ПЯТНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ, МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

2023

УГЛЕРОДНОЕ ОБЩЕСТВО

7 – 9 июня 2023 года. Москва, Брюсов переулок, 11с1

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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

7 – 9 июня 2023 года. Москва, Брюсов переулок, 11с1

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ГНЦ РФ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

ГК УНИХИМТЕК

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»

ООО «Остек-АртТул»

ООО «НКЦ «ЛАБТЕСТ»

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 15-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

АВДЕЕВ Виктор Васильевич	–	Профессор, д.х.н., Генеральный секретарь Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Председатель совета директоров ГК УНИХИМТЕК, МГУ им. Ломоносова, г. Москва
БЛАНК Владимир Давыдович	–	Профессор, д.ф.-м.н., Президент 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 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
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 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 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 15-й Международной конференции

«Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

БЕЙЛИНА Наталия Юрьевна	–	Профессор, д.т.н., зам. руководителя Московского регионального отделения Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», РТУ МИРЭА, 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., ГК 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

Алексеева Л.А., Афзал А.М., Трусова Е.А., Попова Н.А.
ВЛИЯНИЕ ЛИСТОВ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА НА ДИНАМИКУ УПЛОТНЕНИЯ И СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКА ZrO_2 18

Алябьев А.А, Шешин Е.П, Кибирский А.Д, Фунг Д.М.
ПАРАМЕТРЫ АВТОЭМИССИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ КАТОДОМ И АНОДОМ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 20

Антанович А.А., Ершов А.Е.
ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ПРОПИТКИ БИОМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАРКАСОВ МЕТАЛЛАМИ (НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЯ) 22

Афзал А.М., Пономарев И.В., Трусова Е.А.
РОЛЬ ЛИСТОВ ГРАФЕНА В ФОРМИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ZrO_2 24

Баграмов Р.Х.
СИНТЕЗ ВЫСОКОГИДРИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ 26

Баграмов Р.Х.
ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ 27

Балабанов Р.Д., Дьячкова Т.П.
МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА 28

Баннов А.Г., Нецкина О.В., Гудыма Т.В.
СИНТЕЗ ОКСИДА ГРАФИТА: ПЕРОКСИД ВОДОРОДА И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП 29

Бейлина Н. Ю., Озеренко А.А.
КОНЦЕПЦИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА УГЛЯ, СЛАНЦА И НЕФТЕПРОДУКТОВ В КОКСЫ И ПЕКИ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 31

Белов А.Ю.
СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ 32

Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Волкова Г.К., Савоськин М.В.
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА 34

Бирюков В.П.
УМЕНЬШЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ПАН-ВОЛОКНА ПУТЕМ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ СТЕПЕНЬЮ ЗАВЕРШЕННОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ 35

Бобылёва З.В., Алексеева А.М., Дрожжин О.А., Антипов Е.В..
НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД – МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ 38

Брусько В.В., Ханнанов А.А., Димиев А.М.
ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ КОМПОЗИТА ОКСИДА ГРАФЕНА И Cd^{2+} 39

Бубненков И.А., Волков В.В., Синицын Д.Ю., Маркова И.Ю.,
Вербец Д.Б., Сапожников В.И.
УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ С МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОЙ СИСТЕМОЙ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ 41

Буга С.Г., Квашнин Г.М., Корнилов В.Н., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В.,
Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Бланк В.Д.
ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *p-i-n* СТРУКТУРЫ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ И БОРОМ, В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ДО 600 °С 43

Буга С.Г., Корнилов В.Н., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В., Бланк В.Д.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ *p-n* ДИОД НА ОСНОВЕ ДВУСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ И БОРОМ 45

Буга С.Г., Квашнин Г.М., Кузнецов М.С., Носухин С.А. ,
А.С. Галкин, Ю.А. Овченков, Е.А. Константинова, Кульбачинский В.А.
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ АЛМАЗОВ ТИПА Ib НА ИХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА 47

Буковский П.О., Муравьева Т.И., Щербакова О.О., Шпенев А.Г.
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТКАНЕВЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА 49

Булатов К.М., Хоробрых Ф.С., Зинин П.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ КОВАЛЕНТНЫХ ТРИАЗИНОВЫХ КАРКАСОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА 51

Василец В.Н., Шульга Ю.М.
НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ЛАТЕКСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАН/ОКСИД ГРАФЕНА 52

Васильев А.А., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА 54

Васильева М.А.
ФУЛЛЕРЕН-СОДЕРЖАЩИЙ МОДИФИКАТОР МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА 56

Вербец Д.Б., Маркова И.Ю., Бубненков И.А., Синицын Д.Ю., Волков В.В.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛИБРОВКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА 58

Вершинина А.И., Иванова Н.В., Мартынова Е.А., Рыскин А.А.,
Ломакин М.В., Гордая О.Р., Рыбаков М.С., Чиркова И.М.
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МОКРОГО ВЫТЯГИВАНИЯ 60

Винокуров П.В., Смагулова С.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГРАФЕН/MoS2, ВЫРАЩЕННЫХ CVD МЕТОДОМ 62

Дьячкова Л.Н., Витязь П.А., Осипов В.А.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИМПАКТНЫМИ АЛМАЗАМИ 64

Вовкотруб П.А., Столярова Д.Ю. , Ломовкин В.В. , М.К. Рабчинский
СУСПЕНЗИЯ НАНОКОМПОЗИТА ГРАФЕН-ХИТОЗАН С ВЫСОКИМ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ 66

Гайдамавичюте В.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ В МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 68

Гладунова О.И., Лысенко А.А., Дианкина Н.В., Асташкина О.В.
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ (ПОД) ВОЛОКОН 70

Горбачев В.А., Шевченко Н.В.
НАНОАЛМАЗНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ 73

Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д.
СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ B_6S И B_6Se, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ 75

Гребёнкина М.А., Чехова Г.Н., Пинаков Д.В., Лавров А.Н., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.
МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА С ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ БРОМОМ И АЦЕТОНИТРИЛОМ 77

Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.
АДСОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТАНА НА МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ КСЕРОГЕЛЕ В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 79

Дигуров Р.В., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Мартюшов С.Ю., Сорокин Б.П., Терентьев С.А., Поляков С.Н.
РАСЧЕТ ТЕНЗОРА ДЕФОРМАЦИЙ И ПОЛЕЙ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИ ИЗОГНУТОЙ АЛМАЗНОЙ ПЛАСТИНЕ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ЛОКАЛЬНОГО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО МЕТОДА ЛАУЭ 81

Дмитриев А.В., Пыхова Н.В. , Кульницкий Б.А.
ИЗМЕНЕНИЕ ТРЕХМЕРНОГО СМЯТИЯ ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИНОК ПРИ ГРАФИТАЦИИ 82

Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Буракова Е.А., Сухинин А.А., Титов Г.А., Рухов А.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ 84

Евсеев З.И., Алексеев А.А.
СИНТЕЗ ГРАФЕНОВОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАССЛОЕНИЯ 86

Дмитриев А.В., Ершов А.А.
МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭМПИРИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ МЭЗОНА НА ОСНОВЕ ЦЕПОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛА ГРАФИТА 88

Ершов А.Е., Прохоров Д.В., Строганова Т.С., Шмытько И.М.
НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ C-MeC КЕРАМИК И C-MeC/Me КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИОМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАРКАСОВ 90

Заритовский А.Н., Котенко Е.Н., Грищук С.В., Глазунова В.А.
ОБ ОБРАЗОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ 92

Иванников С.И., Маркин Н.С., Земскова Л.А.
ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦАХ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА 94

Иванов А.Н., Семенов С.О., Васильева Е.Д.
ДАТЧИК КОНТРОЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ 96

Иванов Я.Н., Чудинов В.С., Шардаков И.Н., Морозов И.А., Беляев А.Ю.
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО НАНОСЛОЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОЛИУРЕТАНЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ 98

Игнатьев С.Д., Статник Е.С., Степашкин А.А.
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА 100

Иштеев А.Р., Шаповалова О.В.
ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ОТРАЖЕНИЯ В ВИДИМОМ И ИК ДИАПАЗОНЕ 102

Камаева Ю.В., Сидорова Е.В., Парфильева Я.В.
ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПЕКОВОЙ МАТРИЦЫ ОКСИДОМ ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЕЕ ОСНОВЕ 104

Капполь С.Л.
ГРАФИТ — ЭТО НЕ УГЛЕРОД. НЕЗАМЕЧЕННОЕ ОТКРЫТИЕ 106

Карева К.В., Вагнер Д.В., Журавлев В.А.
ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ МУНТ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ Z-ТИПА 108

Качина Е.В., Ломакин М.А., Иванова Н.В., Сименюк Г.Ю., Троснянская Т.О.
ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 110

Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ярцев Д.В., Ельчанинова В.А., Находнова А.В., Гончарова Н.Н., Лихачёв П.О.
ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ 112

Короткова М.А., Ефимченко В.С., Антонов В. Е., Фурсова Т.Н., Гавриличева К.А., Баркалов О.И., Лермонтов С.А.
СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ 114

Коцун А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 И rGO ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 116

Дьячкова Л.Н., Ильющенко А.Ф., Осипов В.А., Кривуленко Н.В.
ПОРОШКОВЫЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ СУХОГО ТРЕНИЯ 117

Крылов Ю.М., Совык Д.Н., Большаков А.П., С.А. Дьяков , Савин С.С., Федорова И.А., Масалов В.М., Кудрявцев О.С., Юров В.Ю., Ральченко В.Г.
ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА ИЗ АЛМАЗА: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ 119

Кузнецов В.Л., Мосеенков С.И. , Рабинович О.С
РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РЕАКТОРАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ 120

Купреенко С.Ю., Решетько С.С., Новоторцев Р.Ю.
О ВЛИЯНИИ ПРОСТЕЙШИХ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ АДСОРБЕНТОВ (ПОРИСТЫХ УГЛЕЙ И КРЕМНЕЗЁМОВ), ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА 122

Кушнерёва А.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИАГРАММЫ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ПО ДАННЫМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКИМ НАКОНЕЧНИКОМ 123

Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.
ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 125

Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Ладьянов В.И.
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА Ti-Si-C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФЕНОВ 126

Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г.
ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЁННОГО ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ-ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ 127

Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Рабцевич Э.В., Янковский С.А.
ВЛИЯНИЕ ПОРОШКА ГРАФИТА И КОКСА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БрО12 129

Липовка А.А., Фаткуллин М.И., Щаденко С.В., Петров И.С., Чернова А.П., Плотников Е.В., Мензелинцев В.А., Шуанг Ли, Ли Цю, Чен Чонг, Родригес Р.Д., Шеремет Е.С.
ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ТЕКСТИЛЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НОСИМОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ 131

В.В. Ломовкин , П.А. Вовкотруб А.Ю. Вдовиченко, Д.Ю. Столярова
РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ГРАФЕНА 133

Прокопьев А.Р., Лоскин Н.Н., Неустроев Е.П.
РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДЖОУЛЕВА НАГРЕВА 134

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю.
СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПИРОЛИЗОМ РАСТИТЕЛЬНЫХ И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ 136

Лукина И.Н., Дроздова Е.И., Черногорова О.П., Екимов Е.А.
ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ НАНОКЛАСТЕРНОЙ ГРАФЕНОВОЙ ФАЗЫ ИЗ ФУЛЛЕРИТА C_{60} ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ 138

Лукичева Н.С., Лысенко А.А., Кузнецов А.Ю., Тальвинский С.О.
МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ 139

Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненков И.А., Синицын Д.Ю., Волков В.В.
МЕТОДИКА, ПОЗВОЛЯЮЩАЯ ВЫЯВИТЬ НАЛИЧИЕ ЯДРА И ОБОЛОЧКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ОЦЕНКА ИХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ 142

Мартюшов С.Ю., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Дигуров Р.В., Поляков С.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ УПРУГО ИЗОГНУТЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН МЕТОДОМ ЛАУЭ 144

Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Школин А.В.
УГЛЕРОДНЫЙ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО МЕТАНА НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СОРБАТА 146

Мосеенков С.И., Кузнецов В.Л.
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 148

Москаленко В.А., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Терентьев С.А., Поляков С.Н.
СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ НРНТ АЛМАЗАХ С РОСТОМ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ 150

Мотовило Т.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.
НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 151

Мохова А. И., Наумова В. А., Хасков М. А., Караева А. Р., Мордкович В. З.
ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ 152

Муравьев Д.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.
КОМБИНИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ANODE-LESS СИСТЕМЫ) ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 154

Мухамедзянова А.А., Ихсанов И.А.
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОГЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ 156

Насрауи М., Урванов С.А., Филимонненков И.С., Цирлина Г.А. , Мордкович В.З.
ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 158

Наумова В.А., Мордкович В.З., Хасков М.А., Дё В.В., Кульницкий Б.А., Караева А.Р.
РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 161

Находнова А.В., Лихачев П.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ИЗОТРОПНОГО ПЕКА МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ 163

Небогатикова Н.А., Антонова И.В., Иванов А.И., Куркина И.И., Селезнев В.А.
СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ V_2O_5 И ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА 165

Николаева Е.А., Филимоненков И.С., Урванов С.А., Мордкович В.З.
ГИБКИЙ ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО MnO_2 ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ 167

Новосадов Н.И., Гудков М.В., Мельников В.П.
ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП 169

Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Воробьева Е.А., Овчинников М.А., Слепцов В.В., Цырков Р.А., Григорьев С.Н.
ЭФФЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ 171

