурный анализ (РСА) проводили на дифрактометре ДИФРЕЙ-401.

В результате ВТО были получены образцы УВ с конечной температурой обработки (ТО) от 1000 °С до 3000 °С из волокон имеющих различную предысторию. Структурные изменения в УВ начинались после ВТО, превышающих температуру получения. На окисленном ПАН волокне, формирование углеродной структуры наблюдается с 1000 °С. Уменьшение межслоевого расстояния при увеличении ТО наблюдается на всех видах УВ, а также увеличение ОКР. До температуры 1750 °С наблюдается плавное снижение d_{002} , незначительный рост ОКР. При дальнейшем повышении температуры, до 3000 °С наблюдается более интенсивный рост ОКР и снижение d_{002} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.:Химия. 1974. 281 с.
2. Morgan P. Carbon fibers and their composites. Boca Raton (USA, FL): Taylor & Francis Group, CRC Press. 2005. 1153 p
3. Д.Б. Вербец, В.М. Самойлов, И.А. Бубненко, и др. «Изменение структуры и свойств углеродных волокон при графитации с использованием вытяжки или галогенсодержащей среды»// «Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии, 2020, с. 86 – 102
4. Klaus H Gump, Dogbert E Stutz US3592595A 1971.
5. Устинова Т.П., Зайцева Н.Л. ПАН-волокна: технология, свойства, применение. Саратов: СГТУ. 2002. 40 с.
6. Исе М., Итикава Т., Като Я., и др. «Способ получения полиакрилонитрильного волокна и способ получения углеродного волокна»//патент на изобретение РФ № 2515856.
7. Каваками Д., Хигути Т., Ямасаки К., и др. «Огнестойкое волокно, углеродное волокно и способ их получения»//патент на изобретение РФ № 2432422.
8. Бирюков В.П. Оптимизация процесса стабилизации при получении углеродных волокон на основе ПАН. Автореферат диссертации на соискание учёной степени доктора технических наук. Москва. 2002.
9. Беляев С. С. «Особенности формирования углеродных структур при термической обработке полиакрилонитрильного волокна». Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. Москва. 2011.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С НАПРАВЛЕННЫМ РЕГУЛИРОВАНИЕМ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ

**Меметова А.Е.¹, Меметов Н.Р.¹, Зеленин А.Д.¹, Герасимова А.В.¹,
Нескоромная Е.А.², Бабкин А.В.²**

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов

² АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», Россия, г. Москва

Anastasia.90k@mail.ru

В настоящее время мир сталкивается с огромными проблемами увеличения выбросов парниковых газов, что формирует неблагоприятные тенденции к интенсификации процессов глобального потепления. Принимая во внимание необходимость смягчения последствий загрязнения окружающей среды, требуется оперативное сокращение выбросов парниковых газов, в том числе метана. Метан является взрывоопасным и легковоспламеняющимся газом, который вызывает множество экологических проблем и пагубно вреден для здоровья человека [1]. Хотя концентрация метана в атмосфере намного ниже, чем углекислого газа, парниковое воздействие метана (в расчете на молекулу) в 72 раза больше, чем у углекислого газа [2, 3]. Когда концентрация метана в воздухе составляет примерно 5–15%, он чрезвычайно взрывоопасен. Когда концентрация метана в воздухе достигает 30%, это может вызвать головную боль, головокружение, утомляемость, затрудненное дыхание, учащенное сердцебиение, и даже смерть от удушья [4].

В связи с этим исследования адсорбции метана имеют большое значение для контроля и снижения выбросов парниковых газов.

Одним из наиболее острых вопросов, связанных с адсорбцией метана и требующим углубленного исследования, является выбор адсорбента с соответствующей пористой структурой, гарантирующей наибольшую адсорбционную способность. В последние годы все большее внимание в этой области привлекают нанопористые углеродные материалы (НУМ) с иерархической структурой пор.

В работе изучено влияние условий и параметров процесса получения на структуру НУМ. Варьирование параметров синтеза, позволило сформировать микропористые, мезопористые и макропористые структуры НУМ. На основании этих результатов была получена серия образцов с изменяющейся иерархией пор ($S_{\text{ВЕТ}}$: 1284–3030 м²/г; V_{mic} : 62.6–100%; V_{mes} : 0–37.4%). Также были синтезированы образцы НУМ с различной иерархией пор и различной удельной поверхностью, включая микропористые НУМ ($S_{\text{ВЕТ}}$: 1546–3030 м²/г; V_{mic}/V_t : 76.0–100%), мезопористые ($S_{\text{ВЕТ}}$: 3204–3516 м²/г; V_{mic}/V_t : 41.2–57.4% V_{mes}/V_t : 42.6–58.8%) и макропористые НУМ ($S_{\text{ВЕТ}}$: 3641–3649 м²/г; V_{mes}/V_t : 74.0–83.8%). Синтезированные материалы были охарактеризованы различными методами, включая: адсорбцию-десорбцию N₂ при 77 К, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопию с преобразованием Фурье и спектроскопию комбинационного рассеяния.

Изучена адсорбция метана на образцах НУМ, полученных с помощью химической активации при различных соотношениях КОН к прекурсор. Выявлено, что за счет увеличения массового соотношения КОН к прекурсор от 1: 1 до 4: 1 поглощение метана образцами возрастало. Дальнейшее увеличение содержания КОН не влияло на адсорбционную способность образцов по метану. Наивысшая адсорбция метана, равная примерно 20 ммоль/г при 100 бар и температуре 298 К достигается на образце НУМ – 5/750/1. Установлено, что в области сверхкритических давлений (до 100 бар) метан может адсорбироваться в порах размером не более 6 нм. Исследована адсорбция метана в широком интервале давлений при температурах выше критической.

Также, в работе выполнено моделирование сорбционных процессов на поверхности синтезированного нанопористого углеродного материала (НУМ5/750/1). Обсуждаются результаты применимости моделей Лэнгмюра, Фрейндлиха и Дубинина-Радушкевича к процессу сорбции на НУМ5/750/1 в диапазоне температур 298–318 К и давлений до 100 бар. Значения коэффициента корреляции для модели Ленгмюра ($R^2 = 0.99$) и модели Дубинина-Радушкевича ($R^2 = 0.99$) были выше, чем для модели Фрейндлиха ($R^2 = 0.97$). Показано, что дифференциальные мольные теплоты адсорбции метана уменьшается с 24 до 10 кДж/моль, что доказывает, что процесс адсорбции метана на НУМ5/750/1 является физадсорбционным. НУМ5/750/1 обладает высокой адсорбционной способностью к метану и имеет хорошие перспективы для контроля и снижения выбросов метана и парниковых газов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00026, <https://rscf.ru/project/21-73-00026/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Shemshad, J., Aminossadati, S.M., Kizil, M.S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser. *Sens // Actuators B-Chem.* 2012. P. 77-92. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.06.018>
2. Refaat, T.F., Ismail, S., Nehrir, A.R., Hair J.W., Crawford, J.H., Leifer, I. Shuman. T. Performance evaluation of a 1.6- μ m methane DIAL system from ground, aircraft and UAV platforms // *Opt. Express.* 2013. P. 30415-30432. <https://doi.org/10.1364/OE.21.030415>
3. Qiao, Y.Y., Tao, J.F., Chen, C.H., Qiu, J.F., Tian, Y., Hong, X.B., Wu. J. A miniature on-chip methane sensor based on an ultra-low loss waveguide and a micro-ring resonator filter // *Micromachines.* 2017. P. 160. <https://doi.org/10.3390/mi8050160>
4. Massie, C., Stewart, G., McGregor, G., Gilchrist. J.R. Design of a portable optical sensor for methane gas detection // *Sens. Actuators B-Chem.* 2006. P. 830-836. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2005.03.105>

ПРИМЕНЕНИЕ НОВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА В ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ АДсорбЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ДЛЯ ГАЗОВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Меметова А.Е.¹, Меметов Н.Р.¹, Зеленин А.Д.¹, Герасимова А.В.,
Бабкин А.В.², Нескоромная Е.А.²

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов.

² АО «Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности «Гиредмет», г. Москва

Anastasia.90k@email.ru

Развитие альтернативных энергетических технологий является приоритетным направлением современной науки практически во всех ее отраслях. Одними из наиболее перспективных и близких к реализации в обозримом будущем являются новые адсорбционные системы на основе нанопористых материалов нового поколения, предназначенные для аккумуляции энергетически важных газов, в частности метана. Благодаря возможности получения высокой плотности накопления энергии при температуре окружающей среды и давлении до 100 бар, АПГ (системы хранения адсорбированного природного газа) рассматривается как перспективная технология с 1980-х годов [1].

Фундаментальная научная проблема в области создания таких систем заключается в разработке физико-химических подходов и технологических принципов синтеза нового класса сорбционных материалов, обладающих специфическими свойствами, позволяющими аккумуляции энергетически важных газов, в частности метана, с высокой объемной плотностью. Как с фундаментальной, так и с практической точки зрения, огромный интерес вызывают углеродные материалы. В первую очередь, это обусловлено возможностью реализации процесса высокоточного синтеза для получения прецизионной пористой структуры адсорбентов. Кроме того, широкая база исходного сырья, возможность тонкой юстировки параметров пористой структуры и химии поверхности определяют их применимость в различных областях. Тем не менее, рассмотрение возможности использования существующих пористых структур различной природы в качестве аккумуляторов метана не целесообразно. Дело в том, что все они изначально создавались для других задач – очистки и разделения газов и жидкостей, для использования в суперконденсаторах и прочих сферах.

Углеродные материалы на основе сополимеров фурфурола существенно превосходят многие серийно выпускаемые углеродные сорбенты по своим прочностным свойствам, низкому содержанию золы. Следует отметить и использование бинарных систем, одним из компонентов которых является фурфурол (например, фурфурол+гидрохинон или фурфурол+уротропин). Однако, синтезированные углеродные материалы, в данных бинарных системах, не позволяют создать материал со структурными характеристиками, необходимыми для аккумуляции метана, в частности, они представляют собой преимущественно углерод, имеющий мезопористую структуру. Очевидно, что максимальный эффект повышения аккумуляционных свойств при разработке эффективных технологий синтеза углеродных материалов для хранения и транспортировки энергетически важных газов (метана), может быть достигнут лишь в результате аддитивного вклада всех трех составов и их активации. Этому может способствовать термореактивный характер мономеров, который обеспечит высокие значения выхода сорбционно-активного продукта и позволит сформировать стабильную структуру. А необходимый режим активации позволит обеспечить однородную углеродную нанопористую структуру с заданными характеристиками.

В работе был получен компактированный композиционный материал, обладающий рядом уникальных свойств: высокая удельная поверхность по БЭТ ($S_{БЭТ} = 2384 \text{ м}^2/\text{г}$), большой объем

микропор ($\sim 0.95 \text{ см}^3/\text{г}$) и очень высокая способность удерживать метан 336 v/v. В наиболее востребованной области давлений аккумуляирования метана 35–100 бар, количество сорбированного метана в системе с разработанным материалом достигает $270 \text{ м}^3 \text{ (н.т.д.)}/\text{м}^3$. При этом, количество метана, запасаемого в системе с адсорбентом и без него, при 100 барах различается примерно в 3 раза.

Работа выполнена в рамках стипендии Президента Российской Федерации (СП-1260.2021.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Lin Y.Y., Nassau C.J. The MOVE projects and importance of engineering design. International Conference on Applied Mechanisms and Machine Science, China (CCAMMS). 2013. pp. 46-51.

АДСОРБЦИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ В НАНОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТАХ ИЗ ОБЕДНЕННЫХ ГАЗОВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ АТОМНЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ

Меньщиков И.Е.¹, Фомкин А.А.¹, Школин А.В.¹,
Гайдамавичюте В.В.¹, Шелякин И.Д.²

¹ Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН, г. Москва

² МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

i.menshchikov@phycbe.ac.ru

Инертные газы ксенон и криптон являются продуктами атомных реакций, возникающими при делении ядер урана, поэтому существенными источниками инертных радиоактивных газов (ИРГ) Хе и Кг являются атомные электростанции (АЭС). Для обеспечения безопасности по отношению к этим радионуклидам на АЭС предусмотрена адсорбционная система спецгазоочистки (СГО), в которой происходит улавливание и кратковременное удерживание этих газов до падения радиоактивности в соответствии с требованиями безопасности для окружающей среды. Тем не менее, усиление требований к экологической безопасности АЭС требует разработки новых нанопористых высокоселективных адсорбентов, а также циклических адсорбционных процессов на их основе. Среди наиболее перспективных, для этой задачи следует выделить нанопористые углеродные сорбенты, благодаря их высокой стабильности и долговечности работы в условиях циклических нагрузок.

Для оптимизации нанопористой структуры адсорбента с целью повышения избирательной адсорбции Хе и Кг, на основе Теории объемного заполнения микропор М. Дубинина [1] провели моделирование адсорбционной активности на ряде модельных пористых углеродных адсорбентов, обладающих щелевидной микропористой структурой [2]. Моделирование проводили в интервале давлений от 10 до 2000 кПа и температуре 293 К – условиях работы колонн СГО. Этот прием оптимизации пористой структуры адсорбента был ранее успешно использован при определении структурно-энергетических характеристик энергонасыщенных адсорбционных систем аккумуляции метана, неона и углекислого газа [2-4] и подтвердил свою эффективность. Для моделирования адсорбции в микропорах углеродных адсорбентов использовали структуру кристалла графита, в котором последовательное выгорание слоев гексагонального углерода при активации углеродного адсорбента, приводит к образованию щелевидных микропор разной ширины. По результатам моделирования определили оптимальные структурно-энергетические характеристики перспективного адсорбента:

– эффективная ширина микропор $X_0 = 0.86$ нм;

– удельный объем микропор $W_0 = 0.38$ см³г⁻¹;

– характеристическая энергия адсорбции бензола $E_0 = 27.8$ кДж моль⁻¹.

Для проверки проведенных расчетов, провели исследование микропористого углеродного адсорбента Т-3 со структурными характеристиками, близкими к оптимальной модельной структуре. Адсорбцию газов – компонентов очищаемой среды, измеряли гравиметрическим методом [5], как полное содержание вещества в микропорах. Поправку на Архимедову силу вводили с использованием объема адсорбента с микропорами, определяемого как сумму объемов, «скелета» адсорбента, определенного калибровкой по гелию и объема микропор по ТОЗМ. Результаты измерений адсорбции Хе, Кг, N₂ и O₂ на микропористом активном угле Т-3 при 293 К представлены на рис. 1а.

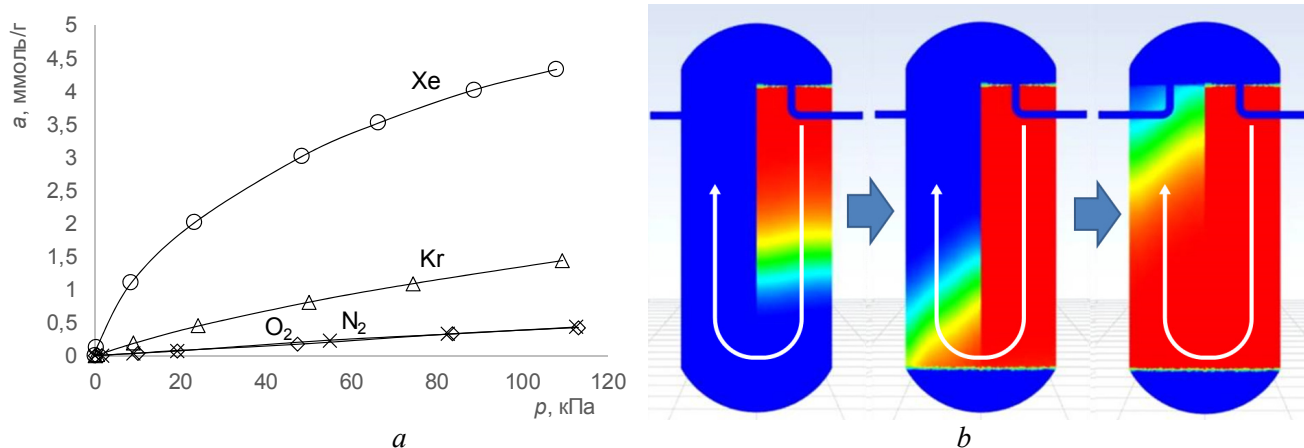


Рис. 1. (а) – Зависимость адсорбции Хе, Кг, N_2 , O_2 на микропористом углеродном адсорбенте Т-3 при температуре 293 К от давления p [кПа];
 (б) – иллюстрация динамики продвижения фронта адсорбции ксенона (зеленый – низкая концентрация, красный – высокая) в модельной адсорбционной колонне (расчет в программе ANSYS).

Как следует из рис. 1а адсорбция ксенона значительно превышает адсорбцию криптона и основных компонентов воздуха азота и кислорода, что указывает на перспективность его использования в системах СГО атомных электростанций. Полученные экспериментальные данные легли в основу численного моделирования динамического процесса адсорбции Хе и Кг в колонне системы СГО с целью оптимизации эффективности ее работы, на рис. 1б для примера показаны иллюстрации динамики продвижения фронта адсорбции ксенона во времени (расчет в программе ANSYS).

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 122011300053-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. M. Dubinin, Prog. Surf. Memb. Sci., 1975, 9, 1–70.
2. Adsorption of carbon dioxide onto model carbon structures with slitlike micropores / V. Y. Yakovlev, A. V. Shkolin, A. A. Fomkin et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. — 2021. — Vol. 57, no. 6. — P. 1105–1114.
3. Adsorption of neon in model carbon microporous adsorbents with slit-like micropores / V. Y. Yakovlev, A. V. Shkolin, A. A. Fomkin, I. E. Men'shchikov // Russian Journal of Physical Chemistry A. — 2018. — Vol. 92, no. 3. — P. 550–556.
4. Optimization of structural and energy characteristics of adsorbents for methane storage / I. E. Men'shchikov, A. A. Fomkin, A. V. Shkolin et al. // Russian Chemical Bulletin. — 2018. — Vol. 67, no. 10. — P. 1814–1822.
5. Патент РФ, Заявка №2019143065 «Стенд для измерения адсорбции газов и паров гравиметрическим методом и способ его эксплуатации» авторов Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Харитонов В.М., Пулин А.Л.

ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНАПОЛНЕННОГО ПОЛИСУЛЬФОНА

Мохаммад Хуссам, Степашкин А.А.

Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС»,
НИТУ «МИСиС» г. Москва

Hussam.mhd22@gmail.com

Полимерные и полимер матричные композиционные материалы широко используются в технике в качестве функциональных и конструкционных заменяя традиционные металлические материалы в химическом машиностроении, авиации, ракетно-космической технике. Полимерным материалам присущи не высокие значения тепло и электропроводности, что ограничивает их использование.

Повышение этих характеристик возможно при использовании в составе композиционных материалов тепло- электропроводящих частиц.

Использование для их создания стандартных подходов, например экструзионного смешения ограничивает степени наполнения материалов дискретными наполнителями на уровне 20–30 масс. %, при этом порог перколяции часто достигается при больших содержаниях наполнителя.

Нами предложен метод создания высоконаполненных композиций с использованием растворных технологий, позволяющей получать и перерабатывать материалы с высоким содержанием наполнителя, вплоть до 70–80 масс. %.

В настоящем исследовании для формирования матрицы композита использован полисульфон (марки: PSU Ultarson S 2010 G), являющийся современным инженерным пластиком и широко используемый в медицине, электротехнике, при изготовлении силовых элементов в современных гражданских самолетах.

Для создания тепло и электропроводящей сетки в композите были использованы три вида углеродных материалов: графит искусственный измельченный (размер частиц $d_{50} = 41$ мкм), природный графит марки ГЛ-1 ГОСТ 5279–74 (с размерами частиц порядка 400 мкм) и Терморасширенный графит(ТРГ) (с размерами частиц порядка 800 мкм).

ТРГ был получен в лаборатории методом Хаммерса, путем взаимодействия графита с концентрированной H_2SO_4 в присутствии окислителя $K_2Cr_2O_7$, с последующий обработкой перекисью водорода и термической обработкой при температуре 800 °С.

Материалы исследования получали путем перемешивания заданных количеств наполнителя в растворе полисульфона в *n*-метилпирролидоне с использованием верхнеприводной мешалки. Использовались 40 масс. % растворы полимера.

Раствор полисульфона был получен путем растворения полисульфона в *n*-метилпирролидоне при непрерывном перемешивании с использованием магнитной мешалки до получения однородного раствора.

Получены и исследованы материалы с концентрациями наполнителя от 30 до 70 масс. % с шагом 10 масс. %.

Полученные после удаления растворителя материалы измельчались и методом горячего прессования из них изготавливались тестовые образцы.

Размер и морфология частиц наполнителей, и микроструктура полученных материалов исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Hitachi TM-1000, Hitachi Ltd). Гранулометрические измерения наполнителей проводились с использованием лазерного анализатора размера частиц Fritch Analizette-22 и по данным сканирующей электронной микроскопии с использованием программы Origin lab (Нортгемптон).

Теплопроводность полученных образцов рассчитывали на основе измерений температуропроводности определяемой методом лазерной вспышки (по ASTM E1461) на приборе

Netzsch LFA447 nanoflash, данных о плотности, измеренной методом гидростатического взвешивания, и измерений теплоемкости методом сравнения с применением ДСК Netzsch Phoenix F1.

Исследование электропроводности полученных образцов проведено с использованием четырёхзондового метода (по ASTM F1529).

Испытания на трехточечный изгиб проводились в соответствии со стандартами ISO 178:2019 и ASTM D790. Испытание проводили с использованием универсальной испытательной машины Zwick Roell Zwick/Roell (Group, Ульм, Германия). Образцы были сформированы в прямоугольники (80 × 10 × 3 мм) с использованием процесса горячего прессования.

При изучении морфологии и структуры наполнителей, мы обнаружили, что природный графит имеет безупречную кристаллическую структуру, что делает его идеальным типом наполнителя для улучшения теплопроводности композита, в то время как искусственный и Терморасширенный графит имеют дефектную кристаллическую структуру, влияющую на их качества. Наибольшее значение теплопроводности было достигнуто при использовании 70 масс. % природного графита и составляла около 4,26 Вт/м.К. Это было связано с идеальной кристаллической структурой и большим соотношением сторон листов природного графита, что позволяет передавать тепло легче.

В результате механических испытаний, которые были представлены в виде испытания на изгиб, мы обнаружили, что прочность на изгиб снижается по мере увеличения содержания наполнителя. Использование искусственного графита в качестве наполнителя позволяет получить высокую значению прочности на изгиб, которая достигает 52,3 МПа при использовании 30 масс. %.

ЛИТЕРАТУРА

- 1- Zhang, L.; Deng, H.; Fu, Q. Recent progress on thermal conductive and electrical insulating polymer composites // Composite Communication. 2018, 8, 74–82.
- 2- Sani, E.; Vallejo, J.P.; Cabaleiro, D.; Lugo, L. Functionalized graphene nanoplatelet-nanofluids for solar thermal collectors // Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2018. 185, 205–209
- 3- Vaqueiro-Contreras, M.; Bartlam, C.; Bonilla, R.; Markevich, V.; Halsall, M.; Vijayaraghavan, A.; Peaker, A. Graphene oxide films for field effect surface passivation of silicon for solar cells // Sol. Energy Mater. Sol. Cells 2018. 187, 189–193.
- 4- Hofmann, D.; Thomann, R.; Mülhaupt, R. Thermoplastic SEBS Elastomer Nanocomposites Reinforced with Functionalized Graphene Dispersions // Macromolecular Materials and Engineering 2017. 303, 1700324.

НОВЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОСТИ, НАУКИ И ЭКОЛОГИИ

Мухин В.М.

АО «Электростальское НПО «Неорганика», г. Электросталь

victormukhin@yandex.ru

Роль активных углей в жизни современного общества существенно выросла за последние 100 лет. Это обусловлено тем, что они позволяют решать широкий круг вопросов в промышленности, сельском хозяйстве, защите биосферы, здравоохранении, освоении космоса и многих других основополагающих сферах человеческой деятельности.

Широта применения активных углей обусловлена наличием у них уникальных физико-химических свойств, таких как развитая микропористая структура, огромная удельная поверхность, гидрофобность, низкое содержание золы, широкий спектр исходного углеродосодержащего сырья, применяемого для их изготовления, а также, в ряде случаев, достаточно простой технологией получения, что предопределяет невысокую стоимость готового продукта.

Актуальность синтеза новых отечественных активных углей на современном этапе обусловлена высоким уровнем их вовлечения в передовые технологии производства и, что особенно актуально на современном этапе, импортозамещением.

Безусловно, основным сырьем для производства активных углей (АУ) являются ископаемые каменные угли. На основе каменного угля Кузбасса марки «Ж» с использованием в качестве связующего каменноугольного пека разработана технология получения активного угля УПК (Угольно-Пековая Композиция). Технология его получения близка к технологии широко применяемого отечественного угля АГ-3 [1, 2] с включением новых стадий брикетирования исходного сырья (вместо экструзирования) и термоокисления сырых гранул перед карбонизацией. Полученный активный уголь УПК характеризуется следующими показателями: объем микропор 0,33 см³/г при суммарном объеме пор 0,61 см³/г и прочностью при истирании 91 %. Испытания данного адсорбента в ВНИИ фитопатологии РАН показало, что при его использовании на загрязненных остатками гербицидов почвах повышается урожайность на 20-80 % в зависимости от вида выращиваемой сельхозкультуры.

Другой тип нового активного угля на основе ископаемого каменноугольного сырья – антрацита – был получен по технологии ДАС (Дробленный Антрацитовый Сорбент). Технология получения ДАС уникально проста и включает всего 3 технологические операции: дробление, рассев и парогазовую активацию при температуре 950 °С, в то время, как серийные российские активные угли типа АГ или АР требуют 11 технологических операций [1].

В таблице 1 приведены технические характеристики активного угля марки ДАС на основе антрацита и промышленных углей АГ-3 (Россия, ОАО «Сорбент») на основе каменного угля марки «СС» и GCN 830 (Нидерланды, фирма «Norit») на основе скорлупы кокосового ореха.

Таблица 1

Технические характеристики активных углей

Показатели	АГ-3	ДАС	На основе кокоса GSN 830
Насыпная плотность, г/дм ³	400-500	780	550
Прочность при истирании, %	70-75	75,2	92,0
Содержание золы, %	12-15	2,2	2,4
Объем микропор, V _Σ			
- см ³ /г	0,20-0,22	0,22	0,34
- см ³ /см ³	0,09	0,17	0,19
Адсорбционная активность по йоду,			
- мг/г	650-670	600	800
- мг/см ³	297	468	400

Очевидно, что адсорбционные свойства ДАС на единицу объема в среднем в 1,5 раза выше, чем у АГ-3, что обусловлено его высоким объемом микропор на единицу объема ($\text{см}^3/\text{см}^3$). При этом по своему качеству (за исключением прочности) ДАС находится на уровне лучшего мирового аналога GCN 830.

Испытания активного угля ДАС в НИИ ВОДГЕО (г. Москва) при очистке питьевой воды показали, что его сорбционная емкость в 2,5-3 раза выше сорбционной емкости используемого для этой цели промышленного сорбента КАД-И [3].

Испытания сорбента ДАС в АО «ИРГИРЕДМЕТ» (г. Иркутск) показали, что он имеет величину адсорбции золота из цианистых растворов на уровне 13,3-21,9 мг/г (при норме 8 мг/г) при прочности 87-91 % (при норме для гидрометаллургии золота 8 мг/г).

Продолжительные исследования, проводимые нами по получению активных углей из уплотненного растительного сырья, привели к созданию технологии получения активного угля МеКС (Медицинский Косточковый Сорбент) [4]. По своим адсорбционным характеристикам $V_{\text{ми}} = 0,40 \text{ см}^3/\text{г}$ и адсорбционной активностью по йоду 80 %, а также прочности 92-94 % по ГОСТ 16-188-70 он полностью соответствует активным углям из скорлупы кокосового ореха.

Важный для эксплуатации в жестких режимах активный уголь ФАС (Фурфурольный Активный Сорбент) был получен на основе фурфурола по технологии жидкостного формования [5].

В таблице 2 приведены характеристики активного угля ФАС разной степени активирования, из которой следует, что он имеет выдающиеся технические характеристики: объем сорбирующих микропор и мезопор до 0,8 и 0,8 $\text{см}^3/\text{г}$ соответственно, нулевое содержание золы и уникальную прочность, достигающую на раздавливание $700 \text{ кг}/\text{см}^2$, что соответствует прочности чугуна.

Применение сорбента ФАС в здравоохранении показало его эффективность в гемосорбции и энтеросорбции при лечении широкого спектра заболеваний.

Таблица 2

Характеристики активированных сферических углеродных адсорбентов ФАС

Насыпная плотность, $\text{г}/\text{дм}^3$	Суммарный объем пор (V_{Σ}), $\text{см}^3/\text{г}$	Объем микропор ($V_{\text{ми}}$), $\text{см}^3/\text{г}$	Размер микропор (Н), нм	Объем мезопор ($V_{\text{мезо}}$), $\text{см}^3/\text{г}$	Объем макропор ($V_{\text{макро}}$), $\text{см}^3/\text{г}$	Зольность, % (ГОСТ 12596)	Прочность при истирании, % (ГОСТ 16188)
605	0,66	0,29	1,21	0,37	0,0	0,03	99,1
574	0,76	0,34	1,28	0,42	0,0	0,01	99,0
509	0,92	0,45	1,45	0,47	0,0	0,03	99,7
470	1,01	0,51	1,50	0,50	0,0	0,06	100
436	1,09	0,56	1,59	0,53	0,0	0,05	98,8
405	1,22	0,66	1,63	0,56	0,0	0,05	99,5
345	1,50	0,80	1,75	0,70	0,0	0,08	98,0

Сверхвысокая прочность ФАС позволяет обеспечить эффективную работу систем жизнеобеспечения на пилотируемых космических кораблях; именно активный уголь ФАС обеспечил положительные результаты эксперимента «Марс-500», выполненного в Институте медико-биологических проблем РАН (г. Москва).

Безусловно, широкие возможности открываются у активного угля ФАС в исследовании физико-химических свойств адсорбентов, адсорбционных явлений и разработки новых теорий адсорбции.

Уникальная технология порошкового активного угля «Карболин» на основе отходов целлюлозно-бумажной промышленности и опилок разработана с нашим участием в САФУ имени М. В. Ломоносова (г. Архангельск) под руководством профессора Н.И. Богдановича [6]. Активный уголь «Карболин» получают по технологии химического активирования, что обеспечивает ему следующие параметры пористой структуры: объем микропор $0,33 \text{ см}^3/\text{г}$, характеристическая

энергия адсорбции 18 кДж/моль, удельная поверхность 2500 м²/г при развитой поверхности мезопор, при этом активность по йоду 118-235 %, активность по метиленовому голубому 363-704 мг/г. «Карболин» показал свою высокую эффективность в целом ряде жидкофазных адсорбционных процессах, в т.ч. очистке питьевой воды и сточных вод, в крахмало-паточной промышленности, производстве водки и др.

Однако самые выдающиеся результаты были получены при использовании «Карболина» в изготовлении суперконденсаторов. Исследования были выполнены в ОАО ВСКБ «Рикон» (г. Воронеж) в составе суперконденсаторов емкостью 100 Ф с неводными электролитами.

Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты испытаний активных углей составе суперконденсаторов

№ п/п	Наименование параметров	Ед. изм.	№ образца	Значение параметров с/конд. на основе		
				ПАУ «Карболин»	PHO M200	Norit DLC Supra 30
1	Емкость, С	Ф	1	105,0	97,0	89,6
			2	103,0	95,0	88,9
			3	98,0	94,0	71,1
2	Внутреннее сопротивление, R _{вн}	МОм	1	10,0	9,0	13
			2	8,0	9,0	12
			3	8,0	7,5	11

По данным таблицы 3 номинальную емкость суперконденсаторов в пределах допуска и номинальное значение внутреннего сопротивления обеспечивает углеродный материал на основе углей марки «Карболин».

Выше нами представлены результаты испытаний новых российских активных углей в наиболее важных областях, исходя из полученных параметров пористой структуры, прочностных свойств и зольности (чистоты). Однако, варьируя условия синтеза, можно получать данные активные угли для эффективного применения в любых адсорбционных технологиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухин В.М., А.В. Тарасов, В.Н. Клушин Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
2. Мухин В.М., Королев Н.В. Активные угли как важный фактор устойчивого развития экономики и качества жизни населения //Теоретическая и прикладная экология. 2021. № 4. С. 210-217.
3. Мухин В.М. Активный уголь на основе антрацита с высокой объемной микропористостью для очистки воды // Водоснабжение и санитарная техника. 2019. №1. С. 24-28.
4. Пат. РФ № 2372287. Способ получения углеродного адсорбента / Зубова И.Д., Мухин В.М., Жуков Д.С. и др.; опубл. 10.11.2009. БИ № 31.
5. Мухин В.М., Гурьянов В.В. Курилкин А.А. Разработка беззольных высокопрочных сферических углеродных носителей катализаторов // Катализ в промышленности. 2012. № 2. С. 41-48.
6. Пат. РФ № 2534801. Способ получения активного угля / Богданович Н.И, Мухин В.М., Кузнецова Л.Н. и др.; опубл. 10.12.2014. БИ № 34.

ПЕРСПЕКТИВЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ПРЕКУРСОРОВ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ БАТАРЕЙ

Насрауи М.^{1,2}, Урванов С.А.², Филимоненков И.С.², Цирлина Г.А.¹, Мордкович В.З.²

¹ Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

² ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

dr.nasraoui@gmail.com

Растущий рынок электронных устройств и электромобилей требует разработки альтернативных аккумуляторных технологий из-за растущей стоимости сырья, используемого в литий-ионных батареях (ЛИБ).

Натрий-ионные батареи (НИБ) имеют сопоставимые электрохимические характеристики с литий-ионными батареями, но в то же время значительно дешевле из-за большей распространенности натрия в природе. По этой же причине разработка технологии производства НИБ позволит избежать вероятного дефицита в отрасли аккумулирующих устройств, связанного с невысокой доступностью и ограниченностью разведанных запасов добываемого лития. Использование натрия может обеспечить расширение масштабного стационарного применения, так как в этом случае, разница в удельном весе с литием не играет большой роли.

Ключевой проблемой коммерциализации этой технологии является поиск электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Согласно научно-технической литературе в ЛИБ в качестве наиболее эффективного по совокупности характеристик анодного материала используется графит, который, однако, не подходит для НИБ, так как ионы натрия практически не интеркалируют в межслоевое пространство графита [1]. Для НИБ наиболее перспективным в качестве анодного материала является неграфитируемый углерод, который в данном случае имеет ряд преимуществ перед графитом и другими анодами, а именно: высокую емкость, хорошую циклическую стабильность, низкую стоимость и, в то же время, масштабируемость производства [2].

Однако отсутствие понимания структурных свойств неграфитируемых материалов и неясный механизм накопления заряда сдерживает дальнейшую разработку новых более эффективных анодных материалов.

Данная работа посвящена синтезу и исследованию анодных материалов на основе фенолформальдегидных прекурсоров, которые хорошо поддаются карбонизации, допированию гетероатомами и введению наноструктурированных добавок. Фенолформальдегидные смолы являются очень удобным прекурсором для изучения влияния гетероатомов ввиду наличия ароматических гетероциклов (тиофен, пиррол, фуран и др.) и других ароматических соединений (анилин, крезол и др.), вступающих в реакцию сополимеризации наряду с фенолом.

В ходе данного исследования изготовлен и исследован ряд анодных материалов. Изготовление проводили путем подготовки прекурсора и его дальнейшей карбонизации при температуре до 1100°C. Применяли как фенолформальдегидные, так и феноланилинформальдегидные смолы.

На рис. 1 представлена структура такого материала на примере анодного материала на основе феноланилинформальдегидной смолы. Несмотря на то, что этот образец рентгеноаморфен, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показывает графитовые нанодомены размером 3-6 нм и межслоевым расстоянием 0,36-0,38 нм.

Электроды из полученных материалов были исследованы методом гальванического циклирования в электрохимической ячейке при постоянном токе от 12.5 до 50 мА/г (рис. 2) в пределах 2-0.002 В отн. Na/Na⁺ с выдержкой при 0.002 В отн. Na/Na⁺ в течение 5 ч, 10 циклов.

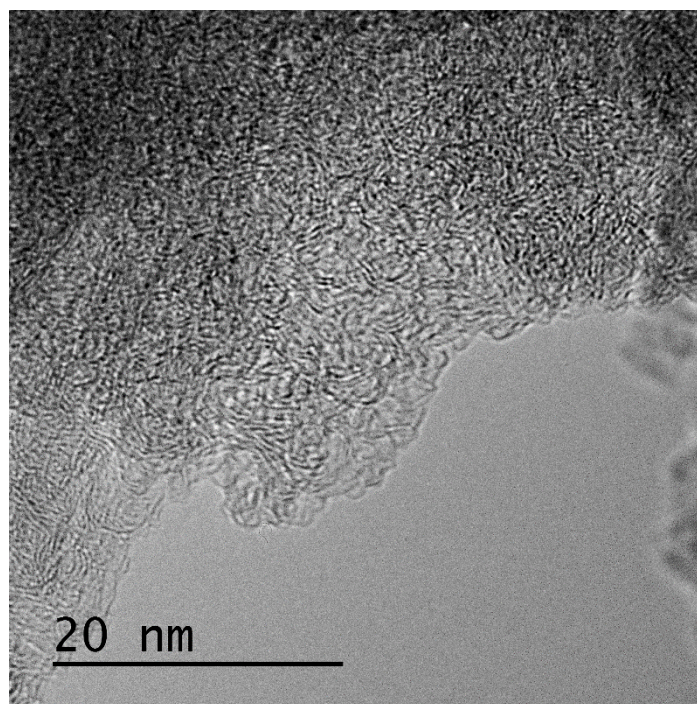


Рис. 1. ПЭМ-микрофотография материала на основе феноланилинформальдегидной смолы

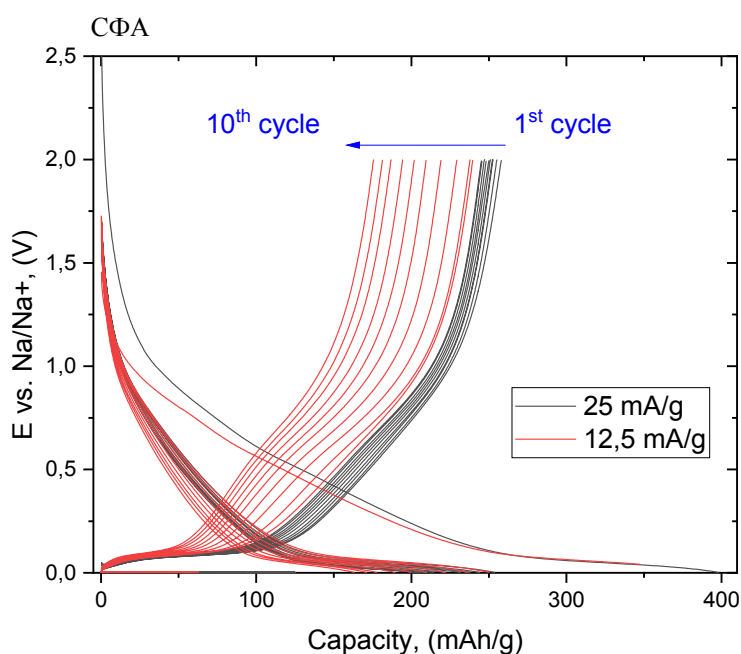


Рис. 2. Кривые заряда-разряда с 1-го по 10-й цикл при различных плотностях тока 12,5 и 25 мА/г на примере углеродного анода на основе феноланилинформальдегидной смолы

При использовании этого материала удалось добиться кулоновской эффективности на первом цикле до 70% и разрядной емкости до 260 мА×ч/г.

Полученные результаты будут использованы для разработки практически значимых анодных материалов.

Работа выполняется при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-30006.

ЛИТЕРАТУРА

1. И. А. Стенина, А. и др.. Влияние источника углерода на электрохимические свойства композитов $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, полученных твердофазным методом // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 8. – С. 851-858
2. Saurel D. et al. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium ion batteries through carbon anode optimization //Advanced Energy Materials. – 2018. – Т. 8. – №. 17. P.1703268.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ОКСИД ГРАФЕНА/КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗА, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ЖЕЛЕЗА, ДЛЯ СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ВОДНЫХ СРЕД

Нескоромная Е.А.¹, Бабкин А.В.^{2,3}, Меметова А.Е.⁴

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук,
г. Москва

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
г. Москва

³ Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической
промышленности Гиредмет, г. Москва

⁴ ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», г. Тамбов

Lenok.n1992@mail.ru

Одной из наиболее актуальных проблем современного технологического развития является доступность природных ресурсов. С каждым годом интенсифицируется использование природного сырья, что способствует росту спроса и востребованности в качественных продуктах. Высокие темпы роста развития промышленного производства, роста численности населения и урбанизации приводят к нехватке ранее широко доступных ресурсов. Одним из таких продуктов, широко востребованных в большинстве технологических систем и производственных процессов, является вода.

Проблемы качественной водоподготовки актуальны даже для Российской Федерации, где сосредоточено более 20% мирового запаса пресной воды [1]. Нерациональное природопользование, значительные темпы загрязнения, неконтролируемые сбросы сточных вод в открытые акватории – всё это приводит к катастрофическим последствиям загрязнения водных ресурсов. Важно также отметить, что на территории Российской Федерации в последние несколько лет произошло несколько катастроф глобального масштаба, связанных, в частности, с разливом нефтепродуктов. В результате почва и подземные воды были загрязнены, а концентрации вредных примесей превышали допустимые нормы в тысячи раз. Последствия таких аварий будут ощущаться на загрязнённой территории ещё в течение как минимум 5-8 лет. [2]

Ещё одной значительной частью загрязнения водных ресурсов являются растворённые формы тяжёлых металлов. Многие из них обладают токсичными свойствами и способны накапливаться в живых организмах. В результате столь пагубного аккумулирующего воздействия оказываются поражены внутренние органы (почки, печень), нервная система. По этой причине предельно допустимые концентрации тяжёлых металлов строго регламентированы и находятся на очень низком уровне доступного массового содержания (например, для свинца допустимая концентрация составляет 0,015 мг/л) [3].

В связи с этим, особенно актуальными на сегодняшний день являются вопросы разработки простых и масштабируемых технологий синтеза сорбционных материалов с высокими эксплуатационными характеристиками, обеспечивающими очистку загрязнённых водных сред до требуемого концентрационного уровня. В последние годы значительную перспективу в этой области показали адсорбционные материалы на основе углеродных наноструктур – графена и углеродных нанотрубок в различных модификациях [4]. Однако реальная перспектива их практического применения в процессах водоподготовки осложнена дорогостоящими технологиями синтеза и отсутствием исчерпывающих данных о возможности гранулирования и эффективной регенерации получаемых наноструктур. Именно поэтому значительный интерес привлекают возможности получения композиционных сорбционных материалов на основе модифицированных углеродных наноструктур. В качестве модификаторов в таких системах перспективно использовать дешевое и доступное сырьё – продукты переработки растительного сырья [5].

В настоящей работе исследованы процессы получения композиционного сорбционного материала на основе оксида графена/карбоксиметилцеллюлозы (ОГ/КМЦ) методом гидротермальной карбонизации. В процессах карбонизации формируется устойчивая в водной среде углеродоподобная структура с увеличенным расстоянием между графеновыми слоями. При этом, структура КМЦ обладает значительным количеством функциональных групп, потенциально способных к обмену ионов тяжёлых металлов. Для стабилизации сформированного каркаса и оптимизации эксплуатационных свойств синтезированный гидрогель ОГ/КМЦ был дополнительно модифицирован наночастицами железа. Карбонизацию полученной смеси проводили в инертной среде при массовом соотношении вода: материал – 2:1, температуре 180°C в течение 12 часов. Полученный карбонизат промывали дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата.

В работе также было исследовано влияние наночастиц железа в структуре материала на его сорбционные характеристики. Показано, что использование наночастиц железа способствует улучшению сорбционных свойств на ~15-20%. Учитывая, что присутствие наночастиц железа оказывает влияние на процессы формирования структуры, сравнительные исследования сорбционных свойств проводились на образце, в котором железо было удалено путём кислотной промывки в растворе соляной кислоты. Сорбционная ёмкость при извлечении ионов свинца составляет ~700 мг/г для образца, модифицированного наночастицами железа.

Синтезированный композиционный материал обладает высокими сорбционными характеристиками в сравнении с известными в литературе аналогами и может быть успешно использован для сорбционной очистки водных сред от ионов тяжёлых металлов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-79-00152, <https://rscf.ru/project/21-79-00152/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saunders, Debra L., Jessica J. Meeuwig, and Amanda CJ Vincent. "Freshwater protected areas: strategies for conservation." *Conservation biology* 16.1 (2002): 30-41.
2. Michel, Jacqueline, and Merv Fingas. "Oil Spills: Causes, consequences, prevention, and countermeasures." *Fossil fuels: current status and future directions*. 2016. 159-201.
3. Effects of functionalized multi-walled carbon nanotubes on toxicity and bioaccumulation of lead in *Daphnia magna*. Jang MH, Hwang YS (2018) Effects of functionalized multi-walled carbon nanotubes on toxicity and bioaccumulation of lead in *Daphnia magna*. 13(3): e0194935. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0194935>
4. V. K. Gupta, O. Moradi, I. Tyagi, S. Agarwal, H. Sadegh, R. Shahryari-Ghoshekandi, A. S. H. Makhlof, M. Goodarzi & A. Garshasbi (2016) Study on the removal of heavy metal ions from industry waste by carbon nanotubes: Effect of the surface modification: a review, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 46:2, 93-118, <https://doi.org/10.1080/10643389.2015.1061874>
5. Hayoung Yu, Hye-Jin Hong, Seung Min Kim, Heung Cho Ko, Hyeon Su Jeong, Mechanically enhanced graphene oxide/carboxymethyl cellulose nanofibril composite fiber as a scalable adsorbent for heavy metal removal, *Carbohydrate Polymers*, Volume 240, 2020, 116348, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116348>

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА КРУПНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДАМИ HPHT И CVD, НА ПРОЦЕССЫ ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ

Ножкина А.В.^{1,2}, Ягудаев Ю.В.¹, Костиков В.И.², Храмченкова Е.С.^{1,2},
Катаева Э.Р.^{1,2}, Кручинина А.П.¹

¹ АО "Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента"
(АО «ВНИИАЛМАЗ»), г. Москва

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

nojkina@inbox.ru

Введение

В настоящее время существует две различные технологии синтеза крупных алмазных монокристаллов: выделение углерода из пересыщенных растворов углерода в металлах при высоких давлении и температуре (HPHT) и осаждение из газовой фазы углерода на алмазную подложку (CVD). Актуальной задачей является эффективная обработка поверхности крупных синтетических алмазных монокристаллов при изготовлении различной продукции ювелирного и технического назначения. Традиционным способом обработки является механическое шлифование поверхности алмаза на чугуновых дисках, шаржированных алмазными микропорошками [1].

Известно, что механическая обработка алмаза при изготовлении высококачественной алмазной продукции с минимальными геометрическими погрешностями существенным образом зависит от таких особенностей алмаза, как анизотропия его свойств, что имеет заметные отличия в зависимости от способа синтеза.

Целью настоящей работы является сравнение процесса шлифования алмазов природных и синтетических, полученных методами HPHT и CVD, с применением абразивного материала - алмазных микропорошков с покрытием и непокрытых. При этом, обработка CVD алмазов изучена недостаточно по сравнению с обработкой природных и HPHT алмазов.

В работе использовалась идея [2] увеличения эффективности шлифования алмазных монокристаллов с использованием микропорошков с химически активным по отношению к углероду покрытием, обеспечивающим объединение упрочняющего и ингибирующего действия покрытия на зерно алмазного абразива, и имеющего в этом же составе катализатор графитизации обрабатываемого монокристалла алмаза, что приводит к двукратному повышению производительности обработки [3].

Методика проведения исследования

Исследование обработки монокристаллов алмаза проводили на чугуновых дисках, установленных на ограночных станках Lexus SoftMac Polishing Mill (WD). В качестве абразивного материала использовали алмазные синтетические микропорошки марки АСМ 14/10 без покрытия и с покрытием КМ20 на основе кремния и железа. Параметры обработки: скорость вращения – 1200 об./мин, время одного цикла – 60 сек, количество циклов – 10, давление на обрабатываемую поверхность – 0,5 МПа.

Результаты экспериментов

Для проведения экспериментов были выбраны три кристалла: CVD алмаз (0,37 карат), HPHT алмаз (0,392 карат) и природный алмаз (0,234 карат). Принципиальная схема исследований приведена на рисунке 1.

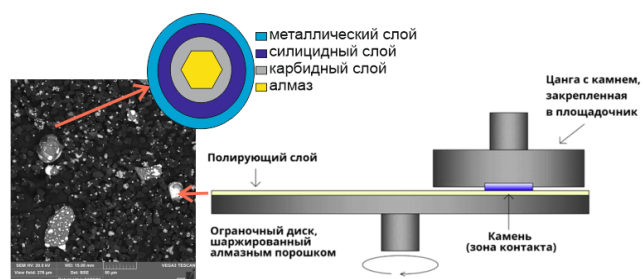


Рис.1. Схема механической обработки синтетических алмазов

Обработку поверхности кристаллов производили при контролируемых условиях по плоскости (100). Кристаллографическую ориентацию обрабатываемой плоскости определяли рентгенодифракционным методом.

Полученные результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Опытные результаты проведенных экспериментов

	Природа	НРНТ	CVD	Природа	НРНТ	CVD
	АСМ 14/10 без покрытия			АСМ 14/10 с покрытием КМ20-Fe		
Площадь контакта, м ²	0,00001438	0,00000979	0,00002162	0,00001438	0,00000979	0,00002162
Масса кристалла до обработки, карат	0,234	0,392	0,437	0,234	0,392	0,437
Время цикла обработки, сек	60	60	60	60	60	60
Общее время обработки, сек	780	780	780	780	780	780
Средний съем материала, кар/мин	0,0015	0,0013	0,0011	0,0024	0,0026	0,0022
Коэффициент производительности	1	1	1	1,6	2	2

Выводы

Результаты исследования показывают, что скорость обработки алмазов различного происхождения (природные, синтетические алмазные монокристаллы, полученные методами НРНТ и CVD) различна при одинаковых условиях эксперимента. Установлено, что средний съем синтетических алмазов меньше по сравнению с природными и уменьшается в ряду: природные, НРНТ, CVD, что может быть связано с различиями в структуре природных и синтетических алмазов, полученных по различным технологиям.

Применение порошков с покрытием увеличивает съем для всех исследуемых алмазов, при этом дает больший коэффициент производительности для синтетических алмазов по сравнению с природными. Таким образом, применение порошков с покрытием является наиболее перспективным способом обработки синтетических алмазов, полученных методом НРНТ и CVD.

ЛИТЕРАТУРА

1. Епифанов В. И. и др. Технология обработки алмазов в бриллианты. Учебник для средних проф.-техн. училищ. Изд. 2-е, перераб. и доп. М., «Высшая школа», 1976. – 319 с.
2. Ножкина А.В. Взаимодействие алмазов с металлами // Сб. «Вячеслав Петрович Елютин» НИТУ «МИСИС». - М., 2010. - С.165 – 173.
3. А.В.Ножкина, В.И.Костиков, В.Г. Ральченко и др. Механическая обработка алмазных монокристаллов алмазными микропорошками с покрытием // Сборник научных трудов конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент- техника и технология его изготовления и применения». – Выпуск 21 – Киев: 2018г. – С. 315-324.

ИНТЕГРИРОВАННАЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНАЯ СИСТЕМА "МНОГООБЕРТОННЫЙ СВЧ ОАВ-РЕЗОНАТОР + КАМЕРА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА АЛМАЗНЫХ НАКОВАЛЬНЯХ"

Овсянников Д.А.¹, Асафьев Н.О.^{1,2}, Сорокин Б.П.¹, Квашнин Г.М.¹, Попов М.Ю.¹, Бланк В.Д.¹

¹ ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,
г. Москва, г.о. Троицк

² Московский физико-технический институт (НИУ), г. Долгопрудный, МО

dao@tisnum.ru

Изучение изменения упругих свойств материалов под высоким давлением (ВД) является актуальной задачей физики твёрдого тела. При воздействии ВД в материалах происходит отклонение закона Гука от линейного характера, а при превышении порога упругости, как правило, наблюдаются необратимые пластические деформации. Полученные результаты также могут быть полезны при синтезе новых твёрдых и сверхтвёрдых материалов.

В данной работе рассмотрено применение разработанной нами интегрированной измерительной системы (ИИС) "Многообертонный СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" для исследования акустических свойств материалов при высоких давлениях (ОАВ – объёмная акустическая волна).

На базе сдвиговой камеры высокого давления с алмазными наковальнями была сконструирована ИИС, предназначенная для исследования распространения СВЧ акустических волн в образцах при воздействии давления (Рис. 1а). Для экспериментов при высоких давлениях использовали сдвиговую камеру с алмазными наковальнями (СКАД) с размерами рабочих площадок 0,5 мм. СКАД предназначена для создания контролируемых нормальных или сдвиговых деформаций в образце. В последнем случае применяют вращение одной из наковален вокруг оси симметрии [1]. Конструкция камеры обеспечивает плоскопараллельность между наковальнями при любых углах поворота в пределах 0-360 градусов, что даёт стабильность распределения нагрузок в образце не хуже $\pm 5\%$. Использование в качестве материала наковален синтетических алмазов Па типа позволяет измерять давление в камере с точностью $\pm 0,5$ ГПа непосредственно в ходе эксперимента с помощью классического метода по напряженно-индуцированным сдвигам линий в спектре комбинационного рассеяния света (КРС) от алмазной наковальни [2]. Давление изменяли путём сжатия рабочей пружины поворотом резьбовой крышки и затем измеряли по смещению алмазной КРС линии 1333 см^{-1} в зависимости от напряженного состояния на рабочей площадке нижней наковальни, вдоль оптической оси которой был направлен лазерный луч ($\lambda = 532\text{ нм}$). Для измерений сдвига линии КРС использовали спектрометр Renishaw in Via Raman microscope. Поскольку оптическая мода в алмазе в центре зоны Бриллюэна для направления [100] является трижды вырожденной, то при сжатии вдоль [100] линия КРС расщепляется на дуплет и синглет. Давление P по смещению синглетного s или дублетного d пиков измеряли в соответствии с формулами:

$$\omega_s = 1333 + 2.24(\pm 0.05)P_s \text{ (см}^{-1}\text{)} - \text{ для синглетной моды,}$$

$$\omega_d = 1333 + 1.92(\pm 0.05)P_d \text{ (см}^{-1}\text{)} - \text{ для дуплета.}$$

Данный метод, однако, не обеспечивает высокой точности в диапазоне 0 – 2 ГПа. Точность измерения при более высоких давлениях составляет 10%.

В качестве ОАВ-резонатора использовалась пьезоэлектрическая слоистая структура (ПСС) Al/ASN/Mo, напылённая на свободную от деформаций поверхность алмазной наковальни (ASN – пьезоэлектрическая плёнка нитрида алюминия-скандия) (Рис. 1б). Поперечный размер ОАВ-резонатора составлял ~ 170 мкм. С помощью ПСС СВЧ электромагнитный сигнал преобразовывался в продольную акустическую волну, и при изменении частоты в алмазной

наковальне возбуждалась система резонансных акустических обертонов. При сжатии образца между наковальнями происходил сдвиг частоты резонансов обертоновых пиков, и изменялась их добротность. В некоторых случаях происходило проникновение акустического сигнала через образец с последующим отражением от нижней плоскости нижней наковальни. Указанные изменения акустических свойств содержат в себе информацию о состоянии образца, в частности, можно было наблюдать фазовые переходы под давлением. Рабочий диапазон операционных частот ОАВ-резонатора лежал в пределах от 2,8 до 8,8 ГГц.

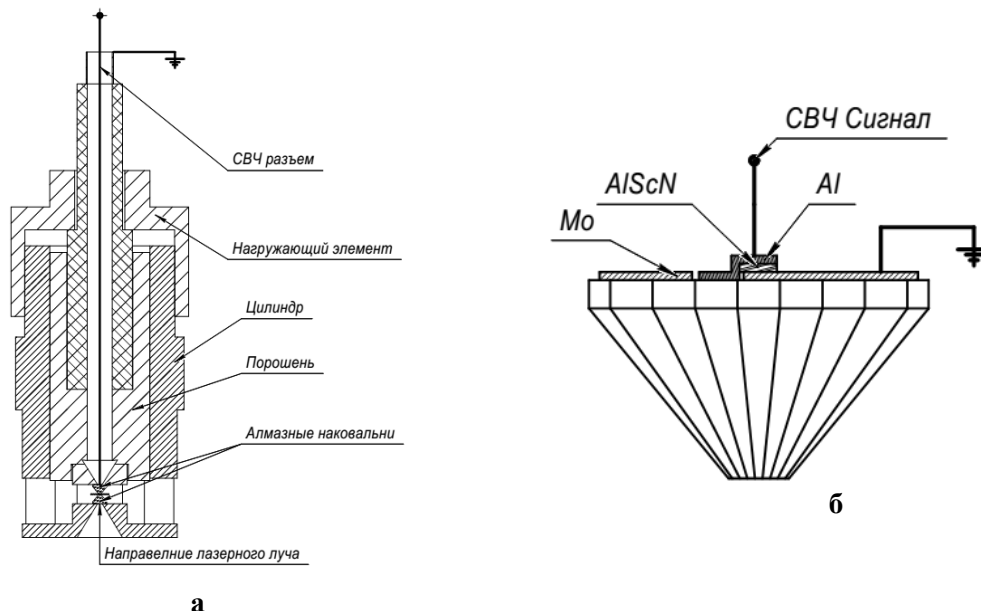


Рисунок 1. Общий вид ИИС "Многообертоновый СВЧ ОАВ-резонатор + камера высокого давления на алмазных наковальнях" (а), изображение верхней наковальни с ОАВ-резонатором (б).

Впервые было показано, что ОАВ-резонатор в составе интегрированной измерительной системы имеет хорошие акустические характеристики в области СВЧ при воздействии на образцы высокого давления. Продемонстрированы возможности интегрированной измерительной системы к исследованиям особенностей поведения различных твёрдых тел при высоких давлениях, фазовых переходов под давлением, регистрации пластических деформаций в металлах и др. Развитие данной методики при соответствующей калибровке может позволить перейти к высокоточным измерениям давления в широком интервале его изменения, включая единицы ГПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 20-12-000-97. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Blank V., Popov M., Buga S. et al. Is C60 fullerite harder than diamond? *Physics Letters A*. 1994. Vol. 188. P. 281-286.
2. Popov M. Pressure measurements from Raman spectra of stressed diamond anvils. *J. Appl. Phys.* 2004. Vol. 95. P. 5509-5514.

ИОННО-ЛУЧЕВОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ВЫСОКИХ УРОВНЯХ РАДИАЦИОННЫХ СМЕЩЕНИЙ

Андрианова Н.Н.¹, Борисов А.М.^{1,2}, Машкова Е.С.³, Овчинников М.А.³

¹ Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), г. Москва

² Московский государственный технологический университет “СТАНКИН”, г. Москва

³ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына,

МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

ov.mikhail@gmail.com

Взаимодействие радиационного излучения с графитами и композитными материалами на их основе было и остается предметом интенсивных исследований [1,2]. Известно, что компоненты активной зоны ядерных реакторов подвергаются радиационным повреждениям с уровнями порядка 10 смещений на атом (*dpa*) [1], а в реакторах IV поколения до 200 *dpa* в течение ожидаемого срока службы [2]. Для обоснования безопасности продления срока эксплуатации существующих атомных электростанций и разработки материалов для будущих конструкций реакторов важными являются исследования радиационных эффектов. Для имитации таких условий подходит применение ионно-лучевых методов воздействия [2-4]. При интенсивном радиационном воздействии основными факторами являются как процессы накопления дефектов, так и процессы распыления (перенапыления) и модифицирования облучаемой поверхности [5,6]. В качестве мишеней наряду с опытными образцами материалов часто используют наиболее близкий к монокристаллу графита высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ) [3,4]. Вместе с тем, углеродное волокно из полиакрилонитрила (ПАН) и композиты на его основе могут служить более подходящим модельным материалом различных графитов и композитов, так как оболочка волокна характеризуется высокой степенью графитации и содержит поры, как и конструкционные графиты, а цилиндрическая поверхность волокна позволяет проследить эффекты при скользящих углах падения заряженных частиц на волокно. В данной работе проводится сравнение и обсуждение данных по модифицированию углеродного волокна из ПАН при высокодозном воздействии ионов инертных газов и углерода.

В работе проводили облучение ионами He^+ , Ne^+ , Ar^+ и C^+ с энергиями от 10 до 30 кэВ образцов однонаправленного композита КУП-ВМ, армированного волокнами марки ВМН-4 на основе ПАН, при нормальном падении ионов на мишень на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [7] по методике, описанной в [6]. Температуру облучения изменяли от комнатной до 600°C. Флуенсы облучения во всех случаях были не меньше $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-2}$. Мониторинг ионного облучения проводили путем регистрации тока ионов и электронов для определения флуенса облучения и коэффициента γ ионно-электронной эмиссии. Образцы исследовались при помощи растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

Сравнительные результаты экспериментов показали ряд существенных различий при облучении ионами He^+ , Ne^+ , Ar^+ и C^+ . Для всех ионов инертных газов, кроме гелия, облучение приводит к ступенчатому росту коэффициента γ ионно-электронной эмиссии [6]. При облучении ионами He^+ наблюдалось монотонное уменьшение коэффициента γ в интервале температур от комнатной до 600°C. Аморфизация графитоподобных материалов характеризуется порогом по уровню числа смещений на атом *dpa* [6,8]. С ростом температуры облучения число *dpa*, необходимое для аморфизации материала, значительно возрастает. Образование ступенчатой зависимости коэффициента γ показывает переход материала из аморфизированного состояния в рекристаллизованное, где температура скачка T_a является температурой динамического отжига радиационных нарушений в графитах [6]. Вместе с тем, микроструктура при облучении при $T > T_a$ по степени дефектности, текстурированности, морфологии поверхности сильно зависит как от температуры облучения, так и от профиля *dpa*. Рассмотрение профилей дефектообразования с

учёт распыления для случаев облучения ионами гелия с ионами углерода и аргона показывает, что при облучении гелием максимум дефектообразования находится в глубине оболочки, тогда как для остальных ионов максимум вблизи поверхности, см рис.1. При этом наблюдается разница в периодическом гофрированном рельефе поверхности, который изменяется от наноразмерного продольного при облучении ионами гелия, до субмикронного поперечного оси волокна при облучении ионами аргона. Предполагается, что при облучении ионами гелия текстура оболочки волокна сохраняется, в отличие от облучения ионами других инертных газов, а уменьшение при этом коэффициента γ обусловлено анизотропией ионно-электронной эмиссии, типичной для ВОПГ [9]. Облучение углеродного волокна ионами углерода не приводит к изменению микроскопического рельефа поверхности в результате имплантации [10]. Показанные различия в профилях радиационных нарушений имеют значительное влияние при оценках роли градиента напряжений на ионно-индуцированные процессы в модифицированном слое.

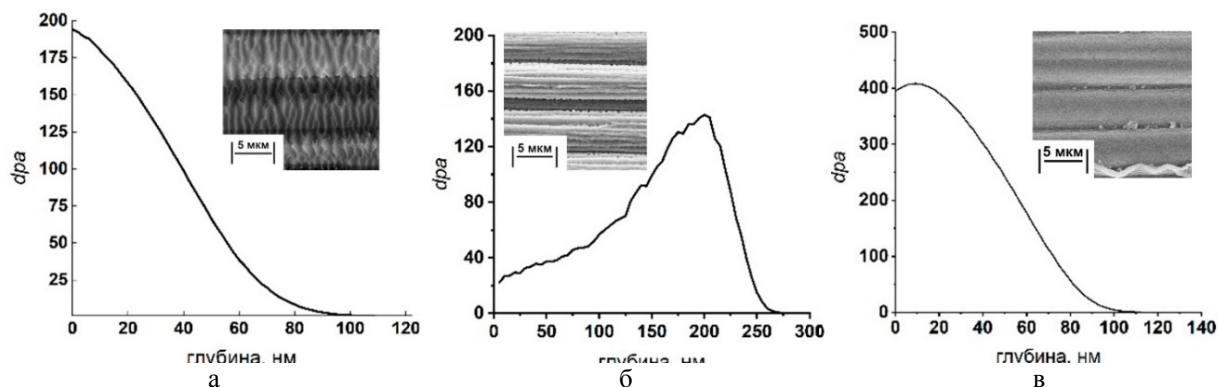


Рис.1 РЭМ изображения и соответствующие им профили dpa для случаев облучения углеродных волокон из ПАН с энергией 30 кэВ ионами Ag^+ при $T=300^\circ C$ (а), ионами He^+ при $T=400^\circ C$ (б) и ионами C^+ при $T=250^\circ C$ (в)

Анализ полученных результатов по высокодозному ионному облучению углеродных волокон и композитов на основе углеродных волокон из ПАН показывает значительные различия получаемых эффектов при облучении ионами гелия и углерода от результатов для более тяжелых ионов инертных газов (неона и аргона), что может быть существенным при использовании их для имитации радиационного воздействия в реакторах.

Исследование выполнено частично за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058).

ЛИТЕРАТУРА

1. Burchell T.D. // MRS Bull. 1997. V. 22. P. 29–35
2. Was G.S. Fundamentals of Radiation Materials Science, 2nd ed. Springer-Verlag. New York, 2014. 1002 p.
3. Galy N., Toulhoat N., Moncoffre N. et al. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. 2017. V. 409. P. 235–240.
4. Liu D., Cherns D., Johns S., et.al // Carbon. 2021. V. 173 P. 215–231.
5. Behrisch R. Atomic and plasma-material interaction data for fusion, IAEA, Vienna, 1991. V.1. P.7–16
6. Andrianova N.N., Borisov A.M., Mashkova E.S. et al. // Horizons in world physics. V. 280. Nova Science Publishers, 2013. P. 171
7. Mashkova E.S., Molchanov V.A., Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985. 444 p.
8. Niwase K., Tanabe T. // J. Nucl. Mater. 1991. V. 179–181. P.218–222.
9. Andrianova, N.N., Borisov, A.M., Virgiliev, Y.S., et.al. // J. Surf. Investig. X-Ray, Synch. Neutron Tech. 2008. V.2. № 3. P. 376–379.
10. Борисов А.М., Высотина Е.А., Машкова Е.С. и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. № 5. С. 26–32.

СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ЗАПОЛНЕННЫХ ФОСФОРОМ И СЕРОЙ

Окотруб А.В., Федосова А.А., Гурова О.А., Сысоев В.И., Седельникова О.В., Булушева Л.Г.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

spectrum@niic.nsc.ru

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ), обладающие замкнутым внутренним пространством, перспективны для доставки, хранения и десорбция соединений. Заполнение ОУНТ и извлечение инкапсулированных соединений из их полостей являются направлением их использования для адресной доставки реакционноспособных соединений. Такое исследование было проведено на примере ОУНТ, заполненных серой. Образцы были синтезированные ампульным методом. Морфология и химическое состояние углерода и серы были проанализированы с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), термогравиметрического анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопии тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения. Наполненные серой ОУНТ облучали *in situ* полихроматическим фотонным пучком высокой интенсивности. В результате был выявлен транспорт серы из внутренней полости на поверхность пучков ОУНТ.

Соединения серы внутри ОУНТ способны изменить функциональные свойства нанотрубок. Так мы продемонстрировали разницу в сенсорных свойствах ОУНТ с покрытием и наполнением серой по отношению к газообразному диоксиду азота. Заполненные серой нанотрубки с серным покрытием показали выдающуюся чувствительность к обнаружению диоксида азота в диапазоне до 1 ppb.

Заполнение ОУНТ фосфором привело к формированию во внутренней полости цепочек, близких по строению к волокнистому красному фосфору. С помощью комплексного экспериментального и теоретического исследования показано, что в полостях среднего диаметра (1,6—2,9 нм) фосфор образует линейные цепи P_8P_2 и сшитые двойные цепи, характерные для кристаллических форм красного фосфора. Термогравиметрические измерения и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия выявили до 8 ат.% элементарного фосфора. Идентифицирован характерный спектроскопический сигнал от сшивания цепей фосфора. Использование материала ОУНТ заполненного фосфором в качестве анодного материала для Li-ионных аккумуляторов, продемонстрировало увеличение удельной емкости в 2,5 раза, по сравнению с чистыми нанотрубками.

Работа выполнена в рамках финансовой поддержки фонда РФФ, проект 22-13-00219.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sedelnikova O.V., Gurova O.A., Makarova A.A., Fedorenko A.D., Nikolenko A.D., Plyusnin P.E., Arenal R., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. "Light-induced sulfur transport inside single-walled carbon nanotubes" // *Nanomaterials*. 2020. V. 10, № 5, P. 818.
2. Okotrub A.V., Chernov A.I., Lavrov A.N., Gurova O.A., Shubin Y.V., Palyanov Y.N., Borzdov Y.M., Zvezdin A.K., Lahderanta E., Bulusheva L.G., Sedelnikova O.V. "Magnetic properties of 1D iron-sulfur compounds formed inside single-walled carbon nanotubes" // *Physica Status Solidi-Rapid Research Letters*. 2020. P. 2000161.
3. Sedelnikova O.V., Sysoev V.I., Gurova O.A., Ivanov Y.P., Koroteev V.O., Arenal R., Makarova A.A., Bulusheva L.G., Okotrub A.V. Role of interface interactions in the sensitivity of sulfur-modified single-walled carbon nanotubes for nitrogen dioxide gas sensing // *Carbon*, 2022 V.186, pp.539-549
4. Rybkovskiy D.V., Koroteev V.O., Impellizzeri A, Vorfolomeeva A.A., Okotrub AV, Chuvilin A.L., Bulusheva L.G., Ewels C.P. "Missing" one-dimensional red-Phosphorus chains encapsulated within single-walled carbon nanotubes // *ACS Nano*, DOI: 10.1021/acsnano.1c11349.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА МАРГАНЦА И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Осипов Н.И.¹, Столбов Д.Н.^{1,2}, Архипова Е.А.¹, Иванов А.С.¹, Алдошин С.М.¹

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

² Ивановский государственный университет, г. Иваново

tgphu@mail.ru

На сегодняшний день развитие емких энергоэффективных химических источников тока необходимо для удовлетворения разрастающихся потребностей в энергии, что является важным звеном для обеспечения энергетической безопасности государства. Суперконденсаторы выделяются на фоне прочих типов химических источников тока большой мощностью, высокой скоростью заряда/разряда и длительным сроком службы. В основе их работы лежат два основных механизма запасаания энергии: через образование двойного электрического слоя либо через протекание обратимых окислительно-восстановительных реакций. Второй механизм ценой незначительного уменьшения устойчивости при циклировании позволяет значительно увеличить количество запасаемой энергии [1]. Оксиды переходных металлов являются перспективными соединениями для их использования при создании электродов суперконденсаторов. Особого внимания среди них заслуживает оксид марганца (IV), обладающий высокой теоретической удельной емкостью ($1370 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$) [2]. Основным недостатком данного соединения, ограничивающим его практическое применение, является низкая электропроводность. Использование токопроводящих добавок, в частности, различных углеродных структур, позволяет заметно улучшить электропроводность композитного материала.

Данная работа посвящена изучению физико-химических свойств композитов на основе MnO_2 и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ). Получение материалов проводили с использованием гидротермального синтеза в автоклаве. Исследована зависимость морфологии (Рис.1) и фазового состава образцов от продолжительности (4-24 часа) и температуры ($100\text{-}160^\circ\text{C}$) синтеза. Полученные образцы всесторонне охарактеризованы методами порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), низкотемпературной адсорбции азота. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал, что при данных условиях синтеза основным компонентом является оксид марганца (IV) со структурой бирнессита. Анализ емкостных свойств композитов $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$ проводили с использованием методов циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда. Удельная емкость полученных образцов составила $160 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при скорости сканирования $1 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ в интервале потенциалов $0\text{-}0,8 \text{ В}$ (отн. Ag/AgCl) в $0,5 \text{ М}$ водном растворе K_2SO_4 .

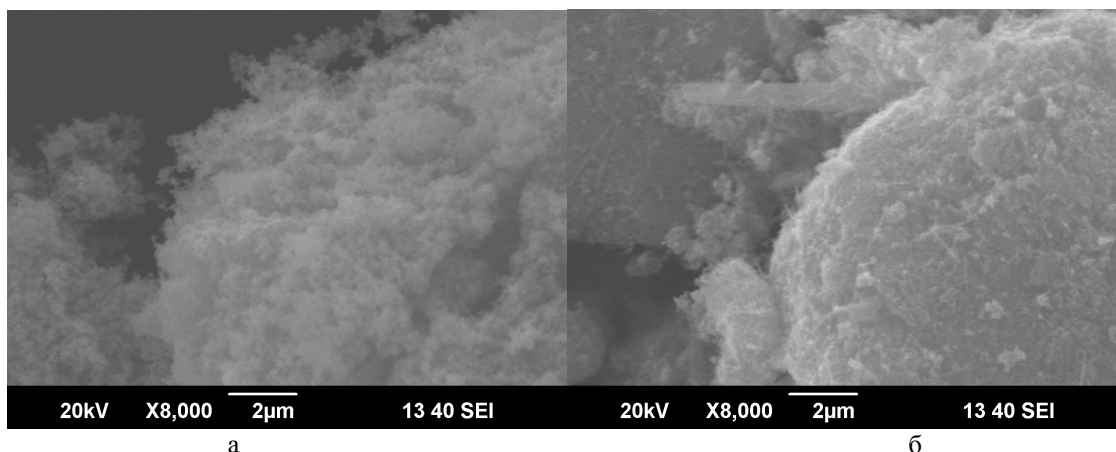


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ композитов $\text{MnO}_2/\text{УНТ}$ полученных при температуре 100°C (а) и 160°C (б)

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023).