Окотруб А.В., Городецкий Д.В., Пальянов Ю.Н., Седельникова О.В., Федоренко А.Д., Булушева Л.Г.
СТАБИЛЬНОСТЬ АЛМАЗНЫХ ГРАНЕЙ (100) И (111) С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ 173

Окотруб А.В., Федосеева Ю.В., Архипов В.Е., Макарова А.А., Rühl E., Булушева Л.Г.
ЭФФЕКТ СЛОЯ ГРАФЕНА НА ПЕРЕСТРОЙКУ ПОВЕРХНОСТИ MoS_2 НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЛИТИЕМ 174

Опра К.П., Железнов В.В., Опра Д.П., Саенко Н.С., Соколов А.А., Майоров В.Ю., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Полякова Н.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.
ЛЕГИРОВАННЫЙ МОЛИБДЕНОМ ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ СЛЕДУЮЩЕГО ПОКОЛЕНИЯ 175

Пичугин М.Т. , Бейлина Н.Ю. , Федюшкина А.Г.
РАЗРАБОТКА ГРАФИЧЕСКОГО ИНТЕРФЕЙСА ПРОГРАММЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ КОКСОВ 176

Полякова О.Ю., Дорошкевич А.С., Прудченко А.П., Протасевич Ю.С.
ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ СОЗДАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОЧЕГО СЛОЯ ХЕМО-ЭЛЕКТРОННОГО КОНВЕРТОРА 178

Полякова П.В., Галиахметова Л.Х., Мурзаев Р.Т., Баимова Ю.А.
РАСЧЕТ КОНСТАНТ УПРУГОСТИ ДИАМАНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ 180

Пономарев И.В., Коновалов А.А., Артемова А.Д., Трусова Е.А.
СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНО-CeO_2 В ЧИСТОМ ВИДЕ И В КОМПОЗИТАХ С ГРАФЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ 182

Прокопьев А.Р., Попов Д.Н., Неустроев Е.П.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЧ-ОБРАБОТКИ НА УГЛЕРОДНУЮ СТРУКТУРУ, ПОЛУЧЕННУЮ ПИРОЛИЗОМ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ 184

Попов М.Ю., Хоробрых Ф.С., Климин С.А., Овсянников Д.А., Квашнин А.Г.
ВЛИЯНИЕ ТАММОВСКИХ СОСТОЯНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗОВ 2-5 нм 185

Созинов С.А., Попова А.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОКСОВ МЕТОДОМ МИКРОСКОПИИ 186

Попова А.Н., Фёдорова Н.И., Созинов С.А., Исмагилов З.Р.
ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА БУРЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ 187

Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Тимошенко В.О., Лупарев Н.В., Кузнецов М.С., Носухин С.А., Галкин А.С., Денисов В.Н., Дроздова Т.Е., Бланк В.Д.
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА С НИЗКИМ УРОВНЕМ КОМПЕНСАЦИИ АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ 188

Просекова А.А., Юлдашева П.В., Фазлитдинова А.Г.
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ 190

Пуха В.Е., Бельмесов А.А., Кабачков Е.Н., Нечаев Г.В., Лукина И.Н., Дроздова Е.И., Черногорова О.П.
ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ 192

Рожнова Е.А., Сафина Л.Р., Баимова Ю.А.
АПРОБИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ГРАФЕН/АЛЮМИНИЙ 194

Романов Н.С., Гурова Е.М., Данилов Е.А., Гареев А.Р.
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГРАФИТОНАПОЛНЕННЫХ ПЛЁНОК 196

Савичев И.А., Неуймин Г.Г., Анохин Е.М., Шешин Е.П.
ЭЛЕКТРОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УНТ ВОЛОКОН 198

Саенко Н.С., Железнов В.В., Опра Д.П., Майоров В.Ю., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Полякова Н.В.
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДОВ ЛЕГИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ 199

Сафина Л.Р., Баимова Ю.А.
УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ ГРАФЕН/Ni: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА 201

Сафиуллина А.Р., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.
ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 203

Свалова А.В., Димиев А.М.
СТРУКТУРА КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ПАЛЛАДИЙ НА ВОССТАНОВЛЕННОМ ОКСИДЕ ГРАФЕНА И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА 204

Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Бубненков И.А., Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Волков В.В.
ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ $ZrB_2 – MoSi_2 – SiC$ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ 206

Смолко Ф.В., Арутюнян Н.Р., Тонких А.А., Образцова Е.Д.
ПОЛУЧЕНИЕ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО ДИАМЕТРАМ 208

Совык Д.Н., Одинцов К.А., Комленок М.С., Большаков А.П., Савин С.С., Юров В.Ю., Федорова И.А., Кудрявцев О.С., Крылов Ю.С., Ральченко В.Г.
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУЧЕВОЙ СТОЙКОСТИ АЛМАЗНЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НАНОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ 210

Соловцова О.В., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.
РАЗРАБОТКА ОСНОВ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫСОКОЕМКИХ СИСТЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ГАЗОВ В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ 212

Сорокин Б.П., Асафьев Н.О., Яшин Д.В., Кульницкий Б.А., Аксёненков В.В., Батова Н.И.
ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ СВЧ АКУСТИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ И СЕНСОРОВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ 214

Степачёва А.А., Луговой Ю.В., Маркова М.Е., Сульман М.Г.
ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ БИОМАССЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ 216

Степашкин А.А., Мохаммад Хуссом, Олифиров Л.К., Макарова Е.Д., Чуков Д.И.
ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО – ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ 218

Столбов Д.Н., Осипов Н.И., Архипова Е.А., Иванов А.С.
ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ MnO_2/УНТ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ 220

Султанова Г.Х. , Усеинов А.С.
РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ ОТКЛОНЕНИЙ ГЕОМЕТРИИ ДВУСТОРОННЕГО ИНДЕНТОРА-ОБЪЕКТИВА ОТ СТАНДАРТНОЙ ПИРАМИДЫ БЕРКОВИЧА ПРИ КОМБИНИРОВАННЫХ IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ 221

Султанова Я.В., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В.
НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО ЖМЫХА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 222

Суслова Е.В., Биккулов Д.У., Савилов С.В.
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОР-ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧЕШУЕК 223

Тимошенко В.О., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Лупарев Н.В., Корнилов Н.В., Дроздова Т.Е.
ОЦЕНКА ФОНОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ НЕЛЕГИРОВАННОГО CVD АЛМАЗА ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ 224

Титов Е.Ю., Бодриков И.В., Васильев А.Л., Гончарова Н.Н., Самойлов В.М., Широков Д.А., Ельчанинова В.А., Михайлова Е.Н., Поплавская А.С.
СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ 226

Томская А.Е., Ващенко А.А., Образцова Е.Д., Смагулова С.А.
СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК С АЗОТНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХ (OLED) 229

Торкунов М.К., Шиянова К.А., Гудков М.В., Гулин А.А., Рывкина Н.Г., Мельников В.П.
ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА ГРАФЕНА 231

Тудупова Б.Б., Швидченко А.В., Стовпяга Е.Ю.
СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УДАРНО-ВОЛНОВОГО СЖАТИЯ ГРАФИТА 232

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.
РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ 233

Федоров И.А.
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ ГРАФЕН-БЕНЗОЛ 235

Федосеева Ю.В., Шляхова Е.В., Ворфоломеева А.А., Коцун А.А., Гребёнкина М.А., Попов К.М., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.
АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И КОНДЕНСАТОРОВ 236

Фефелов М.А., Лакиенко Г.П., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.
ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ 237

Филимонов А.С., Пешнев Б.В.
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА 238

Филоненко В.П., Зибров И.П., Баграмов Р.Х., Волкова З.Н.
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРИРОВАННОГО ГРАФИТА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ, КРС, РФЭС И ЯМР 240

Хамидуллин Т.Л., Димиев А.М.
ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ 242

Хасков М.А.
ТЕРМОПОРОМЕТРИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ 244

Хмелева М.Ю., Корепанова А.А., Лаптинский К.А, Власов И.И., Доленко Т.А.
ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК 246

Хоробрых Ф.С., Кульницкий Б.А., Климин С.А., Квашнин А.Г., Попов М.Ю.
ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ 3D ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ФУЛЛЕРИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ 248

Хробак А.В., Дьячкова Т.П., Чапаксов Н.А., Сухинин А.А.
РАЗРАБОТКА СИЛИКОНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК 250

Мохаммад Хуссом, Степашкин А.А.
ТЕПЛО- ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА 252

Чугаев С.С., Стриженов Е.М., Школин А.В., Меньщиков И.Е.
ВЛИЯНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ ЭТАНА НА ЦИКЛИЧЕСКОЕ ХРАНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В НАКОПИТЕЛЕ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ ТОРФА 254

Шавелкина М.Б., Сидорова М. А., Школьников Е.И. , Братков И.О.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНА И ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ГРАФИТА 257

Шиянова К.А., Торкунов М.К. , Рывкина Н.Г. , Чмутин И.А., Мельников В.П.
ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОРОШКА ПОЛИАМИДА ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ, НАПОЛНЕННОГО ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ 259

Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.
ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ 260

Шульга Ю.М.
КАК МЕНЯЮТСЯ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДА ГРАФЕНА (МЕНЕЕ 2 ВЕС. %) 262

Ярыкин Д.И., Киселев М.Р., Спицын Б.В., Буряк А.К., Бацанов С.С.
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ 264

Яшина М.В., Маркова М.Е., Матвеева В.Г., Степачёва А.А.
КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА (ШУНГИТА) 265

Salpekar D., Dong C., Oliveira E.F., Khabashesku V.N., Gao G., Ojha V., Vajtai R., Galvao D.S., Babu G., Ajayan P.M.
ENHANCEMENT OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE AND LIFESPAN OF LITHIUM-SULFUR BATTERIES BY USE OF FLUORINATED MWCNT COATED CELL SEPARATOR 267

Rodriguez R.D., Garcia A., Fatkullin M., Dogadina E., Lipovka A., Sheremet E.
UNLOCKING CARBON-BASED ELECTRONICS THROUGH LASER PROCESSING 270

ВЛИЯНИЕ ЛИСТОВ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА НА ДИНАМИКУ УПЛОТНЕНИЯ И СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКА ZrO_2

Алексеева Л.А.[1,2], **Афзал А.М.**[1], **Трусова Е.А.**[1], **Попова Н.А.**[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва
[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

lida.a0192@gmail.com

Композиты на основе графена или его производных открывают перспективы в разработке новых материалов с улучшенными техническими характеристиками и эксплуатационными свойствами для литий-ионных батарей, сенсоров, проводников, суперконденсаторов и др. Однако, несмотря на высокий спрос на такие материалы, с одной стороны, и значительное количество публикаций, с другой стороны, исследования, известные из открытой печати, разрозненны и, как правило, узконаправлены; они редко затрагивают изучение механизмов структурообразования на молекулярном уровне.

Согласно разработанному в ИМЕТ РАН подходу, наноструктурированные порошки графен-ZrO_2 композитов были получены путем нанесения стабильной суспензии бескислородного графена, полученного сонохимическим методом в изопропаноле, на прокаленный нанокристаллический порошок ZrO_2, синтезированный золь-гель методом [1].

По данным ПЭМ, *графен* в суспензии был представлен субмикронными блоками, толщиной не более 3 нм, состоящими преимущественно из одно-двухслойных листов, о чем свидетельствует «муар», и не включал О-содержащих групп, по данным КРС-спектроскопии и EELS-анализа. *Оксид циркония,* по данным РФА, был представлен тетрагональной и моноклинной модификациями (46:54 мас.%) со средним размером кристаллитов 9 и 10 нм соответственно. По данным ПЭМ, порошок ZrO_2 состоял из мезопористых (поры 3-4 нм) агломератов с размерами 100-300 нм, образованных кристаллитами с размерами 7-13 нм, что согласуется с результатами расчета по данным РФА, и имел удельную поверхность, рассчитанную методом БЭТ, 53 $м^2/г$. Средний размер частиц в полученном порошке, по данным диффузионной аэрозольной спектрометрии, составлял 30 нм, что свидетельствует о наличии агломератов, состоящих из 2-3 кристаллитов. По результатам элементного анализа, содержание углерода в *композитном порошке графен-ZrO_2* составило 0,635 мас.%. По данным ПЭМ, он состоял из плоских и скрученных полупрозрачных листов графена и прикрепленных к ним агломератов с размерами менее 100 нм, образованных нанокристаллами ZrO_2, с размерами менее 10 нм.

Изучение влияния графена на динамику уплотнения и спекания нано-ZrO_2 проводили с использованием реологических и дилатометрических исследований. Сравнение реологических данных для графенсодержащего композита и исходного чистого нано-ZrO_2 показывает, что сжимаемость композита затруднена, по-видимому, из-за низкой эластичности графеновых листов. Динамика спекания композита отличается от динамики спекания чистого нано-ZrO_2 также, по-видимому, из-за присутствия листов графена. На начальной стадии величина теплового расширения композита составляла менее 60% от этого показателя для чистого ZrO_2. В то же время начало спекания композита было зафиксировано при температуре 614°С, что на 19°С выше, чем в случае чистого ZrO_2. Наиболее ярко выраженно эффект присутствия графена в структуре сказался на скорости усадки и полной усадке образцов. Композит показал максимальную усадку (24 %/мин), которая превысила этот показатель для чистого ZrO_2 (9,25 %/мин) в 2,6 раза. Согласно расчету, величина энергии активации спекания композита составляет 382 кДж/моль и превышает этот показатель для чистого нано-ZrO_2 более, чем в 2 раза (176 кДж/моль).