ЛИТЕРАТУРА

1. Conway B. E., Birss V., Wojtowicz J. The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage by supercapacitors // Journal of Power Sources. 1993. V. 66, I. 1-2, P. 1–14.
2. Bai X., Tong X., Gao Y., et al Hierarchical multidimensional MnO₂ via hydrothermal synthesis for high performance supercapacitors // Electrochimica Acta. 2018. V. 281, P. 525-533

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ СТРУКТУРЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКОМКАННОГО ГРАФЕНА

Полякова П.В.^{1,2}, Галиахметова Л.Х.², Баимова Ю.А.²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

polina.polyakowa@yandex.ru

Скомканный графен представляет собой углеродную структуру, состоящую из большого количества графеновых чешуек, связанных между собой силами Ван-дер-Ваальса. Эти структуры обладают уникальными механическими свойствами и являются сверхлегкими материалами, поэтому могут найти применение в различных отраслях промышленности. Целью настоящей работы является исследование методом молекулярной динамики скомканного графена различной морфологии для анализа влияния структурных особенностей на механические свойства, такие как предел прочности и модуль Юнга.

В качестве исходной структуры выбран скомканный графен двух различных морфологий. Структура А – чешуйки одной и той же формы, одинакового размера (монодисперсная), структура Б – графеновые чешуйки разных размеров и форм (полидисперсная). Для получения структуры близкой к реальной форме чешуек этот образец выдерживается при комнатной температуре в течение 100 пс. Этот процесс используется для ускорения образования новых sp^2 - или sp^3 -связей между атомами с оборванными связями на краях чешуек. Следует отметить, что атомы углерода на краях графеновых чешуек имеют sp -гибридизацию. Далее применяется гидростатическое сжатие ($\epsilon_{xx} = \epsilon_{yy} = \epsilon_{zz} = \epsilon$) при 300 К.

Все расчеты проводились с использованием пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO [1]. В системе поддерживалось постоянство температуры 300 К с помощью термостата Носе-Хувера. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Для исследования механических свойств рассматриваемых структур проводится одноосное растяжение вдоль осей x , y и z с постоянной скоростью деформации $0,005 \text{ пс}^{-1}$.

На рис. 1 для сравнения представлены кривые напряжение-деформация для одноосного растяжения вдоль оси x для двух структур. Это направление растяжения было выбрано в качестве показательного, поскольку все полученные кривые напряжение-деформация (вдоль осей x , y , z) аналогичны, то есть материал изотропный. Представлены также структуры в критических точках в процессе растяжения.

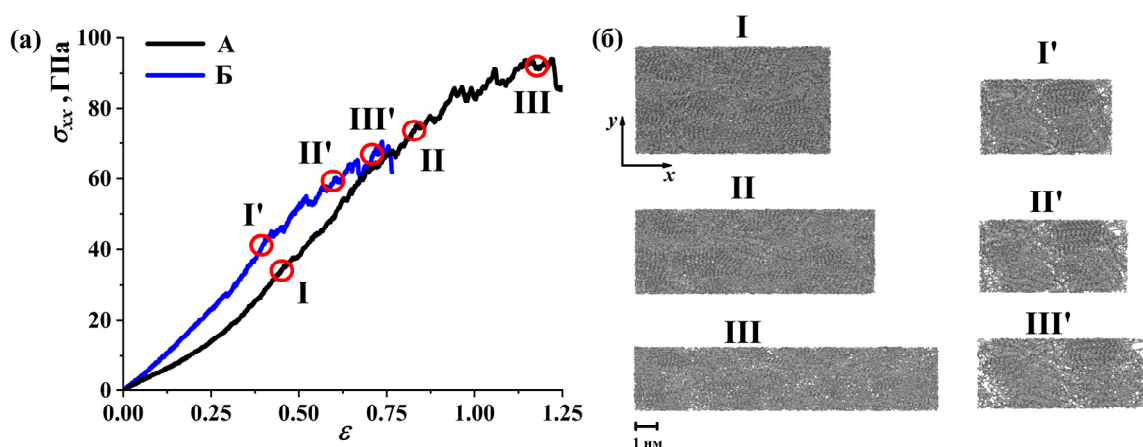


Рис. 1. (а) Кривые напряжение–деформация при одноосном растяжении вдоль направления x для скомканного графена двух морфологий.

(б) Структуры в критических точках

Видно, что существует значительная разница в деформационном поведении этих двух структур. Монодисперсная структура А имеет почти в два раза большую критическую деформацию и предел прочности, что можно объяснить тем, что все чешуйки в процессе сжатия объединились в более однородную структуру, а равенство чешуек (по размерам) позволило получить гораздо больше sp^3 -связей на краях чешуек.

В точке Г наблюдается первое падение на кривой напряжение-деформация, что связано с появлением первой нанопоры для структуры Б. Фактически для структуры А первые поры появляются в точке П.

Установлено, что при неупругой деформации монодисперсный смятый графен обладает более высокой прочностью и может растягиваться до больших удлинений. Для двух структур были получены достаточно высокие пределы прочности [2].

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-72-10112).

ЛИТЕРАТУРА

1. Stuart, S.J.; Tutein, A.B.; Harrison, J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions. J. Chem. Phys. 2000, 112, 6472–6486
2. Baimova, J.A.; Polyakova, P V.; Shcherbinin, S.A. Effect of the Structure Morphology on the Mechanical Properties of Crumpled Graphene Fiber. Fibers 2021, 9, 85.

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НА СПЕКАЕМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО CeO_2

Пономарев И.В., Трусова Е.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва

E-mail: IvanGforce@mail.ru

В настоящее время во многих отраслях промышленности, в частности энергетической, востребованы наноматериалы, обладающие специфическими физико-химическими свойствами [1]. Их использование позволяет получать материалы с улучшенными свойствами для изготовления компонентов различных устройств, среди которых особый интерес представляют суперконденсаторы. Перспективным материалом электродов суперконденсаторов является композит на основе графена и CeO_2 [2]. При изготовлении из исходного порошкового композитного материала конечного продукта в виде электродов посредством различных методов компактирования и спекания очень важно подобрать соответствующие режимы процессов для того, чтобы сохранить электрические свойства композита [3]. Спекание материалов графен- CeO_2 имеет некоторые ограничения, связанные с термической стабильностью графена. Для их преодоления исследователи ищут новые методы спекания с целью снижения температуры и сокращения времени процесса. К таким методам можно отнести горячее прессование, искровое плазменное спекание (ИПС) и микроволновое спекание [4].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию морфологии, фазового состава и поведению при спекании наноструктурированных порошков CeO_2 и композита на его основе с бескислородным графеном. Исходные порошки композита графен- CeO_2 получали способом, сочетающим в себе золь-гель синтез и ультразвуковую эксфолиацию графеновых листов с поверхности синтетического графита в эмульсии N,N-диметилоктиламин-вода [5]. Содержание графена в композите, по данным элементного анализа («Лесо», модель CS-600), было равно 0,5 мас.%. По данным рентгеновской дифракции (SHIMADZU XRD-6000), в обоих случаях CeO_2 был представлен хорошо окристаллизованным флюоритом (карта JCPDS № 34-0394). Средний размер кристаллитов CeO_2 в составе композита составлял 9,0 нм, в порошке чистого CeO_2 , полученного из того же золя, что и композит, – 12,2 нм. Дилатометрическое исследование наноструктурированных порошков проводили с использованием дилатометра DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия).

Результаты дилатометрического испытания порошков чистого CeO_2 и композита графен- CeO_2 представлены на Рис. 1. Вид кривой усадки чистого нано- CeO_2 (Рис. 1а) указывает на то, что спекание протекает в два этапа, начало которых приходится на 848°C и 1182°C . Максимальная усадка по завершении всего цикла приходилась на 1650°C и составляла 9,8% от начального линейного размера образца. Анализ кривых усадки и скорости усадки для композита графен- CeO_2 (Рис. 1б) показывает, что температура начала спекания композита понижается на 175°C по сравнению с точкой начала спекания чистого CeO_2 . Начало спекания композита приходится на 674°C , максимальная скорость усадки наблюдается при 790°C . Затем кривая усадки выходит на плато, после чего также наблюдается двухступенчатый участок, как и для порошка чистого нано- CeO_2 , с перегибами при 1185°C и 1386°C . В интервале температур $1600\text{--}1650^\circ\text{C}$ кривая выходит на плато, и, в результате, максимальное значение усадки составляет 16,6%. Анализ позволяет сделать вывод о том, что добавка графена способствует уплотнению образца и, в результате, – лучшему спеканию.

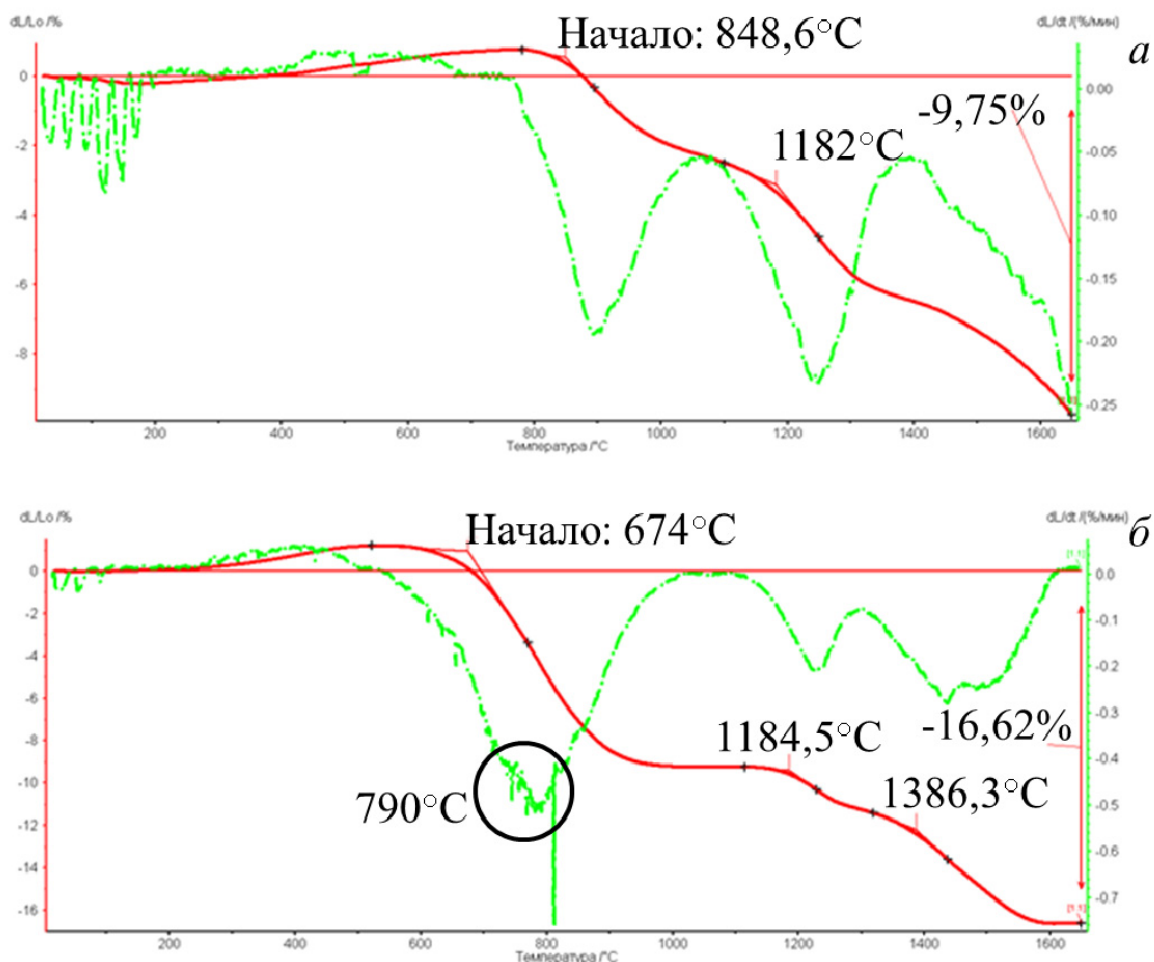


Рис. 1. Кривые усадки (красная) и скорости усадки (зеленая) для образцов: чистого нано-CeO₂ (а) и композита графен-CeO₂ (б)

Таким образом, проведенное исследование показывает, что даже незначительная добавка графена (0,5 мас.%) приводит к снижению температуры начала спекания композита на основе CeO₂ на 175°C по сравнению с чистым CeO₂, и повышает величину усадки в 1,7 раза, что, в свою очередь, способствует лучшему спеканию композита.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-00715-22-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rao C.N.R., Müller Achim, Cheetham Anthony K. The Chemistry of Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications: in 2 volumes. Weinheim. Wiley-VCH. 2006. 761 p.
2. Mazloum-Ardakani M., Mohammadian-Sarcheshmeh H., Naderi H. et al. Fabrication of a high-performance hybrid supercapacitor using a modified graphene aerogel/cerium oxide nanoparticle composite // Journal of Energy Storage. 2019. 26. 8 p.
3. Zholnin A.G., Tenishev A.V., Stolyarov V.V. Effect of the Thermomechanical Compacting Conditions on the Electrical Conductivity of an Al₂O₃/Graphene Composite Material // Russian Metallurgy. 2019. 10. P. 1009-1014.
4. Markandan K., Chin J., Tan M. Recent progress in graphene based ceramic composites: A review // Journal of Materials Research. 2017. 32(1). P. 84-106.
5. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // Diamond and Related Materials. 2018. 85. P. 23-36.

PREPARATION OF ASPHALTENE FILMS FROM COAL TAR PITCH

Popova A.N., Sozinov S.A.

The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of SB RAS, Kemerovo, Russia

h991@yandex.ru

In this work, asphaltene films were prepared from a toluene extract of the β -fraction of granular medium-temperature coal tar pitch. Asphaltenes' solution was deposited on the substrate by spin coating. Asphaltenes films were studied using a complex of physicochemical methods of analysis.

The SEM results shows that the prepared films don't have continuity, moreover, its texture is perforated. The heating process up to 500°C does not affect the film continuity, but its surface becomes smoother. According to the HRTEM data, agglomerates whose dimensions are less than 100 μm form the resulting film. Its agglomerates consist of nanosized particles, diameter is about 50 nm. X-ray diffraction analysis shows that the resulting films have an amorphous structure.

However, the results of the HRTEM study in the obtained films, along with the typical pattern inherent there are regions with ordered (oriented) arene layers in amorphous carbon films,. Thus, it can be assumed that the formation of a film with a graphite-like structure will occur during the pyrolysis of hydrocarbons.

To describe the processes of chemical and structural transformations occurring under the action of heating, the initial asphaltenes were studied by the method of synchronous thermal analysis in the range of 20–800°C. It was shown that when asphaltenes were heated to 800°C, the total weight loss was 66%. The extrema observed on the DTG curve at 129°C and 161°C correspond to the presence of the maltene fraction. The recorded broad peak with a complex profile in the range from 250 to 500 °C can be explained by the detachment of paraffin chains from asphaltene molecules, since the structure of asphaltene molecules contains simple and complex ether groups. The maximum at 495°C is due to the processes of ordering the structure of the substance under study. When the sample is heated above 500°C, the process of molecular structures decomposition continues, accompanied by a loss of mass.

The results of FTIR spectroscopy show that there are aromatic and aliphatic fragments in the structure of initial asphaltenes: the absorption band at a frequency of 3069 cm^{-1} and the absorption bands at 1444, 1600 cm^{-1} refer to the stretching vibrations of the C-H bond and the aromatic ring, the intense band at 751 cm^{-1} indicates the presence of $(\text{CH}_2)_n$ groups, and the absorption bands at 2942 and 2870 cm^{-1} correspond to vibrations of -CH₃ and -CH₂- groups in alkanes. After heating to 500°C, there are no absorption bands due to vibrations of the aromatic ring, however, absorption bands from the -CH₃ and -CH₂- groups remain, which occurs as a result of a change in the structural-group composition of the film substance. On the other hand, a new group of peaks appears additionally related to vibrations of C=C and C=O double bonds, which are characteristic of oxidized condensed aromatic structures.

Heating upto 800°C in an argon medium leads to a decrease in the intensity of the absorption bands of condensed structures, which can be explained by the carbonization of the substance.

On the X-ray diffraction patterns of the films heated to 800°C, only reflections from the planes of the graphite-like phase of the first order are recorded, while their reflections are clearly asymmetric and broadened, especially the reflection from the (002) plane. Consequently, the studied samples of asphaltenes have a crystal-like organization. The interplanar distances between the arene layers are in the range of $\approx 3.44 - 3.60 \text{ \AA}$, i.e. there is a less dense packing of base layers compared to other carbon materials.

The study was carried out using the equipment of the Kemerovo Regional Center for Collective Use of FRC CCC SB RAS as part of the state task of FRC CCC SB RAS 2021 - 2023 (number EGISU 121033100144-8).

DETERMINATION OF COKE STRUCTURE BY XRD - AND SEM TECHNIQUE

Popova A.N., Sozinov S.A.

The Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of SB RAS, Kemerovo, Russia

h991@yandex.ru

Cokes are one of the main components in the production of anodes due to their unique properties, chemical purity and the ability to acquire electrical conductivity during heat treatment. The properties of the anodes must be largely determined by the properties of the coke used. Consequently, research by various physicochemical methods on the structural parameters and microstructure of cokes makes it possible to more reasonably approach the choice of raw materials and select thermal conditions for coke production. Obviously, the structure of cokes depends on the phase composition. In turn, the structure determines the physical and mechanical characteristics of coke and its ability to graphitize.

It has been found in the work that the microstructure of needle cokes is lamellar formations (lamellae) from which packets are formed. It has also been shown that the structure of ordinary cokes is lamellar, too. But these lamellae of ordinary cokes are thicker; they do not contain packet formations of thin lamellae.

The formation process of lamellar forms can be explained by the structure of molecules of polycyclic aromatic hydrocarbons in the feedstock. At the first stage, defective mesogen molecules associate with the formation of an aromatic liquid crystalline phase. At the next stage, heat treatment promotes intramolecular improvement, improved laying of lamellar systems. As a result, a graphite-like structure is formed. The difference in the structure of ordinary and needle cokes can be explained by the presence of differences in the properties of mesophase formations and rheological properties. It has been found that the formation process of the microstructure of the final product is influenced by the molecular structure of the feedstock.

In the paper, there are studies results of various samples of industrial cokes using a complex of structural analysis methods: phase and structural analysis by powder X-ray diffraction in combination with analytical scanning electron microscopy. The main structural parameters of the investigated samples of industrial coke, namely the longitudinal and transverse dimensions of the packages and lamellas placed in the packages, are determined, and an analysis of the features of their microstructure is carried out.

It was found that for one group of coke samples, the characteristic longitudinal dimensions of the lamellas placed in packs are several times greater than the transverse dimensions of these packs ($L_a \gg L_c$). Moreover, this type of coke samples is characterized by a pronounced lamellar microstructure. For another group of studied coke samples, it was found that the dimensions of the lamellar layer packages in the longitudinal and transverse directions are comparable ($L_a \approx L_c$) and they have an amorphous microstructure. As a result of the research work, the studied samples of industrial cokes were divided into 2 types: "anisotropic" and "isotropic" depending on the ratio of the longitudinal and transverse dimensions of the lamellae.

So, a close relationship was revealed between the structural parameters, shape, morphology and textural characteristics of the particles of coke samples, as well as a sufficient agreement between the data obtained by independent methods for studying the structure of the samples. Consistency of conclusions based on the results of the results of the complex of physical and chemical studies performed allows us to consider X-ray diffraction analysis in combination with analytical electron microscopy as necessary complementary tools for assessing the main properties of cokes with a view to their application in various technological processes.

The study was carried out using the equipment of the Kemerovo Regional Center for Collective Use of FRC CCC SB RAS. This work has been supported by the grants the Russian Science Foundation (project No. 22-23-20153, <https://rscf.ru/project/22-23-20153/>).

ПОЛУЧЕНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ВЫСОКОТЕПЛОПРОВОДНЫХ СИЛИКОНОВЫХ ТЕРМОПРОКЛАДОК ДЛЯ ОХЛАЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ УСТРОЙСТВ

Романов Н.С.^{1,2}, Гурова Е.М.^{1,3}, Данилов Е.А.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³ МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

533west484@gmail.com

В последние годы в связи с уменьшением размеров логических элементов и увеличением производительности вычислительных микросхем, что влечет за собой непрерывное повышение удельного тепловыделения, значительный исследовательский интерес сосредоточен на разработке новых термоинтерфейсных материалов, повышающих эффективность отвода тепла от электронных устройств, а также для термостабилизации теплонагруженных компонентов и увеличения срока их службы. Такие материалы должны обладать, в первую очередь, высокой теплопроводностью (и температуропроводностью, отражающей эффективность работы материала в условиях нестационарного теплопереноса) и гибкостью; последнее требование связано с необходимостью минимизировать воздушные зазоры между поверхностями тепловыделяющего элемента и основного контура охлаждения, и тем самым снизить контактные тепловые сопротивления [1]. Дополнительной немаловажной характеристикой термоинтерфейса является анизотропия теплопроводности, которая определяет его способность устранять локальные перегревы. Совокупность этих свойств могут обеспечить эластомерные термопрокладки, представляющие собой наполненные полимерные материалы [2].

Одним из перспективных связующих для создания термоинтерфейсов являются кремнийорганические полимеры, т.к. они нетоксичны, термически и химически стабильны, технологичны в переработке, а также обладают высокой эластичностью [3].

Природный графит является легкодоступным материалом, обладающим высокими теплофизическими свойствами и термостойкостью [4], что делает его перспективным наполнителем термопрокладок. Однако вследствие значительных латеральных размеров частиц и относительно низкого аспектного отношения, перколяция в подобных системах достигается при достаточно высоких концентрациях графита, что приводит к потере гибкости термопрокладки [1]. Применение эксфолиированного графита в качестве наполнителя позволяет добиться высоких значений теплопроводности и анизотропии теплопроводности в сочетании с полимерной матрицей, а также снизить значение порога перколяции [5]. Среди всего многообразия методов эксфолиации слоистых частиц ультразвуковая эксфолиация является самым универсальным и легко масштабируемым методом, позволяющим сохранить кристаллическую структуру в плоскости слоя с минимальным ростом дефектности [6].

Эксфолиация графита (марка ГСМ-2, ГОСТ 17022) проводилась в среде изопропилового спирта (абс., АО «Экос-1», РФ) в ультразвуковой ванне UZV-1514.2 (ООО «Новотех-ЭКО», РФ) в течение 30 часов при концентрации графита 6 г/л. Растворитель удалялся отгонкой под вакуумом на ротационном испарителе ИКА RV 8 при 50 °С, и полученный порошок дополнительно высушивался в сушильном шкафу при 100°С до постоянной массы. Для получения термопрокладок силиконовый компаунд после дегазации смешивали в ступке с эксфолиированным графитом до получения однородной массы. Далее смесь помещали в форму для литья из высокотемпературного модельного пластика (непористый жесткий полиуретан) и проводили сшивку силикона при 100 °С. Коэффициент температуропроводности полученных плёнок измеряли методом лазерной вспышки на установке LFA 467 HyperFlash (Netzsch, Германия) в соответствии со стандартом ASTM E1461-13.

Из данных рис. 1а видно, что значения температуропроводности как в плоскости плёнки (a_l), так и по толщине (a_n), возрастают с увеличением содержания наполнителя (за исключением

небольшого уменьшения a_n при содержании наполнителя 50 масс.%, что может быть обусловлено повышением пористости и реагломерацией наполнителя при высоких концентрациях). Исходя из гистограммы на рис.1б, можно заметить, что значения анизотропии в интервале концентраций наполнителя 20–40 масс.% практически не изменяются, а при концентрации наполнителя 50 масс.% (рис. 1а, 1б) происходит резкое увеличение a_l и анизотропии теплопроводности, что может быть связано с тем фактом, что при содержании свыше 40 масс.% дальнейшее добавление частиц графита приводит к увеличению плотности контактов между частицами наполнителя и созданию протяженных теплопроводных путей.

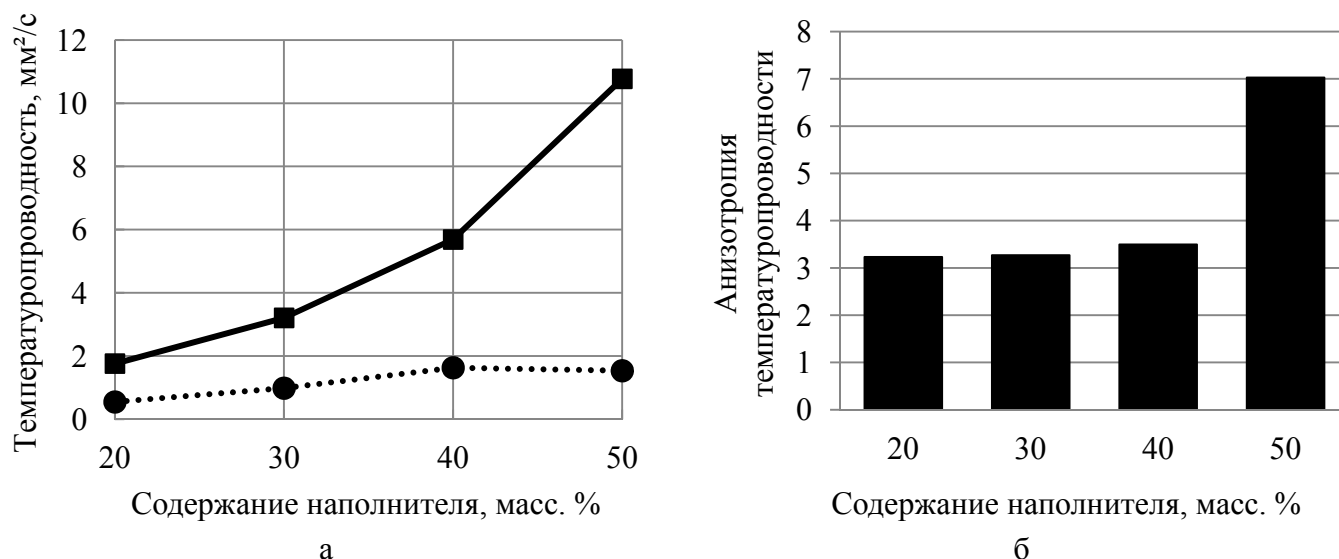


Рис.1. Зависимость теплопроводности образцов в плоскости плёнки и по толщине (а), и зависимость анизотропии теплопроводности (отношение $\frac{a_p}{a_n}$) образцов от содержания наполнителя (б).

■ – a_l , ● – a_n

Таким образом, применение эксфолированных под действием ультразвука частиц природного графита позволяет получать высоконаполненные эластичные термопрокладки на основе силиконов, отличающиеся высокими теплофизическими свойствами (максимальная теплопроводность более 10 мм²/с при величине анизотропии до 7).

ЛИТЕРАТУРА

1. Guo X. A review of carbon-based thermal interface materials: Mechanism, thermal measurements and thermal properties / Guo X., Cheng S., Cai W., Zhang Y., Zhang X. // *Materials & Design* – 2021. – Vol. 209. 20 p.
2. Han J. An Anisotropically High Thermal Conductive Boron Nitride/Epoxy Composite Based on Nacre-Mimetic 3D Network / Han J., Gaolai D., Gao W., Bai H. // *Advanced Functional Materials* – 2019. – Vol. 29, No. 13. 9 p.
3. Zhu Q. Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin / Zhu Q., Wang Z., Zeng H., Yang T., Wang X. // *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* – 2021. – Vol. 142. 16 p.
4. Mokhena T.C. Thermal Conductivity of Graphite-Based Polymer Composites / Mokhena T. C., Mochane M. J., Sefadi J. S., Motloug S. V., Andala D. M. // *Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies* – 2018. P.181-197.
5. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite // *Journal of Materials Science* – 2016. – Vol. 51, No. 1. P.554–568.
6. Moazzami Gudarzi M., Asaad M., Mao B. Chlorosulfuric acid-assisted production of functional 2D materials // *npj 2D Mater Appl* – 2021. – Vol. 5, No. 35. 7 p.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА (5000-8000 К) ЗА ПОСЛЕДНИЕ 5 ЛЕТ

Савватимский А.И.^{1,2}, Онуфриев С.В.¹

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва

² Физический институт им. П.Н.Лебедева, г. Москва

savvatimskiy.alexander@gmail.com

Рассмотрены ключевые экспериментальные работы по измерению физических свойств наиболее тугоплавкого вещества – графита, в диапазоне температур 5000-8000 К. В перечне свойств рассмотрены: энтальпия, введенная (джоулева) энергия, теплоемкость (как C_p так и C_v), электросопротивление; а также их зависимости от уровня прилагаемого давления. Проведено сопоставление новых результатов, полученных микросекундным токовым нагревом и прежними измерениями в миллисекундном диапазоне времени нагрева (Фрэнсис Банди и Мотохиро Тогайя).

Важным фактом было доказательство независимости температуры плавления металлов [1], карбидов [2] и углерода [3, 4] от скорости нагрева при микросекундных временах нагрева. Причем у всех исследованных при микросекундном нагреве веществ наблюдается повышенная теплоемкость вблизи плавления. Таким образом, измеряемое превышение введенной энергии к моменту начала плавления (при импульсном нагреве) идет не в рост температуры, а в рост теплоемкости, т.е. в увеличение энергии решетки. Решетка на короткое время становится неравновесной. Эта неравновесность проявляется в появлении повышенной электронной эмиссии перед самым плавлением (С.В.Лебедев [5]). В области плавления графита сосредоточены ключевые проблемы, не только собственно плавления тугоплавких веществ, но и проблема взаимодействия ионной решетки и электронной подсистемы, приводящие к неожиданным и далеко идущим последствиям для быстрых процессов нагрева.

Банди заявляет, что по всей вероятности плавление графита происходит из алмазной фазы, при дальнейшем вводе энергии. В миллисекундном эксперименте Банди образование алмаза происходит раньше, чем образование жидкой фазы углерода. Этот факт может открыть новое направление исследований при высоком давлении: создание алмазной фазы в импульсных процессах нагрева графита при минимальных затратах энергии. Более надежные измерения электросопротивления жидкого углерода были получены в опытах Тогайя при высоких (14-90 кбар) давлениях [6]. Его измерения позволяют сделать два основных вывода:

- С увеличением давления энергия завершения плавления графита – снижается.
- Вплоть до ~ 50 кбар электросопротивление жидкого углерода на линии плавления – падает, но выше ~ 50 кбар электросопротивление – растет. Предполагается структурный переход в жидком углероде вблизи указанного давления.

Отметим важный результат, полученный при лазерном нагреве графита [7] (рис.1,а). Ценность результата заключается в подтверждении значительной зависимости расширения графита при плавлении от давления, что подтверждает прежние оценки и результаты.

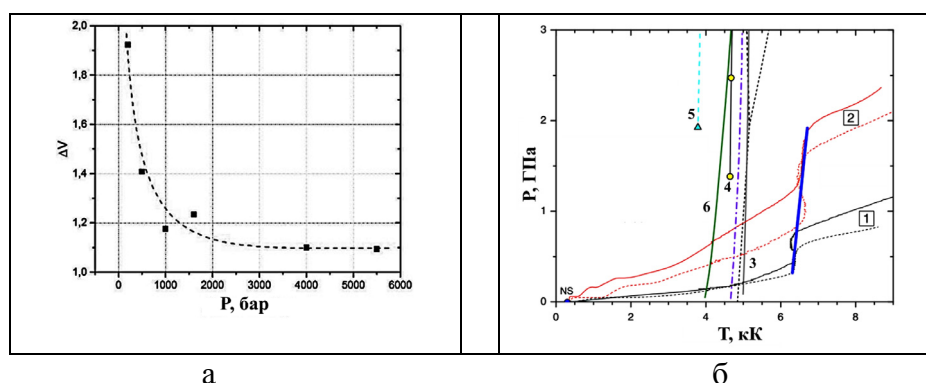


Рис. 1а. [8] Зависимость расширения углерода при плавлении от стационарного давления внешней среды.

Рис.1б Кривая плавления графита (с левой стороны от вертикалей – графит, с правой – жидкий углерод). Демонстрируется отклонение результатов [8] от известных данных для кривой плавления графита (преимущественно экспериментальных). Обозначения: 1,2 - Данные [8] для двух образцов в кварцевой ячейке (1) и для других двух (2) в сапфировой ячейке; 3 – Фрэнсис Банди; 4 – Тогаяй; 5 – Расчетные данные; 6 – Фатеева, Верещагин.

В 2019 году под заголовком «Впервые исследованы свойства жидкого углерода» Indicator.ru опубликовал [9] интервью с Анатолием Рахелем по поводу его публикации [8]. Эксперимент в [8] (1 микросекунда) - это плавление графита НОРГ в условиях плотной упаковки пластинки графита (зажатой со всех сторон) между сапфировыми и кварцевыми пластинами. Итоговый ошибочный результат работы [8] представлен на Рис.1,б (1,2). Ошибка связана с необоснованным предположением, что пластинка графита расширяется параллельно самой себе по всей плоскости, в то время как измерялось расширение только в центральной точке, - наиболее подверженной расширению в условиях наклейки боковых стекол. Ошибка в измерении расширения привела к ошибке в оценке давления. Обратите внимание: Нижняя точка работы [8] (рис. 1б) - это 6400 К при давлении всего ~ 3 кбар! Тогда как, все другие эксперименты и оценки для температуры 6400 К, дают давление на уровне 30-50 кбар.

При микросекундном нагреве была получена [10] теплоемкость жидкого графита ($C_V = 2$ Дж/г·К), что в 2 раза ниже, чем C_p при температурах 5500-7000 К. Показано, что в условиях ограничения объема жидкий углерод показывает постоянство электросопротивления (Рис.2,б), подобно жидкой ртути при ограничении ее расширения (Кикоин и Брэдли).

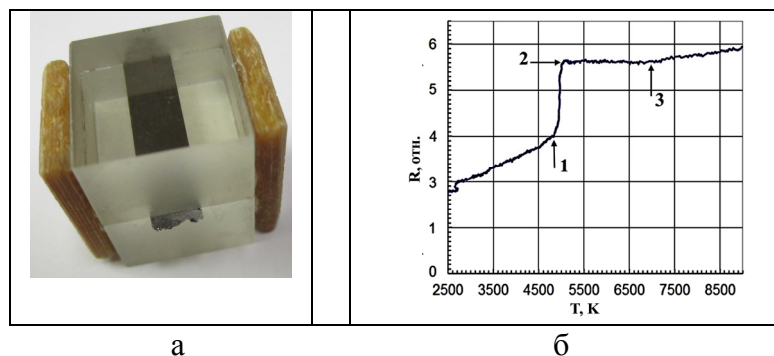


Рис. 2,а. Ячейка для создания условий сохранения исходного удельного объема графита НОРГ. Полоска графита НОРГ (30 микрон) клеена между двумя толстостенными стеклами ТФ-5 (тяжелый флинт).

Рис. 2,б Электросопротивление R (относительные величины) для полоски графита НОРГ.

1 – Начало плавления; 2 – Окончание плавления; 3 – Момент начала слабого роста сопротивления.

После плавления графита НОРГ сопротивление R держится постоянным вплоть до температуры ≈ 7000 К.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-79-30086

ЛИТЕРАТУРА

1. Onufriev S. V., Savvatimskiy A. I., Kondratyev A. M., *High Temp. – High Press.* 2014.**43**. P. 217
2. Kondratyev A M et al. *J. of Alloys and Comp.* 2015. **631**. P.52
3. Савватимский А И *Плавление графита и свойства жидкого углерода* (М.: Физматкнига, 2014)
4. Savvatimskiy A I *Carbon at High Temperatures* (Springer Ser. in Mater. Sci. 2015. V.**134**, P.1-246.
5. Лебедев С В Хайкин С Э *ЖЭТФ* 1954. **26**. С.723
6. Togaya M *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (Brazhkin V V et al. eds. Kluwer Academic Publishers 255 2002)
7. Вервикишко П.С., Шейндлин М.А. 5 Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» ЛаПлаз-2019: Сб. научных трудов. Ч.1. М.: НИЯУ МИФИ (2019) ISBN 978-5-7262-2544-9
8. Kondratyev A M, Rakhel A D *Phys. Rev. Lett.* 2019.122. 175702
9. <https://indicator.ru/chemistry-and-materials/svoystva-zhidkogo-ugleroda-14-05-2019.htm>
10. Savvatimskiy A I Onufriev S V *Carbon* 2018.**135**. P. 260

ПРИМЕНЕНИЕ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ОЦЕНКЕ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Сапожников В.И., Горб П.В., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

labchim76@yandex.ru

Термический анализ – это группа методов, в которых изменение физических и химических свойств регистрируется, как функция температуры или времени при проведении температурной программы.[1] Примерами таких методов являются термогравиметрический анализ (ТГ) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Прибор синхронного термического анализа (СТА) STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH, Германия) позволяет параллельно для одного образца проводить ТГ- и ДСК-анализ. Метод СТА позволяет определять различные термодинамические характеристики исследуемого материала (температуры и энтальпии фазовых переходов, температуры стеклования, теплоемкость), а также исследовать эффекты разложения, кинетику реакций, чистоту веществ и т.д. STA 449 F1 Jupiter позволяет проводить СТА в температурном интервале от -150 °С до 1000 °С в стальной печи либо от 20°С до 2000°С в графитовой печи со скоростью нагревания до 50 °С/мин в инертной, окислительной среде или вакууме.