Наблюдаемый феномен можно объяснить тем, что графеновые листы сдерживают расширение агломератов ZrO_2, частично предотвращая разупорядочение поверхностных

монослоев кристаллитов ZrO_2, предшествующее спеканию (Рис. 1). Графеновые листы снижают скорость поверхностной диффузии атомов, образующих эти кристаллиты, на начальной и средней стадиях спекания в диапазоне температур до 1000°С.

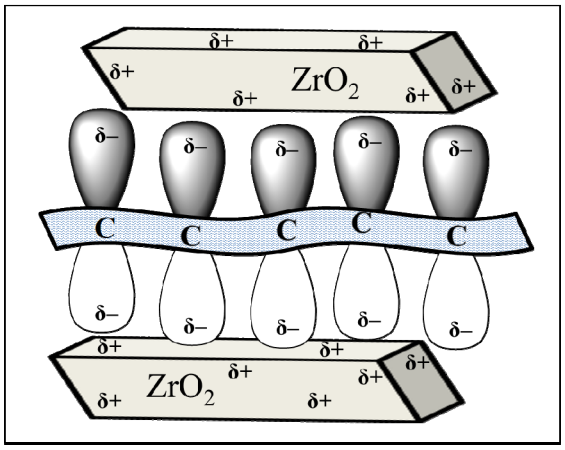


Рис. 1. Схема ван-дер-ваальсова взаимодействия графеновых листов и кристаллитов ZrO_2 в композитном порошке.

На основании полученных результатов нами предложены возможные механизмы спекания чистого нано-ZrO_2 и композита графен-ZrO_2. В случае чистого нано-ZrO_2 при повышении температуры в поверхностных монослоях его частиц происходит разупорядочение, особенно в областях более высокой поверхностной энергии (ребра, вершины кристаллитов, выступы агломератов). На начальном этапе при относительно низкой Q и большой площади поверхности частиц преобладает *вязкое течение*, при котором увеличивается площадь контакта частиц, но их контуры практически сохраняются. В дальнейшем в результате массопереноса происходит обмен между вакансиями и высокоподвижными атомами, что приводит к уплотнению материала. С повышением температуры объемная диффузия становится более интенсивной, и с укреплением межчастичных связей более активной становится диффузия на границах зерен.

В случае композитного порошка наблюдается изменение механизма спекания: кроме процесса *вязкого течения* в областях контакта частиц ZrO_2 реализуется смешанный механизм, в котором преобладает *диффузия по границам зерен*. При этом вторым компонентом механизма является объемная диффузия в тех областях, где взаимодействуют чистые поверхности наночастиц ZrO_2 с последующей коалесценцией и формированием однородных межзеренных границ. Там, где листы графена оказываются между частицами ZrO_2, скорее всего, реализуется зернограничная диффузия с перемещением поверхностных монослоев ZrO_2 параллельно листам графена, в результате чего происходят изменение объема и формы керамических частиц и их уплотнение. При сочетании зернограничной и объемной диффузии происходит снижение содержания дефектов, что, в свою очередь, также способствует уплотнению спеченного материала.

Таким образом, было показано, что графен «сопротивляется» прессованию композитного материала, а также частично стабилизирует структуру ZrO_2 и препятствует разупорядочению поверхностных монослоев нанокристаллов ZrO_2 и их оплавлению, предшествующим спеканию. В результате происходит повышение энергии активации спекания для композита. В присутствии листов графена в структуре гибрида его спекание происходит через стадию зернограничной диффузии, в то время как спекание чистого нано-ZrO_2 протекает через вязкое течение.

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-01176-23-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Trusova E., Titov D., Afzal A., Abramchuk S. Influence of graphene sheets on compaction and sintering properties of nano-zirconia ceramics // Materials. 2022. 15. 20. 7342. 19P., https://doi.org/10.3390/ma15207342.

ПАРАМЕТРЫ АВТОЭМИССИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РАЗЛИЧНЫХ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ КАТОДОМ И АНОДОМ И ТЕМПЕРАТУРЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Алябьев А.А, Шешин Е.П, Кибирский А.Д, Фунг Д.М.

Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

aliabev.aa@phystech.edu

Применение углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон в вакуумных электронных устройствах в последние десятилетия набирает обороты за счет качественных их применений и их свойств (например, прочность, высокая теплопроводность, химическая стабильность, высокая электропроводность), появилось много методов подготовки углеродных нановолокон и выращивания углеродных нанотрубок [1,2]. Автоэмиссионные свойства УНТ улучшаются при повышении температуры подложки [3]. Поле включения и ток эмиссии УНТ зависят от температуры окружающей среды нанотрубки для данного приложенного электрического поля [4]. В работе предполагается использовать метод плазменно-химического осаждения из газовой фазы, который является одним из лучших способов получения наноструктурированного углерода из-за высокого выхода и контролируемого метода производства УНТ / УНВ при более низкой температуре подложки. Тонкие пленки из УНВ получали в камере для плазменно-химического осаждения из газовой фазы при следующих параметрах: базовое давление – 10-6 мбар, рабочее давление – 1,2 мбар, ВЧ мощность – 150 Вт, подложка – из Si с Ni покрытием, температура осаждения – 550 °C, расстояние между электродами – 60 мм, время осаждения – 30 мин.

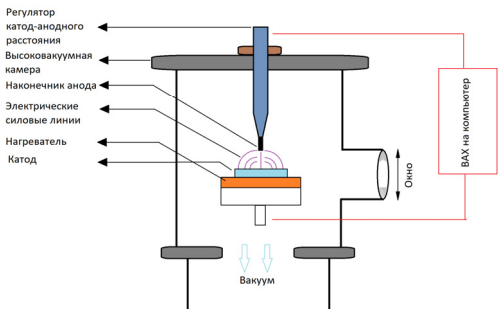
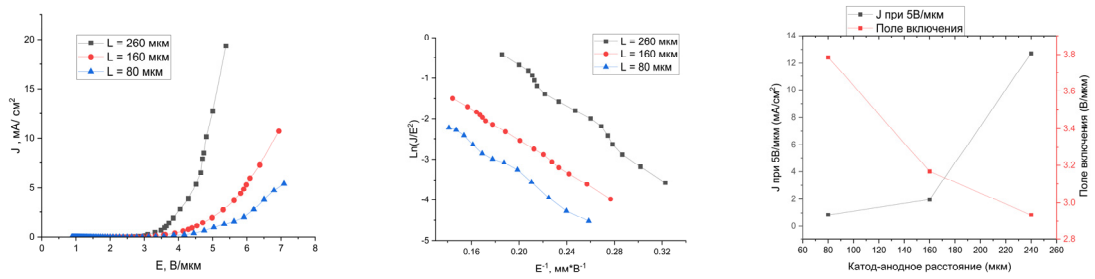


Рис. 1. Схема лабораторной установки для измерения полевой эмиссии

На рис.2. показаны результаты измерения зависимости макроскопического поля (E) от плотности тока эмиссии (J) для тонких пленок УНВ при различном расстоянии между катодом и анодом (L). Используя истинное значение работы выхода УНВ ϕ = 5 эВ [5]. Электронно-автоэмиссионные характеристики тонких пленок УНВ были проанализированы с использованием теории Фаулера-Нордгейма.

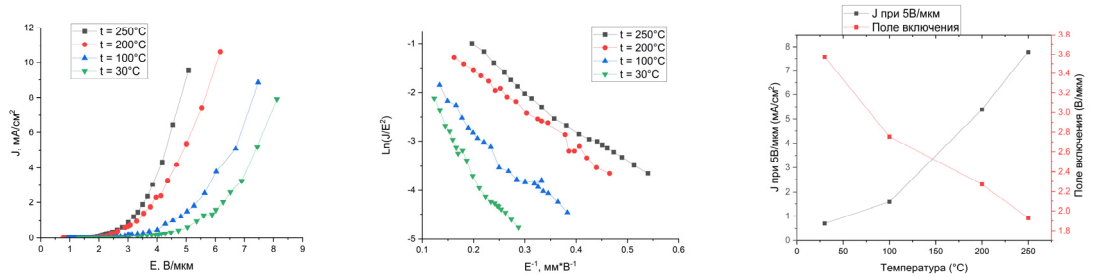
Были получены следующие данные для катод-анодного расстояния 80 мкм, 160 мкм и 240 мкм соответственно: поле включения: 3,78 В/мкм, 3,17 В/мкм, 2,94 В/мкм; коэффициент усиления поля: 3795, 4074, 3227; эффективная работа выхода: 0,0205 эВ, 0,0196 эВ, 0,0229 эВ. Измерения проводились для катод-анодного расстояния 100 мкм. Было получено боковое смещение из-за изменения полезной площади излучения тонких пленок УНВ для различного расстояния между катодом и анодом (рис. 2(c)), что показано при приложенном электрическом поле 5,0 В/мкм.



а б в

Рис. 2. кривые JE для тонких пленок УНВ для различного расстояния между катодом и анодом (а), соответствующий график Фаулера-Нордгейма (б) и изменение поля включения и плотности тока эмиссии с расстоянием между катодом и анодом (в).

На рис.3. показаны результаты измерения зависимости макроскопического поля (E) от плотности тока эмиссии (J) для тонких пленок УНВ при различных температурах окружающей среды (T). Были получены следующие данные: поле включения: 3,57 В/мкм, 2,75 В/мкм, 2,27 В/мкм, 1,93 В/мкм; коэффициент усиления поля: 4818, 7920, 9540, 9939; эффективная работа выхода: 0,0175 эВ, 0,0126 эВ, 0,0111 эВ, 0,0108 эВ для температур 30 °C, 100 °C, 200 °C, 250 °C соответственно. С повышением температуры окружающей среды коэффициент усиления поля увеличивался, тогда как эффективная работа выхода уменьшалась и, как следствие, увеличивалась плотность тока, что объясняется уровнями Ферми [3].



а б в

Рис. 3. Графики зависимости плотности тока эмиссии от макроскопического поля тонких пленок для различных температур окружающей среды (а) и соответствующий график Фаулера-Нордгейма (б) и изменение поля включения и плотности тока эмиссии при различной температуре окружающей среды (в).

ЛИТЕРАТУРА

1. Mishra S. et al. Plasma enhanced synthesis of N doped vertically aligned carbon nanofibers on 3D graphene //Surface and Interface Analysis. – 2019. – Т. 51. – №. 2. – P. 290-297.
2. Zhang X., Shneider M. N. Dynamic modeling of carbon nanofiber growth in strong electric fields via plasma-enhanced chemical vapor deposition //Journal of Applied Physics. – 2019. – Т. 125. – №. 20. – P. 203304.
3. Chen Y. C. et al. Electron field emission properties of carbon nanotubes during thermal heating and laser irradiation //Journal of applied physics. – 2003. – Т. 94. – №. 12. – P. 7739-7742.
4. Tan C. M., Jia J., Yu W. Temperature dependence of the field emission of multiwalled carbon nanotubes //Applied Physics Letters. – 2005. – Т. 86. – №. 26. – P. 263104.
5. Park K. H. et al. High current field emission from carbon nanofiber films grown using electroplated Ni catalyst //Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena. – 2005. – Т. 23. – №. 2. – P. 776-780.

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ДЛЯ ПРОПИТКИ БИОМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАРКАСОВ МЕТАЛЛАМИ (НА ПРИМЕРЕ АЛЮМИНИЯ)

Антанович А.А.[1], Ершов А.Е.[2]

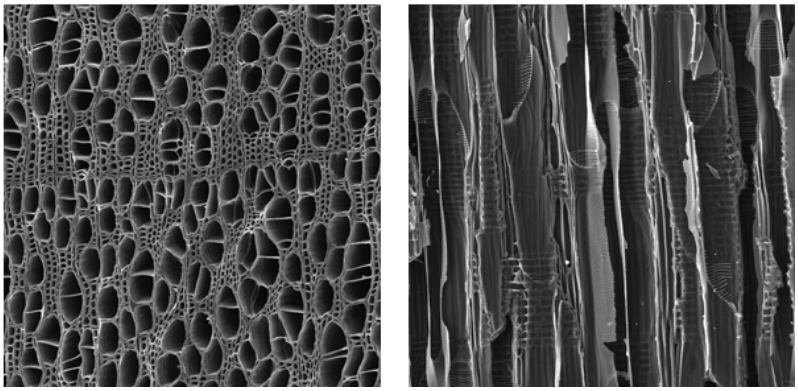
[1] ФГБУН Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк
[2] ФГБУН Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, г. Черноголовка

antanov@hppi.troitsk.ru

Биоморфные углеродные каркасы получают при пиролизе древесины при температурах выше 800ºС в инертной атмосфере или в вакууме. При этом получаемый углеродный каркас наследует рациональную внутреннюю микроструктуру дерева, сложившуюся в результате миллионов лет эволюции данного вида многолетних растений.

Уникальная поровая структура биоморфных углеродных каркасов привлекает широкий круг исследователей к их использованию в различных областях науки и техники. В частности, для создания различного рода композиционных материалов может быть применена полная или частичная пропитка таких каркасов расплавленными металлами и сплавами. Если расплав смачивает углерод, то пропитку каркаса можно проводить за счет капиллярных сил. Таким образом, в частности, получают SiC-Si композиты, однако с другими веществами возникают сложности, т.к. их расплавы или не смачивает углерод, или наоборот активно взаимодействует с ним, разрушая каркас. В таких случаях используют , например, пропитку через инертный расплав [1]. Процесс инфильтрации в этом случае протекает достаточно долго и занимает в завиимости от размеров каркаса до нескольких дней. Поэтому для ускорения процесса пропитки применяют высокие давления. Так, например, шанхайские исследователи провели при использовании газового давления 8.5 МПа инфильтрацию сплава алюминия в биоморфный каркас, полученный пиролизом филлипинского красного дерева (*lauan*) [2]. Плотность пористого углерода перед инфильтрацией составляла 0.22 г/см^3, а плотность композита после пропитки 2.67 г/см^3. Полученный углеродно-алюминиевый композит с древесноподобной структурой показал лучшую износостойкость, чем матричный сплав. Для пропитки использовалась газостатическая установка достаточно сложной конструкции.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности использования аппарата высокого давления, применяемого нами для пропитки углеродных каркасов каменноугольным пеком или для пропитки графита жидкими металлами и сплавами [3], для пропитки металлами биоморфных углеродных каркасов. Отличительные особенности такого аппарата типа «цилиндр-поршень» состоят в том, что цилиндр набирают из нескольких колец, поставленных друг на друга, а в качестве среды, передающей давление, используют сыпучие вещества, например, кварцевый песок. Усилие на поршни аппарата оказывают с помощью гидравлического пресса. Цилиндр аппарата высокого давления, использованного в настоящей работе был составлен из четырех колец с внутренним диаметром 150 мм и высотой 22.5 мм каждое. Пористый каркас и импрегнат размещают в вакуумированном тонкостенном металлическом контейнере, окруженном нагревателем. После нагрева контейнера до температуры на 60-80 градусов превышающей температуру плавления импрегната, когда в контейнере создаются условия гидростатики, прикладывают усилие на поршни аппарата, которое через сыпучую среду создает давление внутри контейнера. После выдержки при заданных термобарических параметрах температуру и давление снижают до нормальных значений.Для пропитки алюминиевым сплавом Д-16 был выбран биоморфный углеродный каркас, полученный пиролизом ольхи при температуре 900ºС с дополнительным отжигом при температуре ~ 1500º. Плотность каркаса составила 0.38 г/см^3, что соответствует пористости ~ 81%, если принять плотность аморфного углерода, образующего каркас 1.95 г/см^3. Диаметр образца каркаса 31 мм, высота 20 мм. Микроструктура такого каркаса в поперечном и радиальном разрезах показана на Рисунке 1.

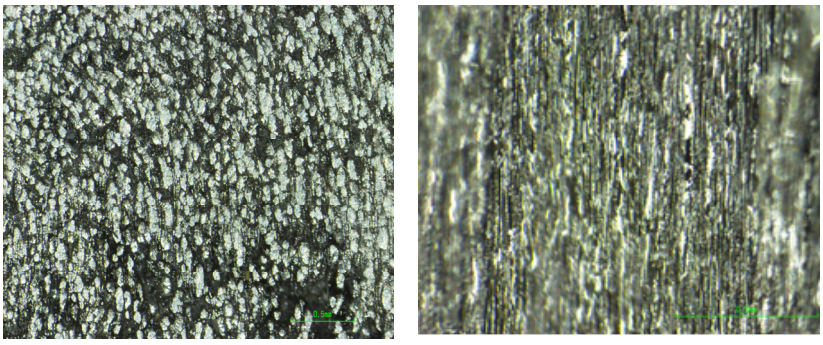


а б

Рис.1. Микроструктура биоморфного каркаса в поперечном (а) и радиальном (б) разрезах

Стальной тонкостенный контейнер с каркасом и навеской алюминиевого сплава предварительно нагревали в вакуумной печи до температуры 720^{0}С, выдерживали при этой температуре в течение 10 минут, после чего нагрев и вакуум отключали. Указанная операция обеспечивает дегазацию каркаса и пропитку его поверхностного слоя под атмосферным давлением после окончания вакуумирования печи. Контейнер герметизировали, помещали в аппарат высокого давления, вновь нагревали до температуры 720^{0}С при атмосферном давлении, выдерживали при этой температуре 10 минут, после чего повышали давление до 30 МПа, поддерживали эти температуру и давление в течение 5 минут, после чего снижали эти параметры до нормальных значений.

Плотность полученного композита составила 1.78 г/см^3, пористости 28%, содержание алюминия 78.8%. Микрофотографии торцевой поверхности композита и его вертикального скола приведены на Рисунке 2.



а б

Рис.2. Микрофотографии торцевой поверхности (а) и вертикального скола (б) композита

Полученные результаты свидетельствуют о применимости технологии пропитки под высоким давлением, используемой в технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов для пропитки биоморфных каркасов жидкими металлами и сплавами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ershov A.E., Prokhorov D.V., Stroganova T.S. et al. New method of obtaining heat-resistant biomorfic composite with carbide reinforcement // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. 2020. Eng. 848.
2. Tian-Chi Wang, Tong-Xiang Fan, Di Zhang. Et al.Fabrication and the wear behaviors of the carbon/aluminum composites based on wood templates // Carbon. 2006. 44. P. 900-906.
3. Антанович А.А. Способ и аппаратура для пропитки и карбонизации под высоким давлением в технологии производства углерод-углеродных композиционных матениалов // Материалы. Технологии. Инструменты. 2009. Т. 14. № 4. С. 78-81.

РОЛЬ ЛИСТОВ ГРАФЕНА В ФОРМИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ZrO_2

Афзал А.М., Пономарев И.В., Трусова Е.А.

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

asya.afzal@mail.ru

Наноструктуры на основе графена и ZrO_2 являются высоковостребованными инновационными полупродуктами при производстве (фото)катализаторов для широкого круга процессов, сенсорных, керамических и электротехнических материалов. Однако синтез таких гибридов трудно осуществить на практике из-за сложности получения и сохранения графена (без разрушения π-электронной системы), присутствия углеродной 3D фазы в композитном материале, неравномерного распределения компонентов и низкой дисперсности оксида металла.

В ИМЕТ РАН разработан технологически перспективный способ получения наноструктурированных композитов графен-ZrO_2 [1,2]. Его основная идея заключается в использовании суспензий бескислородного графена, полученного сонохимическим методом, и наноразмерного ZrO_2, синтезированного золь-гель методом, и создании условий для кулоновского взаимодействия листов графена и кристаллитов ZrO_2 с образованием гибридного наноструктурированного порошка без образования новых химических связей.

С целью сохранения структуры графена и уникальных электронных свойств исследована возможность получения суспензий бескислородного графена ультразвуковым облучением микронных частиц графита в водно-органических средах, содержащих N,N-диметилоктиламин (ДМОА), додециламин, N,N-диметилформамид, или изопропаноле. Анализ полученных суспензий с использованием ПЭМ, дифракции электронов, КРС-спектроскопии и EELS-анализа показал, что двумерные листы графена образуют блоки различной слойности с линейными размерами от нескольких нм до нескольких микрон и не содержат О-функциональных групп.

В качестве обобщенного предложен следующий механизм образования листов графена (Рис. 1): кавитация в графитовой суспензии приводит к набуханию и разрушению структуры, состоящей из нековалентно связанных слоев углерода, молекулы жидкой среды проникают в пространство между этими слоями, раздвигают их и благодаря кулоновским силам переносят отдельные листы (состоящие из нескольких слоев) в жидкую фазу. В результате происходит формирование комплекса, состоящего из листов графена и молекул жидкой среды, препятствующих реконструкции структуры графита (благодаря подвижности углеводородного заместителя и стерическим затруднениям, вызванных его объемом).

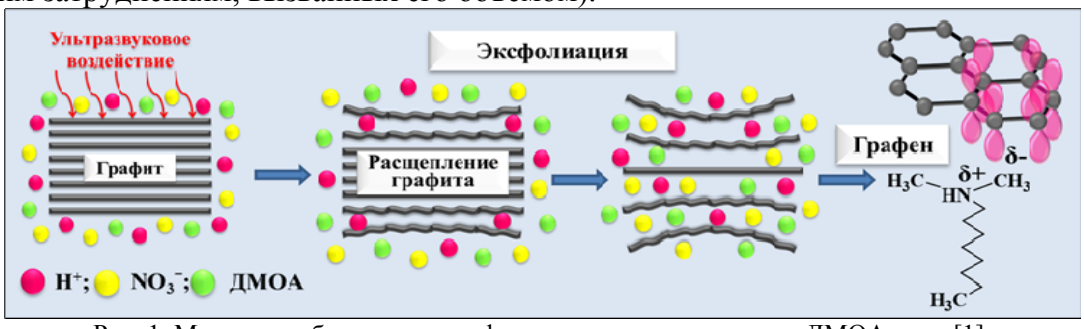


Рис. 1. Механизм образования графеновых листов в эмульсии ДМОА-вода [1].

Для синтеза гибридной структуры графен-ZrO_2 нами использован ДМОА в виде водной эмульсии. Процесс получения включал смешивание свежеприготовленных Zr-содержащего золя и суспензии бескислородного графена. В обоих коллоидах основным структурообразующим компонентом являлся ДМОА, молекулы которого при соединении золя и суспензии выступали в качестве связующего звена между частицами золя и листами графена.

Реализуемый в предложенном способе механизм схематично представлен на Рис. 2. Частица Zr-содержащего золя, полученного с использованием ДМОА, имеет слоистую структуру, внешний электрический слой которой образован молекулами ДМОА, протонированными по атому азота. Листы графена, «поддерживаемые» молекулами ДМОА, вступают в кулоновское взаимодействие с частицами золя за счет sp^2-электронов. Образование 3D-олигомерного геля из синтезированного золя в присутствии ДМОА происходит под влиянием графеновых листов. Дальнейшие процессы, золь→гель переход и кристаллизация ZrO_2, происходят на листах графена. При этом относительно длинный и очень лабильный октильный радикал, а также метильные заместители у четвертичного атома азота способствуют практически равномерному распределению центров кристаллизации ZrO_2 по поверхности листов и препятствуют укрупнению кристаллитов оксида.

По данным ИК-спектроскопии, химических связей между графеном и ZrO_2 не возникает, что свидетельствует о ван-дер-ваальсовом взаимодействии компонентов в гибридной структуре. В результате графен сохраняет все свои электронные свойства, будучи зафиксированным в структуре композита без деформации sp^2-электронной системы.

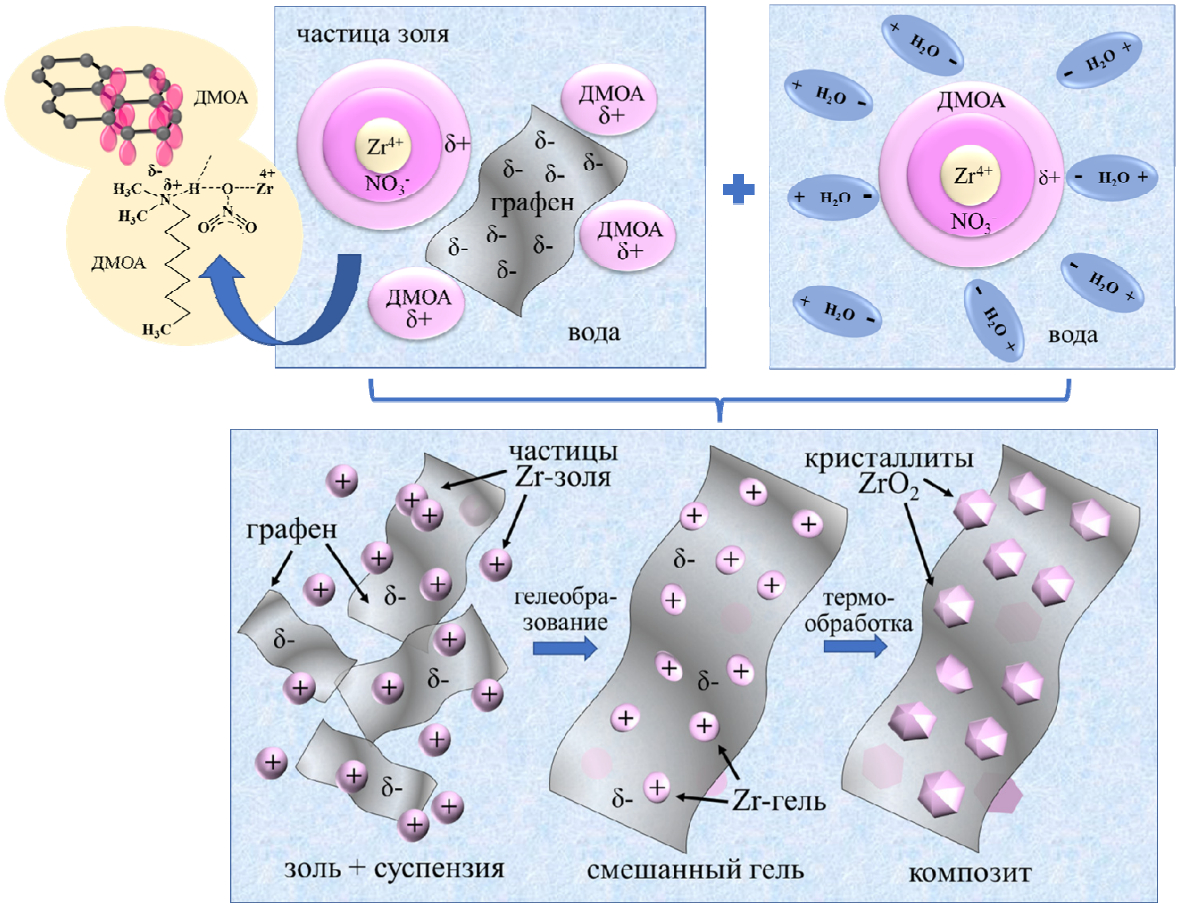


Рис. 2. Механизм формирования структуры композита графен-ZrO_2 в реакционной смеси, составленной из Zr-содержащего золя и суспензии графена в водной эмульсии ДМОА.