С помощью данного метода возможен анализ широкого спектра материалов (полимеры, композиты, керамика, стекло, глины, металлы, различные органические и неорганические соединения) как в виде твердых образцов (кусков, порошков и др.), так и в виде жидкостей, суспензий и т.д. [1].

Одно из основных требований, часто предъявляемое к исследуемым материалам, – термическая стабильность в определенном температурном диапазоне. Например, фенолформальдегидные смолы (ФФС) активно применяются в производстве различных композитов и являются основным компонентом различных пластмасс. Поэтому информация о термическом воздействии на смолу может быть ценной для определения свойств будущих материалов на ее основе.

В работе был проведен термический анализ ФФС различных марок в инертной среде (рис 1, а). В результате анализа установлено, что наиболее устойчивы к воздействию высокой температуры (до 950 °С) смолы марок СФ-011, СФ-012А2.

Данные ФФС применяются, например, для пропитки полиуретановой пены, что позволяет увеличить ее устойчивость к воздействию температуры (рис. 1, б).

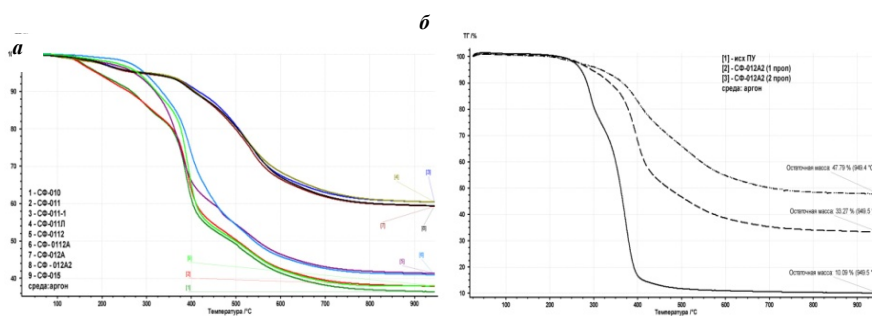


Рисунок 1 – Результаты термического анализа:

а – различных марок ФФС, **б** – пены, пропитанной СФ-012А2

Кроме того, метод СТА может использоваться для определения наличия примесей в исследуемом образце [2]. Например, по справочным данным гексагональный нитрид бора (BN) термически стабилен при температурах до 2900°С. Наличие примесей в нем влияет на термическую стабильность. В работе был проведен анализ устойчивости образцов нитрида бора с различным содержанием примесей в температурном интервале от 20 °С до 580 °С (рис. 2).

Результат анализа показывает: чем меньше содержание в образце BN, тем менее он устойчив к повышению температуры в заданном температурном интервале.

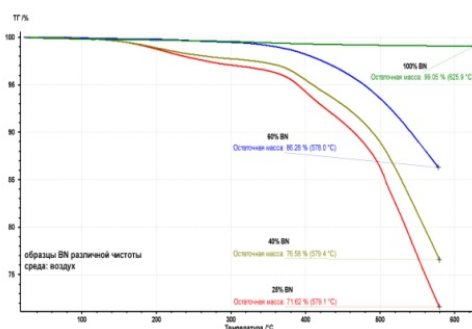


Рисунок 2 – Результаты термического анализа образцов с различным содержанием BN

Как было сказано ранее, СТА позволяет определять температуры фазовых переходов, что также является одной из важнейших характеристик многих материалов. Исследование термопласта ПЭЭК (полиэфирэфиркетон) при нагревании в окислительной среде (на воздухе) представлено на рисунке 3.

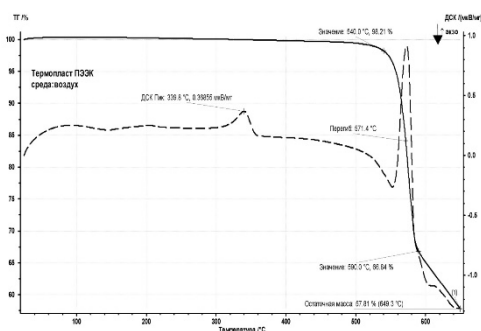


Рисунок 3 – Результаты термического анализа термопласта ПЭЭК

Кривая ДСК позволяет установить, что температура плавления образца - 340°C: процесс отражен эндотермическим пиком при данной температуре. При дальнейшем нагревании образец ПЭЭК начинает интенсивно терять массу при 540 °C. Термическое разложение происходит в 2 стадии, протекающие с разными скоростями (540-590 °C, 590-650 °C). При этом в диапазоне 540-590 °C на кривой ДСК наблюдается второй эндотермический пик, характеризующий выделение летучих веществ [3].

Выводы:

Термические методы анализа открывают новые возможности для решения существующих в материаловедении проблем и позволяют ставить новые задачи. В частности, широкий спектр возможностей синхронного термического анализа делает его востребованным во многих исследованиях и научных разработках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егунов В.П. Введение в термический анализ: монография. – Самара: Б.и., 1996.
2. Новоженев В.А., Стручева Н.Е. – Термический анализ: учебник и практикум для вузов. – Москва: Издательство Юрайт, 2020.
3. Кочнев А.М. – Термический анализ полимеров. – Казань: Казанский государственный технологический университет, 2007.

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ КОМПОНЕНТЫ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛ-ГРАФЕН

Сафина Л.Р.^{1,2}, Баимова Ю.А.²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

safliia@mail.ru

Благодаря превосходным механическим свойствам, графен в последние годы стал важным армирующим элементом в производстве композитов. Комбинация двух разных элементов может придать ряд новых уникальных свойств новому материалу. В данной работе методом молекулярно-динамического (МД) моделирования исследуются механические свойства композитных материалов на основе скомканного графена и наночастиц металла: меди и никеля.

В качестве матрицы композита используется скомканный графен, который состоит из смятых чешуек графена, связанных силами Ван-дер-Ваальса. Каждый свернутый лист графена заполняется наночастицей металла: (а) меди или (б) никеля. Диаметр наночастиц составляет 7 и 6.2 Å соответственно. Далее данная рыхлая объемная структура подвергается выдержке при комнатной температуре 300 К. Данный этап необходим для того, чтобы структуры привести к более реалистичному виду и перераспределению составных элементов композита. Следующий этап включает в себя предварительное гидростатическое сжатие, которое выполняется для устранения больших пор между структурными элементами композита и приведения двух разных структур к приблизительно одинаковым размерам $63 \times 63 \times 63$ Å. Далее прикладывается гидростатическое сжатие при температуре 1000 К до максимально возможных плотностей. Такая температура выбрана для активации ковалентных связей между чешуйками графена [1]. Для оценки прочности, полученные композитные материалы подвергаются одноосному растяжению.

Численные эксперименты проводятся в свободно распространяемом пакете МД моделирования LAMMPS. Для описания межатомных взаимодействий применяются два потенциала – потенциал AIREBO для взаимодействия углерод-углерод и потенциал Морзе для описания взаимодействий углерод-металл и металл-металл. Параметры для потенциала выбраны из предложенных в работах [2-4].

В работе получено, что из двух композитов (на основе никеля и на основе меди) лучшими механическими свойствами обладает композит графен-медь. Это можно объяснить тем, что температура плавления наночастиц меди меньше ($T_{пл} = 723$ К), по сравнению с температурой плавления наночастиц никеля ($T_{пл} = 1360$ К). Следовательно, в структуре графен-медь в процессе гидростатического сжатия при 1000 К образование новых химических связей между отдельными чешуйками графена происходит легче. В результате, модуль Юнга для композита с медью больше и равен 284 ГПа, в то время как для композита с никелем это значение равно 235 ГПа.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (грант № 20-72-10112).

ЛИТЕРАТУРА

1. Safina L.R., Baimova J.A., Krylova K.A., Murzaev R.T., Shcherbinin S.S., Mulyukov R.R. Ni–Graphene composite obtained by pressure-temperature treatment: atomistic simulations. Phys. Status Solidi RRL. 2021. P. 2100429.
2. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse potential function to cubic metals. // Physical Review. 1959. V. 114. P. 687-690.
3. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending. // Micro Nano Lett. 2018. V. 13. P. 160-164.
4. Ikawa N., Shimada S. and Tanaka H. Minimum thickness of cut in micromachining. // Nanotechnology. 1992. V. 3. P. 6-9.

КОМПОЗИТЫ АЛМАЗ-ГЕРМАНИЙ: CVD-СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОПОРИСТОГО ПОЛИ- И МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Седов В.С.¹, Мартьянов А.К.¹, Савин С.С.², Ральченко В.Г.¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² МИРЭА - Российский технологический университет, г. Москва

sedovvadam@yandex.ru

Особый вид алмазного материала – пористые алмазные пленки и монокристаллы – вызывают все больший интерес для использования в ряде приложений, для которых принципиально важным является высокое отношение площади поверхности к объему [1]. В частности, подобный пористый алмаз имеет перспективу применения в электрохимии, электронике, высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также при изготовлении 3D-детекторов ионизирующего излучения и механически прочных фильтров. Пористость поверхности алмаза также может быть использована для регулирования смачиваемости алмазных материалов.

Нами предложен новый метод изготовления пористого алмаза путём изготовления композитных материалов алмаз-германий с последующим селективным вытравливанием германиевой компоненты (Рис. 1).



Рис. 1. Схема получения микропористых алмазных слоёв.

Для этого был применен принцип со-осаждения двух фаз из СВЧ плазмы, по аналогии с композитом алмаз-SiC [2–4]. Впервые получены поли- и монокристаллические композиционные пленки состава алмаз-германий. Синтез композита реализован в СВЧ-плазменном реакторе ARDIS-100 (2,45 ГГц, ООО "Оптосистемы", Троицк, Россия) в смесях $CH_4-H_2-GeH_4$ [5]. Найдены оптимальные условия формирования композита алмаз-Ge. С применением методов растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и фотолюминисценции прослежена эволюция структуры пленок с температурой подложки. Показано, что образование зерен Ge в матрице алмаза имеет место при относительно низких температурах 750 – 800°C, а при более высоких температурах 850 – 950°C алмазная фаза доминирует за счет более высокой скорости роста и блокирования развития зерен Ge. С использованием селективного травления германиевой компоненты в смеси плавиковой и азотной кислот получены образцы микропористого поли- и монокристаллического алмаза.

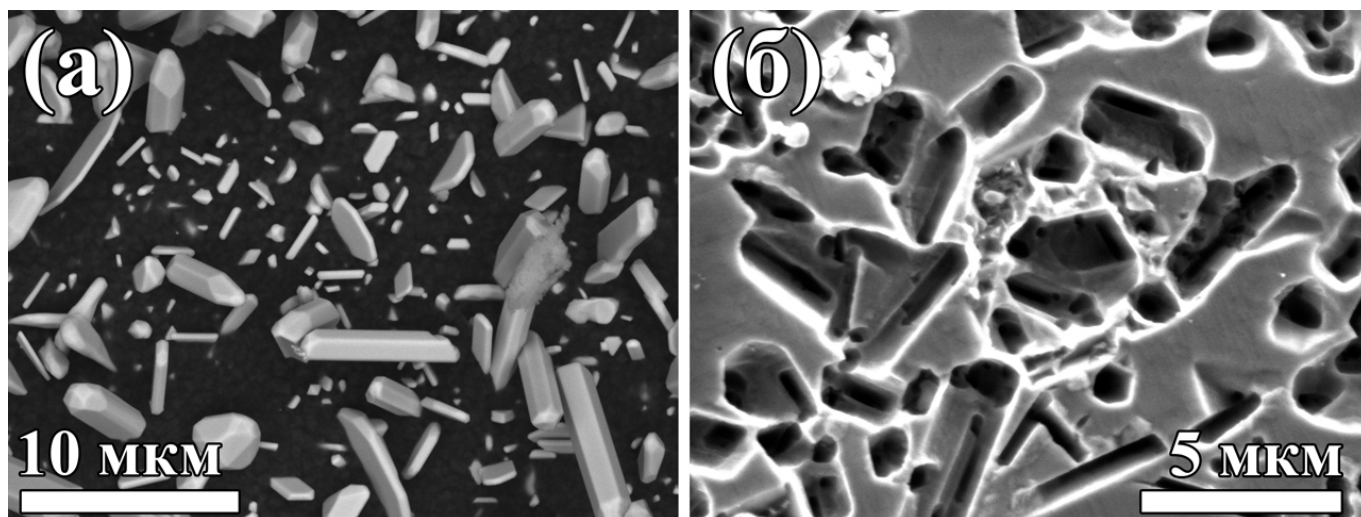


Рис. 2. Изображения РЭМ:
 (а) микрокристаллического композита алмаз-германий,
 и (б) пористого монокристаллического алмаза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 21-72-10153.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang J. et al. Porous single-crystal diamond // Carbon. 2021. Vol. 183. P. 259–266.
2. Zhuang H. et al. Diamond network: template-free fabrication and properties // ACS Appl. Mater. Interfaces. ACS Publications, 2015. Vol. 7, № 9. P. 5384–5390.
3. Sedov V.S. et al. Co-deposition of diamond and β -SiC by microwave plasma CVD in H₂-CH₄-SiH₄ gas mixtures // Diam. Relat. Mater. 2019. Vol. 98. P. 107520.
4. Yurov V.Y. et al. Epitaxial growth of 3C-SiC film by microwave plasma chemical vapor deposition in H₂-CH₄-SiH₄ mixtures: Optical emission spectroscopy study // J. Vac. Sci. Technol. Vac. Surf. Films. American Vacuum Society, 2021. Vol. 39, № 2. P. 023002.
5. Sedov V. et al. Growth of polycrystalline and single-crystal CVD diamonds with bright photoluminescence of Ge-V color centers using germane GeH₄ as the dopant source // Diam. Relat. Mater. 2018. Vol. 90. P. 47–53.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОКРЫТИЙ СИСТЕМЫ $ZrB_2 - MoSi_2 - SiC$ НА УУКМ

Синицын Д.Ю.¹, Бубненко И.А.¹, Аникин В.Н.², Маркова И.Ю.¹,
Вербец Д.Б.¹, Бардин Н.Г.¹, Швецов А.А.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² ФГУП «ВНИИТС», г. Москва

sindime@list.ru

В настоящее время одной из наиболее актуальных задач аэрокосмической отрасли (АКО) является создание защиты сильнонагруженных деталей летательных и космических аппаратов, работающих одновременно в условиях износа и воздействия коррозионно-активных сред.

Поэтому на смену использовавшимся ранее жаростойким сплавам, оксидной керамике в чистом виде и материалам класса C–SiC, которые способны работать при температурах не выше 1650 °C [1, 2], приходят монокристаллическая ультравысокотемпературная керамика (УВТК) и различные углеродные композиционные материалы (УКМ).

При всех своих достоинствах (высокие удельные характеристики, которые способны повышаться с ростом температуры) УКМ активно окисляются кислородом выше 400 °C [3]. Поэтому необходимо наносить защитное покрытие, которое должно обладать высокой теплопроводностью, коэффициентом линейного термического расширения (КТЛР) близким к КТЛР основы, высокой прочностью и трещиностойкостью. Образование стекловидных высоковязких пленок может дополнительно повысить жаростойкость за счет залечивания трещин и отражения теплового потока.

В качестве таких покрытий в работе использованы покрытия системы ZrB_2-MoSi_2-SiC с различным соотношением ZrB_2 и $MoSi_2$, нанесённые на поверхность УКМ из шликерной суспензии, затем термообработанные (отжиг под давлением на установке горячего прессования) и дополнительно просилицированные. В ходе работы подобран оптимальный режим термообработки и барьерный слой для снижения разности КТР основы и покрытия.

Определены фазовый состав методом РФА и количественный химический состав гравиметрическим методом (таблица 1), проведены испытания физико-механических свойств – прочности на трёхточечный изгиб (ГОСТ 18228-94) (рис. 1, а), твёрдости (рис. 1 б) и ударной вязкости по методу Шарпи (ГОСТ 9454-78), а также испытания на кратковременную жаростойкость (рис. 2).

Таблица 1

**Химический состав просилицированных образцов,
определённый гравиметрическим методом**

Образец	Содержание, массовых долей, %			
	C	Si	SiO ₂	SiC
ZSM40	83,84	3,72	1,10	11,34
ZSM35	62,02	12,11	0,94	24,93
ZSM30	63,87	9,91	0,72	25,50
ZSM25	60,74	11,57	0,33	27,36
ZSM20	62,67	11,51	0,63	25,19
ZSM10	63,97	11,16	0,36	24,51
ZS	64,26	9,47	0,63	25,64

Примечания: число после М в маркировке покрытия показывает содержание $MoSi_2$ в массовых процентах.

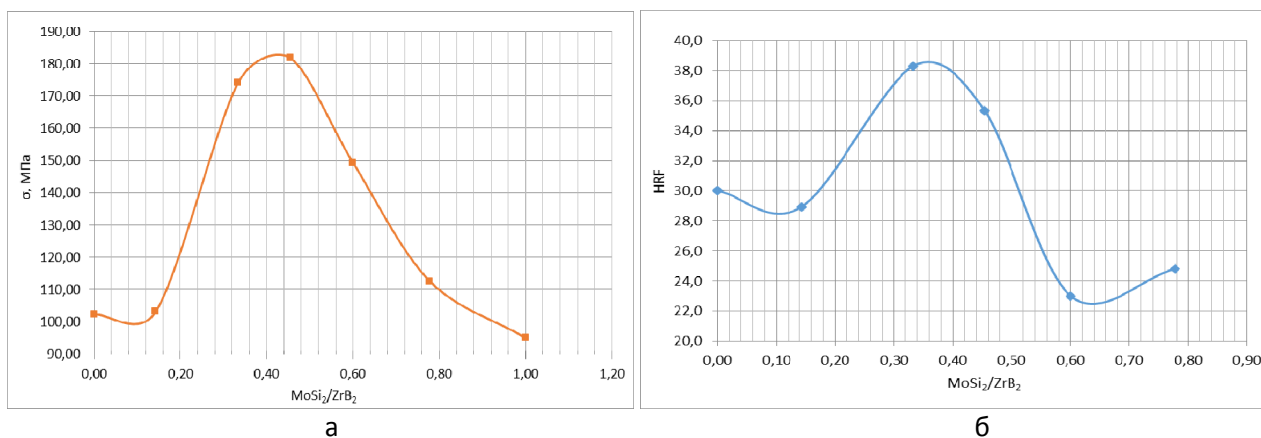


Рис. 1. Зависимость прочности на трёхточечный изгиб (а); зависимость твёрдости (по шкале HRF) (б) от соотношения ZrB₂ и MoSi₂ в покрытии

Значение прочности постепенно повышается от состава ZSM40 до ZSM25, достигая максимума, затем незначительно снижается для ZSM20 и резко падает для ZSM10. Далее значение прочности остаётся практически на том же уровне для ZS. Как и для значений прочности на изгиб для значений твёрдости наблюдается тенденция к увеличению механических свойств при увеличении доли диборида циркония от 40 (ZSM40) до 60 масс. % (или равнозначно при уменьшении доли MoSi₂ от 40 до 25 –20 масс. %). Также наблюдается чёткая корреляция между долей карбида (таблица 1) и ростом физико-механических характеристик.

Испытания на кратковременную жаростойкость были проведены с помощью аппарата «мультиплаз 2500-м» в течение не менее 20 с в режиме косвенной дуги при расстоянии расположенного под углом 45° к поверхности образца сопла 10 см.

Из полученных результатов следует, что наиболее высокими показателями жаростойкости обладают просилицированные образцы с покрытиями составов ZSM25 – ZSM10, наименьшее изменение массы характерно для ZSM10 (соотношение MoSi₂/ZrB₂ = 0,14) (0,078 %) и ZSM20 (соотношение MoSi₂/ZrB₂ = 0,33) (0,0842 %) (рис. 2).

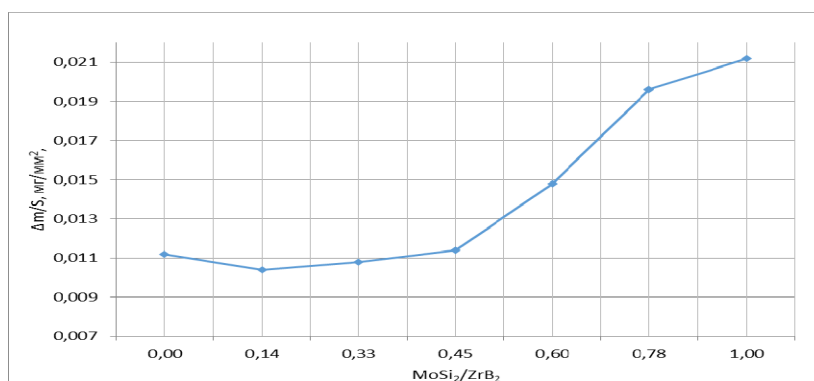


Рис. 2. Зависимость кратковременной жаростойкости от соотношения ZrB₂ и MoSi₂ в покрытии

Таким образом, установлено, что основную роль в защите от окисления играет покрытие, а тугоплавкая фаза SiC – в повышении прочности на изгиб и твёрдости матрицы УКМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Е.Н. Каблов, Д.В. Гращенко, Н.В. Исаева и др. Перспективные высокотемпературные керамические композиционные материалы // Российский химический журнал. 2010. № 1. С. 20–24.
2. Лебедева Ю.Е., Н.В. Попович, Л.А. Орлова и др. Защитные высокотемпературные покрытия для композиционных материалов на основе SiC // Труды ВИАМ. 2013. № 2.
3. Chen, Wang. Numerical analyses of ablative behavior of C/C composite materials international // J. Heat and Mass Transfer. 2016. Vol. 206. P. 2832–2852.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ АЛМАЗНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ВИДИМОГО ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ ТЕМПЛАТОВ

Совык Д.Н.¹, Одинцов К.А.^{1,2}, Юров В.Ю.¹, Масалов В.М.^{1,3},
Хомич А.А.¹, Дьяков С.А.⁴, Ральченко В.Г.¹

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

² Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³ Институт физики твёрдого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, г. Черноголовка Московской обл.

⁴ Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

sovyk@nsc.gpi.ru

Фотонные кристаллы (ФК) – среды с периодически модулированным показателем преломления света, позволяют управлять световыми потоками, усиливая, ослабляя или разделяя их. Алмаз является одним из немногих материалов для создания ФК видимого диапазона благодаря высокому показателю преломления ($n=2,4$) и оптической прозрачности, обладая при этом высокими прочностью, теплопроводностью, наличием центров окраски, таких как NV, SiV и других. Ранее ФК из нанокристаллического алмаза были получены зарастиванием алмазом пустот в темплате из объемного опала (периодической структуры из субмикронных сфер SiO₂, получаемой путем самосборки) в процессе осаждения из газовой фазы [1,2]. Предпочтительным, однако, является создание ФЛ из монокристаллического алмаза, что позволило бы минимизировать потери из-за рассеяния на границах зёрен. Концепция изготовления монокристалльного ФК основана на проращивании алмаза методом CVD сквозь поры опалового слоя, уложенного на алмазной подложке, что было продемонстрировано для случая монослоя сфер SiO₂ [3]. Мы реализовали этот подход для опаловых пленок толщиной несколько монослоев по схеме на Рис. 1, и изготовили опаловые структуры, «запечатанные» в толще алмаза.

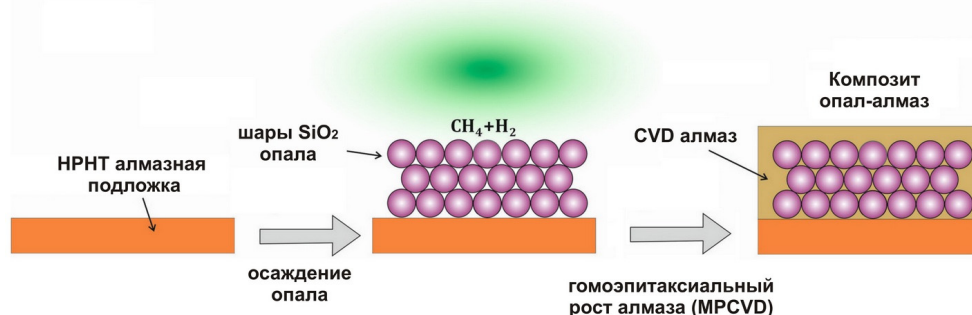


Рис. 1. Схема получения композита опал-алмаз путем эпитаксии и проращивания алмаза в СВЧ плазменном реакторе сквозь поры в опаловой пленке на подложке из алмазного монокристалла.

Опаловые пленки наносили из суспензии монодисперсных сферических частиц SiO₂ размерами 220-240 нм на подложки монокристаллов НРНТ алмаза с ориентацией (100). Эпитаксию алмаза проводили с СВЧ-плазмохимическом реакторе ARDIS-100 (ООО Оптосистемы) при условиях: мощность СВЧ магнетрона около 2,8 кВт, давление 7,2 кПа, температура подложки 830°C, концентрация метана в смеси с водородом варьировалась от 3% до 8%. Измерены спектры отражения полученных образцов при углах падения света $\theta=15^\circ-60^\circ$. Показано, что для исходного опала и выращенного композита сохраняется высокая упорядоченность структуры, дающая брэгговское отражение света на длине волны $\lambda_{\max(111)}$, характерное для ФК:

$$\lambda_{\max(111)} = 2d_{111} \cdot \sqrt{\varepsilon_{\text{eff}} - \sin^2 \theta} \quad (1)$$

где $d_{111}=0.816 D$ – период решётки опала со структурой ГЦК и ориентацией (111), состоящей из шаров диаметром D , ε_{eff} – эффективная диэлектрическая проницаемость ФК, θ – угол падения света (0° при нормальном падении). Пик отражения $\lambda_{max(111)}$ композитов опал-алмаз находился в видимом диапазоне, смещаясь в красную область при заполнении пор опала алмазом, в согласии с уравнением (1). Для сравнения с экспериментом методом матрицы рассеяния проведено численное моделирование (решение уравнений Максвелла) для спектров отражения темплатов и полученных алмазных ФК.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, проект № 21-12-00403.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Zakhidov, R. H. Baughman, Z. Iqbal, et al. Carbon structures with three-dimensional periodicity at optical wavelengths // Science. 1998. Vol. 282, P. 897-901.
2. В.Г. Ральченко, Д.Н. Сovsky, А.П. Большаков и др. Получение прямых и обратных опаловых матриц из алмаза методом осаждения из газовой фазы // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 6, С. 1069-1071.
3. B. Dai, G. Shu, V. Ralchenko et al. 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // Diamond and Related Materials. 2017. Vol. 73, P. 204–209.

ИМПЕДАНС УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Соколовский Д.Н.^{1,2}, Волкова Я.Ю.², Осадченко В.Х.², Ибарра Л.²

¹ Уральский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ,
г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

dmitry.sokolovsky@urfu.ru

Как известно, электронные свойства нанотрубок определяются их геометрией [1], и сильно меняются при воздействии давления или напряжения, что может быть использовано при создании различных электромеханических устройств и преобразователей [2]. Существует ряд теоретических моделей, согласно которым в жгутах углеродных нанотрубок могут возникать связи между соседними нанотрубками, так называемый процесс полимеризации нанотрубок, при этом механические и электронные характеристики подобных полимеров сильно зависят от геометрии исходных углеродных нанотрубок [3].

Исследования влияния высокого давления на комплексное сопротивление углеродных нанотрубок проводились с использованием камер высокого давления типа “закругленный конус – плоскость” с проводящими алмазными наковальнями [4]. Размер образца в такой камере составлял около 200 мкм, а толщина слоя порядка 20 – 30 мкм.

Диаметр нанотрубок в образце составлял 0,7 – 1,3 нм. Содержание одностенных углеродных нанотрубок в образце порядка 99%.

Для получения частотных спектров импеданса использовался измеритель импеданса Solartron FRA-1172, амплитуда синусоидального сигнала составляла 10 мВ, диапазон сканирования частоты от 50 Гц до 200кГц. Частотные зависимости комплексного сопротивления анализировались графоаналитическим методом с использованием программных пакетов Voicamp и Z-View 2.3.

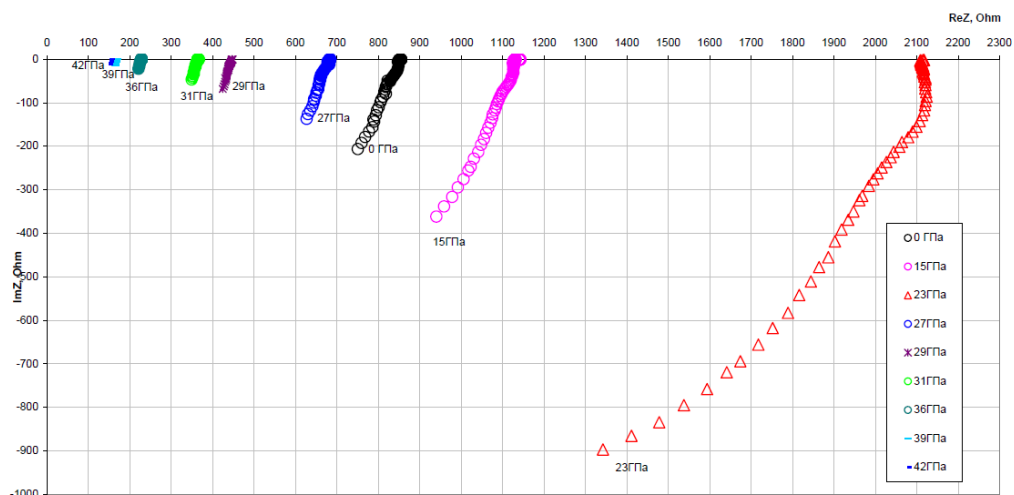


Рис. 1. Модификация годографов импеданса одностенных углеродных нанотрубок при различных давлениях

На рисунке 1 представлены барические зависимости импеданса образцов одностенных нанотрубок. В диапазоне давлений до 27 ГПа годографы импеданса представляют собой две перекрывающиеся окружности, а при давлении выше 27 ГПа наблюдалась только одна окружность. Как видно из рисунка, импеданс имеет наибольшую емкостную составляющую при давлении 23 ГПа. Полученные результаты хорошо согласуются с ранее полученными данными по измерениям барических зависимостей электрического сопротивления и термоЭДС.

Так, наблюдаемые особенности при давлении около 23 ГПа могут свидетельствовать о фазовых переходах второго рода, обусловленных преобразованиями структуры образца. Это может объясняться формированием двумерных или трехмерных структур на основе нанотрубок [3]. При более высоких давлениях, вероятно, происходит частичное разрушение нанотрубок наибольших диаметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В. Транспортные свойства углеродных нанотрубок // Успехи физических наук. – 2009. – Т. 179, №3. С.225–242.
2. Lee J., Kim J. et al. Ultra-robust wide-range pressure sensor with fast response based on polyurethane foam doubly coated with conformal silicone rubber and CNT/TPU nanocomposites islands // Composites Part B: Engineering. 2019. V 177. P. 107364.
3. Hu M., Zhao Z. et al. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes // Scientific Reports. 2013. V 3. P. 1331.
4. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н. и др. Давление 2,5 мегабара в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо // Письма в ЖЭТФ. 1972. Т. 16, № 4. С. 240–242.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбЦИИ CO₂ НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

**Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Гринченко А.Е.,
Школин А.В., Фомкин А.А.**

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

o.solovtsova@phyche.ac.ru

В основе декарбонизации экономики лежит не только переход к альтернативным энергосберегающим технологиям нового поколения, но и повышение эффективности существующих промышленных процессов в части оптимизации выбросов CO₂ и глубокой переработки отходов. Микропористые угли, полученные из отходов растительного сырья, рассматриваются как эффективные сорбенты для процессов улавливания и аккумуляции углекислоты, что актуально, например, для ТЭС с низконапорными выбросами. К таким сорбентам предъявляются особые требования к селективности и диффузионным характеристикам по отношению к извлекаемому компоненту. Поэтому задача поиска оптимальных технологических процессов для синтеза новых эффективных АУ является важной и актуальной научной задачей. Цель работы заключалась в синтезе новых нанопористых сорбентов из растительных отходов (скорлупы орехов) и исследование влияния условий синтеза на пористую структуру и их адсорбционные свойства по отношению к CO₂. Широкая сырьевая база, а в России общее производство всех орехоплодных культур в 2017 году, согласно Росстату, составило 15,6 тыс. т [1], определяет перспективность данного вида АУ.

Синтез активированного угля из скорлупы фундука и грецкого ореха состоял из стадии подготовки сырья, карбонизации без доступа кислорода и термохимической активации. Карбонизацию прекурсора проводили в муфельной печи при температуре 600-900 °С. Термохимическую активацию полуфабриката проводили при соотношении карбонизат/КОН 1:1, 1:2 и 1:3и температуре 600-900 °С. Диапазон температур выбран в соответствии с температурами карбонизации промышленно получаемых углей [2]. В таблице 1 приведены структурно-энергетические характеристики полученных в работе углей, рассчитанные из данных низкотемпературной адсорбции азота.

Таблица 1

Структурно-энергетические характеристики полученных в работе активных углей из отходов пищевого производства.

Тип	W ₀ , см ³ /Г	E ₀ , кДж/моль	x ₀ , нм	S _{БЭТ} , м ² /Г	W _с , см ³ /Г	W _{ме} , см ³ /Г	Прим.
АУГ	0,64	20,3	0,59	1480	0,64	0,006	КОН (1:2), выдержка 60 минут при 800°С
АУФ	0,58	24,9	0,48	1440	0,64	0,06	КОН (1:3), выдержка 60 минут при 800°С

W₀ - объем микропор; *E₀* – характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару (бензол); *E* - характеристическая энергия адсорбции по стандартному пару (азоту); *x₀*, - полуширина микропор; Расчет в области мезопор: *W_с*, - полный объем пор, *S_{ме}*, - площадь мезопор, *W_{ме}*, - объем «мезопор» = *W_с* - *W₀*

В интервале давлений от 0.1 Па до 1 МПа и температур от 177 до 360 К адсорбцию CO₂ исследовали на полуавтоматической адсорбционной весовой установке [3, 4]. Максимальная абсолютная погрешность измерения, составила ±0.01 ммоль/г с доверительной вероятностью 95%

(погрешность измерения составляет в среднем около 1%). Изотермы адсорбции представлены на рисунке 1.

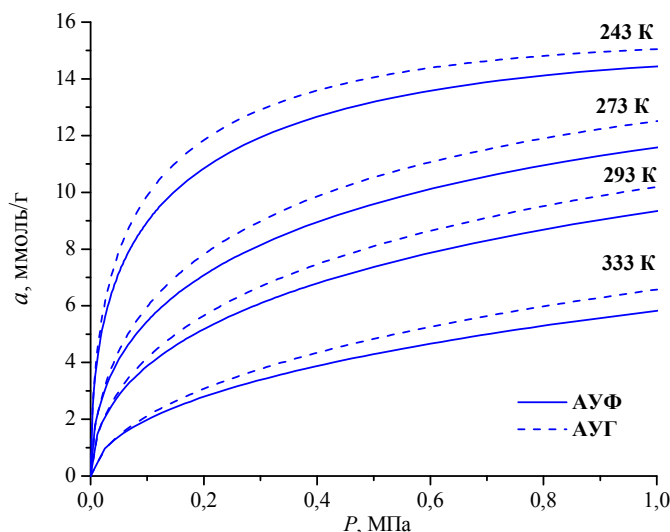


Рисунок 1. Изотермы адсорбции CO₂ на образцах АУГ и АУФ.

Угли, активированные при 800 °С и соотношении карбонизат : активатор 1:3, имели оптимальную структуру пор. Кроме того, обладали наилучшей способностью улавливать CO₂ при различных температурах адсорбции. Способность активированного угля к адсорбции CO₂ связана с его текстурными свойствами, а объем микропор играет ведущую роль. С повышением температуры адсорбции способность активированного угля к адсорбции CO₂ постепенно снижалась. Согласно приведенным на рисунке 1 данным, синтезированные АУ из скорлупы грецкого ореха и фундука характеризуются высокой емкостью по отношению к диоксиду углерода. Максимальная емкость образца АУГ из скорлупы грецкого ореха при температуре 243 К и давлении 1 МПа достигает 15 ммоль/г, а АУФ 14 ммоль/г, что превышает емкость ранее исследуемых углей, например [5, 6]. Исследованный в работе подход к синтезу позволяет получать функциональные адсорбенты из сырья, представляющего собой отходы, и имеющие реальный потенциал использования в адсорбционных системах улавливания и хранения CO₂.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 122011300053-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.agroinvestor.ru/investments/article/29914-dayte-investoram-na-orekhi/> Klafi W. // Biomass and Bioenergy. 2001. V. 20. P. 57-62.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. Под общ. ред. А.В. Тарасова. М.: Металлургия. 2000. 352 с.
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A. Measurement Techniques. 2018. 61. С. 395-401.
4. Shkolin A.V., Fomkin A.A. Men'shchikov I.E., Kharitonov V.M., Pulin A.L. Patent RU, No RU2732199. 2020, Bull No 26.
5. Quan C., Wang H., Jia X., Gao N. Journal of the Energy Institute. 2021. 97. 92-99.
6. Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., Гореликов В.Н., Меньщиков И.Е. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2021. Т. 57, № 6, С. 563-567.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ДИСПЕРСИОННОЙ ФАЗЫ САЖЕВЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Григорьева Т.А.