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-01176-23-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афзал А.М., Трусова Е.А., Коновалов А.А. Получение гибридных наноструктур на основе графена и нано-ZrO_2 // Перспективные материалы. 2022. 10. сс. 52-63. https://doi.org/10.30791/1028-978X-2022-10-52-63.
2. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Perezhogin I.A. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // Diamond and Related Materials. 2018. 85. P. 23–36. doi:10.1016/j.diamond.2018.03.020.

СИНТЕЗ ВЫСОКОГИДРИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Баграмов Р.Х.

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

bagramov@mail.ru

Ультрамелкие, высокочистые алмазы 2-5 нм были получены прямым превращением адамантана при давлении 12 ГПа и температуре 1300°C. В спектре комбинационного рассеяния была найдена полоса с выраженными максимумами около 1145, 1245, 1344 и 1455 $см^{-1}$, что ранее не наблюдалось ни в одном из известных типов наноалмазов (Рис. 1).

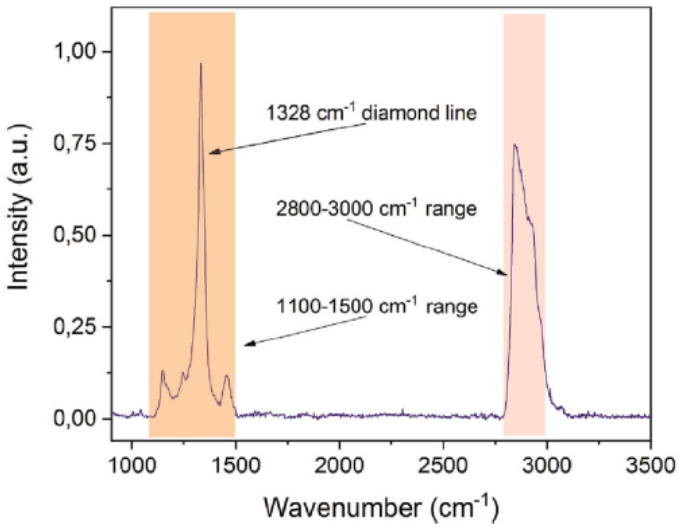


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния при 473-нм возбуждении.

Поскольку линии располагаются в диапазоне 1000-1500 $см^{-1}$, они, по-видимому, связаны с изгибными модами колебаний CHx-групп, замыкающих поверхность наноалмазов. Высокая интенсивность моды 1344 $см^{-1}$ может быть объяснена ее связью с алмазной фононной модой 1328 $см^{-1}$. Наличие изгибных мод CHx в спектре комбинационного рассеяния свидетельствует о чрезвычайно высокой концентрации водорода на поверхности наноалмаза. Полосу 1000-1500 $см^{-1}$ в спектре комбинационного рассеяния предложено использовать для экспресс-идентификации сверхмалых наноалмазов, с высокой концентрацией водорода, которые, могут быть получены из углеводородов в условиях высоких давлений без использования посторонних веществ [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kudryavtsev O.S., Bagramov R.H., et al. Raman fingerprints of ultrasmall nanodiamonds produced from adamantane. Diamond and Related Materials. 2023. Vol. 133. P. 109770.

ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА СТРУКТУРНЫЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ ВЕЩЕСТВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Баграмов Р.Х.

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

bagramov@mail.ru

Число материалов на основе углерода, которые находят применение в современных высокотехнологичных областях, продолжает увеличиваться. С использованием метода высоких давлений получены крупные легированные и высокочистые алмазы; ультратвердые вещества с «алмазной», аморфной и новой кристаллической структурой; композиты на основе фуллеренов, нанотрубок, графенов и другие вещества. Особый импульс получили исследования синтеза высокочистых и легированных наноалмазов.

Во время обработки и/или синтеза в условиях высоких давлений исходные вещества претерпевают превращения, приводящие к формированию нужной структуры. Стадии, которые могут сопровождать такие превращения, могут включать: карбонизацию, графитизацию, переход графит-алмаз, трансформация аморфных состояний, переход аморфное-кристаллическое и другие. Влияние водорода на них в настоящее время исследовано недостаточно.

Проведенные эксперименты показали следующее:

- Фуллерен C_{60} при давлении 2 ГПа вплоть до температур 1600°С образует аморфную фазу.
- Аморфный углерод при 13 ГПа и 15 ГПа не графитизируется до температур 1400°С.
- Чистый адамантан ($C_{10}H_{16}$) при давлении 2.0÷7.0 ГПа при 1400°С образует графит высокого структурного совершенства.
- Из смеси графита и адамантана синтез алмаза проходит практически со 100% выходом при давлениях выше 8 ГПа и температурах порядка 1500-1600°С (Рис. 1).

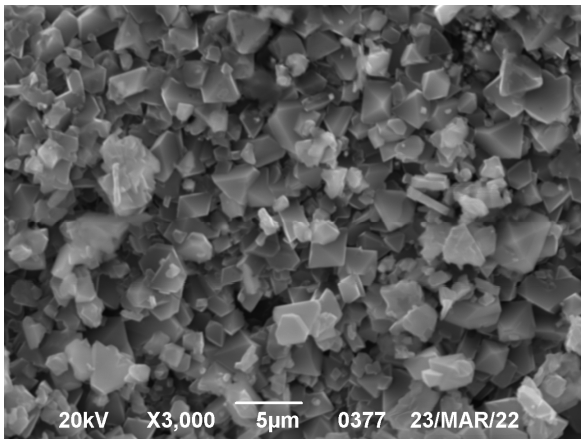


Рис. 1. Микронные алмазы, полученные из смеси графита и адамантана при 8 ГПа и 1550°С.

Анализ полученных и имеющихся литературных данных свидетельствует о том, что водород, который может быть введен в состав исходного материала в виде углеводородов, оказывает положительное влияние на синтез алмаза. При этом он способствует образованию графита на стадии графитизации, и образованию алмаза на стадии превращения графит-алмаз.

Представленные результаты иллюстрируют развиваемый в настоящее время подход синтеза алмазов без использования традиционных металлов-катализаторов при давлениях ниже тех, что необходимы для прямого перехода графит-алмаз 11-12 ГПа.

МОДИФИЦИРОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ГРАФИТОВОГО МАТЕРИАЛА

Балабанов Р.Д., Дьячкова Т.П.

Тамбовский государственный технический университет, Тамбов

Balabanoff98@gmail.com

Во многих отраслях промышленности используются антифрикционные материалы на основе графита, работающие в различных средах: на воздухе, в вакууме, в воде. Использование этих материалов в жестких условиях - при больших давлениях, высоких температурах и скоростях скольжения, невозможно. Требуется увеличение их эксплуатационных характеристик, прежде всего прочности на сжатие. Одним из методов повышения физико-механических характеристик материалов является их модифицирование углеродными наноструктурами [1-3].

В работе показана возможность улучшения прочностных характеристик графитового материала, за счет модифицирования его углеродными нанотрубками (УНТ). В качестве сырья были использованы: искусственный графитовый порошок (истинная плотность – 2,2 г/см^3, удельная поверхность – 16,2 м^2/г, D_{90} -20 мкм), УНТ («Таунит-М», удельная поверхность – 350 м^2/г) и пек высокотемпературный (температура размягчения 148 □, содержание летучих веществ 40%). Методика получения композита включала следующие стадии: предварительное дробление пека, совместный вибропомол трех компонентов, экструзионное смешение, вибропомол прессмассы, изостатическое прессование, обжиг при 650 □. В результате чего были получены образцы с различным соотношением компонентов: графитовый порошок 40-60%, УНТ 0,1-1%, пек 40-60%.

Для экспериментальных образцовы композитов были определены предел прочности при сжатии, коэффициент температурного расширения, открытая, закрытая и общая пористости. Также образцы были исследованы с помощью КР- и ИК-спектроскопии, синхронного термического анализа. На основании полученных данных сделаны выводы о положительном влиянии введения УНТ на теплофизические, физико-механические и другие свойства материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петрунин С.Ю., Ваганов В.Е., Закревская Л.В., Ким Б.Г. Прочность на сжатие и микроструктура цементного композита с добавкой карбоксилированных углеродных нанотрубок // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2013. №5. URL: https://cyberleninka.ru/article/n/prochnost-na-szhatie-i-mikrostruktura-tsementnogo-kompozita-s-dobavkoy-karboksilirovannyh-uglerodnyh-nanotrubok (дата обращения: 29.03.2023).
2. Способ повышения прочности на разрыв композитного материала с помощью предварительной пропитки углеволокон [Текст] : Патент РФ №2703635. 2019. Бюл. №30./ Ромашкин А.В., Стручков Н.С., Левин Д.Д. [и др.].
3. Маркевич И.А., Селютин Г.Е., Дрокин Н.А., Селютин А.Г. Электрофизические и механические свойства композита с повышенной диэлектрической проницаемостью на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена, модифицированного углеродными нанотрубками / / Журнал технической физики, 2020. №9 (70).

СИНТЕЗ ОКСИДА ГРАФИТА: ПЕРОКСИД ВОДОРОДА И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ СОСТАВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП

Баннов А.Г.[1], Нецкина О.В.[2], Гудыма Т.В.[1]

[1] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
[2] Институт катализа имени Г. К. Борескова СО РАН, Новосибирск

bannov_a@mail.ru

В настоящее время исследование свойств различных углеродных материалов является одним из самых интересных направлений в науке по всему миру и в том числе в России. Благодаря своим уникальным сочетаниям физических и химических свойств особый интерес вызывают графитоподобные материалы, к числу которых можно отнести оксид графита.

Оксид графита (ОГ) представляет собой материал слоистой структуры, состоящий из окисленных графеновых слоев, который обладает значительной гидрофильностью, благодаря высокому содержанию функциональных групп [1]. Функциональные группы в составе ОГ находятся поверхностной форме и значительное количество воды находится в интеркалированной форме между графеновыми слоями. При производстве оксида графита на качество и свойства получаемого продукта влияют многие факторы, в том числе используемые реагенты, температура реакции, предварительная обработка исходного материала и время выдержки реакционной смеси. Таким образом, варьируя параметры процесса, можно получать ОГ с различными свойствами. Так как не известны чёткие взаимосвязи между параметрами проведения процесса и свойствами получаемого продукта, исследования таких закономерностей обладает несомненной актуальностью.

На сегодняшний день существует несколько основных методов получения оксида графита: метод Броди [2], метод Штауденмайера [3], метод Хоффмана [4] и метод Хаммерса [5]. Последний метод наиболее часто используется для синтеза и имеет множество модификаций.

Основной целью работы являлось получение и исследование образцов оксида графита, обладающих различной концентрацией кислородсодержащих функциональных групп, за счет изменения количества пероксида водорода, вводимого в результате синтеза с использованием модифицированного метода Хаммерса.

Была проведена серия синтезов ОГ с использованием модифицированного метода Хаммерса [5]. Преимущества метода заключаются в относительно быстром проведении синтеза (около 2 ч вместо нескольких дней) и невысокой температуре (не выше 45°С), что позволяет назвать данный метод наиболее эффективным и простым в реализации. Высококачественный искусственный графит смешивали с нитратом натрия, перманганатом калия и серной кислотой, смесь выдерживали определенное время и заливали в лёд, с последующим добавлением пероксида водорода в различных количествах. Полученную смесь промывали, фильтровали и высушивали в течение 16 ч при 80°С.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгенофазового анализа. Поверхность образцов исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии в сопряжении с анализом химического состава поверхности методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС). Определение кислотности углеродных материалов и содержания функциональных групп в объеме образцов проводилось с использованием рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), ИК-спектроскопии и потенциометрического титрования по методу Боэма.

В результате исследований было установлено, что в полученных образцах в незначительных количествах присутствует фаза графита, что отражается на 002 рефлексах спектров порошковой дифракции. Содержание кислорода и других функциональных групп зависит от условий проведения синтеза. Прирост массы полученных образцов оксида графита по отношению к чистому графиту в процентном соотношении варьируется от 38,5% до 69,8%, что говорит об образовании значительного количества кислородсодержащих групп (С–О, С=О, С(О)О). Кроме

того, отношение C:O также изменялось в зависимости от исходных параметров синтеза, в результате чего можно сделать вывод о связи количества взятых реагентов и степенью окисленности образцов. С помощью методов РФЭС и ЭДС доказано, что существует некоторое оптимальное количество пероксида водорода, необходимого для синтеза оксида графита, изменение которого значительно снижает окисленность продукта. Оптимизация способов синтеза оксида графита позволит во многом получать материал с улучшенными характеристиками и меньшими затратами энергии и реагентов.

Исследование выполнено в рамках Госзадания Министерства науки и высшего образования РФ (FSUN-2023-0008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Buchsteiner A., Lerf A., Pieper J. Water Dynamics in Graphite Oxide Investigated with Neutron Scattering // Journal of Physical Chemistry B. 2006. Vol. 110. P. 22328–22338.
2. Brodie B.C. On the Atomic Weight of Graphite // Philosophical Transactions of the Royal Society of London. 1859. Vol. 149. P. 249–259.
3. Staudenmaier L. Verfahren zur Darstellung der Graphitsäure // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1898. – Vol. 31. – P 1481–1487.
4. Hofmann U. Uber die Saurenatur und die Methylierung von Graphitoxyd / U. Hofmann, R. Holst // Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft. – 1939. – Vol. 72 – P. 754–771.
5. Talyzin A.V., Mercier G., Klechikov A. et al. Brodie vs Hummers Graphite Oxides for Preparation of Multi-Layered Materials // Carbon. 2017. Vol. 115. P. 430–440.

КОНЦЕПЦИЯ ГЛУБОКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА УГЛЯ, СЛАНЦА И НЕФТЕПРОДУКТОВ В КОКСЫ И ПЕКИ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Бейлина Н. Ю.[1,2], **Озеренко А.А.**[3]

[1] НИТУ Московский институт стали и сплавов, г. Москва
[2] РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва
[3] Институт нефтехимического синтеза имени А. В. Топчиева РАН, г. Москва

beilinan@mail.ru

Разработка передовых отечественных технологий получения специализированных видов углеродного сырья - пеков-связующих и коксов-наполнителей с низкой зольностью и сернистостью (не более 0,3 %) игольчатых, изотропных, рядовых с целью дальнейшей организации их специализированного производства для получения искусственных графитов, графитированных электродов, анодов и катодов электролизных производств является сегодня весьма актуальной задачей.

В условиях дефицита в стране малосернистого нефтяного и сланцевого сырья, пригодного для производства кондиционных связующих и наполнителей для углеродных изделий, низкой заинтересованности нефтяных компаний в производстве качественных коксов и пеков, для решения проблемы получения рядового, игольчатого и изотропного кокса, в данной работе мы посчитали целесообразным вернуться к разработанной ранее концепции глубокой переработки коксохимической смолы [1,2] путем ее гидрогенизации в присутствии катализатора с дальнейшей фильтрацией и получением необходимого для замедленного коксования продукта.

Проведенные исследования на примере каменноугольной смолы предприятий «Алтай-кокс» и «Московский коксогазовый завод» и полученные результаты позволяют сделать выбор в пользу дешевого недефицитного каменноугольного сырья и разработать энергоэффективный способ его переработки с получением надежного результата по составу, физико-химическим, механическим, теплофизическим характеристикам, структурным параметрам и элементному составу в виде получения высокотекстурированного анизотропного кокса, по своей структуре не уступающего нефтяному игольчатому коксу (рисунок).

Разработанная нами схема переработки позволяет наряду с продуктами коксования получить добавочные легкие фракции растворителей, по сравнению с существующими сегодня техническими решениями на коксохимических предприятиях. Разработанный принципиальный подход к переработке пиролизных смол применим к продуктам переработки природного сланца и нефти.

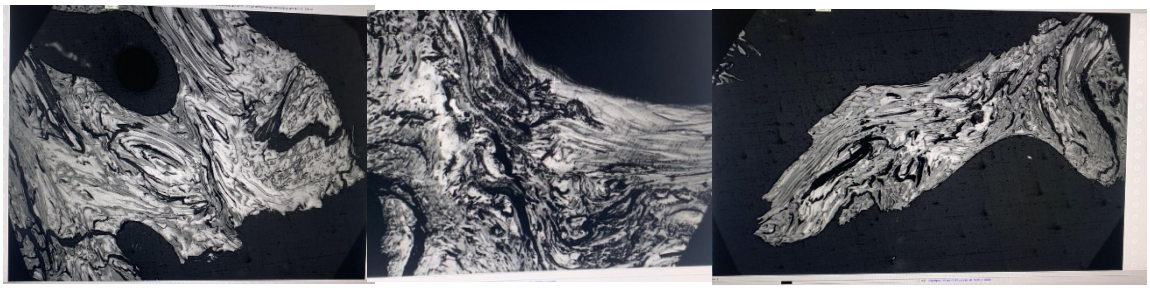


Рисунок – типичные структуры кокса из каменноугольной смолы после гидрогенизации

ЛИТЕРАТУРА

1. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А. и др. Новая концепция переработки коксохимической смолы // Химия твердого топлива. – 2006. – №5. – С. 22-29.
2. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А. и др. Совершенствование технологии переработки каменноугольной смолы // Кокс и химия. – 2006. – №7. – С. 35-36.

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТЕТРАЭДРИЧЕСКОМ АМОРФНОМ УГЛЕРОДЕ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

Белов А.Ю.

ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва

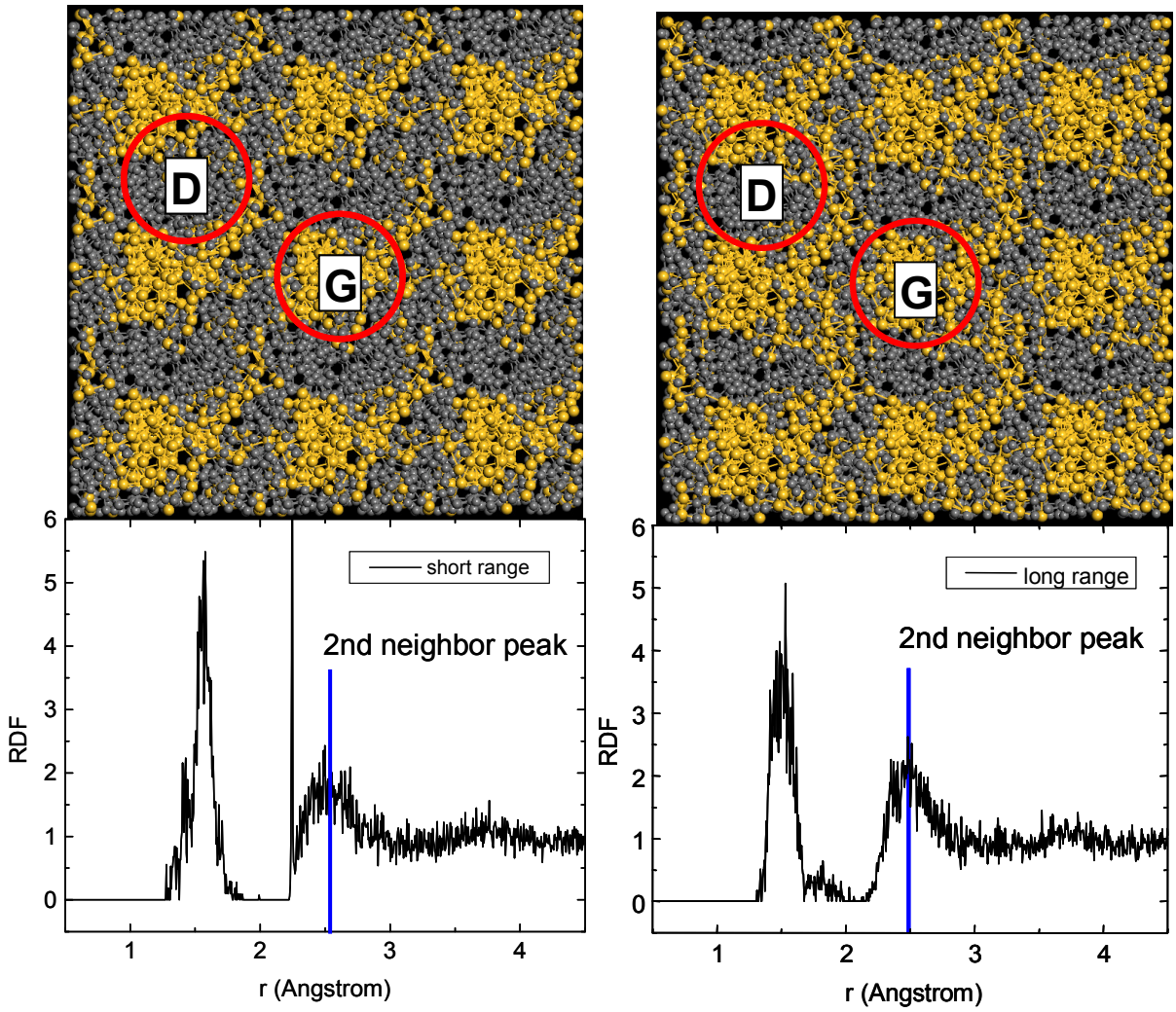
belov@crys.ras.ru

Пленки тетраэдрического аморфного углерода (*ta*-C), являющегося аморфным аналогом алмаза, постоянно находят новые приложения благодаря сочетанию уникальных оптических и механических свойств, а также высокой химической инертности, обеспечивающей идеальную биосовместимость этого материала. Пленки *ta*-C осаждаются с использованием ионов C^+ и обладают высокими ростовыми напряжениями (~10 ГПа). Моделируя осаждение и низкотемпературный отжиг пленок *ta*-C методом молекулярной динамики (МД) с многочастичным межатомным потенциалом Бреннера, можно выявить как элементарные процессы, приводящие к образованию *ta*-C [1-2], так и механизм возникновения и релаксации напряжений [3-4]. МД-моделирование осаждения пленок выявило кратковременную стадию релаксации, зависящую от температуры ($t \sim$ 70-1000 фс), когда на формирование пленки существенное влияние оказывает температура подложки T_s [1-2]. На этой стадии, в зависимости от T_s, атомы C, первоначально оказавшиеся в метастабильных высококоординированных позициях, могут релаксировать в энергетически более выгодные положения либо с sp^2, либо с sp^3 гибридизацией. В соответствии с экспериментом молекулярно-динамическое моделирование предсказывает резкий (в диапазоне около 50 *K*) переход от *ta*-C к графито-подобной фазе с частичным снятием напряжений, когда T_s превышает определенное критическое значение (~ 300 K для E_{ion} = 40 эВ).

Для МД-моделирования структурных превращений при низкотемпературном отжиге были использованы атомные модели *ta*-C, полученные непосредственным моделированием процесса ионно-лучевого осаждения и обладающие ростовыми напряжениями со значениями, близким к экспериментальным. При релаксации структуры потенциальная энергия и напряжения в пленках высвобождаются лишь с незначительными изменениями плотности и ближнего порядка, характеризуемого парной корреляционной функцией. Показано, что в при низкотемпературном отжиге происходит уменьшение объемов атомов с sp^3 гибридизацией, что согласуется с экспериментом. Соответствующие структурные перестройки в аморфных сетках заключаются как в превращениях $sp^3 \rightarrow sp^2$, так и обратно, однако без уменьшения общего содержания атомов C с sp^3 гибридизацией. Ростовые напряжения в пленках уменьшаются с повышением температуры отжига. Практически полное снятие напряжений в *ta*-C с плотностью 3.2 г/см^3 было обнаружено в результате моделирования при температуре ~1000 K.

Для исследования необычного эффекта, состоящего в повышении прочности наноструктурированных пленок *ta*-C по сравнению однородными пленками, также использовались методы компьютерного моделирования. Моделирование отжига показывает, что при более низкой плотности (2.9 г/см^3) *ta*-C структурная релаксация может привести к образованию нанокомпозитных структур (Рис. 1), которые содержат встроенные в высокотетраэдрическую матрицу кластеры, образованные из атомов с sp^2 гибридизацией,. Также было исследовано влияние термического отжига на механические свойства *ta*-C. Было обнаружено, что в результате термического отжига углеродный нанокомпозит обладает более высоким модулем упругости, чем исходный однородный *ta*-C. Методом молекулярно-динамического моделирования исследовано также влияние слабого (Ван-дер-Ваальсовского) дальнодействующего взаимодействия на особенности атомной структуры тетраэдрического аморфного углерода. На основе анализа парной корреляционной функции показано, что учет Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия приводит к изменениям в расположении вторых соседей, но не оказывает существенного влияния на ближний порядок в соответствии с Рис. 1. Исследовано влияние наноструктурирования на механические

свойства *ta*-C посредством прямого расчета модуля упругости, исходя из потенциала межатомного взаимодействия и полученных методом молекулярной динамики структурных моделей.



(а) (б)

Рис. 1. Атомная модель наноструктурированного аморфного углерода и функция радиального распределения атомов по результатам молекулярно-динамического моделирования без учета (а) и с учетом (б) слабых дальнодействующих (Ван-дер-Ваальсовых) взаимодействий. Нано-структурированный аморфный углерод состоит из тетраэдрической алмазо-подобной матрицы (D) и нано-включений графито-подобной фазы (G).

Исследование выполнено по госзаданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника».