Сибирский федеральный университет, Красноярск

opstebeleva@mail.ru

Понимание фундаментального поведения углеродных наночастиц в сложных водных суспензиях важно для совершенствования нанотехнологий. С этой целью используют различные физические методы воздействия на водную суспензию. Это магнитные и электростатические поля, электромагнитные поля различной частоты, лазерное воздействие, ультразвуковая обработка различной интенсивности и длительности, методы электрохимического воздействия и т.д. В работах Кашкиной Л.В., Стебелевой О.П. и др. («Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2012, 2014, 2018 г.) проведен анализ изменения дисперсной фазы сажевых суспензий под действием высокоэнергетического кавитационного воздействия. Однако, при этих воздействиях изменяются свойства не только дисперсной фазы, но и дисперсионной (водной) среды. Вода переходит в метастабильное состояние (активация воды), которое характеризуется измененными физико-химическими свойствами.

В работе изучены свойства активированной воды после кавитационного гидродинамического воздействия. Обработка производилась в режиме суперкавитации в 2-х генераторах HG1, HG2 мощностью электродвигателей 1 и 4 кВт, скорость вращения ротора $n = 10\,000, 2800$ об/мин соответственно. Временной интервал обработки 30–300 с с шагом 30 с. Известно, что для воды любая безреагентная активация приводит к одинаковой направленности изменениям ее физико-химических свойств. Это повышение pH, снижение ОВП, увеличение удельной электропроводности, снижение вязкости и поверхностного натяжения. Проведенное исследование подтверждает это. Отличия имеются в динамике изменения этих параметров. В работе методом отрыва кольца было проведено измерение поверхностного натяжения воды при кавитации. В процессе кавитационной обработки в генераторах HG1, HG2 наблюдалось повышение температуры воды в зависимости от мощности генератора и времени кавитационного воздействия. С ростом температуры поверхностное натяжение уменьшалось. Это характерно и для обычной воды. Однако на кривой $\sigma(T)$ для воды, полученной в генераторе с мощностью 4 кВт, существует участок 31–35 °С с немонотонной температурной зависимостью. Наблюдается минимум σ (рис. 1б). Для табличных данных в этой области температур особенностей нет (рис. 1в) [1].

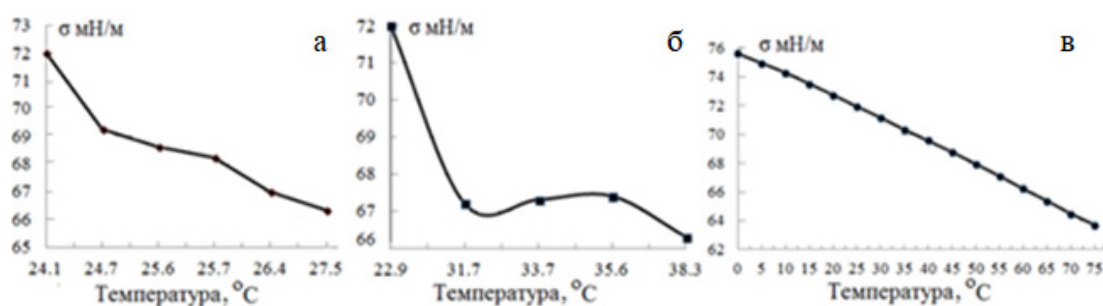


Рис. 1. Зависимость коэффициента поверхностного натяжения σ от температуры: генератор HG1 (а), генератор HG2 (б), табличные данные (в)

Появление минимума на кривой $\sigma(T)$ (рис.1б) коррелирует с особенностями на температурной кривой изотермической сжимаемости K_T для воды (рис. 2), $K_T = (\delta \ln p / \delta \ln P)_T$, где ρ – плотность, кг/м³; P – давление, бар.

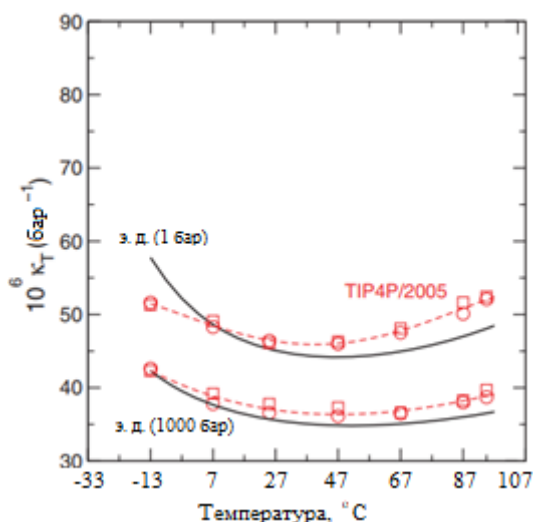


Рис. 2. Термодинамическая аномалия воды – изотермическая сжимаемость (пунктирная линия – расчетные данные, сплошные линии – экспериментальные данные) [2]

Вода – лабильная система и ее состояние зависит от множества факторов: температура, влажность, время суток, откуда получена и т.д. Это является причиной некоторого сдвига положения минимума на полученной в работе экспериментальной кривой $\sigma(T)$ относительно кривой, представленной в работе [2].

Аномалия сжимаемости проявляется в следующем. В обычных жидкостях сжимаемость всегда уменьшается с понижением температуры. В воде при охлаждении ниже 46°C сжимаемость растет. Природа этой аномалии до сих пор не ясна и активно обсуждается. В настоящее время единого мнения о структуре воды нет. В работе [3] высказано предположение, что свойства воды формируют на равных правах частицы трех типов. Это молекулы H_2O и ионы H_3O^+ и OH^- , которые совершают свободное тепловое движение, сталкиваются, обмениваются протонами и взаимно превращаются. В [4] рассмотрено изменение геометрического и электронного строения кластера $(\text{H}_2\text{O})_5$ при его ионизации. Показано, что не только наличие протона в объемной воде, но и ионизация существующих водных кластеров способны существенным образом изменить структуру водородных связей в воде и физико-химическое состояние системы. Кавитация – многофакторный процесс, который сочетает различные внешние воздействия на обрабатываемую среду. Известно, что в условиях кавитации при коллапсе кавитационных пузырьков температура достигает $1000\text{--}2000^{\circ}\text{C}$, давление $100\text{--}1500$ МПа. В работах [5, 6] приведены результаты исследований фазовых превращений воды под действием высоких давлений. В работе [5] при ударном сжатии воды наблюдалось изменение взаиморасположения молекул воды и образование смеси вода–лед VII. Можно предположить, что появление минимума поверхностного натяжения в области существования термодинамической аномалии воды связан с динамическим фазовым переходом в кавитационно-активированной воде и изменением ее свойств. Определенную роль при этом, по-видимому, играют ударные волны при коллапсе кавитационных пузырьков.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-48-243001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А.А., Григорьев Б.А. Таблицы теплофизических свойств воды и водяного пара. М: МЭИ. 1999. 168 с.
2. Pi H.L., Aragonés J.L., Vega C. et al. Anomalies in water as obtained from computer simulations of the TIP4P/2005 model: density maxima, and density, isothermal compressibility and heat capacity minima // Molecular Physics. 2009. 107(4–6). P.365-374.

3. Васин А.А., Волков А.А. Модельная среда с тепловыми и транспортными свойствами жидкой воды // Журнал технической физики. 2020. 90(9). С.1470–1474.
4. Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И. и др. Перестройка структуры циклического кластера воды (H₂O)₅ в процессах ионизации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. 58(12). С.3–6.
5. Альтшулер Л.В., Баканова А.А., Трунин Р.Ф. Фазовые превращения при сжатии воды сильными ударными волнами // Доклады Академии наук СССР. 1958. 121(1). С. 67–69.
6. Савиных А.С., Гаркушин Г.В., Канель Г.И. Затвердевание воды при динамическом сжатии и его влияние на динамику ударных волн // Чебышевский сборник. 2017. 18(3 (63)). С.461–468.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЯ, УСИЛЕННОГО СВЕРХТОНКИМИ АЛМАЗНЫМИ ПЛЕНКАМИ (ДИАМАНОМ): АВ ИНИТЮ ИССЛЕДОВАНИЕ

Степанова Х.С.^{1,2}, Ларионов К.В.^{3,4}, Сорокин П.Б.^{2,3}

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, г. Москва

² Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

³ ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк

⁴ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

khris_peace@yahoo.com

Изучение стабильности и механических характеристик композиционных материалов на основе ряда лёгких металлов (напр. Al, Mg) и сверхтонких алмазных плёнок (диаманов) актуально как в научном, так и в техническом плане. Высокие значения констант упругости алмаза делают его перспективным кандидатом для использования в качестве наполнителя в композиционных материалах на основе металлов.

В настоящей работе исследовались механические свойства нанокompозита, полученного путем армирования алюминиевой матрицы алмазными нанолентами. Рассмотрен случай равномерного распределения нанолент в матрице Al в предположении, что такая конфигурация приведет к максимальному повышению механических характеристик.

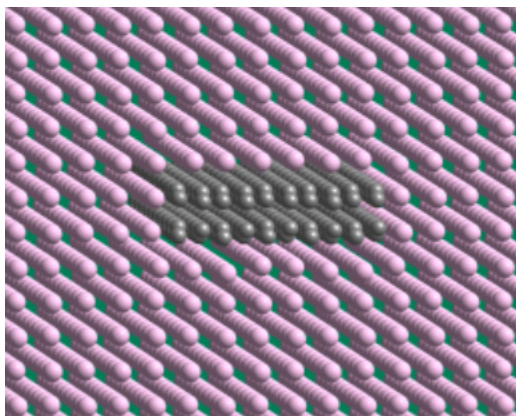


Рис. 1. Атомная структура композита алюминий/алмазная нанолента. Атомы алюминия и углерода показаны розовым и серым цветами, соответственно.

Нами была изучена стабильность алмазных нанолент и получены для них значения констант упругости в зависимости от их обратных ширин методом функционала плотности (density functional theory, DFT). После мы поместили алмазные ленты, убрав при этом все атомы водорода, в металлическую матрицу, изучили стабильность полученного композита, оценили энергии связей и упругие константы тонких алмазных пленок в зависимости от их обратных ширин, а также оценили критическое значение сдвигового напряжения углеродной наноструктуры внутри матрицы. Все расчеты проводились с использованием программы VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package).

Полученные данные позволят в дальнейшем проводить целенаправленные эксперименты для получения нанокompозитов нового поколения, обладающих превосходящими физико-химическими характеристиками, которые могут быть использованы в широкой области деятельности в том числе в космической и оборонной промышленности.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РНФ №21-12-00399. Расчеты проведены с использованием ресурсов вычислительного кластера НИТУ «МИСиС».

ЛИТЕРАТУРА

1. D. G. Kvashnin, M. Ghorbani-Asl, D. V. Shtansky, D. Golberg, A. V. Krasheninnikov and P. B. Sorokin. Mechanical properties and current-carrying capacity of Al reinforced with graphene/BN nanoribbons: a computational study // *Nanoscale*, 2016, 8, 20080
2. Л. А. Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, Алмазоподобный нанослой C₂N – диамант: моделирование структуры и свойств, Письма в ЖЭТФ, 2009, том 90, выпуск 2, 144–148

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 И ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Столярова С.Г., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

Институт неорганической химии им. А. В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

stolyarova@niic.nsc.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) получили широкое распространение в качестве источников питания не только для современной бытовой техники и смартфонов, но и в качестве источников бесперебойного питания для метро, аэропортов, больниц, центров хранения данных и т.д. Высокий спрос на ЛИА и их производство для электромобилей привело к резкому удорожанию лития. Однако, уже на данный момент есть решение этой проблемы – заменить дорогой литий на более дешевый и безопасный натрий [1]. Замена литиевых материалов на аналогичные с натрием невозможна в случае со стандартным анодным материалом – графитом. Интеркаляция натрия между слоями графита практически не происходит, из-за чего емкость анодного материала из графита не превышает ~ 100 мАч/г [2]. Для создания рабочих прототипов НИА сравнимых с ЛИА необходим анодный материал с емкостью порядка 300-400 мАч/г. В качестве решения этой проблемы можно использовать гибридные материалы на основе дисульфидов переходных металлов и углеродной компоненты. Высокая емкость материала в этом случае обеспечивается сульфидом, а углеродная компонента предотвращает деградацию материала за счет увеличения проводимости и предотвращения значительного объемного расширения при встраивании натрия. Наноструктурированный MoS_2 можно назвать одним из перспективных кандидатов для НИА, из-за стабильности на воздухе, большого межплоскостного расстояния 0.65 нм и высокой емкости, которая обеспечивается реакциями интеркаляции и конверсии. В качестве углеродной компоненты наиболее перспективными являются графеновые материалы с большим межплоскостным расстоянием и большим числом дефектов для эффективного накопления натрия. Схожесть элементарных ячеек графена и MoS_2 и возможность образования связей между этими компонентами [3] позволяет эффективно накапливать литий и должно иметь положительный эффект в случае с натрием.

В нашей работе терморасширенный графит (TG) был получен из порошка или аэрогеля оксида графита путем резкого нагрева в кварцевом реакторе при температурах 400-700 °С. Далее восстановленный продукт диспергировали, смешивали с тиомолибдатом аммония $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ и добавляли соляную кислоту до полного выпадения осадка MoS_3/TG . Полученный коричневый продукт фильтровали и сушили на воздухе. Для получения готового материала смесь MoS_3/TG помещали в графитовую пресс-форму и прессовали при температурах 400-600 °С и давлении 100 бар. При нагревании происходило разложение трисульфида молибдена до MoS_2 . Полученные образцы MoS_2/TG исследовались набором методов (СЭМ, КРС спектроскопия, РФА, РФЭС) и тестировались в натрий-ионных полужайках. Для изучения взаимодействия натрия с MoS_2/TG готовые ячейки исследовали методами циклической вольтамперометрии и спектроскопии электрохимического импеданса. Содержание дисульфида, температура синтеза гибридного материала и структура исходного TG влияют на взаимодействие готового материала с натрием. Было показано, что лучшую емкость по натрию – 518 и 313 мАч/г при плотности тока 0.05 и 2 А/г можно достигнуть при низких температурах синтеза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Стипендии Президента Российской Федерации (SP-2788.2022.1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nayak P., Yang L., Brehm W. et al. From Lithium-Ion to Sodium-Ion Batteries: Advantages, Challenges, and Surprises // *Angewandte Chemie - International Edition*. 2018. 51(1). P. 102-120.
2. Hou H., Qiu X., Wei, W. et al. Carbon anode materials for advanced sodium-ion batteries // *Advanced Energy Materials*. 2017. 7(24). P. 1602898
3. Stolyarova S. G., Koroteev V. O., Shubin Yu. V. et al. Pressure-Assisted Interface Engineering in MoS₂/Holey Graphene Hybrids for Improved Performance in Li-ion Batteries // *Energy Technology*. 2019. 7(10). P. 1-11.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СТОМАТОЛОГИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Султанова Г.Х.^{1,2}, Кравчук К.С.¹, Гладких Е.В.^{1,2}

¹ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

² Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный

sultanova.gkh@phystech.edu

Использование полимерных конструкций, полученных при помощи аддитивных технологий, является перспективным направлением в современной стоматологии [1]. Они находят широкое применение в производстве зубных протезов, окклюзионных шин [2, 3]. Исследование свойств необходимо для выявления материалов, которые могут быть использованы в упомянутых целях. Необходимо также принять во внимание возможность деградации поверхностей и свойств стоматологических конструкций в ходе эксплуатации, которая подразумевает длительное нахождение в полости рта. Такая среда может повлиять на физико-механические свойства используемых материалов. Для имитации длительного эксплуатационного процесса используется процедура искусственного ускоренного старения [4].

В данной работе были исследованы образцы трех материалов, полученных при помощи фрезерования и аддитивных технологий, а именно - 3D-печати. Это образцы Vipi Block PMMA производства Бразилии, Promium Flexible (Zirkonzahn) производства Италии и образцы, полученные на 3D принтере. Измерения проводились на образцах каждого из материалов с одним из двух видов поверхности: полированным и не имеющим полировку.

На половине образцов была измерена шероховатость поверхности на оптическом профилометре SNeox (Sensofar, Испания), на нанотвердомере НаноСкан-4D (ТИСНУМ, Россия) были измерены твердость и модуль упругости методом инструментального индентирования, а также проведены испытания на линейный износ, испытания на трехточечный изгиб осуществлялись на универсальной испытательной машине Instron 5982. Вторая половина образцов была подвергнута процессу искусственного старения в климатической камере, который заключается в выдерживании образцов в воде при повышенной температуре. После чего на этой группе образцов были проведены все испытания, перечисленные выше.

Наибольшее значение шероховатости на неполированных образцах показали образцы, напечатанные на 3D принтере, как до, так и после старения. Шероховатость полированных образцов возросла. Коэффициент трения, измеренный при помощи сферического индентора диаметром 1 мм, коррелирует с параметром шероховатости Rz. При абразивном износе, исследуемом с использованием сферы диаметром 130 мкм, ширина и глубина канавок, коэффициент трения и линейный износ не отличаются существенно у образцов, прошедших ускоренное старение, и исходных. Наименьшими значениями коэффициента линейного износа, глубинами и ширинами канавок обладают образцы Vipi, что говорит об их высокой износостойкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Özcan M. et al. Materials and manufacturing techniques for polymeric and ceramic scaffolds used in implant dentistry // Journal of Composites Science. 2021. Т. 5. №. 3. С. 78.
2. Zafar M. S. Prosthodontic applications of polymethyl methacrylate (PMMA): An update // Polymers. 2020. Т. 12. №. 10. С. 2299.
3. Alla R. et al. Conventional and contemporary polymers for the fabrication of denture prosthesis: part I—overview, composition and properties // Int J Appl Dent Sci. 2015. Т. 1. №. 4. С. 82-89.
4. ASTM F1980 A. Standard Guide for Accelerated Aging of Sterile Barrier Systems for Medical Devices // ASTM International, West Conshohoken, PA, USA. 2016. V. 07, No. November. P. 2016.

ИСКРОВОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ: ДОСТИЖЕНИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ

Суслова Е.В., Савилов С.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

suslova@kge.msu.ru

Метод искрового плазменного спекания (ИПС) – современный способ получения высокоплотных компактных образцов различного состава за счет одновременного воздействия высокого давления и температуры при действии постоянного или переменного тока, пульсирующего с высокой частотой.

Метод ИПС описан для спекания широкого круга углеродных наноматериалов (УНМ). Как правило, при ИПС в зависимости от условий и природы исходного УНМ происходит консолидация или же фазовое превращение одной аллотропной модификации углерода в другую [1]. За счёт возможности варьировать параметры спекания в широком диапазоне, такой подход позволяет изменять механические, электрические и химические свойства получаемых материалов и адаптировать их к различным областям применения: созданию высокопрочных и биосовместимых композитов, проводящих элементов и катализаторов широкого круга процессов.

Рассмотрены процессы, происходящие при консолидации различного типа УНМ при разных температуре и давлении. Показано, что температура является параметром, который наиболее сильно влияет на механизм спекания. Процесс ИПС является неравновесным, что приводит к локальному перегреву вплоть до 10000 К и пробую, в результате чего возникает плазма. Отметим, что пробой наиболее вероятен в местах дефектов углеродной структуры (места с наибольшим сопротивлением) [2]. Последующая перекристаллизация из плазмы приводит к формированию новых аллотропных модификаций углерода, например, графеновых листов при ИПС обработке углеродных нанотрубок (УНТ) или образованию новых С-С связей между отдельными УНТ [1]. Наличие гетероатомов азота и кислорода в структуре повышает вероятность формирования новых С-С связей [3].

Поверхность консолидированных УНМ можно модифицировать без разрушения их 3D-структур парами азотной кислоты [2]. Полученные материалы продемонстрировали высокую активность в качестве катализаторов конверсии алифатических вторичных С3-С4 спиртов [4].

Дальнейшие усилия в изучении ИПС УНМ должны быть направлены на уточнение механизмов, и предсказуемости свойств получаемых монолитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 18-13-00217.

ЛИТЕРАТУРА

1. Suslova E., Savilov S., Egorov A., Shumyantsev A., Lunin V. // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 293. P. 109807. DOI: 10.1016/j.micromeso.2019.109807.
2. Suslova E., Epishev V., Maslakov K., et al. // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. P. 147724. DOI: 10.1016/j.apsusc.2020.147724
3. Kis A., Csányi G., Salvétat J. P., Lee T. N., Couteau E., et al. // Nat. Mater. 2004. V. 3. P. 153. DOI: 10.1038/nmat1076.
4. Savilov S., Suslova E., Epishev V., et al. // Nanomaterials. 2021. V. 11. P. 352. DOI: 10.3390/nano11020352.

МСР-ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЙ ГРАФЕН ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ: ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Суханова Е.В., Попов З.И.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва

yekaterina.sukhanova@phystech.edu

Растущее мировое потребление электроэнергии, а также необходимость в снижении выбросов парниковых газов в атмосферу привели к увеличению интереса исследователей к поиску новых способов получения экологически чистого топлива, в том числе водородного топлива. Поскольку как солнечный свет, так и вода находятся в изобилии, то синтез водорода с помощью реакций фотокаталитического расщепления воды при воздействии солнечного излучения кажется перспективным направлением исследования. Стоит отметить, что важной задачей является повышение эффективности реакции расщепления воды, поэтому поиск новых катализаторов для данного процесса является актуальным направлением исследований. Для решения поставленной проблемы особенно перспективными кажутся наноматериалы.

Двумерные наноматериалы привлекают к себе особый интерес исследователей из-за уникальных свойств и множества возможных применений. Наиболее известным представителем является графен [1], экспериментальное получение которого в 2004 году привело к повсеместному исследованию наноматериалов различного состава, однако основным его недостатком является отсутствие запрещенной зоны, препятствующее его повсеместному применению. Для расширения областей возможного применения графена необходимо разработать подходы, позволяющие контролируемо изменять его свойства согласно заданным целям. Управлять свойствами графена можно искусственно создавая стабильные дефекты в структуре материала [2], при помощи молекулярной функционализации [3] или даже объединяя два подхода. Известно, что на поверхности графена могут наблюдаться различные дефекты, многие из которых приводят к появлению пятичленных углеродных колец в структуре наноматериала, в частности, моновакансии, дивакансии, дефекты Стоуна-Уэйльса. Интересной задачей представляется изучение влияния функционализации дефектной поверхности графена производными металлоценов, например, МСр, состоящими из радикала циклопентадиенила и атома переходного металла.

Молекулы металлоценов обладают высокой стабильностью, а также интересными физико-химическими свойствами. Они могут использоваться в нефтяной промышленности в качестве антидетонатора, находят применение в качестве сенсоров, в качестве добавок к новым материалам, в фармацевтике и медицине. Особенно следует отметить тот факт, что данные молекулы могут использоваться в качестве катализаторов для синтеза углеродных наноструктур, например, углеродных нанотрубок или нанопроводов, графеновых нанолент [4], а значит можно предположить возможность функционализации углеродных наноматериалов фрагментами молекул металлоценов. Монослой графена, функционализированный фрагментами молекул металлоценов, представляется перспективным для применения в качестве катализатора в фотокаталитических реакциях расщепления воды, поскольку такой наноматериал содержит в своей структуре атом металла, который способен изменять свою степень окисления под воздействием солнечного света. Таким образом, актуальной представляется задача изучения влияния функционализации дефектной поверхности графена производными металлоценов – МСр, состоящими из радикала циклопентадиенила (Ср) и атома переходного металла (М), на свойства монослоя графена, а также изучение уникальных эффектов, возникающих в подобных системах.

В работе было проведено теоретическое исследование влияния функционализации поверхностей чистого и дефектного графена металлоценоподобными структурами, содержащими различные атомы переходных металлов ($M = Fe, Co, Cr, Ni, V$), на физико-химические свойства

дефектного и бездефектного графена. Квантово-механические расчеты были выполнены с помощью метода функционала электронной плотности (DFT) [5,6], реализованного в программном пакете VASP.

Анализ электронных зонных структур показал, что наличие МСр фрагмента в структуре дефектного графена приводит к появлению дополнительных уровней энергии. Рассмотренные в работе структуры демонстрируют увеличение интенсивности спектров экстинкции в области длин волн выше 150 нм по сравнению с бездефектным графеном, что указывает на возможность данных структур абсорбировать излучение в видимом диапазоне света, а значит рассмотренные материалы перспективны для фотокаталитических применений. Для исследования возможности использования рассмотренных структур в качестве катализаторов в реакции образования активных форм кислорода (реакциях Фентона) были рассчитаны энергии связи промежуточных соединений и построены координаты реакций, благодаря чему был выявлен ряд перспективных структур.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-73-20183.

ЛИТЕРАТУРА

1. Novoselov K.S. Nobel lecture: Graphene: Materials in the flatland // *Reviews of Modern Physics*. APS, 2011. Vol. 83, № 3. P. 837–849.
2. Dyck O. et al. Doping transition-metal atoms in graphene for atomic-scale tailoring of electronic, magnetic, and quantum topological properties // *Carbon*. Elsevier, 2021. Vol. 173. P. 205–214.
3. Mao H.Y. et al. Manipulating the electronic and chemical properties of graphene via molecular functionalization // *Progress in Surface Science*. Elsevier, 2013. Vol. 88, № 2. P. 132–159.
4. Cherkasov N. et al. Template synthesis and characterization of carbon nanomaterials from ferrocene crystals // *Applied surface science*. Elsevier, 2014. Vol. 308. P. 388–395.
5. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas // *Physical Review*. 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
6. Kohn W., Sham L.J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects // *Phys. Rev.* 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Теплова В.А.¹, Галлямова Р.Ф.^{1,2}, Зарипов Н.Г.¹

¹ Уфимский государственный авиационный технический университет, г. Уфа

² Уфимский институт химии УФИЦ РАН, г. Уфа

teplovaw@mail.ru

Углеродные волокна широко используются в различных отраслях машиностроения, благодаря своей высокой прочности, модулю Юнга, низкого коэффициента термического расширения. Наибольшую перспективность углеродные волокна находят в композитных материалах. Однако главной проблемой, существенно влияющей на свойства, является деструкция волокна в воздушной атмосфере при температурах выше 400 °С и ухудшение его армирующих характеристик из-за взаимодействия с металлической матрицей [1-4].

Одним из способов предотвращения деструкции и химического взаимодействия на границе раздела матрица/волокно является модификация поверхности барьерными оксидными покрытиями. За счет своей высокой химической стойкости оксидные покрытия должны не только предотвращать образование карбидов, но и улучшать смачиваемость углеродного волокна и матрицы [5]. В связи с этим была поставлена цель работы: исследование SiO₂ покрытий, нанесенных на поверхность углеродных волокон методом электрохимического золь-гель осаждения.

В данной работе материалом исследования является высокомодульное углеродное волокно из ПАН-прекурсора. Предварительно поверхность углеродного волокна подвергали отжигу при температуре 400 °С для удаления внешнего полимерного слоя. Нанесение SiO₂ осуществлялось методом электрохимического осаждения. Состав золь-гель раствора готовился по методике, описанной в работе [6]. Нанесение покрытия проводилось с различным интервалом времени осаждения при постоянной плотности тока. Исследовалась морфология, состав и термостабильность покрытий.

На рисунке 1 показана поверхность углеродного волокна после осаждения покрытий. Электронно-микроскопические исследования показали, что покрытие наносится равномерно. Наблюдается эволюция структуры с увеличением времени осаждения. При времени осаждения 180 сек в покрытии появляются трещины из-за внутренних напряжений и достижения критического значения толщины покрытия.

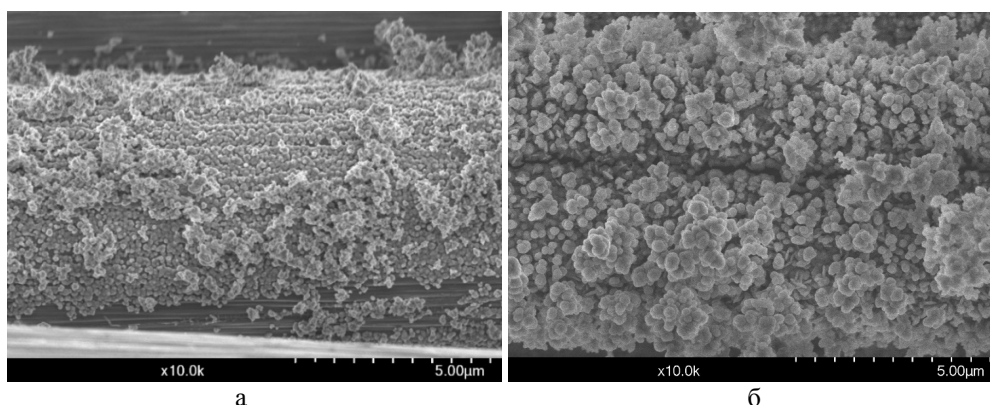


Рисунок 1. Поверхность волокна после осаждения покрытия: 90 секунд (а); 180 секунд (б)

Увеличение времени осаждения способствует увеличению сплошности, толщины покрытий и среднего размера частиц. При этом максимальная толщина покрытия достигается при времени осаждения 180 сек, что составляет – 190 нм, средний размер частиц – 392 нм. Полученные

дифрактограммы покрытий показали, что широкий пик (аморфное гало) при $2\theta=26^\circ$ соответствует углеродному волокну, оксиду кремния соответствует пик при $2\theta=22^\circ$.

По данным ДСК и ТГ можно утверждать, что масса волокна с покрытием за время отжига в инертной атмосфере изменилась на 6,1%. Эндотермические пики при температуре 635 °С и 850 °С соответствуют процессу карбонизации волокна и фазовыми превращения оксида кремния в модификацию кварца. Эндотермический пик при температуре 882,5 °С свидетельствует о начале расплавления карбоната калия в покрытии, что приводит к изменению в структуре покрытия при 956 °С и общей потере массы всего образца.

Результаты проведенных исследований показывают, что электрохимическое золь-гель осаждение на поверхности углеродного волокна увеличивает сплошность и толщину покрытий. Было установлено, что оптимальное время осаждения покрытия, при котором не наблюдаются дефекты на поверхности углеродного волокна составляет 90 секунд.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90059.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li S., Qi L., Zhang T., Ju L., Li H. Interfacial microstructure and mechanical properties of Cf/AZ91D composites with TiO₂ and PyC fiber coatings // Micron. 2017. Vol.101. P. 170–176.
2. К. И. Структура и свойства композиционных материалов. М.: Машиностроение. 1979. 85 с.
3. Шульга А. В. Композиты: основы материаловедения композиционных материалов. 2004. 446 с.
4. Васильевич В.В. Синтез и исследование силикатных золь-гель покрытий для микро- и нанoeлектроники. 2014, 293 с.
5. Wang J., Lin W., Yan X., Wu X., Wu F., Yang Y. Preparation and microstructure of Al₂O₃-SiO₂-TiO₂ coating on three-dimensional braided carbon fiber by sol-gel technology // Materials and Design. 2016. V.89. P. 928–932.
6. Galyshev S., Postnova E. Electrochemical Deposition of SiO₂-Coatings on a Carbon Fiber // Fibers 2021. Vol. 9(33).

СИНТЕЗ НОВЫХ АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ В СВЧ ПЛАЗМЕ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ИНТЕНСИВНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Тяжелов И.А., Мартьянов А.К., Седов В.С.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, г. Москва

tiazhelov@rambler.ru

Для разработки визуализаторов интенсивного рентгеновского излучения, используемых в современных лазерах на свободных электронах (XFEL), требуются стойкие сцинтилляционные материалы с наносекундным временем затухания люминесценции и высоким световыходом [1]. Алмаз — уникальный материал, обладающий радиационной стойкостью и рекордной теплопроводностью среди объёмных материалов, способный выдерживать соответственно высокие дозы радиации и тепловые нагрузки. Церий обладает интенсивной рентгенолюминесценцией с малым временем затухания 32 нс [2]. В 2020 году нами впервые был получен новый композитный материал алмаз-YAG:Ce на котором была зарегистрирована рентгенолюминесценция на немецком электронном синхротроне DESY (ускоритель PETRA III) [3]. Для увеличения световыхода при возбуждении рентгеновским излучением, в 2021 году нами был получен алмазный композит алмаз-YSAG:Ce который показал рентгенолюминесценцию ионов Ce^{3+} с наносекундным временем затухания, но состав скандий-содержащего твердого раствора всё ещё не был оптимизирован [4]. Для решения проблемы низкого световыхода рентгенолюминесценции в данной работе были получены наночастицы с оптимизированным составом с наибольшей интенсивностью рентгенолюминесценции и синтезирован новый композитный материал алмаз-GSAG:Ce (Гадолиний-скандий-алюминиевый гранат, легированный церием).

Получение композита производилось в два этапа. На первом этапе полированные монокристаллические кремниевые пластины, используемые в качестве подложек, засеивались детонационными наноалмазами со средним размером частиц 5 нм из суспензии на водной основе. Затем химическим осаждением из метан-водородной СВЧ-плазмы в реакторе ARDIS 100 (2.45 ГГц) выращивалась первичная микрокристаллическая алмазная плёнка толщиной 6 мкм. На втором этапе сформировавшаяся алмазная плёнка засеивалась наночастицами GSAG:Ce из водной суспензии с использованием центрифуги. Затем образцы повторно заращивались алмазом для полной инкапсуляции наночастиц (рис. 1в). Кремниевая подложка стравливалась в кислоте для получения алмазного окна.

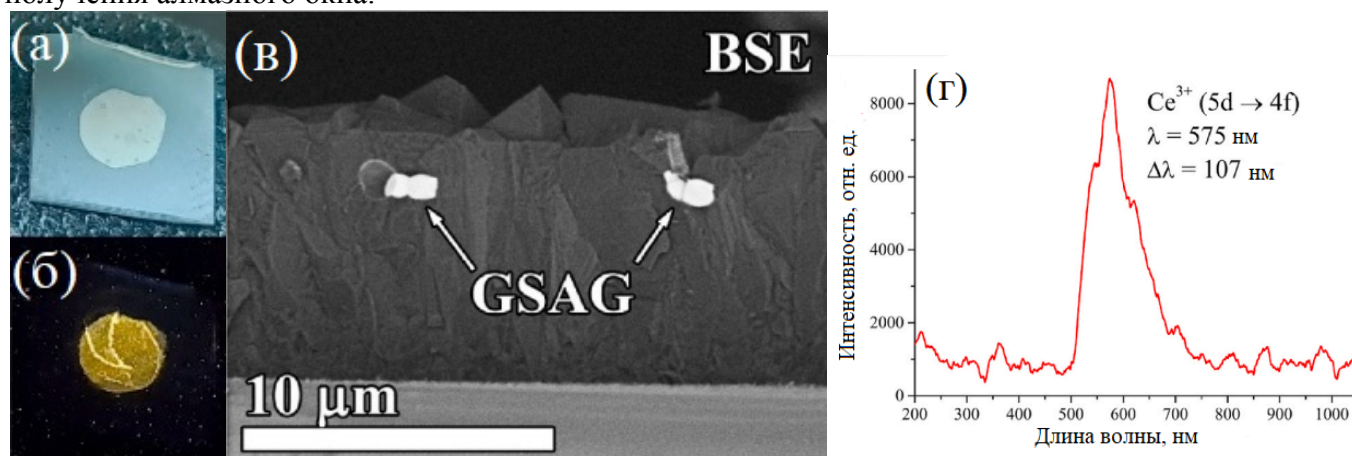


Рис. 1. Фотографии композитных мембран «Алмаз-GSAG:Ce» (а) при комнатном освещении и (б) в темноте под рентгеновским излучением; (в) РЭМ: Поперечное сечение композита; (г) Спектр рентгенолюминесценции композита «Алмаз-GSAG:Ce».

В полученном композите была зарегистрирована интенсивная рентгенолюминесценция при возбуждении рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом (рис. 1г).

Таким образом, наночастицы с оптимизированным составом были использованы для синтеза рентгенолюминесцентных пленок и мембран на основе алмаза, проявляющих видимую желтую люминесценцию при возбуждении рентгеновским излучением (рис. 1а-1б).

Исследуемый класс композитов перспективен для применения в стабильных детекторах и визуализаторах интенсивного рентгеновского излучения в синхротронах и лазерах на свободных электронах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 22-13-00401.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pikuz T. et al. 3D visualization of XFEL beam focusing properties using LiF crystal X-ray detector //Scientific Reports. – 2015. – Т. 5. – №. 1. – С. 1-10.
2. Khan A. et al. Ce³⁺-activated Tl₂GdCl₅: Novel halide scintillator for X-ray and γ -ray detection //Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – Т. 741. – С. 878-882.
3. Sedov V. et al. Diamond composite with embedded YAG: Ce nanoparticles as a source of fast X-ray luminescence in the visible and near-IR range //Carbon. – 2021. – Т. 174. – С. 52-58.
4. Kuznetsov S. V. et al. X-ray luminescence of diamond composite films containing yttrium-aluminum garnet nanoparticles with varied composition of Sc–Ce doping //Ceramics International. – 2021. – Т. 47. – №. 10. – С. 13922-13926.

ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА В ПРОЦЕССЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

fazlitdinovaag@mail.ru

Особенности разрушения структуры графита в процессе нейтронного облучения или механического диспергирования, а также графитации углеродных материалов, исследованы в многочисленных работах. В ряде работ показано, что на зависимостях изменения d_{002} от условий обработки могут наблюдаться плато при значениях, равных $\sim 3,36$, $\sim 3,37$, $\sim 3,40$, $\sim 3,425$, $\sim 3,44$ и $3,55/3,68$ ангстрем. Авторы [1, 2] полагают, что ступенчатое изменение d_{002} может быть обусловлено последовательным формированием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межслоевого расстояния (обозначим эти состояния K_1, K_2, \dots, K_6).