ЛИТЕРАТУРА

1. Jäger H.U., Belov A.Yu. ta-C deposition simulation: Film properties and time-resolved dynamics of film formation // Physical Review B. 2003. V. 68. N2. AN024201, P. 1–13.
2. Belov A.Yu., Jäger H.U. Atomistic study of ion beam deposition conditions for hard amorphous carbon // Computational Materials Science. 2003. V. 27. N1–2. P. 16–22.
3. Belov A.Yu., Jäger H.U. Simulation of the non-equilibrium processes for tetrahedral amorphous carbon: deposition and structural relaxation // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2003. V. 202C. P. 242–248.
4. Belov A.Yu. Atomic scale simulation of structural relaxation processes in tetrahedral amorphous carbon // Computational Materials Science. 2003. V. 27. N1–2. P. 30–35.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Берестнева Ю.В.[1], **Ракша Е.В.**[2], **Волкова Г.К.**[3], **Савоськин М.В.**[2]

[1] ФНЦ агроэкологии РАН, г. Волгоград
[2] Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк
[3] Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

berestnevayuv@mail.ru, elenaraksha411@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты по синтезу и изучению физико-химических свойств новых двойных и тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ) с органическими соединениями. Тройные соединения соинтеркалирования нитрата графита получали путем последовательной обработки нитрата графита двумя соинтеркалантами. В качестве соинтеркалантов использовали этилформиат, диметиловый эфир диэтиленгликоля, 1,4-диоксан, уксусную кислоту, муравьиную кислоту, ацетонитрил, ацетон, бутилацетат, этилацетат, N.N-диметилацетамид и воду. Методом рентгенофазового анализа было подтвержено образование ССНГ, проведена идентификация кристаллической фазы и получены надежные рентгенографические данные о структуре синтезированных соединений. Установлено, что в случае нитрата графита, соинтеркалированного 1,4-диоксаном и образца, последовательно обработанного этилформиатом и 1,4-диоксаном, имеются отличия в номере стадии интеркалирования по сравнению с остальными ССНГ (рис. 1). Повышение номера стадии интеркалирования скорее всего вызвано кратковременным повышением температуры до 40 – 60°C при обработке нитрата графита соинтеркалантами и, как следствие неустойчивости нитрата графита при температурах выше 30°C происходит его частичное разложение. Выявлено, что и при хранении тройных ССНГ наблюдаются существенные структурные изменения.

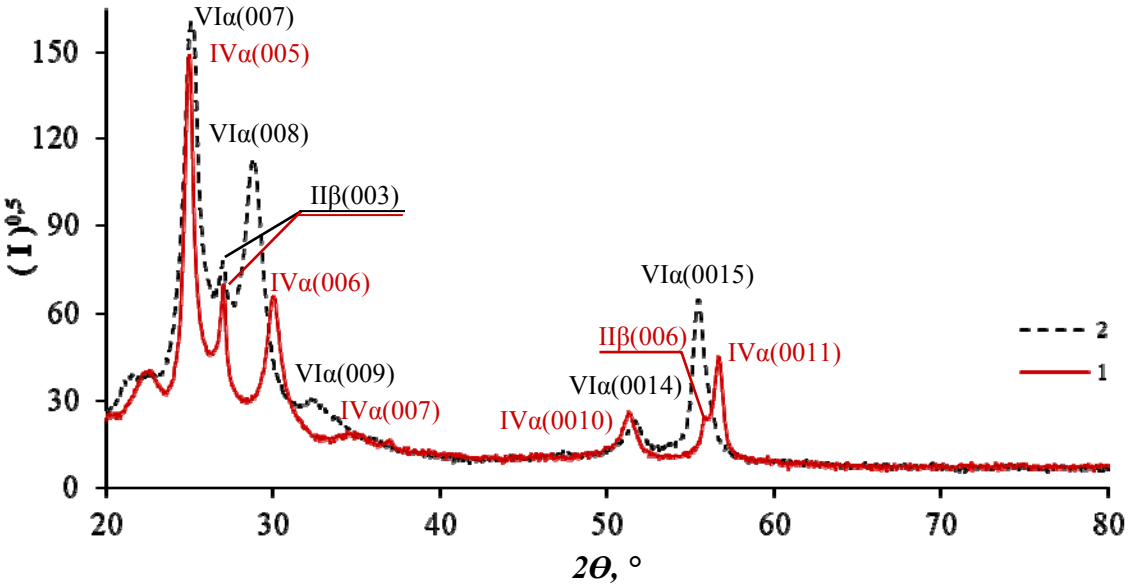


Рис. 1 Дифрактограммы нитрата графита, соинтеркалированного:
1 – этилформиатом и уксусной кислотой,
2 – этилформиатом и 1,4-диоксаном

Результаты рентгенофазового анализа синтезированных ССНГ показали возможность регулирования силы межслоевых взаимодействий в образующихся структурах за счет варьирования природы и количества соинтеркалантов. Возможность управления стабильностью ССНГ таким путем наводит на мысль об использовании этого подхода для расслоения графитовой решетки с получением углеродных частиц.

УМЕНЬШЕНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ ОКИСЛЕННОГО ПАН-ВОЛОКНА ПУТЕМ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ СТЕПЕНЬЮ ЗАВЕРШЕННОСТИ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ

Бирюков В.П.

Балаковский инженерно-технологический институт - филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Балаково

bvp-bittu@mail.ru

Согласно современной структурно-статистической теории прочности [1-3] разрушение полимеров, в основном, проходит по двум механизмам: возникновение перенапряжений и возникновение под действием напряжений и тепловых процессов колебательных процессов элементов структуры, превышающих допустимые деформации, что приводит к появлению микротрещин и их развитию [1]. Особенностью обоих механизмов является их локализация в дефектных местах структуры, в которых требуется меньше энергии для развития процессов разрушения [1].

На основании этого одним из основных факторов, снижающих прочность углеродных волокон является дефектность их структуры. Основными источниками прироста дефектности ПАН-волокна на стадии термостабилизации являются гетерогенность процесса вследствие реакций газ-твердое тело и наличия примесей, возможность термического разложения вследствие наличия экзоэффекта, неоднородность кристаллической структуры, получаемой при рекристаллизации, возможность травмирования при вытяжках на переходах стадии, неправильный выбор степени окисления, приводящий к деструкции ПАН волокна на термостабилизации и карбонизации.

В работе рассматривается задача уменьшения дефектности окисленного и углеродного волокон путем оптимизации степени завершенности процесса термостабилизации. Актуальность задачи определяется наличием максимума на зависимости прочности углеродного волокна от времени окисления [4], а также потерей массы ПАН-волокна в процессе термостабилизации и карбонизации при недостаточной пли излишней степени окислении [5].

На рис. 1 представлены экспериментальные диаграммы изометрического нагрева (ДИН) образцов исходного ПАН-волокна 1, с переходов 2,3 и с выхода 4 процесса термостабилизации. На диаграммах 1-3 имеется по два максимума. Первый максимум определяется конкурирующими процессами расстекловывания, релаксации, рекристаллизации ПАН волокна. Второй максимум означает максимальную густоту сетки сшивки ПАН-волокна и максимальную его термостойкость. При недостижении этой точки не достигается максимальная возможная термостойкость окисленного ПАН-волокна, что приводит к деструкции и потере массы на карбонизации. При превышении температурой обработки достигнутой термостойкости имеет место деструкция обрабатываемого ПАН-волокна и потери массы на термостабилизации и на карбонизации. Наличие деструкции при переокисления подтверждается тем, что на рис. 1 на начальных участках ДИН окисленного ПАН-волокна проходит выше ДИН с промежуточных зон, что означает наличие в окисленном ПАН волокне низкомолекулярных фракций с температурой стеклования 50 -80 ^{0}C, которых не было в исходном ПАН-волокне и на предыдущих переходах. Эти результаты подтверждаются представленными на рис. 2 ДИН ПАН-волокон, полученными при термической обработке серии образцов в лабораторных условиях: 1- исходного ПАН-волокна, 2- образцов на переходе процесса, 3 – окисленного ПАН-волокна. В окисленном ПАН-волокне есть образцы без низкомолекулярных фракций 4, и с низкомолекулярными фракциями 5 с температурой стеклования 40 -100 ^{0}C.

Для оптимального ведения процесса термостабилизации и уменьшения дефектности углеродных волокон необходимо чтобы в момент выхода ПАН-волокна их печи термостабилизации его внутреннее напряжение было на максимальном возможном уровне. На

рис. 3 приведены результаты активного эксперимента, показывающие влияние конечной температуры обработки на точку экстремума. Эксперименты проводились следующим образом. Исходное ПАН-волокно вводилось в печь автоматизированной системы исследования химических волокон [6] при комнатной температуре. Волокно нагревалось в изометрическом режиме до заданной температуры при градиенте, близком к режиму обработки на промышленной печи. При этом фиксировалось внутреннее напряжение в ПАН-волокне. Затем внутреннее напряжение сбрасывалось до нуля и производилась многошаговая вытяжка по 2%. Приведены результаты при нагреве до температур 265^{0}С, 270^{0}С и 275^{0}С. Рост внутреннего напряжения от 265 до 270 ^{0}С и дальнейшее падение от 270 до 275 ^{0}С подтверждает наличие максимума густоты сетки аморфной фазы при температуре 270 ^{0}С.

Кроме того нить, обработанная при температуре 275^{0}С, т.е. выше точки экстремума,

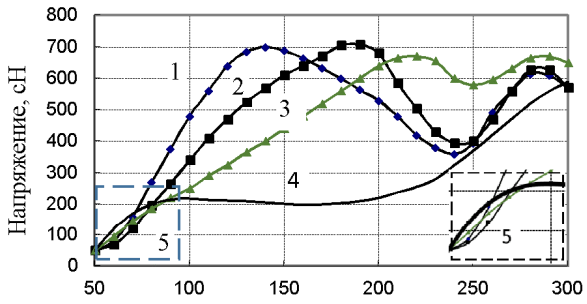


Рис. 1. ДИН ПАН по переходам термостабилизации, партия 4032

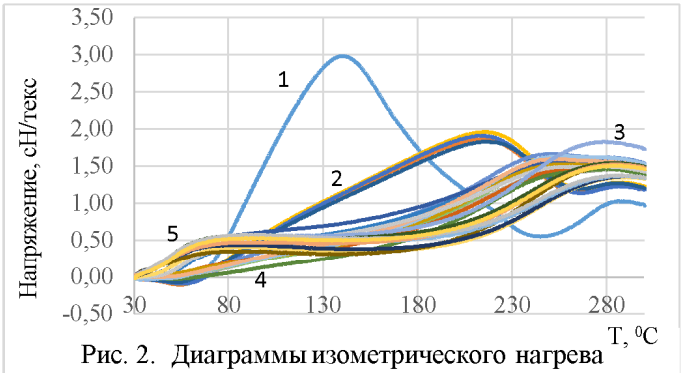


Рис. 2. Диаграммы изометрического нагрева образцов по переходам термостабилизации

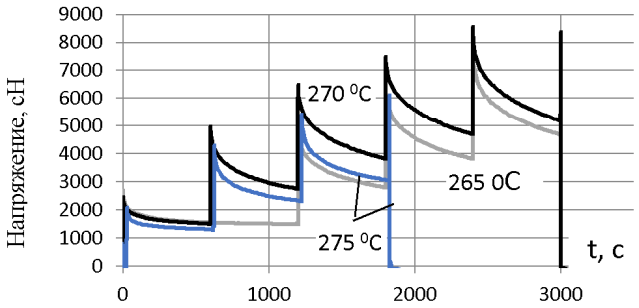


Рис.3. Активный эксперимент для оценки модуля сетки окисленного ПАН-волокна

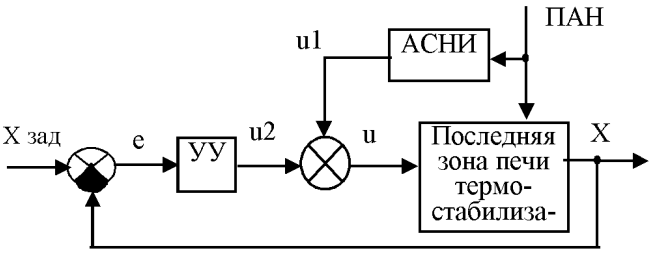


Рис. 4. Структурная схема системы управления

получила большую дефектность, она выдержала только два шага вытяжки и оборвалась на третьем шаге. Нити обработанные при 265 и 270^{0}С выдержали по четыре шага и оборвались на пятом шаге.

Данные результаты позволяют предложить способ и систему экстремального управления степенью завершенности термостабилизации путем корректировки конечной температуры обработки (рис.4). Прямой канал управления, реализованный на автоматизированной системе научных исследований АСНИ [6], служит для нахождения конечной температуры обработки для новых типов ПАН-волокон. При этом на АСНИ производится снятие ДИН для нескольких конечных температур (например, 260, 270, 275 ^{0}С) до получения низкомолекулярных составляющих. По ним выбирается температура близкая снизу к точке получения низкомолекулярных составляющих.

При текущем управлении периодически строятся ДИН окисленного ПАН-волокна до текущей температуры. При наличии низкомолекулярных фракций температура корректируется в сторону снижения. При их отсутствии строятся ДИН при пошаговом повышении температуры до появления низкомолекулярных фракций с последующей корректировкой в сторону уменьшения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карташов Э.М., Цой Б., Шевелев В.В. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров. М.:Химия, 2002.-736 с.

2. Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. М.: Высшая школа, 1983.-391с.
3. Нарисава И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987.-400с.
4. МолчановБ.И., Чукаловский П.А., Варшавский В.Я. Углепластики, М.:Химия, 1985,-208с.
5. A. Takaku, T. Hashimoto, T. Miyoshi. Tensile Properties of Carbon Fibers from Acrylic Fibers Stabilized under Isothermal Conditions // Journal of Applied Polimer Science, 1985,v.30, p. 1565-1571.
6. Бирюков А.В., Бирюков В.П. Автоматизированная система исследования волокон // Химволокна, 2000: Докл. Международ. конф. по химическим волокнам. -Тверь, 2000. – С. 135-140.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД – МЕТОДЫ СИНТЕЗА И ПРИМЕНЕНИЕ В МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРАХ

Бобылёва З.В.[1], Алексеева А.М.[1], Дрожжин О.А.[1], Антипов Е.В.[2].