Методом рентгеноструктурного анализа изучены закономерности изменения тонкой структуры природного графита (Тайгинское месторождение) в процессе аморфизации при длительном диспергировании в планетарной мельнице в атмосфере воздуха и $Ag+10\% CH_4$. Показано, что профили максимумов 002 образцов углеродного материала, после диспергирования не симметричны (рис.1). Асимметрия максимумов ограничивает применение формулы Шеррера для оценки средних размеров областей когерентного рассеяния L_{002} . Тем не менее, первоначально были вычислены средние размеры L_{002} и средние межплоскостные расстояния d_{002} по интегральной ширине и центру тяжести таких асимметричных максимумов, рис.2. Показано, что процесс структурных изменений графита при диспергировании в атмосфере воздуха развивается заметно медленнее, что согласуется с данными, приведенными в [3].

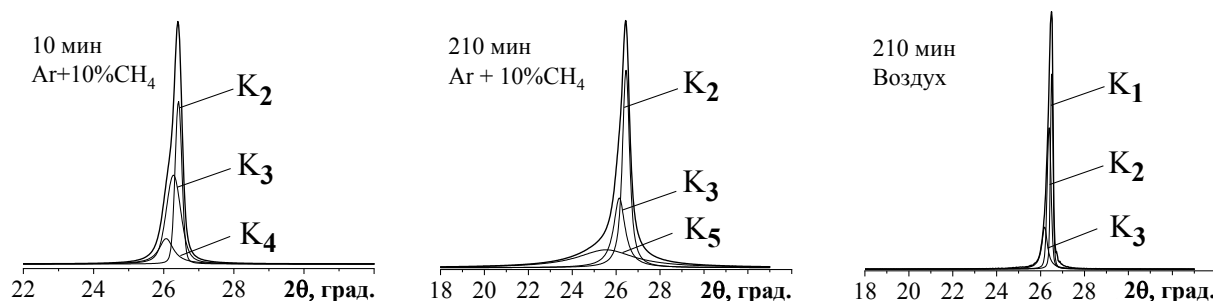


Рис.1. Изменение профиля дифракционных максимумов 002 образцов графита в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха и $Ag+10\% CH_4$, и результаты разделения асимметричных максимумов на компоненты.

С целью установления тонкой структуры углеродного материала на различных этапах диспергирования выполнили разделение асимметричных максимумов на минимальное количество компонент с использованием программы, которая позволяет выделить перекрывающиеся максимумы, имеющие разные положения центров тяжести, интенсивность и ширину. Количество таких компонент разложения, описываемых функцией Войта, оказалось равным трем (определяли совпадением суммарного максимума компонент с профилем экспериментально полученного максимума, коэффициент детерминации R^2 находится в пределах $0,993 \div 0,998$). Межплоскостное расстояние d_{002} и средние размеры L_{002} выделенных компонент вычисляли по центру тяжести и интегральной ширине максимумов. На рис.1 для примера приведены профили компонент разложения асимметричных максимумов 002 образцов графита. Показано, что в исследованных образцах выявляются метастабильные состояния, отличающиеся размерами областей когерентного рассеяния и значением d_{002} . Вычисленные значения d_{002} , приведенные на рис.3 и

рис.4, находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе данными. Размеры областей когерентного рассеяния компонент разложения L_{002} (нм) по мере диспергирования уменьшаются:

Компоненты	K_1	K_2	K_3	K_4	K_5	K_6
Воздух	70-40	48-40	40-20	17-7	~4	-
Ar + 10%CH ₄	-	40-10	20-5	18-6	4-3	~2

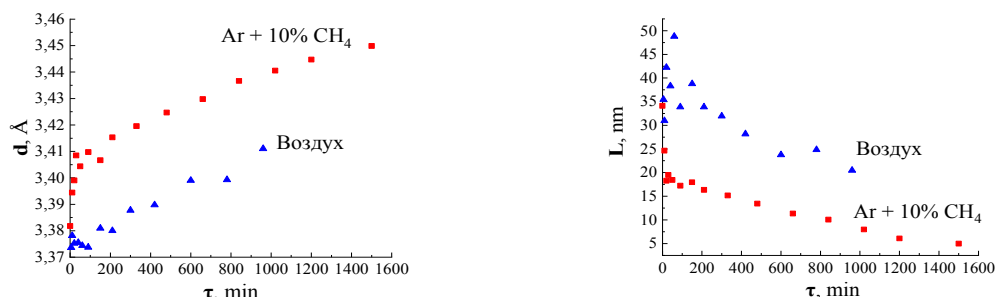


Рис. 2 Изменение средних значений межплоскостного расстояния (d) и размеров областей когерентного рассеяния (L) природного графита от продолжительности диспергирования

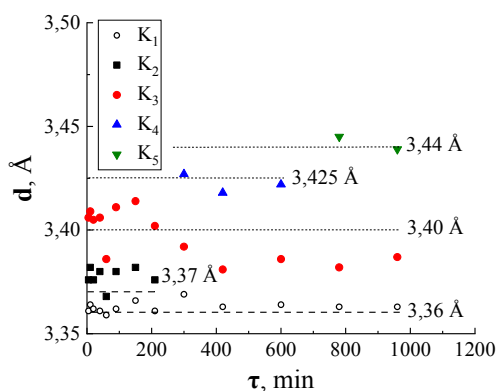


Рис.3. Изменение компонентного состава природного графита в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере воздуха.

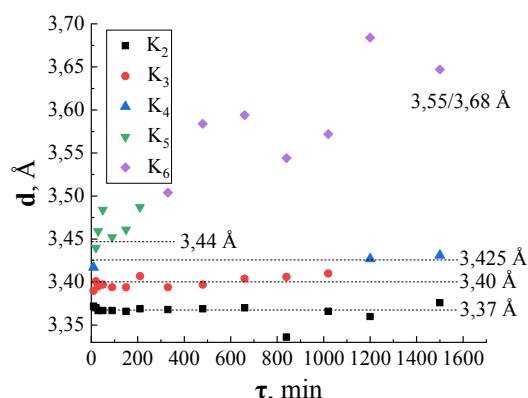


Рис.4. Изменение компонентного состава природного графита в зависимости от продолжительности диспергирования в атмосфере Ar+10%CH₄.

Таким образом, увеличение продолжительности обработки графита в планетарной мельнице обуславливает формирование в углеродном материале компонент, межплоскостное расстояние d_{002} которых приближается к таковому турбостратного углерода. Наблюдаемая зависимость компонентного состава от продолжительности диспергирования позволяет предположить, что процесс перехода графита в неупорядоченный углеродный материал, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. На процесс диспергирования существенно влияет состав газовой среды в размольном стакане планетарной мельницы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-УРАЛ №20-43-740013.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lachter J., Bragg R.M., Interstitials in graphite and disordered carbons. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N. 12. P. 8903-8905.
2. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles. // Carbon. 1990. V. 28. N 6. P. 897- 906.
3. T.S. Ong, H.Yang. Effect of atmosphere on the mechanical milling of natural graphite. // Carbon. 2000. V.38. P. 2077-2085.

СВЕРХТВЕРДЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

Филоненко В.П.¹, Хабашеску В.Н.²

¹ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, Троицк

² Факультет материаловедения и нанотехнологий, Университет им. У.М. Райса,
г. Хьюстон, Техас, США

filv@hppi.troitsk.ru

Для получения сверхтвердых композитов в условиях высоких давлений и температур может применяться спекание гомогенных алмазных смесей с активирующими добавками (кремний, титан, кобальт, никель) или внешняя инфильтрация расплавов на основе указанных элементов в слой алмазного порошка.

В случае использования кремния или титана вокруг алмазных частиц образуются прочные карбиды с высокой температурой плавления. Кобальт и никель не образуют устойчивых карбидов, но обеспечивают формирование алмазного каркаса за счет перекристаллизации углерода через расплав. В буровом и режущем инструменте чаще всего применяются двухслойные композиты (PDC). При их синтезе под давлением расплав на основе кобальта поступает в алмазный слой из твердосплавной подложки.

В публикации [1] было показано, что в качестве активатора спекания фторированных смесей микро- и наноалмазов может использоваться алюминий. Добавка смеси алюминия с кобальтом приводит к формированию связующей фазы в виде интерметаллида AlCo или тройного карбида AlCo₃C. Композиты с такой связующей фазой имеют повышенный уровень физико-механических свойств и термической устойчивости в сравнении коммерческими образцами PDC [2].

В данной работе приводятся результаты сравнительного анализа структуры и свойств композитов на основе смесей фторированных алмазов. Алмазные порошки микронного размера (≈ 10 мкм) и наноразмерные (≈ 90 нм) смешивались таким образом, чтобы поверхность микронных алмазов была покрыта монослоем наноалмазов. После фторирования к смесям добавляли высокодисперсные порошки алюминия и кобальта. Второй вариант добавки кобальта – его «медленная» инфильтрация из слоя твердого сплава при спекании под давлением. Никель вводился «быстрой» инфильтрацией расплава с торцов алмазной таблетки. Эксперименты проводили на камерах типа «тороид» при давлениях 7-8 ГПа и температурах 1500-1700 °С.

После спекания в таких условиях таблеток из фторированных смесей микро- и наноалмазов с добавкой алюминия размеры наноалмазов сохранялись (Рис. 1а). А при инфильтрации в алмазный слой с алюминием кобальта или никеля размеры наноалмазов увеличивались в несколько раз (Рис. 1б). Активная перекристаллизация углерода приводила к появлению совершенных границ раздела между алмазными частицами и формированию прочного алмазного каркаса. В зависимости от количества алюминия и кобальта или никеля в объеме алмазной таблетки образуются интерметаллиды AlCo(Ni) или тройные карбиды со стехиометрией AlCo(Ni)₃C (Рис. 1б).

Было изучено влияние термобарических параметров спекания, количества и фазового состава связующих фаз на термическую устойчивость, прочностные характеристики и износостойкость алмазных композитов при тчении белого гранита. Показано, что образцы, спеченные из гомогенных смесей фторированных алмазов с алюминием и кобальтом, имеют модуль Юнга на уровне 800 ГПа, а в композитах, полученных «быстрой» инфильтрацией никеля, модуль Юнга превышает 850 ГПа.

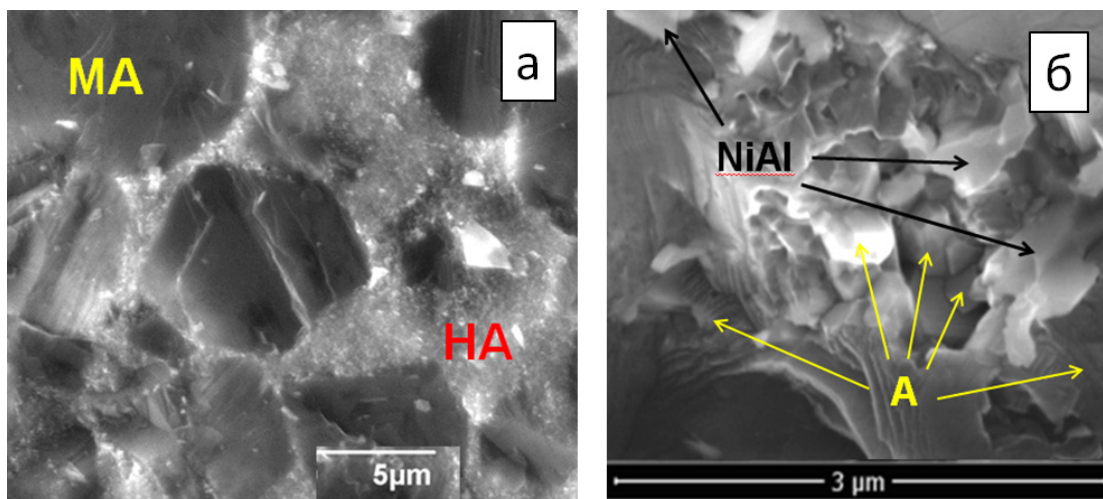


Рис. 1. Микроструктура образцов, полученных спеканием при 7 ГПа и 1600°C фторированной смеси микро и наноалмазов с добавкой алюминия (а) и после инфильтрации в такую смесь расплава никеля (б), (МА – микроалмаз, НА – наноалмаз, А - алмаз)

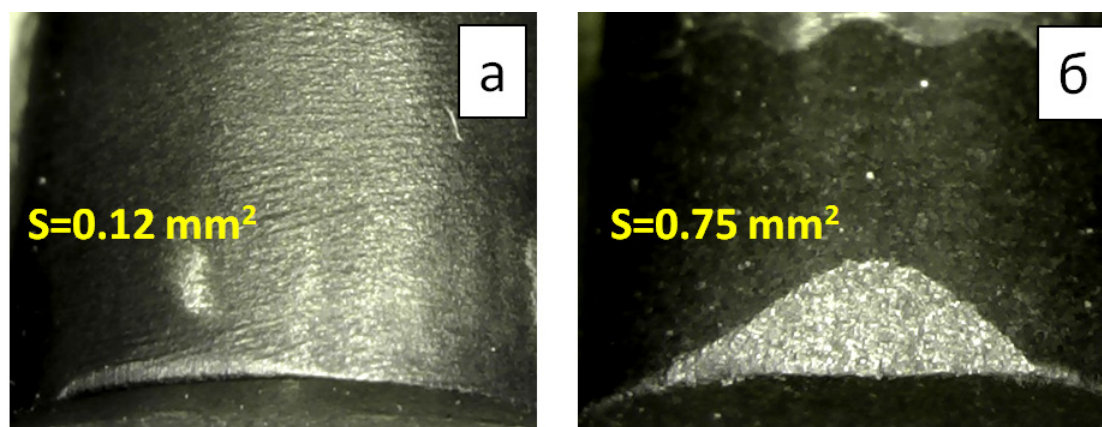


Рис. 2. Фотографии пятен износа после точения белого гранита:
а - композит, полученный инфильтрацией никеля в смесь фторированного алмаза с алюминием,
б - промышленный PDC компании US Synthetic

Сравнительные испытания по точению белого гранита показали, что износостойкость экспериментальных образцов существенно выше, чем у PDC компании US Synthetic. Фотографии пятен износа приведены на рисунке 2.

Полученные результаты позволяют заключить, что фторированные смеси микро и наноалмазов могут успешно использоваться для получения различными методами алмазных композитов с высоким уровнем физико-механических и эксплуатационных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.N. Khabashesku, V.P. Filonenko, R.Kh. Bagramov, A.S. Anokhin, E.V. Kukueva, O.V. Kuznetsov. Impact of Surface Fluorination on Phase Stability of Nanodiamond Particles and Inter-Granular Bonding in Polycrystalline Diamond under HPHT Conditions. *Diamond Relat. Mater.* 2021, 112, Article 108247.
2. V. Khabashesku, V. Filonenko, R. Bagramov, I. Zibrov, and A. Anokhin. Nanoengineered Polycrystalline Diamond Composites with Advanced Wear Resistance and Thermal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2021, 13, 49, 59560–59566.

РАЗРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ГРАФЕНОВЫХ МАТЕРИАЛОВ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хан Ю.А., Дьячкова Т.П., Чапаксов Н.А., Буракова Е.А., Рухов А.В., Арестов А.Н.

Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

khantermail@gmail.com

Гибридные модификаторы на основе различных полиморфных форм наноуглерода привлекают исследователей как полифункциональная добавка, позволяющая улучшить ряд свойств полимерной матрицы. Углеродные нанотрубки и графеновые структуры при совместном применении в составе композитов способны как компенсировать недостатки друг друга, так и способствовать появлению синергетических эффектов по влиянию на различные параметры материалов. В ряде работ показано, что гибридные углеродные наноструктуры заметно улучшают способность к адгезии [1], износостойкость [2, 3], термостабильность [4] и прочность полимеров [5]. Благодаря многообразию форм углеродных материалов и способов химического модифицирования их поверхности существует возможность реализации различных типов самосборки в объеме матрицы, результатом чего может явиться создание композитов с превосходящими аналоги физико-механическими и электрофизическими свойствами.

В рамках настоящего исследования были получены гибридные наполнители на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и графеновых материалов – оксида графена (ОГ) и графеновых нанопластинок (ГНП). Исходные материалы в различных массовых соотношениях распределялись в жидких средах посредством УЗ-обработки. Определены размеры дисперсных частиц в полученных суспензиях. В целом, увеличение доли ОГ способствует снижению размеров агломератов. При соотношении УНТ:ОГ, равном 1:4, подавляющее большинство частиц (более 99% по массе или 70% по объему) имело эффективный размер около 20 нм.

Полученные суспензии подвергались лиофильной сушке или сушке при 40°C в атмосфере воздуха без вакуумирования. Гибридные частицы исследовались методами ИК- и КР-спектроскопии, ТГ/ДСК-анализа, определялась их удельная поверхность.

Обнаружено, что в результате лиофильной сушки формируется 2 типа структур гибридного материала: волокнистая и сыпучая наноразмерная. При обычном режиме высушивания, который имеет гораздо большую продолжительность, чем лиофильная сушка, формируется материал пленочного типа. После его размолла в дезинтеграторе можно получить порошок, характеризующийся относительным единообразием частиц по размерам. Использование планетарной мельницы оказалось нецелесообразным ввиду малого выхода продукта и налипания материала на мелющие шары и рабочую емкость.

Проанализированы КР-спектры высушенных и диспергированных различными способами гибридных материалов. Образец после лиофильной сушки характеризуется меньшим соотношением I_D/I_G и I_{2D}/I_G , что указывает на минимальное содержание sp^3 -атомов углерода в нем относительно увеличившейся бездефектной поверхности. Это может быть обусловлено тем, что УНТ как менее дефектный компонент сосредоточен на поверхности гибридных частиц. Механический размол материалов практически не вызывает образования новых дефектов в графеновых слоях компонентов.

Гибридные материалы на основе графеновых структур и УНТ были апробированы в различных прикладных областях. В частности, были исследованы коэффициенты отражения, пропускания и поглощения ЭМИ в диапазоне частот 22-260 ГГц образцов материалов ОГ/УНТ, нанесенных на двусторонний клеевой лист с акриловым клеем. Показано, что увеличение концентрации УНТ приводит к значительному повышению экранирующих свойств и относительно небольшому росту коэффициента отражения. Образец, содержащий 30 мас.% УНТ, снижает коэффициент передачи более чем в десять раз.

Использование оксида графена в качестве модифицирующей добавки эпоксикомпозитов проблематично. ОГ стабилен в жидкостях, присутствие которых ухудшает свойства полимеров, т. е. требуется дополнительная операция по удалению растворителя из связующего. Если же ОГ предварительно высушивать, то происходит необратимая агломерация частиц, которые затем в матрице практически не диспергируются. Ресурс УНТ по влиянию на физико-механические и электрофизические свойства композитов также ограничен. Гибридный материал ОГ/УНТ обладает лучшей диспергируемостью в объеме полимерной матрицы с использованием трехвалковой мельницы с шириной зазора до 5 мкм в отличие от УНТ, и способствует существенному улучшению сопротивления модифицируемого полимера к нагрузкам на разрыв. Композит демонстрирует прирост максимально выдерживаемых напряжений от 23% до 86% - с 43.54 Н/мм² у исходных материалов до 80.97 Н/мм², нагрузки до 68% - с 1853.9 Н до 3118.03 Н, а модуля Юнга – до аналогичных 68% - с 685.05 Н/мм² до 940.29 Н/мм². Сопротивление модифицированного полимера изгибным нагрузкам при этом незначительно падают. Экспериментальный тестовый образец УНТ/ГНП, в свою очередь, показывает улучшение механической прочности как при растяжении (до 32% - с 43.54 Н/мм² до 57.66 Н/мм²), так и при изгибе (7% - со 120 Н/мм² до 129.04 Н/мм²).

Таким образом, по результатам работы выяснено влияние соотношения исходных компонентов, способа высушивания и диспергирования на размеры и структуру частиц гибридных наноматериалов. Показана перспективность применения композитов с использованием взаимодействующих УНТ, ОГ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 22-23-01072).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Valentini, S. Bittolo Bon, M. Hernández et al. Nitrile Butadiene Rubber Composites Reinforced with Reduced Graphene Oxide and Carbon Nanotubes Show Superior Mechanical, Electrical and Icephobic Properties // *Composites Science and Technology*. 2018. V.166. P.109-114.
2. G. Ren, Z. Zhang, Y. Song et al. Effect of MWCNTs-GO Hybrids on Tribological Performance of Hybrid PTFE/Nomex Fabric/Phenolic Composite // *Composites Science and Technology*. 2017. V.146. P.155-160.
3. B. Wang, Q. Fu, Y. Liu et al. The Synergy Effect in Tribological Performance of Paper-Based Composites by MWCNT and GNPs // *Tribology International*. 2018. V.123. P.200-208.
4. H. Yang, Z. Yu, P. Wu et al. Electromagnetic Interference Shielding Effectiveness of Microcellular Polyimide/in situ Thermally Reduced Graphene Oxide/Carbon Nanotubes Nanocomposites // *Applied Surface Science*. 2018. V.434. P.318-325.
5. B.-G. Cho, S. Lee, S. Hwang et al. Influence of Hybrid Graphene Oxide-Carbon Nanotube as a Nano-Filler on the Interfacial Interaction in Nylon Composites Prepared by in situ Interfacial Polymerization. *Carbon*. 2018. V.140. P.324-337.

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ И УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СМЕСИ СЕРНОЙ И АЗОТНОЙ КИСЛОТ

Хачатурян А.А.^{1,2}, Данилов Е.А.¹, Самойлов В.М.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

dogrann@inbox.ru

В последние десятилетия углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) нашли широкое применение в электрохимии в качестве топливных элементов, электродов, носителей катализаторов [1]. УУКМ представляют собой армированные углеродными волокнами (УВ) композиционные материалы с графитовой или пироуглеродной матрицей [2]. Целью данной работы является изучение кинетики жидкофазного окисления углеродных и УУКМ для прогнозирования протекания электрохимических процессов.

Для исследования окислительной способности были выбраны графиты марок МПГ-6 и ГМЗ, двумерно- (2D-) и трехмерноармированный (3D-) УУКМ, а также стеклоуглерод марки СУ-2600.

Жидкофазное окисление проводилось в смеси серной (осч 11-5, ООО «Сигма Тек», РФ) и азотной (осч 18-4, АО «ЛенРеактив», РФ) кислот с соотношением 4:1 в течение 10 минут при $T=18, 35, 45, 55, 65$ °С. Каждые 30 секунд образец извлекался, промывался дистиллированной водой и этанолом для полного удаления следов смеси кислот, и помещался в сушильный шкаф при 70 °С до установления постоянной массы.

Из полученных кинетических кривых были найдены константы скорости процесса окисления при различных температурах и найдены соответствующие энергии активации (рис. 1). Оказалось, что окисление во всех случаях описывается формальными кинетическими уравнениями нулевого порядка, что соответствует данными, приводимыми в литературе [3].

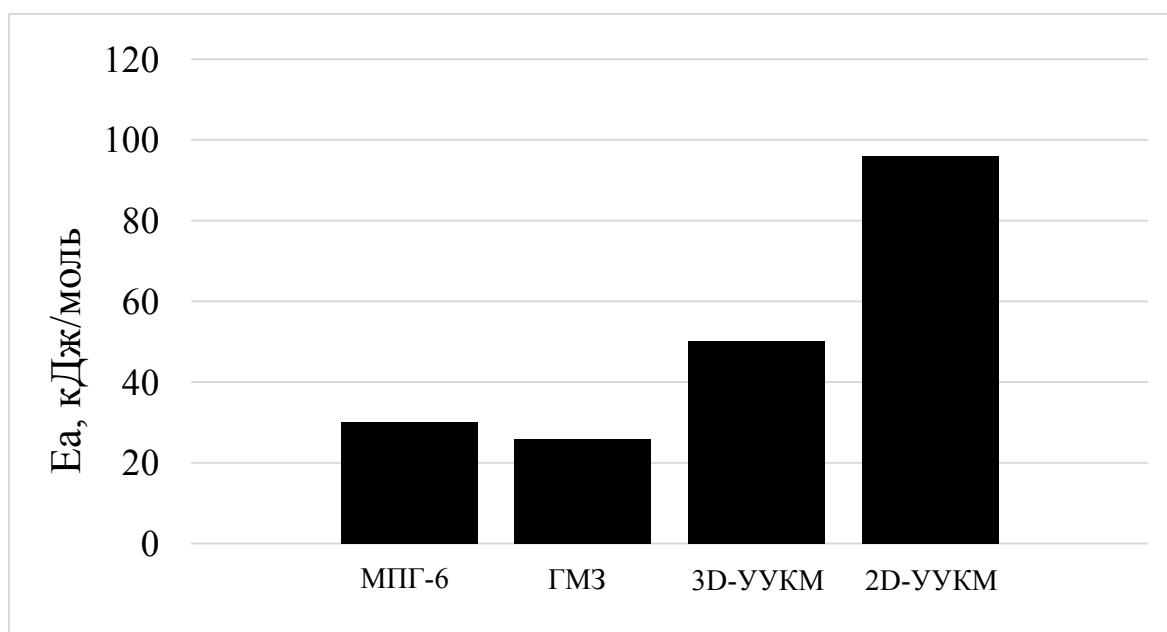


Рис. 1. Экспериментальные энергии активации для жидкофазного окисления углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов в смеси серной и азотной кислот

Для двухмерного и трехмерного УУКМ энергия активации жидкофазного окисления в смеси серной и азотной кислот составила 96,1 и 50,3 кДж/моль соответственно. Для графитов марок МПГ-6 и ГМЗ энергия активации составила 30,2 и 26,0 кДж/моль.

В таблице представлены скорости линейного травления при жидкофазном окислении для каждого из образцов, из которой можно сделать вывод, что максимальные скорости наблюдались для графитов марки ГМЗ и МПГ-6.

Таблица

Результаты исследований

Образец	18 °С	35 °С	45 °С	55 °С	65 °С	ρ , кг/м ³	П, %	E_a , кДж/моль	logA
МПГ-6	0,236	0,867	1,273	1,376	1,684	1,6	26	30,2	3,7
ГМЗ	0,116	0,209	0,946	1,139	2,108	1,6	26	26,0	1,9
2D-УУКМ	0,0254	0,0373	0,0466	0,0616	0,088	1,6	18	96,1	13,9
3D-УУКМ	0,0629	0,106	0,171	0,272	0,389	1,9	16	50,3	6,1

Примечание: размерность скоростей линейного уноса- мм/с *10⁻⁶

В целом, скорости травления соотносятся с литературными данными по линейному уносу УУКМ в окислительных условиях [4], что может быть использовано при моделировании пригодности разрабатываемых углеродных материалов к получению абляционно-стойких изделий.

Стеклоуглерод является непористым материалом и, как следствие, не имеет доступной поверхности для диффузии окислителя, поэтому при низких температурах не удалось провести жидкофазное окисление.

Полученные данные по энергиям активации искусственных графитов и УУКМ примерно в 1,5 раза ниже современных опубликованных результатов по низкотемпературному окислению кислородом [4,5] при низких значениях уноса. Согласно классическим представлениям, окислительная способность углеродных материалов определяется пористостью [3]. Действительно, этим качественно определяется тот факт, что полученные значения энергий активации для графитов в 2-3 раза ниже, чем для УУКМ, однако не объясняют значительной разницы между скоростью окисления 2D- и 3D-УУКМ, а также отсутствия заметного окисления стеклоуглерода и углеродных волокон в составе УУКМ. Вероятно, пониженные значения энергии активации определяются значительной ролью диффузии в процессе окисления. Логичным выводом из этого была бы зависимость окисляемости от капиллярной пористости и степени графитации поверхности материала – искусственные графиты имеют достаточно развитую поверхностную пористость по сравнению с УУКМ, причем в 2D-материале доступ реагентов к границе раздела УВ-матрица осложнен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ilic I. K., Oschatz M. The Functional Chameleon of Materials Chemistry—Combining Carbon Structures into All-Carbon Hybrid Nanomaterials with Intrinsic Porosity to Overcome the “Functionality-Conductivity-Dilemma” in Electrochemical Energy Storage and Electrocatalysis //Small. – 2021. – Т. 17. – №. 19. – С. 2007508.
2. Бушуев Ю.Г. Углерод-углеродные композиционные материалы М.: Metallurgy. 1994.
3. Головина Е. С. Реакции углерода с газами //М.: ИЛ. – 1963.
4. Бардин Н.Г. Жаростойкие покрытия для углеродных и углерод-карбидокремниевых композиционных материалов. Дисс. Канд. Техн. Наук. ИМЕТ РАН, 2020 – 145 с.
5. Одейчук А.Н., Комир А.Н. Моделирование окисления графита в среде кислорода при температуре 400-800°С // Письма в ЭЧАЯ. – 2015. – Т. 12. - №2(193). – С. 532-542.

НОВЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ 2D МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БИСЛОЕВ ИЗ ГРАФЕНА И НИТРИДА БОРА: СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВА, ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Чернозатонский Л.А., Демин В.А., Кочаев А.И.

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

Ранее были предсказаны (2009), а потом экспериментально исследованы (2018-2020) [1] алмазоподобные пленки (диаманты) на основе биграфенов с упаковкой AA и AB, обычно наблюдаемой в кристаллическом графите, при полной адсорбции Н и F атомов. В настоящее время большое внимание уделяется структурам из скрученных под углом друг к другу молекулярно-связанных 2 D слоев – исследования которых получило название *твистроники*. Муаровые неоднородные картины образовавшихся сверхрешеток дают для электрического потенциала даже при таком слабом взаимодействии слоев заметное изменение их электронного спектра. В свернутых биграфенах под близкими к 1° углами могут возникать сверхпроводимость и уникальные магнитные свойства. Муары изменяют симметрию первоначального 2D слоя на симметрию без центра инверсии (в высоко симметричных) и увеличивая несимметричность в Муаре из слоев без центра инверсии – приводят к появлению пьезоэлектрического эффекта, а также нелинейных оптических эффектов и существенному усилению их в муаровой структуре из нескольких слоев по отношению к эффекту в соответствующих одинарном слое или кристалле [2].

Поэтому встал вопрос - возможно ли из свернутых под углом двух графенов (муаровых биграфенов) получить структуру из полностью sp^3 -гибридизированными C-атомами – 2D алмазоподобные пленки с новыми свойствами? Оказалось, что такие диаманты можно сформировать при полной химической адсорбции легких атомов (Н водорода или F фтора) на скрученных под близким к 30° углом графенов. Такие атомные структуры и свойства были недавно продемонстрированы при моделировании муаровых диамантов на основе биграфенов [4]. В данном докладе мы продолжаем рассмотрение новых алмазо-подобных 2D структур на основе графена/h-BN(гексагонального) нитрида бора и BN/BN бислоев, особенности их атомного строения и свойств, отличающиеся от ранее рассмотренных.

Нами проведено построение моделей и расчеты атомных и электронных структур алмазоподобных пленок: CBN(Н или F), формируемых при адсорбции Н(или F) атомов на свернутые 22° и 28° графен/h-BN бислои, а также борнитридных - на основе свернутого под углом 21.7° h-BN /h-BN бислоя, (для , сравнения) несвернутых h-BN /h-BN бислоев с AB, AA' упаковками и кубического cBN кристалла [4].

Показано, что такие структуры обладают полупроводниковыми (шириной запрещенной зоны 1-2 эВ) и пьезоэлектрическими свойствами, в отличие от их чисто C (с адсорбцией Н или F атомов) аналогов [1] и 3D кристаллов алмаза и cBN. Рассматриваются перспективы их использования как элементы устройств наноэлектроники, нано-оптики и нано-механики.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ №22-22-01006.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Chernozatonskii, V. A. Demin, and D. G. Kvashnin, (review) Journal C 7, 17 (2021)
2. K. Yao et al. Science Advances 63;7(10)eabe8691.doi: 10.1126/sciadv.abe8691 (2021)
3. L. A. Chernozatonskii, et al.: Appl. Phys. Lett. 117, 253104 (2020); Appl. Surface Science 537, 148011 (2021); App. Surface Science 572, 151362 (2022).
4. L. A. Chernozatonskii, et al. (in preparation, 2022)

СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРА Pt/N- ГРАФЕН В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Чичкань А.С.^{1,2}, Чесноков В.В.¹

¹ Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

AlexCsh@yandex.ru

Альтернативные источники энергии, такие как молекулярный водород, позволяют удовлетворять растущий спрос на энергию без ущерба для окружающей среды. В настоящее время муравьиная кислота считается одним из наиболее перспективных носителей жидкого водорода, поскольку она обеспечивает высокое содержание водорода (4,4 мас. %), химическую стабильность и нетоксичность [1]. Муравьиная кислота может быть синтезирована путем химических превращений целлюлозы [2,3]. Кроме того, муравьиная кислота может быть получена путем переработки биомассы [4,5].

В работе исследована реакция газофазного разложения муравьиной кислоты в присутствии катализатора Pt/N-графен с целью получения чистого водорода. В качестве углеродного носителя использовали графеновый порошок, допированный атомами азота. Установлено, что агрегаты графена имеют пластинчатую форму, обладающую развитой пористой структурой и размерами порядка микрона. Электронно-микроскопические исследования показали, что N-графен, состоящий из 2-4 графеновых слоев, имеют глобулярную форму размером от 30-50 нм, которая определяется геометрическими параметрами темплата MgO (рис.1).

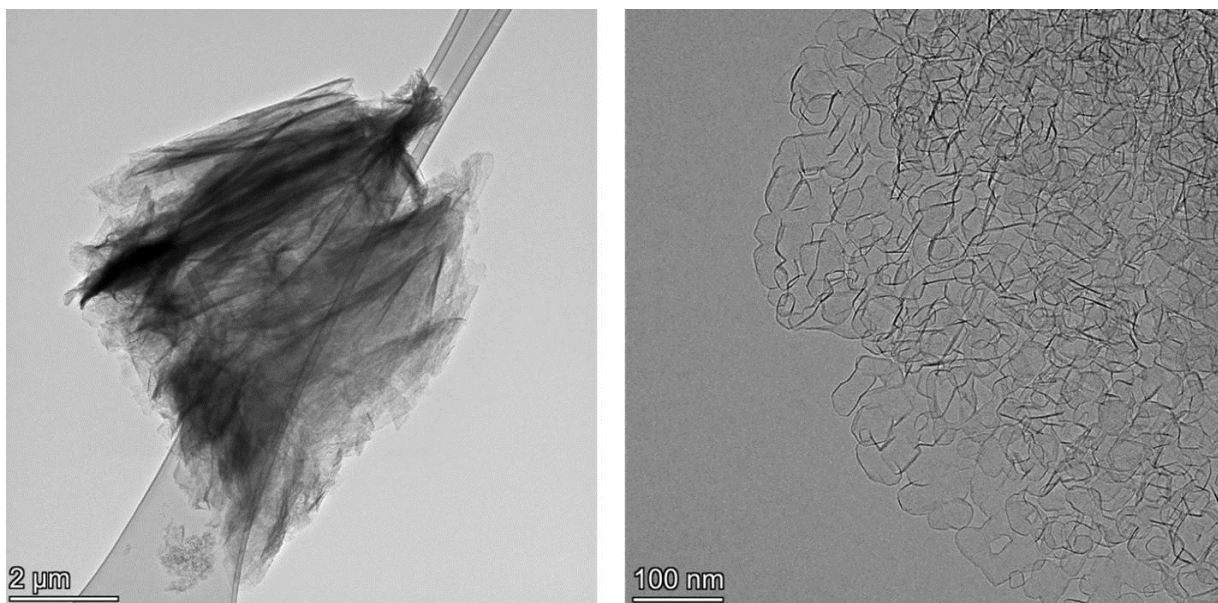


Рис.1 Электронно-микроскопические снимки образца N-графена при разном увеличении.

Катализаторы 0.2%Pt/N-графен, 0.4%Pt/N-графен, 1%Pt/графен, 1%Pt/N-графен и 1%Pt/графен синтезированы методом пропитки. Согласно данным химического картирования, в состав N- графена входят С, N равномерно распределенные по области анализа. Платина присутствует в высокодисперсном состоянии, что подтверждается электронно-микроскопическими снимками при высоком увеличении.

Более высокая дисперсность и соответственно активность азотсодержащих катализатора 1%Pt/N-графен по сравнению с 1%Pt/графен объясняется положительной ролью азотных центров графенового носителя в стабилизации дисперсных частиц платины (рис.2). Каталитическое разложение муравьиной кислоты может протекать по двум маршрутам, приводящим к образованию H₂ и CO₂ или H₂O и CO.

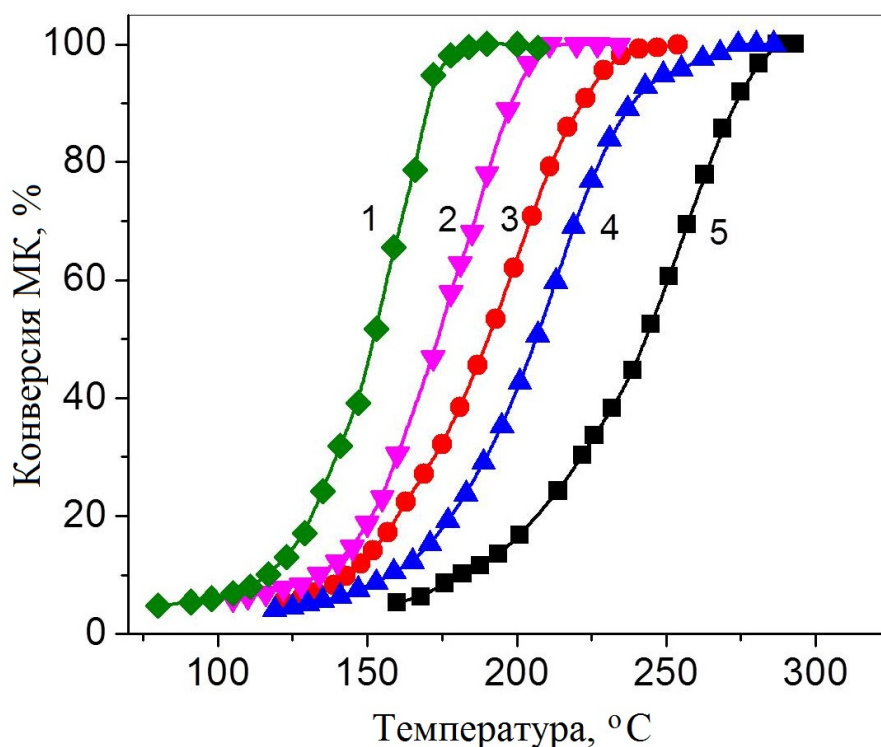


Рис. 2 Изменение конверсии муравьиной кислоты от температуры для катализаторов: 1 - 1%Pt/N-графен; 2 - 0.4%Pt/N-графен; 3 - 1%Pt/графен; 4 - 0.2%Pt/N-графен; 5 - N-графен.

Установлено, что при допировании графена атомами азота и с увеличением концентрации платины от 0.2 до 1 мас. % увеличивается активность катализатора, при этом его селективность по маршруту, приводящему к образованию H_2 и CO_2 , достигает 100 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011390054-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X, Meng Q, Gao L, Jin Z, Ge J, Liu C, et al. Recent progress in hydrogen production from formic acid decomposition. // Int J Hydrogen Energy 2018. Vol. 43. P. 7055-71. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.02.146>
2. Grasemann M., Laurency G. Formic acid as a hydrogen source – recent developments and future trends. // Energy Environ. Sci. 2012. Vol. 5. P. 8171-81. <https://doi.org/10.1039/C2EE21928J>
3. Bulushev D. A., Ross J. R. H. Towards Sustainable Production of Formic Acid. // ChemSusChem 2018. Vol. 11. P. 821–36. <https://doi.org/10.1002/cssc.201702075>
4. Eppinger J, Huang K-W. Formic acid as a hydrogen energy carrier. // ACS Energy Lett 2017. Vol. 2. P. 188-95. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00574>
5. Zhong H, Iguchi M, Chatterjee M, Himeda Y, Xu Q, Kawanami H. Formic acid-based liquid organic hydrogen carrier system with heterogeneous catalysts. Adv Sustain Syst 2018. Vol. 2. P. 1700161. <https://doi.org/10.1002/adsu.201700161>

ТЕПЛОМАССООБМЕН В РЕЗЕРВУАРЕ-НАКОПИТЕЛЕ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА С МОНОЛИТНЫМ НАНОПОРИСТЫМ АКТИВНЫМ УГЛЕМ

Чугаев С.С.^{1,2}, Стриженов Е.М.^{1,2}, Шелякин И.Д.¹, Школин А.В.^{1,2}, Меньщиков И.Е.^{1,2}

¹ Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

chugaev@bmstu.ru

Технология адсорбированного природного газа (АПГ) является перспективной безопасной и энергоэффективной альтернативой традиционным системам хранения в сжатом (КПГ) и сжиженном (СПГ) состоянии. Одним из ключевых препятствий на пути использования АПГ являются тепловые эффекты адсорбции и десорбции, приводящие к скачкам температуры и потерям в емкости адсорбционной системы. Это требует разработки новых подходов к организации процессов заправки и выдачи природного газа из адсорбционных аккумуляторов и их терморегулированию. Как правило, для снижения влияния тепловых эффектов можно использовать специальные системы терморегулирования: теплообменники, установленные внутри или снаружи адсорбционного аккумулятора [1], или циркуляционный газовый контур с нагревом или охлаждением во внешнем теплообменном аппарате [2-4].

Нанопористые углеродные адсорбенты на сегодняшний день являются наиболее перспективными материалами для применения в системах адсорбционного аккумулирования природного газа и имеют высокий потенциал для развития. Активные угли, как правило, синтезируют в рассыпном гранулированном или порошкообразном виде. Однако максимальные показатели удельной объемной аккумулирующей способности системы АПГ достигаются при использовании адсорбционных материалов повышенной насыпной плотности. Одним из наиболее эффективных способов повышения насыпной плотности адсорбента в исходном состоянии является его формование под давлением [1-4].

В работе выполнено исследование тепло- и массообменных процессов в резервуаре АПГ объемом 98 литров, заполненном монолитами нанопористого активного угля АС-90S (рис. 1), методом математического моделирования в программном пакете ANSYS Fluent. Математическая модель зоны адсорбента основана на «энтальпийном» подходе, независимом от направления термодинамических процессов в адсорбционном слое. Были исследованы два режима заправки и выдачи газа: «адиабатный» и «изотермический» с использованием теплообменных аппаратов с циркулирующим потоком хладоносителя, установленных снаружи и внутри резервуара АПГ.



Рис. 1. Образцы формованного монолитного нанопористого активного угля АС-90S

По результатам математического моделирования было установлено, что принудительная терморегуляция в «изотермическом» процессе существенно уменьшила продолжительность заправки (в 2,5 раза) и выдачи газа (в 1,6 раза) по сравнению с «адиабатным» процессом при условии, когда остаточная разница средней температуры адсорбента и окружающей среды составляла 15 К. Также «изотермические» процессы снизили потери газа, обусловленные тепловым эффектом адсорбции, примерно в 1,4 раза по сравнению с «адиабатными».

На рис. 2 представлены температурные профили в продольном сечении резервуара-накопителя АПГ по результатам моделирования «изотермической» заправки и «адиабатной» выдачи газа в различные моменты времени, на которых представлен вклад гравитационной конвекции в распределении температур. Сопоставляя рисунки между собой, можно отметить, что при выдаче в условиях низких давлений вклад гравитационной конвекции в распределении температур заметно снизился, профили температур повторяют профиль резервуара. В то время как при высоких давлениях во время заправки профиль температуры приобретает характерный профиль с концентрацией газа высокой температуры в верхней части резервуара.

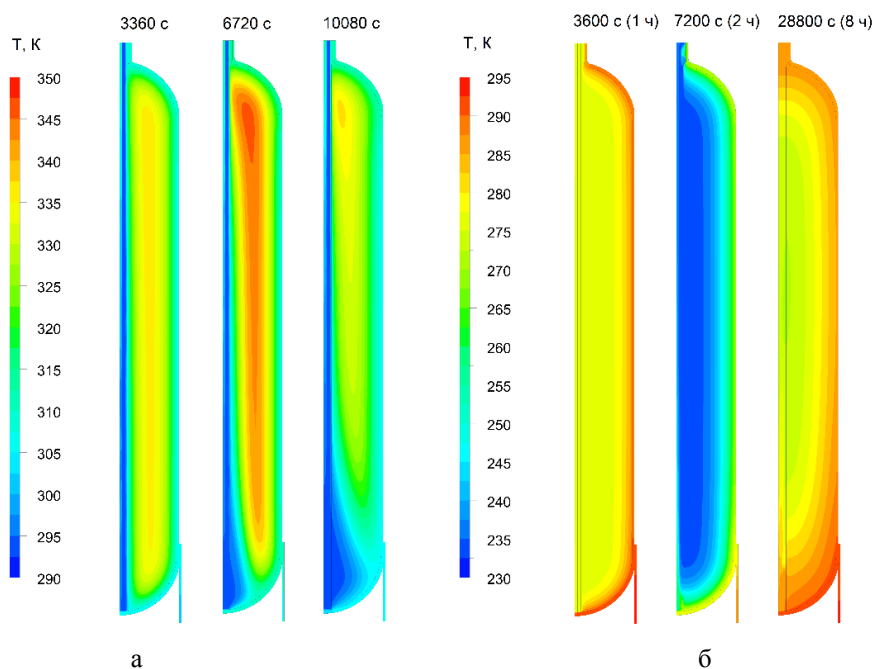


Рис. 2. Температурные профили в продольном сечении резервуара-накопителя АПГ по результатам моделирования «изотермической» заправки в разные моменты времени (а); «адиабатной» выдачи газа в разные моменты времени (б)

Результаты математического моделирования в форме зависимостей температуры и давления от времени сопоставлены с результатами экспериментальных исследований. Математическая модель обладает хорошей сходимостью и адекватно описывает тепло- и массообменные процессы в резервуаре АПГ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00421)

ЛИТЕРАТУРА

1. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // *Nanomaterials*. 2020. 10. P. 1-26.
2. Strizhenov E.M., Chugaev S.S., Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Zherdev A.A. Heat and mass transfer in an adsorbed natural gas storage system filled with monolithic carbon adsorbent during circulating gas charging // *Nanomaterials*. 2021. 11. P. 1-22.
3. Chugaev S., Strizhenov E., Men'shchikov I., Shkolin A. Experimental study of the thermal management process at low-temperature circulating charging of an adsorbed natural gas storage system // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. 2116. 012084.
4. Strizhenov E., Chugaev S., Men'shchikov I., Shkolin A., Shelyakin I. Experimental study of heat transfer in adsorbed natural gas storage system filled with microporous monolithic active carbon // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. 2116. 012085.

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЕ НАНЕСЕНИЕ НАНОКЛАСТЕРОВ Ni НА АЛМАЗНЫЙ НОСИТЕЛЬ И ИХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Чурилов Г.Н.^{1,2}, Николаев Н.С.¹, Исакова В.Г.¹, Внукова Н.Г.^{1,2},
Елесина В.И.¹, Томашевич Е.В.³**

¹ ФИЦ КНЦ СО РАН, Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

³ ФИЦ КНЦ СО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск

churilov@iph.krasn.ru

Поверхностное покрытие никелем кристаллов синтетических алмазов применяется в технологиях изготовления алмазных абразивных и режущих инструментов [1,2], в создании металл-алмазных высокотеплопроводных материалов для решения проблем связанных с отводом тепла от работающих электронных устройств [3]. Алмазы высокого давления высокой температуры (НРНТ) с электроосажденными на поверхность наночастицами никеля, приобретающие полуметаллическую проводимость в результате легирования бором (BDD), используются в качестве электродов для электроаналитических и электрокаталитических приложений [4]. В нашей работе никелевое покрытие на нелегированные высококристаллические диэлектрические частицы алмаза наносилось плазмохимическим методом и исследовалось электрокаталитическое поведение полученного композитного материала ($D_s@Ni$) в реакциях электрохимического окисления метанола и парацетамола в щелочных электролитах. Обработка никельсодержащей плазмой частиц алмаза проводилась с помощью двухструйного генератора плазмы, использующего газовую вихревую и магнитную стабилизацию потоков. Ранее данный плазмохимический метод был использован нами для покрытия никелем и медью порошков детонационных алмазов [5]. Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) зарегистрировано образование наноструктур никеля кластерного характера на поверхности кристаллитов алмаза (рис.1). Кластеры никеля вырастают в грань алмазного кристалла с образованием промежуточных фаз Ni_3C и $NiCO_3$, происходит частичное превращение sp^3 -гибридизованного алмаза в sp^2 -микрорекристаллический углерод (8,8%).

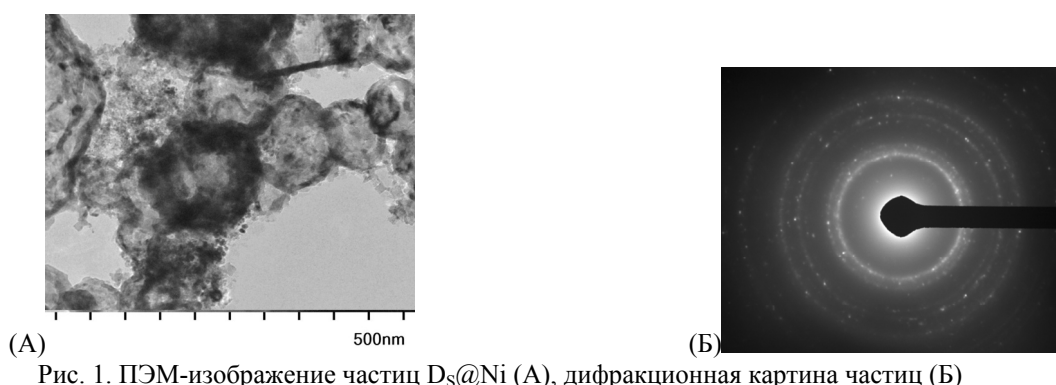


Рис. 1. ПЭМ-изображение частиц $D_s@Ni$ (А), дифракционная картина частиц (Б)

Электрокаталитические свойства композита $D_s@Ni$ в отношении окисления метанола и парацетамола были исследованы методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). Рабочий электрод готовили стандартным капельным нанесением каталитических «чернил», полученных УЗ смешиванием образца и нафiona, на торец графитового стержня, вставленного в тефлоновый изолятор. По данным ЦВА пиковый потенциал, соответствующий анодному окислению метанола на электроде $D_s@Ni$ /графит в растворе КОН, наблюдался при 210 мВ со значительным сдвигом в область низких потенциалов по сравнению с известными в литературе никельсодержащими электродными материалами. Например, 420 мВ для электрода Ni/графит [6], 350 мВ для электрода

Ni/графитовые чешуйки [7]. Это свидетельствует о высокой каталитической активности электрода Ds@Ni/графит. Вольтамперограммы электроокисления парацетамола на электроде Ds@Ni/графит в щелочном буферном растворе (0,1M NH₄Cl + 0,1M NH₄OH) при скорости развертки потенциала 50 мВ/сек демонстрировали четко выраженные пики окислительно-восстановительного квазиобратимого процесса: E_a (анодный пиковый потенциал) = 338 мВ и E_к (катодный пиковый потенциал) = 0,250 мВ. Для сравнения, электроокисление парацетамола на алмазном легированном бором электроде (BDD) в растворе HClO₄ протекает необратимо, пиковый анодный потенциал E_a = 860 мВ [8]. Таким образом, по результатам анализа методом ЦВА композит Ds@Ni обладает высокой каталитической активностью в реакциях электрохимического окисления метанола и парацетамола в щелочном электролите. Диэлектрические высококристаллические частицы технического алмаза (НРНТ) поверхностно покрытые кластерами никеля с помощью двухструйного генератора плазмы с газовой вихревой и магнитной стабилизацией потоков потенциально могут быть использованы в анодных электрокатализаторах метанольных топливных элементов, а также для электроаналитических применений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринь Г.И., Лавренко А.А., Панасенко В.В., Дейнека Д.Н., Довбий Т.А., Бондаренко Л.Н., Резниченко А.М. Исследования процессов никелирования синтетических алмазов // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. 2014. 1. С. 141–145.
2. Du Q., Wang X., Zhang S., Long W., Zhang L., Jiu Y., Yang C., Zhang Y., Yang J. Research Status on Surface Metallization of Diamond // Materials Research Express. 2020. 6(12). 122005. 15 p.
3. Ukhina A.V., Dudina D.V., Samoshkin D.A., Galashov E.N., Skovorodin I.N., Bokhonov B.B. Effect of the Surface Modification of Synthetic Diamond with Nickel or Tungsten on the Properties of Copper–Diamond Composites // Inorg. Mater. 2018. 54(5). P. 426–433.
4. Long H., Liu X., Xie Y., Hu N., Deng Z., Jiang Y., Wei Q., Yu Z., Zhang S. Thickness effects of Ni on the modified boron doped diamond by thermal catalytic etching for non-enzymatic glucose sensing // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2019. 832. P. 353–360.
5. Churilov G.N., Nikolayev N.S., Shichalin K.V., Lopatin V.A. A Plasma Generator with Magnetic Vortex Stabilization and Possibilities of Its Use // Technical Physics Letters. 2018. 44(12). P. 1226–1229.
6. Ferdowsi Gh.S., Seyedsadjadi S.A., Ghaffarinejad A. Ni nanoparticle modified graphite electrode for methanol electrocatalytic oxidation in alkaline media // Journal of Nanostructure in Chemistry. 2015. 5(1). P. 17–23.
7. Yunier Garcia-Basabe, Renan Gustavo Coelho De Souza Dos Reis, Rafael Otoniel Ribeiro Rodrigues da Cunha, Dunieskys Gonzalez Larrude, Kelly Daiane Sossmeier, Jose Ricardo Cezar Salgado Methanol Electrooxidation on Nickel Nanoparticles Decorating Graphite Flakes Surface // Electrocatalysis. 2020. 11. P. 259–267.
8. Martin K.K., Ouattara L. Electroanalytical Investigation on Paracetamol on Boron-Doped Diamond Electrode by Voltammetry // American Journal of Analytical Chemistry. 2019. 10(11). P. 562–578.

СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ МУЛЬТИГРАФЕНА

Шавелкина М.Б.¹, Мкртчян Э.С.², Бородина Т.И.¹, Амиров Р.Х.

¹ Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), г. Москва
² Тамбовский государственный технический университет (ФГБОУ ВО "ТГТУ"), г. Тамбов

mshavelkina@gmail.com

В настоящее время наблюдается интенсивный рост исследований, направленных на конкретную сферу применения углеродных наноструктур с конкретными свойствами. Например, в гибкой электронике для разработки 2D и 3D пассивных элементов используется графен, графен используется также в медицине для повышения эффективности лечения онкологических заболеваний радиационным излучением, углеродные нанотрубки - в качестве конструкционных модификаторов композитов для летательных аппаратов и т.д. Высокая удельная поверхность большинства таких материалов сочетается с проявлением различных типов межмолекулярных взаимодействий, что позволяет их эффективное использование в сорбционных технологиях и в аналитической химии [1].

Известно, что в зависимости от метода синтеза графен, выращенный на подложке, полученный механической или химической эксфолиацией ВОПГ, обладает характерным комплексом дефектов, среди которых общим является волнистая поверхность. Такая поверхность обладает активными центрами. При синтезе графена, по принципу «снизу вверх», в объеме плазменных струй, генерируемых плазмотроном постоянного тока, число таких центров значительно увеличивается. На рис.1 представлена морфология графена, синтезированного при пиролизе смеси пропана и бутана (70:30 %) в плазмохимическом реакторе. Плазмообразующий газ- гелий. Из рисунка видно, что образец представляет собой совокупность графеновых хлопьев с числом слоев от одного до девяти - мультиграфен, каждый из которых имеет загнутые края. Согласно рентгеноструктурному анализу, малослойный графен является рентгеноаморфным веществом, но гетероатомы на его поверхности идентифицируются. В зависимости от условий синтеза это могут быть углеводородные радикалы, медь (материал анода), азот (если используется азотная плазма или эксперимент проведен при атмосферном давлении) или вольфрам (материал катода).

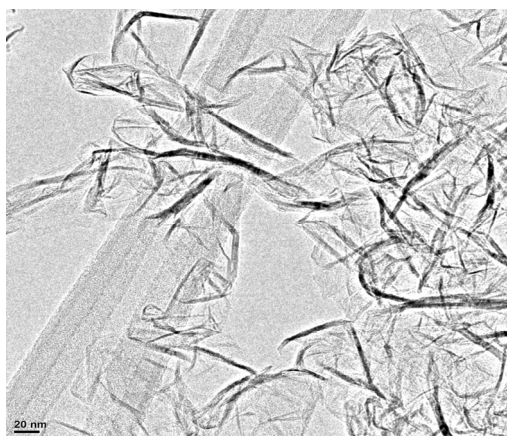


Рис. 1. ПЭМ изображение графена

Для проведения экспериментальных исследований по сорбции органического красителя (метиленового синего) из воды использовали следующие режимные параметры:

Раствор (сорбат), с начальной концентрацией 1500 мг/л (Сисх), получали разбавлением 1.5 г ($\pm 0,001$ г) метиленового синего классификации ЧДА (ТУ 6-09-29-76) в одном литре дистиллированной воды ГОСТ 6709-72 (рН $6.5 \pm 0,5$) при комнатной температуре $T = 23 \pm 1^\circ\text{C}$. Для проведения экспериментальных исследований по сорбции органического красителя готовили навески полигидрохинона массой 0.03 г (m), а также 30 мл (Vисх) раствора начальной

концентрацией 1500 мг/л. Равновесная концентрация метиленового синего в растворе составляла 780 мг/л.

Образцы полученного продукта известной массы в виде порошка помещали в сеточную корзину с размером ячеек 1 мм² вместе с корзиной помещали в стеклянную емкость, содержащую сорбат со слоем жидкости 5 см. После выдерживания 15 минут сеточную корзину извлекали из емкости и отстаивали в течение 30 с. Далее образец взвешивали и определяли сорбционную емкость (S) в единицах г поглощенного вещества.

Для сравнения результатов в таблице приведены значения сорбционной емкости образцов и литературных данных.

Таблица

Сорбент	Извлекаемый компонент	Сорбционная емкость, мг/г	Условия эксперимента
Образец 1 (синтез в гелиевой плазме)	Метиленовый синий	1282	Сисх=1500 мг/л Vисх = 30 мл, m =0,03г
Образец 2 (синтез в аргонной плазме)	Метиленовый синий	1167	Сисх=1500 мг/л Vисх = 30 мл, m =0,03г
Оксид графена, оксид графена/МУНТ/Fe ₃ O ₄ [2]	Метиленовый синий	100	Сисх =90 мг/л Vисх = 50 мл, pH =7
Оксид графена, функционализированный Fe ₃ O ₄ /SiO ₂ [3]	Метиленовый синий	529,1	Сисх=1000 мг/л Vисх = 20 мл, m =0,01г
Оксид графена, модифицированный полигидрохиноном[4]	Метиленовый синий	720	Сисх =1500 мг/л Vисх = 30 мл, pH =6-7, m=0.03 г

Таким образом, показано, что синтезированный в один этап в объеме плазменных струй мультиграфен обладает более высокой сорбционной емкостью по сравнению с комплексами на основе оксида графена

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (№ 075-01056-22-00).

ЛИТЕРАТУРА

1. Postnov V.N., Rodinkov O.V., Moskvina L.N. et al. From carbon nanostructures to high-performance sorbents for chromatographic separation and preconcentration // Russ. Chem. Rev. 2016. 85 (2). P. 115 – 138.
2. Zhihang L., Yingqing Z., Fei L. et al. Hydrothermal synthesis of graphene oxide / multiwalled carbon nanotube/ Fe₃O₄ ternary nanocomposite for removal of Cu (II) and methylene blue // J Nanopart. Res. 2017. 19. P. 318.
3. Fan W., Lijuan Z., Yeying W. et al. Fe₃O₄@SiO₂@CS-TETA functionalized graphene oxide for the adsorption of methylene blue (MB) and Cu(II) // Applied Surface Science. 2017. S0169-4332(17)31535-0
4. Патент на изобретение РФ № 2659285; опубл. 29.06.2018. Бюл. № 1.

ВЫЯВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТОНКОСТЕННОГО УГЛЕПЛАСТИКА СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

**Шаталин А.А., Будник Д.А., Гончарова Н.Н., Находнова А.В.,
Самойлов В.М.**

АО «НИИГрафит», г. Москва

aashatalin@yandex.ru

В последние годы активно ведется поиск новых технологических решений в области разработки новых конструкционных материалов для нужд авиационных, ракетно-космических и гражданских отраслей с целью уменьшения массово-габаритных параметров элементов конструкций с сохранением или улучшением их физических и физико-механических характеристик. Одним из таких технологических решений является применение аналогов из новых углеродных и углерод-углеродных композиционных материалов вместо традиционных металлических материалов. Тонкостенные непрерывно армированные профилированные углепластики являются основой для углерод-углеродных композиционных материалов, физические и физико-химические характеристики которых напрямую зависят от их плотности. Именно поэтому крайне важно получать высокие значения плотностей уже на этапе изготовления углепластика.

Цель работы – выявление оптимальных технологических параметров изготовления тонкостенного углепластика сложной формы.

В работе анализировались такие технологические параметры изготовления углепластиков, как время предварительной выдержки при температуре и удельное давление прессования. Образцы изготавливались из углеродной ткани полотняного плетения 3К-1000-200 и фенолформальдегидной смолы новолачного типа, соотношение ткани к смоле в отпрессованном композите – 70/30, в виде профилированных пластин длиной (210 ± 5) мм, шириной (130 ± 3) мм и толщиной $(1 \pm 0,1)$ мм методом компрессионного прессования в обогреваемой пресс-форме. Температура и время компрессионного прессования зависят от типа используемой полимерной системы. Предварительная выдержка осуществлялась в электрошкафу сушильном вакуумном СНВС. Компрессионное прессование осуществлялось на гидравлическом прессе для пластмасс усилием 630 кН, модель ДЕ 2428.

Для проведения исследования было отпрессовано 16 партий образцов, по 5 образцов в каждой партии. Время предварительной выдержки при температуре варьировалось от 5 до 20 минут с шагом в 5 минут. На каждое время выдержки приходилось по 4 партии образцов с учетом различного удельного давления прессования. Удельное давление прессования варьировалось от 1 до 7 МПа с шагом в 2 МПа.

В результате проведенной работы была получена зависимость значений плотности образцов из тонкостенного углепластика сложной формы от удельного давления прессования (Рис. 1.). Определение плотности изготовленных образцов из тонкостенного углепластика сложной формы проводилось методом гидростатического взвешивания.

Из рисунка видно, что при прессовании углепластика при удельном давлении 5 и 7 МПа значения плотностей наилучшие из представленных и почти не различаются между собой, следовательно, могут быть оценены как равные. Необходимо заметить, что различия значений плотностей при удельном давлении прессования в 3 и 5 (7) МПа около 1%. При этом качество пропитки при удельном давлении в 5 (7) МПа хуже, чем при удельном давлении в 3 МПа. Причиной этому является эффект выдавливания связующего с центра образца к его краям при повышенном удельном давлении. Принимая во внимание оба описанных фактора, можно считать оптимальным удельным давлением прессования значение в 3 МПа.

Так же явно видно, что 5 и 10 минут предварительно выдержки недостаточно для удаления летучих компонентов перед началом прессования. Как следствие этого – низкое значение

плотностей образцов за счет высокой пористости. При предварительной выдержки в течение 15 минут и более летучие компоненты удаляются почти полностью. Для повышения производительности технологического процесса можно принять значение предварительной выдержки в 15 минут как оптимальное.

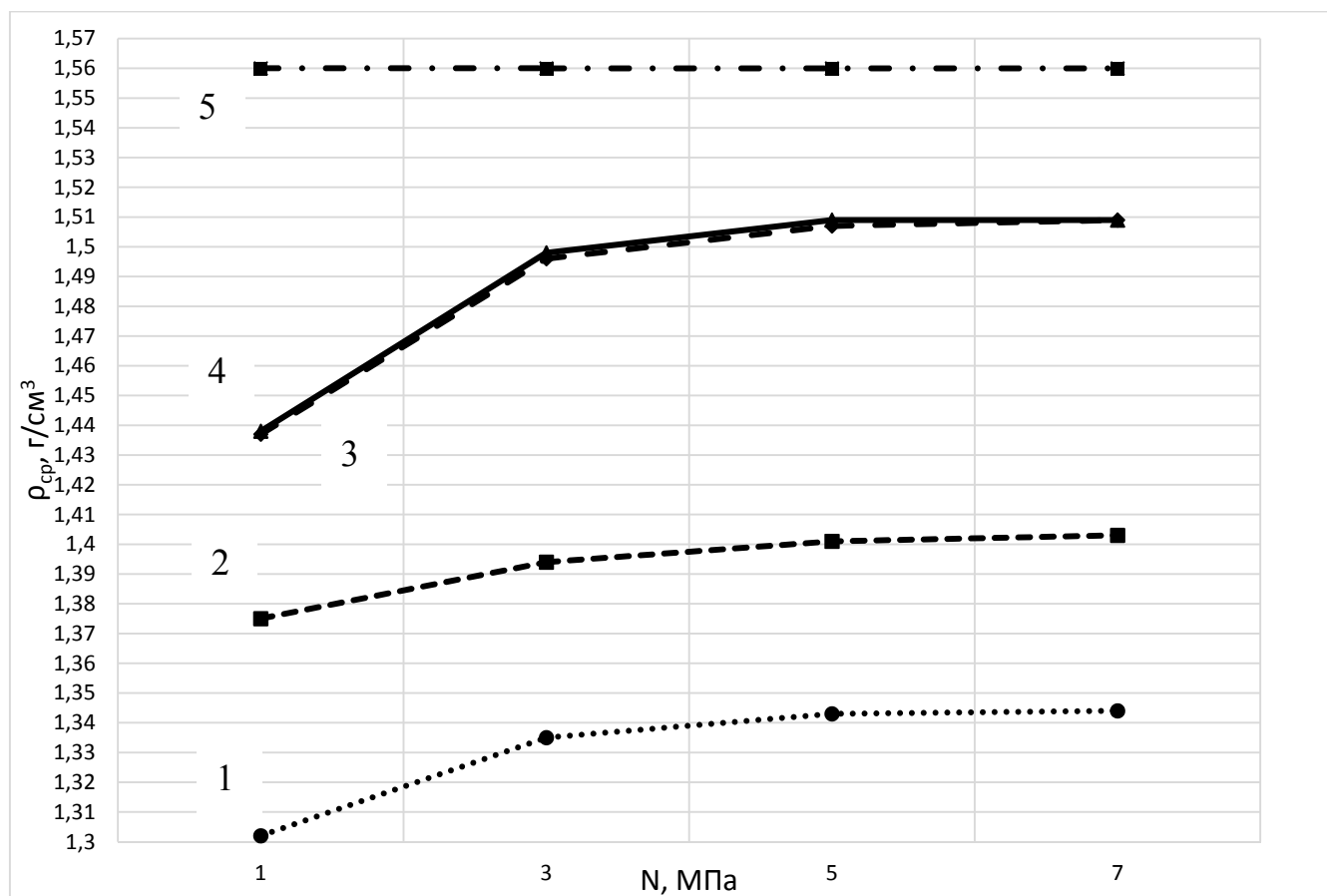


Рис. 1. Зависимость плотности образцов из тонкостенного углепластика сложной формы от удельного давления прессования и времени предварительной выдержки t, где 1 – t = 5 минут, 2 – t = 10 минут, 3 – t = 15 минут, 4 – t = 20 минут, 5 – теоретическая плотность композита

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимерные композиционные материалы: структура, свойства, технология: учеб. пособие / М.Л. Кербер, В.М. Виноградов, Г.С. Головкин и др.; под ред. А.А. Бердина. – СПб.: Профессия, 2008. – 560 с., ил.
2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна Изд.2-е.-М.: изд. Варшавский, отпечатано в ФГУП ПИК ВИНТИ, 2007. - 500 с.
3. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.

ОСАЖДЕНИЕ МИКРО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ВЫСОКОАСПЕКТНЫХ WC-C₆ ПОДЛОЖКАХ В СВЧ ПЛАЗМЕ

Ашкинази Е.Е.¹, Шевченко М.Ю.¹, Седов В.С.¹, Большаков А.П.¹,
Хмельницкий Р.А.², Федоров С.В.³, Ральченко В.Г.¹

¹ Федеральный исследовательский центр Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, г. Москва

² Физический институт имени П. Н. Лебедева РАН, г. Москва

³ Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», г. Москва

xpohoc@gmail.com

Объекты с высоким соотношением высоты к ширине, или аспектным числом, имеют ряд проблем при использовании в качестве подложек для роста алмазных покрытий в плазмохимических реакторах. Одна из них – это краевой эффект при контакте плазмы с подложкой, который приводит к неравномерному нагреву, и, как следствие, неравномерным свойствам покрытия. Для компенсации этого эффекта было использовано «запредельное» кольцо, устанавливаемое вокруг группы подложек, которое позволило гомогенизировать их температуру. Алмазные пленки толщиной в несколько микрон были получены на поверхности фрезы из карбида вольфрама с добавлением кобальта (6%) в СВЧ-плазмохимическом реакторе АРДИС-100 с использованием газовой смеси водород-метан-азот. На рис. 1а показана геометрическая конфигурация камеры реактора в разрезе с размещенным объектом. Для оптимизации размеров «запредельного» кольца было использовано компьютерное моделирование электромагнитного (ЭМ) поля. На рис. 1, б демонстрируется распределение напряженности ЭМ поля в реакторе в его финальной конфигурации. Вертикальное положение плазмы определяется высотой верхней грани кольца, что позволяет контролировать расстояние между плазмой и подложкой. При отсутствии непосредственного контакта плазменного облака с образцом, расположенным внутри кольца, краевой эффект ослабляется. Полезно указать количественно насколько уменьшается перепад поля за счет кольца.

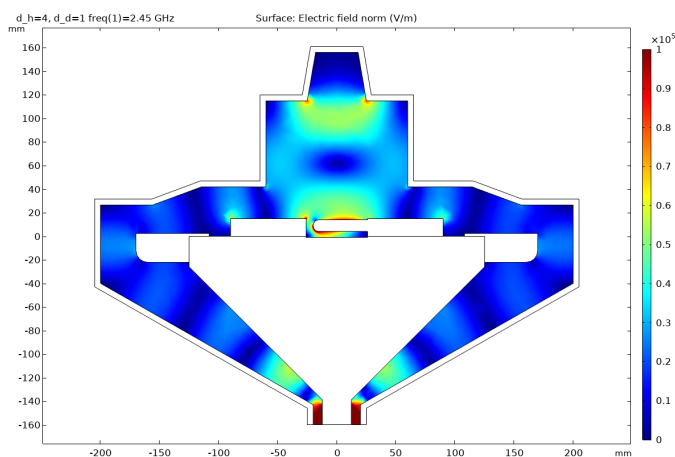
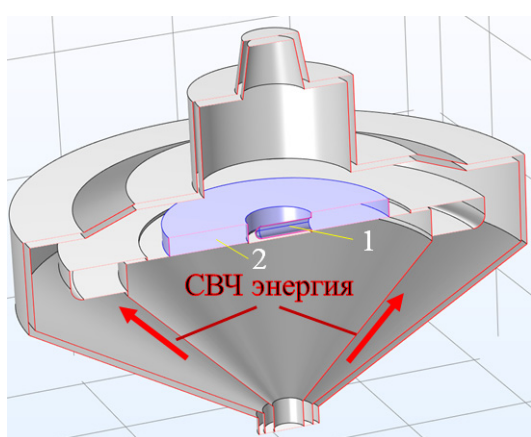


Рис. 1. Геометрия камеры СВЧ реактора (а); 1- высокоаспектное тело; 2-«запредельное» кольцо; (б) распределение напряженности ЭМ поля в камере реактора с «запредельным» кольцом.

В результате роста в СВЧ плазменном реакторе ARDIS (2,45 ГГц) были получены образцы фрез с алмазным покрытием. Фрезы с микро-, и нанокристаллическим алмазным покрытием, и без покрытия, были протестированы на износостойкость при обработке композитного материала на основе кварцевых волокон в хромалюмофосфатной матрице. Изображения РЭМ режущих кромок после испытаний показаны на рис. 2. Видно что нагрев фрезы без покрытия приводит к налипанию матрицы и кварцевых нитей на режущую кромку, что изменяет ее геометрию (рис. 2а, 3), также

имеет место образование каверн (рис.2а, 4), утонение режущих кромок могут впоследствии вызывать излом, что приводит к катастрофическому разрушению. Напротив, режущая кромка с алмазным покрытием сохраняет свою первоначальную геометрию (рис. 2б, 3), Результаты сравнительных испытаний показали, что интенсивность износа фрезы с алмазным покрытием в 1.75 раз меньше, чем без покрытия.

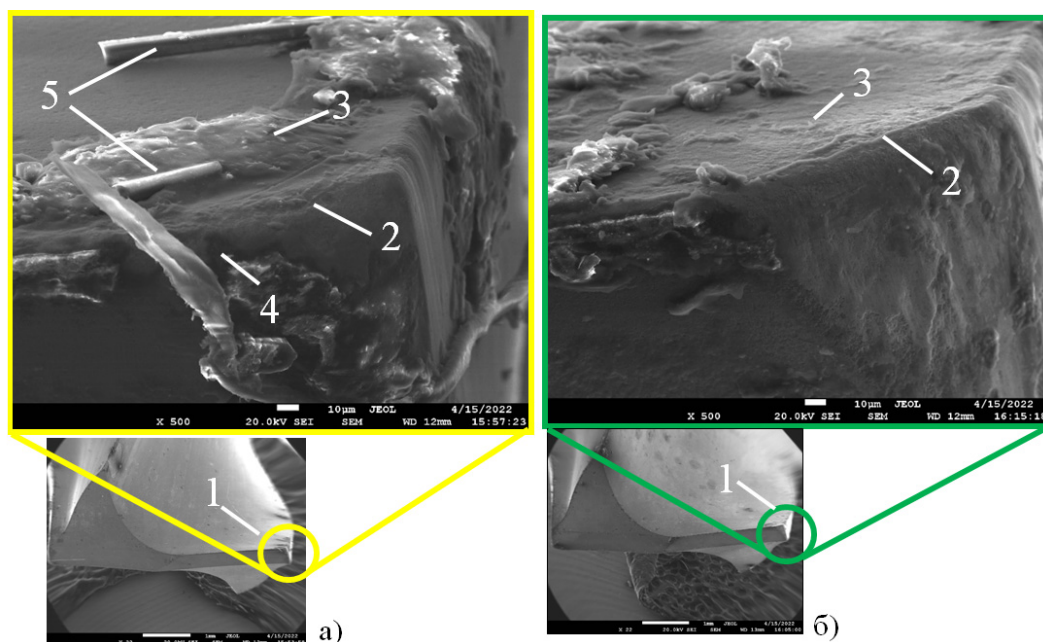


Рис. 2. Изображение РЭМ режущей кромки фрезы,
 (а); без алмазного покрытия после обработки композиционного материала из кварцевых волокон в хромалюмофосфатной матрице: 1- исследуемая кромка фрезы; 2-режущая кромка; 3-наплыв на передней поверхности; 4-каверна на задней поверхности фрезы; 5-элементы разрушенных кварцевых волокон,
 (б); с алмазным покрытием после обработки композиционного материала из кварцевых волокон в хромалюмофосфатной матрице, режущая кромка сверла с алмазным покрытием: 1- исследуемая кромка фрезы; 2-режущая кромка; 3- передняя поверхность;

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 22-19-00694.

Благодарности: авторы выражают благодарность Д.В. Виноградову и Л.Ю. Матасовой за проведение тестирования экспериментальных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashkinazi E., Sedov V., Sovyk D., et al. Plateholder design for deposition of uniform diamond coatings on WC-Co substrates by microwave plasma CVD for efficient turning application // *Diamond and Related Materials*. V.75 2017. P. 169-175.
2. Патент РФ № 2644216 от 15.07.2016 г. «СВЧ плазменный реактор для получения однородной нанокристаллической алмазной пленки».

ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ ТОРФЯНОГО СЫРЬЯ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ И ТЕМПЕРАТУРОЙ

Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН, г. Москва

shkolin@phychе.ac.ru

Микропористое твердое тело проявляет заметные деформационные эффекты как с изменением температуры [1], так и в процессе адсорбции [2]. Эффект деформации, стимулированной адсорбцией, особенно заметен для микропористых материалов в области высоких давлений, когда адсорбция протекает по механизму объемного заполнения. При этом химия поверхности адсорбента оказывает влияние преимущественно на деформационные эффекты в области малых заполнений, такие как, например, величина начального сжатия. В тоже время жесткость адсорбента определяет величины деформации в целом [3]. Деформация адсорбента зависит от множества факторов: химии поверхности твердого тела, определяющейся исходным сырьем и методикой производства адсорбента, микропористостью структурой твердого тела, физико-химическими свойствами адсорбируемых молекул и стохастическими соотношениями размеров молекул и пор, а также термодинамическими параметрами адсорбционной системы.

Для объяснения деформационных эффектов микропористых адсорбентов, проявляющихся с изменением температуры или адсорбции, важно оценить эффекты, характерные для определенного класса адсорбентов, что может позволить установить закономерности наблюдаемого явления. В связи с этим в настоящей работе исследовалась деформация микропористых адсорбентов с различными функциями распределения микропор и мезопор по размерам, синтезированных на основе торфяного сырья. Параметры пористой структуры исследованных адсорбентов, приведены в таблице 1.

Таблица 1

Структурно-энергетические характеристики углеродных адсорбентов, выбранных для исследования.

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	W_S , см ³ /г	$W_{\text{МЕ}}$, см ³ /г	$S_{\text{МЕ}}$, м ² /г	$d_{\text{МАХ}}$, нм
СКТ-3	0,47	19,1	0,63	1170	0,66	0,19	80	1,28
Sorbonorit-4	0,49	21,8	0,55	1200	0,51	0,02	10	1,22
Sorbonorit-КВ4	0,44	17,8	0,67	1220	0,60	0,16	20	1,40

Здесь: $S_{\text{БЭТ}}$ – удельная поверхность по БЭТ; W_0 – удельный объем микропор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол; x_0 – эффективная полуширина (радиус) микропор, определенная по методу ТОЗМ для углеродных адсорбентов [4]; W_S – суммарный объем пор; $W_{\text{МЕ}}$ – удельный объем мезопор; $S_{\text{МЕ}}$ – удельная поверхность мезопор; $d_{\text{МАХ}}$ – максимум на кривой распределения микропор по размерам, определенный методом NLDFT для щелевидной модели пор.

Определение величин относительной линейной деформации, стимулированной адсорбцией и температурой, проводилось с использованием dilatометра индукционного типа на модернизированном dilatометрическом стенде высокого давления [5, 6]. Относительную линейную деформацию исследуемых адсорбентов при адсорбции метана и диоксида углерода исследовали в интервале температур от 213 до 393 К и давлений от 10^{-6} вплоть до 10 МПа (для диоксида углерода – до давления насыщенного пара при соответствующей температуре). Зависимости относительной линейной деформации исследованного адсорбента стимулированной адсорбцией имели схожий вид. Пример зависимости приведен на рис.1. Адсорбция первых молекул адсорбата на адсорбентах, синтезированных на основе торфяного сырья, играет значимую роль в общем балансе сил и приводит к скачкообразным начальным деформационным

изменениям, которые вероятно связаны с особенностями перехода от однокомпонентной термодинамической системы «адсорбент», к двухкомпонентной системе: «адсорбент – адсорбат». Деформация микропористых углеродных адсорбентов, стимулированная адсорбцией, имеет область сжатия при низких температурах, которая уменьшается с ростом температуры, и имеет переход в область расширения. С ростом адсорбции деформация адсорбентов возрастает. При этом максимальная интенсивность нарастания деформации наблюдается в области высоких заполнений.

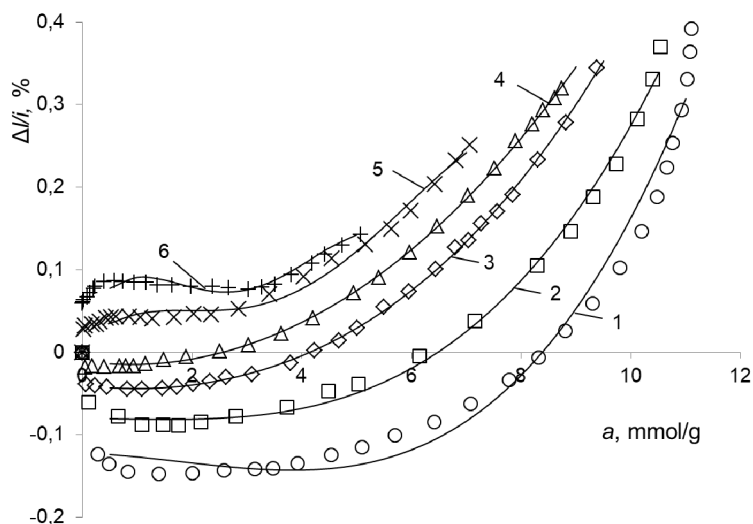


Рис. 1. Зависимость относительной линейной деформации микропористого углеродного адсорбента Sorbonorit-4 от адсорбции метана, при температурах эксперимента, К: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393. Символы – экспериментальные данные; линии – расчет на основе полуэмпирического подхода [7].

Исследование относительной линейной деформации микропористых адсорбентов, стимулированной температурой, проводили в интервале температур от 293 до 573 К в условиях вакуума. Давление в dilatометре во время эксперимента было ниже 1 Па. При этом перед измерениями адсорбент регенерировали не менее 24 часов при температуре 573 К. Средние значения термического коэффициента линейного расширения в измеренном температурном интервале для адсорбентов Sorbonorit-4, СКТ-3 и Sorbonorit-KB4 составили 42,4, 45,9, 55,7 $10^{-6}/\text{K}$, соответственно. Средние значения ТКЛР исследованных адсорбентов, в первом приближении, коррелируют с шириной (диаметром) поры, определенным методом NLDFT.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schelling P.K., Koblinski P. Thermal expansion of carbon structures // *Physical review B*. 2003. V.68, 035425(1-7).
2. Gor G.Y., Huber P., Bernstein N. Adsorption-induced deformation of nanoporous materials – A review // *Applied physics reviews*. 2017. 4(1). 011303/24.
3. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В. Адсорбционная деформация адсорбентов // *Коллоидный журнал*. 2018. Т.80. № 5. Р.610-619.
4. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ, 1972. 127 С.
5. Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации // *Приборы и техника эксперимента*. 2008. № 1. С.163-168.
6. Патент РФ №2766188 « Способы и стенд для измерения деформации гранул нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией или температурой dilatометрическим методом» авторов Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Харитонов В.М. // 2022. Опубликовано: 09.02.2022 Бюл. № 4.
7. Школин А.В., Фомкин А.А. Описание адсорбционно-стимулированной деформации микропористых адсорбентов на основе обобщенного потенциала межмолекулярного взаимодействия б-п // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2016. Т.52. №2. С.135–141.

АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ С УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ БОЛЕЕ 3000 м²/г. НОВЫЕ ДАННЫЕ О СВОЙСТВАХ

Шульга Ю.М.

ФГБУН Институт проблем химической физики РАН,
Московская обл., г. Черноголовка
Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
г. Москва

yshulga@gmail.com

Углеродные материалы (УМ), которые в литературе выделяют в особый класс так называемых активированных углей (АУ), широко используются в качестве адсорбентов для растворителей, паров и загрязняющих веществ. Высокие электропроводность и удельная поверхность делает их перспективными для электродов суперконденсаторов, а также в качестве наполнителей для теплопроводящих полимерных композитов.

Среди широкого спектра активированных углей в последнее время появилась особая группа материалов, площадь удельной поверхности (SSA) которых, измеренная методом Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ), превышает SSA двусторонних графеновых листов (2620–2675 м²/г), что свидетельствует о наличии высоких концентраций наноразмерных пор и других структурных неоднородностей. Одно из основных предположений подхода БЭТ - однородность поверхности, которая явно нарушается для таких материалов. Тем не менее, можно ожидать, что SSA, определенная с использованием подхода БЭТ, по-прежнему является полезным параметром для характеристики таких УМ.

Обычным подходом, используемым для производства высокопористых УМ, является щелочная активация. Щелочная активация использовалась для получения АУ с SSA в диапазоне от 3026 до 3708 м²/г [1-4].

Цель настоящей работы – представить результаты комплексного исследования одного из таких АУ с SSA > 3000 м²/г разными физико-химическими методами. Отметим прежде всего, что исследуемый в настоящей работе образец АУ был получен в Тамбовском государственном техническом университете.

Образец был исследован методами элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), спектроскопии комбинационного рассеяния (КР), спектроскопии потерь энергии электронов (СПЭЭ) вблизи упругого пика. В каждом случае полученные результаты сравнивали с данными, которые удалось обнаружить в литературе. Отметим здесь, что метод СПЭЭ часто используют для оценки отношения sp^2/sp^3 в УМ (смотри, например, [1]). Одним из мотивов при постановке настоящей работы явились выводы, сделанные в работе [1], где приведены СПЭЭ для АУ в области, которая отстоит от упругого пика на расстоянии 280-320 эВ, и определяется переходами с C1s уровня на нижние свободные уровни (зоны), т.е. переходами $1s \rightarrow \pi^*$ и $1s \rightarrow \sigma^*$. Сравнение СПЭЭ в области этих переходов для АУ и графита привело авторов к заключению, что 98% атомов углерода в этом АУ имеет sp^2 гибридизацию. На первый взгляд, для АУ с SSA > 3000 м²/г, как для материала с высокой степенью дефектности, величина 98% кажется слишком высокой.

Удельная поверхность исследуемого нами образца АУ, определенная методом БЭТ по результатам низкотемпературной адсорбции молекулярного азота, находилась в пределах от 3100 до 3270 м²/г. Измерение проводилось на трех приборах, расположенных в разных городах. Было установлено, что размол образца приводит к уменьшению удельной поверхности. Помимо метода БЭТ, удельную поверхность и распределение пор для исследуемого образца была изучена методом стандартной контактной порометрии [5].

Наконец, исследуемый углеродный материал был изучен электрохимическими методами, такими как циклическая вольтамперометрия, измерения импеданса и гальваностатический разряд.

В результате этих исследований было показано, что АУ является перспективным материалом для электродов суперконденсаторов с секундными временами разряда и для анодов асимметричных суперконденсаторов с высокой удельной энергией.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zhu Y., Murali S., Stoller M.D. et al** “Carbon-Based Supercapacitors Produced by Activation of Graphene”, *Science* 2011. V. 332. P.1537.
2. **Liu X., Zhang C., Geng Z. et al** “High-Pressure Hydrogen Storage and Optimizing Fabrication of Corncob-Derived Activated Carbon”. *Microporous Mesoporous Mater.* 2014. V. 194. P. 60.
3. **Yu Y., Qiao N., Wang D. et al** “Fluffy Honeycomb-like Activated Carbon from Popcorn with High Surface Area and Well-Developed Porosity for Ultra-High Efficiency Adsorption of Organic Dyes”. *Bioresour. Technol.* 2019. V. 285. P. 121340.
4. **Shulga Y.M., Kabachkov E.N., Korepanov V.I. et al** “Concentration of C sp³ Atoms and Other Properties of an Activated Carbon with over 3000 m²/g BET Surface Area”, *Nanomaterials.* 2021. V. 11. P. 1324.
5. **Volkovich Y.M., Sosenkin V.E., Rychagov A.Y. et al** “Carbon material with high specific surface area and high pseudocapacitance. Possible application to its use in supercapacitors”. *Microporous and Mesoporous Materials.* 2021. V. 319. P. 111063

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ 3D МИКРОСТРУКТУР, ИЗГОТОВЛЕННЫХ ДВУХФОТОННОЙ НАНОЛИТОГРАФИЕЙ

**Щербаков Д.А.¹, Гладких Е.В.^{1,2}, Султанова Г.Х.^{1,2}, Колымагин Д.А.¹,
Чубич Д.А.¹, Витухновский А.Г.^{1,3}**

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Москва

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, Троицк

³ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, г. Москва

scherbakov.da@phystech.edu

Для создания метаматериалов[1], микророботов[2], а также волноведущих элементов фотонных интегральных схем[3] и других функциональных материалов[4] активно применяется аддитивная технология прямого лазерного письма (DLW-нанолитографии), позволяющей создавать 3D структуры с субмикронным разрешением. Знание физических свойств полимера, получаемого в результате двухфотонной фотополимеризации, является ключевым фактором для изготовления функциональных структур. К таким свойствам относят показатель преломления, степень конверсии и приведенный модуль Юнга. Все эти величины связаны между собой и знание одной величины может давать представление о других. Поэтому определение зависимости приведенного модуля Юнга от параметров DLW-нанолитографии поможет контролируемо создавать функциональные 3D структуры с требуемыми характеристиками.

В рамках данной работы была исследована новая фотокомпозиция для двухфотонной DLW-нанолитографии. Поэтому определение свойств полимера, получаемого в результате полимеризации фотокомпозиции, является важной задачей для последующего использования в DLW-нанолитографии.

Точным методом измерения приведенного модуля Юнга является наноиндентирование. В ходе исследования применялся плоский алмазный штамп. С целью исключения прилипания индента и ошибки, связанной с вязкостью полимера, использовался индент с диаметром большим латеральных размеров образца. Помимо прочего, важно учесть влияние подложки, на которой изготовлены микроструктуры, а также кривизну контактной поверхности структуры. Поэтому, во-первых, глубина индентирования была не более 1/10 высоты образца. Во-вторых, глубина сжатия должна быть больше, чем перепад высот между крайними точками контактной поверхности образца, чтобы воздействие индентора приходилось на образец полностью.

Для проведения механических испытаний были подготовлены полимерные микроструктуры, изготовленные двухфотонной DLW-нанолитографией, высотой порядка 10 мкм и с разной геометрией сечений с латеральными размерами 25 мкм (рис.1(а,б)) Диаметр алмазного индентора был около 70 мкм. Образцы представляют из себя массивы микроструктур, отличающихся между собой используемой при изготовлении мощностью лазерного излучения, в то время как скорость сканирования поддерживалась постоянной. Так как размеры вокселя («кирпичик» 3D литографии) сильно зависят от мощности лазерного излучения, то, для обеспечения контроля поглощенной дозы излучения, расстояние между слоями варьировалось с коррекцией на его размеры. Размеры были определены при помощи методики АСМ.

Результатом механических испытаний индентом являются кривые нагрузки, релаксации и разгрузки зависимости силы F от глубины индентирования h (рис.1(в)). Вычисление приведенного модуля Юнга E_r производится через нахождения наклона кривой разгрузки в верхней точке. При вычислении приведенного модуля Юнга и твердости применялись формулы (1), соответствующие модели одноосного сжатия:

$$E_r = \frac{dF}{dh} \frac{t}{A} \quad (1)$$

где A - контактная площадь индентирования; t - толщина образцов.

Так как изготовленные микроструктуры имели определенную кривизну контактной поверхности (рис.1(а)), то, чтобы оценить ее влияние на получаемые значения при данном методе исследования, необходимо оценить эту поправку на контактную площадь. Для этого была определена величина перепада высот между крайними точками контактной поверхности (рис. 1(б)). Далее контактная поверхность была приближена сферическим сегментом (2):

$$A_{fixed} = \pi \frac{d^2}{4} + \pi \Delta H^2 \quad (2)$$

где d – латеральный размер структуры (25 мкм), ΔH – перепад между высотами. Расчёт показал, что вклад кривизны не более 1 %. Поэтому поправка приведенного модуля Юнга на кривизну незначительна при исследовании плоским штампом.

Результатом исследования является зависимость приведенного модуля Юнга E_r от мощности лазерного излучения LP . Также для тех же образцов была измерена степень конверсии DC (степень полимеризации). Показана положительная корреляция между степенью конверсии DC и приведенным модулем Юнга (рис.1(г)). Помимо прочего, исследуемый фоторезист характеризуется низкой мощностью излучения выхода на насыщение степени конверсии DC и приведенного модуля Юнга E_r . Что связано с высокой светочувствительностью фотоинциатора, используемого в составе фоторезиста. Помимо прочего, данная зависимость позволяет определить параметры литографии для изготовления механически устойчивых структур, а также однородных по показателю преломления. Эта информация важна для создания функциональных микроструктур сложной топологии. Также, меняя параметры литографии, можно создавать функциональные структуры, состоящих из компонентов с разными физическими свойствами[2]. Кроме этого, благодаря возможности технологии DLW-нанолитографии изготавливать структуры произвольной формы, можно создавать структуры, обладающие свойствами не только самого полимера, но и формы, и геометрии[1].

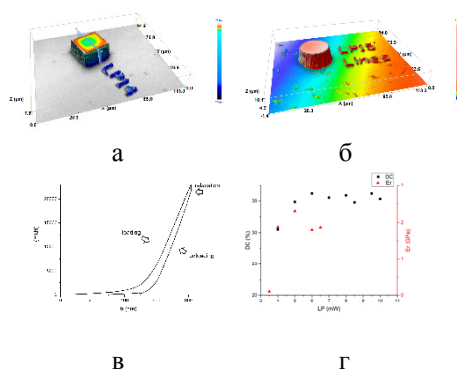


Рис. 1. Снимок с профилометра полимерного (а) параллелепипеда и (б) цилиндра с высотами около 10 мкм. Псевдоцветом визуализирована высота: от фиолетового до красного (в) Кривая зависимости прикладываемой силы от глубины сжатия полимерного образца. (г) Результаты исследования приведенного модуля Юнга E_r (красный) и степени конверсии DC (черный) в зависимости от мощности лазерного излучения LP .

Исследование выполнено частично при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 22-29-01047

ЛИТЕРАТУРА

1. Bückmann T., Schittny R., Thiel M., Kadic M., Milton G. W., Wegener M. On three-dimensional dilational elastic metamaterials // *New Journal of Physics*. 2014. 16(3). 033032:
2. Ji Q. et al. 4D Thermomechanical metamaterials for soft microrobotics // *Commun Mater*. 2021. 2. 93
3. Gehring H., Blaicher M., Hartmann W., Varytis P., Busch K., Wegener M., Pernice W. Low-loss fiber-to-chip couplers with ultrawide optical bandwidth // *APL Photonics*. 2019. 10801. 4.
4. Deubel M.; Freymann G.; Wegener M.; Pereira S.; Busch K.; Soukoulis C. M. Direct Laser Writing of Three-Dimensional Photonic-Crystal Templates for Telecommunications // *Nat. Mater*. 2004. 3. 444.

ЛИТОГРАФИЯ НА МАЛЫХ ПОДЛОЖКАХ ЭКЗОТИЧЕСКОЙ ФОРМЫ: ПРАКТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ НАНЕСЕНИЯ ФОТОРЕЗИСТА

Щербакова В.С.¹, Голованов А.В.¹, Приходько Д.Д.¹, Тарелкин С.А.¹,
Бондаренко М.Г.¹, Лупарев Н.В.¹, Буга С.Г.¹

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² ФГУП ВНИИОФИ, г. Москва

vika.ockol@yandex.ru

Синтетический алмаз характеризуется сочетанием комплекса уникальных физических свойств, делающих его перспективным материалом для экстремальной и силовой электроники, в том числе детекторов элементарных частиц. Монокристаллический алмаз, выращиваемый в ФГБНУ ТИСНУМ, имеет высочайшую радиационную стойкость. Преобразователи энергии бета-изотопов на основе алмаза продемонстрировали практически 100% сбор заряда при прохождении высокоэнергичных ионизирующих частиц [1]. Алмаз имеет ширину запрещенной зоны 5,5 эВ, поэтому детекторы на основе алмаза обнаруживают гораздо меньший уровень темнового тока, чем традиционно используемые детекторы на основе кремния. Это так же относится к темновому току, обусловленному температурой окружающей среды. Высокая подвижность носителей заряда в алмазе может обеспечить быстродействие детекторов до 10 нс. Алмазные детекторы успешно применяются для изучения рассеянных частиц на детекторе TOTEM в составе Большого Адронного Коллайдера [2].

Существует, однако, множество нерешенных физических и технологических задач на пути создания алмазных детекторов ионизирующего излучения, в том числе связанных с небольшим размером алмазных пластин и изготовлением на них металлизированных контактов с минимальным отступом от края пластины.

Цель работы – создание быстродействующих детекторов ионизированного излучения на основе синтетических монокристаллов алмаза.

Для прецизионного размещения металлических контактов на алмазе была поставлена задача модифицировать методы классической литографии для работы с маленькими подложками и подложками необычной формы.

Самым важным условием для качественной литографии является нанесение на поверхность подложки равномерной по толщине пленки жертвенного слоя фоторезиста. В работе были предложены и использованы несколько способов достижения равномерной пленки фоторезиста на маленьких подложках:

- 1) Нанесение фоторезиста методом spin coating на центрифуге с повышенной скоростью вращения на этапах растекания и сушки.
- 2) Использование для нанесения разбавленных фоторезистов с пониженной вязкостью.
- 3) Увеличение эффективной площади алмазной подложки путем помещения ее в матрицу. Впервые было предложено использовать в качестве матриц пластиковые таблетки с параллельными сторонами, получаемые методом металлографической горячей запрессовки. В работе были исследованы различные составы пластиков и найдены условия для создания таблеток оптимальных для фотолитографии.

Также использование таблеток впервые позволило делать литографию на подложках косой и необычной формы.

С использованием усовершенствованных методов литографии на поверхность высокоточных пространственно-временных детекторов пролета высокоэнергетичных частиц из эксперимента TOTEM [3] была нанесена геометрически точная металлизация электрических контактов (Рис. 1).

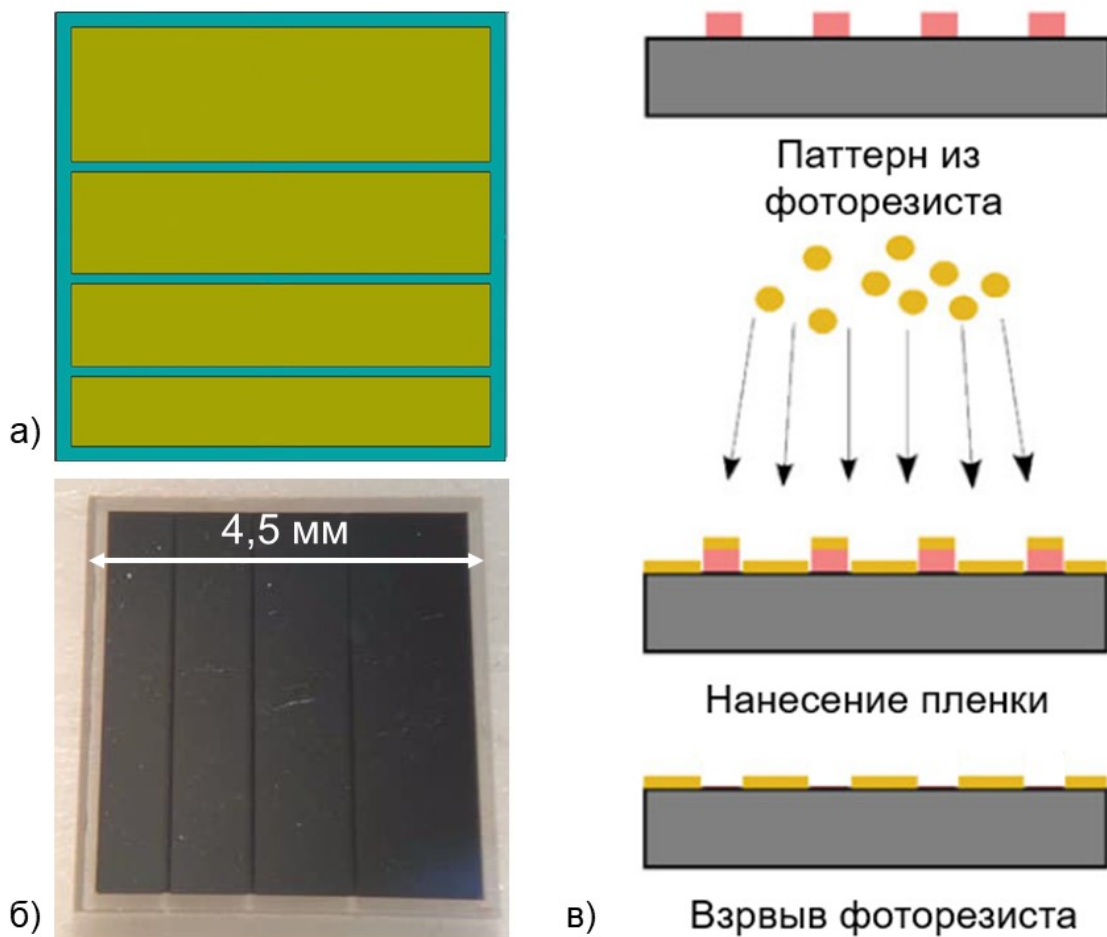


Рис. 1. а) Схема электрических контактов для детектора с 4-х полосным верхним контактом;
 б) фотография верхнего контакта изготовленного детектора;
 в) принципиальная схема процесса создания металлических контактов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bormashov V.S. et al. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes // *Diam. Relat. Mater.* 2018. Vol. 84. P. 41–47.
2. Pietraszko J. et al. Diamonds as timing detectors for minimum-ionizing particles: The HADES proton-beam monitor and START signal detectors for time of flight measurements // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2010. Vol. 618, № 1–3. P. 121–123.
3. Antchev G. et al. Diamond detectors for the TOTEM timing upgrade // *J. Instrum.* 2017. Vol. 12, № 03. P. P03007–P03007.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аборкин А.В.	53	Вербец Д.Б.	17, 41, 51,
Абрамов О.Н.	17		115, 157
Алдабергенов А.Н.	19	Вилков И.В.	53, 55
Алдошин С.М.	140	Витухновский А.Г.	205
Алтахов А.С.	35	Власов А.В.	35
Альмухаметов М.К.	19	Власов И.И.	110
Амиров Р.Х.	195	Внукова Н.Г.81,	193
Андрианова Н.Н.	137	Волков В.В.	41
Аникин В.Н.	157	Волкова Я.Ю.	161
Антанович А.А.	21	Гавриличева К.А.	105
Антипина Л.Ю.	87	Гайдамавичюте В.В.	121
Антонец И.В.	23	Галиахметова Л.Х.	57, 142
Антонов В.Е.	105	Галлямова Р.Ф.	176
Апкадилова Н.Г.	25	Герасимова А.В.	117, 119
Арестов А.Н.	184	Гиппиус Н.А.	72
Архипова Е.А.	140	Гладких Е.В.	58, 172, 205
Асафьев Н.О.	27, 135	Глущенко Г.А.	81
Афзал А.М.	96, 98	Гожикова И.О.	105
Ашкинази Е.Е.	35, 199	Голованов А.В.	207
Бабкин А.В.	117, 119, 131	Голубев Е.А.	23, 59
Баграмов Р.Х.	29	Гольберг Д.В.	83
Баимова Ю.А.	57, 142, 154	Гончарова Н.Н.	197
Бардин Н.Г.	157	Горб П.В.	152
Баркалов О.И.	105	Гордеева Т.А.	61, 87
Баскаков С.А.	108	Горина В.А.	63
Баскакова К.И.	104	Городецкий Д.В.	104
Батова Н.И.	17	Горшков А.С.	65
Бейлина Н.Ю.	30	Григорьева Т.А.	165
Биндюг Д.В.	115	Гринченко А.Е.	163
Бланк В.Д.	27, 43, 61,	Громницкая Е.Л.	70
	76, 87, 135	Грязнов К.О.	65, 67
Блантер М.С.	33	Грязнова М.И.	67
Большаков А.П.	35, 199	Гурова Е.М.	148
Бондаренко М.Г.	37, 207	Гурова О.А.	139
Борисов А.М.	137	Гусельников А.В.	104
Борисова П.А.	33	Давыдов В.А.	69
Бородина Т.И.	195	Данилов Е.А.	91, 148, 186
Бражкин В.В.	33, 70	Данилов И.В.	70
Брудник С.В.	39	Дежкина М.А.	72
Бубненко И.А.	41, 51, 115, 157	Демин В.А.	93, 188
Буга С.Г.	43, 45, 207	Денисов В.Н.	76
Будник Д.А.	197	Дигуров Р.В.	76
Булушева Л.Г.	104, 107, 139, 170	Дмитриев А.В.	78, 85
Буракова Е.А.	184	Додонов В.А.	55
Бурьянская Е.Л.	108	Дроздова Е.И.	80
Бушуев Е.В.	35	Дьяков С.А.	72, 159
Варламова Л.А.	47	Дьячкова Т.П.	184
Василец В.Н.	49	Екимов Е.А.	80

Елесина В.И.	81, 193	Кульницкий Б.А.	61, 87
Ерохин С.В.	83	Куржумбаев Д.Ж.	17
Ершов А.А.	85	Курочицкий Н.Д.	110
Ефимченко В.С.	105	Лапкин А.В.	100
Жаканов А.А.	19	Ларионов К.В.	112, 168
Жеребцов Д.А.	78	Лермонтов С.А.	105
Жигалов Д.В.	17	Лешок А.В.	113
Жуков В.В.	87	Лобанов А.В.	96
Забродина Г.С.	53	Логинов Д.В.	113
Зарипов Н.Г.	176	Лугвищук Д.С.	67
Зеленин А.Д.	117, 119	Лукина И.Н.	80
Зяблюк К.Н.	35	Лупарев Н.В.	43, 45, 207
Ибарра Л.	161	Ляпин С.Г.	33
Иванов А.С.	140	Малинина Ю.А.	63
Игнатъев С.Д.	89	Малышкина И.А.	108
Исакова В.Г.	81, 193	Маркова И.Ю.	41, 51, 115, 157
Караева А.Р.	67	Мартъянов А.К.	155, 178
Карапетян В.К.	91	Мартюшов С.Ю.	76
Катаева Э.Р.	133	Масалов В.М.	159
Кашкина Л.В.	165	Машкова Е.С.	137
Квашнин Г.М.	27, 135	Медведев О.С.	100
Квашнин Д.Г.	93	Меметов Н.Р.	117, 119
Кетков С.Ю.	53, 55	Меметова А.Е.	117, 119, 131
Киселев Д.А.	108	Меньщиков И.Е.	121, 163, 191, 201
Клеусов Б.С.	94	Мирошниченко М.Н.	102
Клименко И.В.	96, 98	Митберг Э.Б.	65, 67
Клименко О.А.	72	Мкртчян Э.С.	195
Козлов А.П.	100	Мордкович В.З.	65, 67, 128
Колесников С.А.	21	Мостовой А.С.	39
Колосов В.Н.	102	Мохаммад Хуссом	123
Кольмагин Д.А.	205	Мухин В.М.	125
Комленок М.С.	72, 110	Насрауи М.	128
Кондранова А.М.	104	Находнова А.В.	51, 197
Кондратьев О.А.	33	Неверная О.Г.	39
Конов В.И.	110	Нескоромная Е.А.	117, 119, 131
Корнилов Н.В.	43	Николаев Е.Д.	41
Королев Р.И.	23	Николаев Е.О.	51, 115
Короткова М.А.	105	Николаев Н.С.	193
Костиков В.И.	133	Ножкина А.В.	133
Коцун А.А.	107	Объедков А.М.	53, 55
Кочаев А.И.	188	Овсянников Д.А.	27, 61, 87, 135
Кочервинский В.В.	108	Овчинников М.А.	137
Кошелев Ю.И.	41, 51, 115	Одинцов К.А.	159
Кравчук К.С.	172	Окотруб А.В.	104, 107, 139, 170
Кручинина А.П.	133	Онуфриев С.В.	150
Крылова К.А.	25	Осадченко В.Х.	161
Кудрявцев О.С.	110	Осипов Н.И.	140
Кузнецов М.С.	43, 45	Пастернак Д.Г.	110
Кулагина Д.А.	45	Поляков С.Н.	76
Кулаков В.И.	105	Полякова П.В.	142

Пономарев И.В.	144	Тяжелов И.А.	178
Попов З.И.	174	Урванов С.А.	128
Попов М.Ю.	27, 61, 87, 135	Фазлитдинова А.Г.	180
Приходько Д.Д.	17, 43, 207	Федоров С.В.	199
Пыхова Н.В.	78	Федосова А.А.	139
Ральченко В.Г.	35, 155, 159, 199	Федотов В.К.	105
Решетов В.Н.	58	Филимоненков И.С.	128
Роговой А.Н.	113	Филоненко В.П.	33, 182
Рожков В.А.	100	Фомкин А.А.	121, 163, 201
Романов Н.С.	148	Хабашеску В.Н.	182
Рухов А.В.	184	Хан Ю.А.	184
Рыжков С.Г.	35	Хачатурян А.А.	186
Савватимский А.И.	150	Хмельницкий Р.А.	199
Савилов С.В.	173	Хомич А.А.	35, 159
Савин С.С.	155	Храмченкова Е.С.	133
Самойлов В.М.	186, 197	Хромов А.В.	96
Сапожников В.И.	152	Целуйкин В.Н.	39
Сафина Л.Р.	154	Цирлина Г.А.	128
Свиридова Т.А.	33	Чапаксов Н.А.	184
Седельникова О.В.	139	Чеблакова Е.Г.	41, 63, 94, 152
Седов В.С.	72, 155, 178, 199	Чекин Р.В.	91
Синева Л.В.	65	Черногорова О.П.	80
Синицын Д.Ю.	41, 51, 115, 157	Чернозатонский Л.А.	93, 188
Сиротинкин В.П.	80	Чесноков В.В.	189
Совык Д.Н.	159	Чичкань А.С.	189
Соколовский Д.Н.	161	Чубич Д.А.	205
Соловцова О.В.	163	Чугаев С.С.	191
Солонинкина М.В.	113	Чурилов Г.Н.	81, 193
Сорокин Б.П.	27, 135	Шавелкина М.Б.	195
Сорокин П.Б.	47, 83, 87, 112, 168	Шаталин А.А.	197
Сотенский Р.В.	100	Шашурин Д.А.	100
Статник Е.С.	89	Швецов А.А.	157
Стебелева О.П.	165	Шевченко М.Ю.	199
Степанова Х.С.	168	Шека Е.Ф.	59
Степашкин А.А.	89, 123	Шелков Г.А.	100
Столбов Д.Н.	140	Шелякин И.Д.	121, 191
Столярова С.Г.	107, 170	Школин А.В.	121, 163, 191, 201
Стриженов Е.М.	191	Шляхова Е.В.	104
Султанова Г.Х.	172, 205	Шульга Ю.М.	49, 108, 203
Сулова Е.В.	100, 173	Щербаков Д.А.	205
Суханова Е.В.	174	Щербакова В.С.	207
Сысоев В.И.	139	Юрина Л.В.	98
Танг Д.М.	83	Юров В.Ю.	35, 159
Тарелкин С.А.	43, 207	Ягудаев Ю.В.	133
Теплова В.А.	176	Яковлев А.В.	39
Терентьев С.А.	37, 76	Яковлева Е.В.	39
Томашевич Е.В.	193	Jalolov F.N.	74
Трусова Е.А.	96, 98, 144	Kvashnin A.G.	74
Тюменцев В.А.	180	Ророва А.Н.	146, 147
		Sozinov S.A.	146, 147