[1] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, Москва, Московская обл., Россия

zoyamostovik@gmail.com

Непрерывный рост энергопотребления обуславливает развитие технологий запасания и хранения энергии, наиболее эффективными из которых являются электрохимические источники тока – аккумуляторы. На рынке портативной электроники и электротранспорта на данный момент доминирует технология литий-ионных аккумуляторов. Однако применение литий-ионных аккумуляторов для многих крупногабаритных приложений (стационарное хранение энергии, буферные системы электростанций, пассажирский электротранспорт и т.д.) осложняется высокой стоимостью лития и его неравномерным географическим распределением. Замена лития на его ближайший аналог из группы щелочных металлов – натрий, – является перспективной благодаря широкой распространенности натрия в земной коре и его низкой стоимости по сравнению с литием.

Неграфитизируемый углерод является одним из самых перспективных анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов и уже на данный момент используется в промышленных прототипах натрий-ионных аккумуляторов. Данный материал демонстрирует высокие удельные емкости (больше 250 мАч $г^{-1}$), слабо меняющиеся при проведении многочисленных циклов заряда-разряда (циклировании) [1]. Однако существует ряд проблем как практического, так и фундаментального характера, требующих дальнейшего изучения этого типа материалов и улучшения способов его производства. Так, неграфитизируемый углерод, как правило, отличается низкой кулоновской эффективностью первого цикла, что затрудняет его использование в полных ячейках и прототипах натрий-ионных аккумуляторов. Кроме этого, представления о механизме электрохимического взаимодействия ионов натрия с неграфитизируемым углеродом достаточно противоречивы, а исследование структурных характеристик материала осложняется его неупорядоченностью.

Данная работа посвящена установлению взаимосвязи между условиями синтеза, составом, морфологией, микроструктурой и электрохимическими свойствами неграфитизируемого углеродного материала. В ходе доклада будут рассмотрены методы синтеза неграфитизируемого углерода из различных источников, а также применение неграфитизируемого углерода как анодного материала для литий- и натрий-ионных аккумуляторов. Предложена оригинальная обобщенная модель электрохимических процессов, происходящих в неграфитизируемом углероде как анодном материале натрий-ионного аккумулятора. Рассмотрены электрохимические свойства лабораторных прототипов натрий-ионных аккумуляторов на основе неграфитизируемого углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. С. 1703268.

ТЕРМОРАЗЛОЖЕНИЕ КОМПОЗИТА ОКСИДА ГРАФЕНА И Cd^{2+}

Брусько В.В., Ханнанов А.А., Димиев А.М.

Казанский Федеральный Университет, Химический Институт им. А.М. Бутлерова, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская д. 29/1

vbrusko@kpfu.ru

Оксид графена (GO) представляет собой уникальный материал, который с одной стороны еще сохраняет целостность двумерных листов графена (графита), а с другой имеет на поверхности множество кислородсодержащих функциональных групп и обладает высокой реакционной способностью [1]. Хотя исследования в GO в настоящее время направлены преимущественно на решение широкого спектра прикладных задач, до сих пор остаются множество открытых вопросов касательно структуры и химии GO. Данная работа, с одной стороны решает прикладной вопрос создания аддуктов GO с металлами, а с другой позволяет прояснить некоторые вопросы строения самого GO.

Образцы аддуктов Cd^{2+}/GO были синтезированы смешением водного раствора соли $Cd(NO_3)_2$ и дисперсии GO в воде, отделены центрифугированием и высушены. Данные атомно-адсорбционного анализа показали концентрацию Cd в образцах величиной в 3.2 (образец Cd3/GO), 12.8 (Cd12/GO) и 18.2% (Cd18/GO).

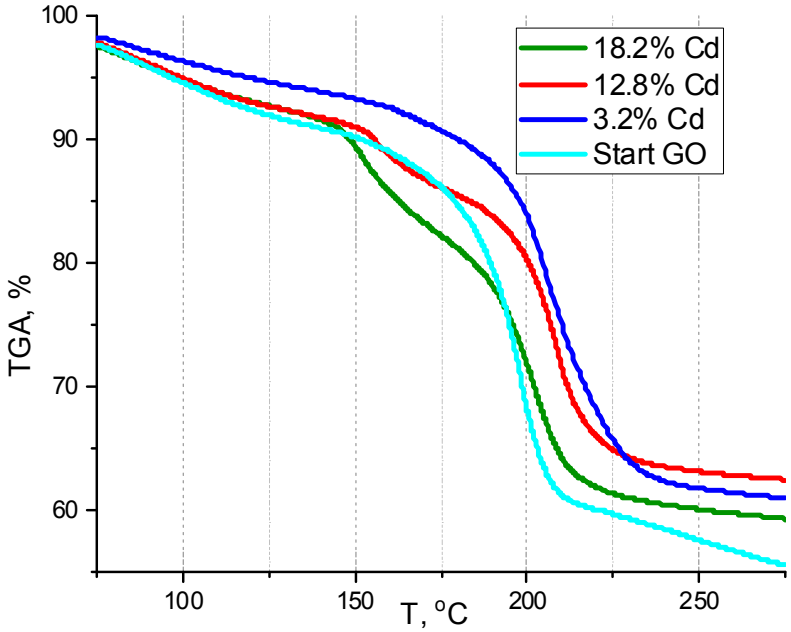


Рис. 1. ТГА кривые исходного GO и его композитов с кадмием (в интервала 50-300°C)

Данные термогравиметрических исследований в атмосфере аргона показывают (Рис.1), что при небольшой добавке металла композит становится термически более устойчивым, чем исходный оксид графена (GO Start). При увеличении доли металла устойчивость композита уменьшается.

Нами был изучен процесс синтеза и разложения аддукта Cd18/GO. Для этого образец Cd18/GO был подвергнут нагреву в инертной атмосфере (аргон) до 165°C и до 200°C, Исходный GO Start, аддукт Cd18/GO и продукты его термического восстановления были охарактеризованы методом MAS ^{13}C NMR.

Полученные данные показывают (Рис. 2), что при образовании композита меняется количественный состав функциональных групп в оксиде графена и явно происходит перестройка углеродного скелета: почти на 10% падает интенсивность сигнала от sp^2-углеродов (сигнал при 130 мдп), пропадает сигнал от гем-диолов (лактолов) O-C-O (около 100 мдп) и на 10%

увеличивается интенсивность сигнала от C-OH углерода (70 мдп). Интенсивность сигналов C-O-C углерода (61 мдп) при этом остается неизменной. Образование композита с Cd^{2+} приводит к накоплению гидроксильных, а не карбоксильных групп, и взаимодействие оксида графена с ионами Cd^{2+} предположительно происходит через COOH и C-OH группы. Объяснить подобную перестройку структуры GO в рамках классических моделей описания оксида графена (например Лерфа-Клиновского [1]) не представляется возможным, однако Динамическая структурная модель [2] позволяет предложить вариант, при котором появление новых C-OH групп сопровождается образованием новых sp^2-углеродов и не требует превращения других кислородсодержащих групп.

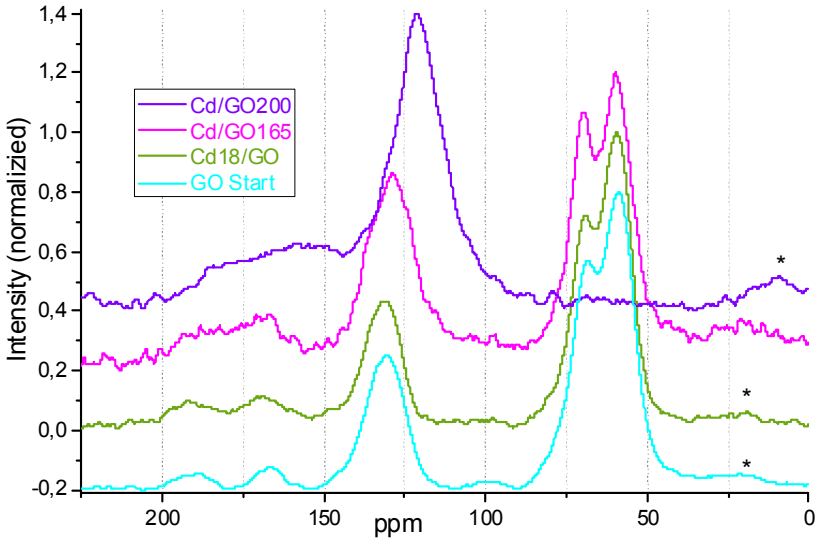


Рис. 2. Спектры MAS ^{13}C NMR исходного GO, композитов с кадмием Cd18/GO и продуктов его разложения (спектры нормированы; * отмечены боковые от вращения)

При нагревании композита Cd18/GO до 165°C (образец Cd/GO165) происходят обратные изменения состава функциональных групп, а именно: ожидаемо падает общее содержание кислородсодержащих групп, при этом количество C-OH – групп уменьшается незначительно (с 24.5 до 21.5%) (Рис. 2). Это подтверждает наши предположения, что атомы кадмия в композитах Cd^{2+}/GO связываются в том числе гидроксильными группами, причем связывание стабилизирует эти гидроксильные группы. В тоже время содержание эпоксидных групп C-O-C уменьшается почти на 14% (с 43.3 до 29.7%) и одновременно с этим растет обратно содержание sp^2-углеродов, с 22.3 до почти 40%. Разумно предположить, что самым термодинамически неустойчивым фрагментом молекулы GO является трехчленный эпоксидный цикл, который разрушается с выбросом атома кислорода и образованием (возрождением) двойной C=C-связи.

Дальнейшее термовосстановление образца в аргоне (до 200°C) (Рис.2) приводит уже к практически полному разрушению структуры GO. Полностью пропадают пики COC и COH групп, пик sp^2-углерода смещается до 121 мдп. Пики C(=O)O- и C=O групп по прежнему присутствуют и смещаются в сильные поля, их вклад общую интенсивность значительно вырос, однако это происходит только за счет исчезновения пиков COC и COH групп, так как по отношению к пику sp^2-углерода интенсивность C(=O)O- и C=O групп практически не изменяется.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-73-20024.

ЛИТЕРАТУРА

1. Graphene Oxide: Fundamentals and Applications. Eds Ayrat M. Dimiev, Siegfied Eigler. Wiley and Sons, London. 2016
2. Dimiev, A.M., Alemany L.B., Tour J.M. Graphene Oxide. Origin of Acidity, Its Instability in Water, and a New Dynamic Structural Model // ASC Nano, 2013, V 7, N 1, p. 576–588

УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ С МНОГОУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОЙ СИСТЕМОЙ ДЛЯ ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ

Бубненков И.А., Волков В.В., Синицын Д.Ю., Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Сапожников В.И.

АО «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва

IABubnenkov@rosatom.ru

Одним из основных процессов, который включает жидкофазное силицирование углеродной основы (или пористых графитов) расплавом кремния при получении силицированных графитов, является капиллярная пропитка сложной извилистой системы пор с изменяющейся от времени геометрией капилляра. Изменение сечения капилляра вызвано взаимодействием углерода и расплава кремния с последующим образованием и ростом поликристаллического слоя карбида кремния.

При корректировке технологий изготовления пористых графитов вследствие изменения свойств исходных сырьевых материалов, а также при создании новых материалов для объемного силицирования необходимо знать значения эффективного диаметра капилляра, при котором будет достигнута полная пропитка крупногабаритных заготовок с толщиной стенки 13–25 мм.

В работе [1] была предпринята попытка сопоставить теоретические расчеты с экспериментальными данными при силицировании углерод-углеродного композиционного материала. Приведенные математические уравнения учитывают уменьшение сечения капилляра за счет роста карбидного слоя. Кроме того, модель пористой структуры представлена в виде параллельных капилляров разного сечения, изменяющихся дискретно от минимального до максимального в широком диапазоне. Экспериментально установлено, что существует критическое значение эффективного диаметра капилляра, при котором может быть достигнута полная пропитка крупногабаритных изделий с толщиной стенки 17,5 мм, равное приблизительно 15–20 мкм.

Сопоставление экспериментальных и расчетных результатов для случая графитов, пористая структура которых еще более разветвленная, чем для углерод-углеродного материала, в работе не представлено.

В результате предыдущих исследований на сложной, извилистой капиллярной системе было показано, что графитированные углеродные материалы имеют критический диаметр капилляра 1,7–1,9 мкм в зависимости от степени совершенства кристаллической структуры [2].

В данной работе методом ртутной порометрии были исследованы образцы, вырезанные из заготовок диаметром 195 мм и высотой 200 мм. Глубину капиллярной пропитки оценивали на образцах диаметром 26 мм и высотой 60 мм.

Особенностью образцов, изготовленных из материала первого вида, является наличие двухуровневой системы пор: поры с размером менее 1 мкм и поры диаметром 1–5 мкм. Образцы, полученные из материала второго вида, обладают трехуровневой системой пор: менее 1 мкм, 1–3 мкм, 3–20 мкм.

Экспериментально установлено, что материал с диаметром пор менее 1,7–1,9 мкм (критический диаметр капилляра) невозможно полностью пропитать на значительную глубину. Толщина силицированной пленки не более 1–2 мм. В тоже время графит, обладающий трехуровневой системой пор с преобладанием капилляров диаметром 1,7 и 8 мкм, полностью пропитывается кремнием на всю глубину (образец диаметром 26 мм, высотой 60 мм).

ЛИТЕРАТУРА

1. Gern F.H., Kochendörfer R. Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation // Composites Part A.1997. №28. P. 355–364.

2. Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Орехов Т.В. и др. Влияние структуры углеродного наполнителя и пористости на глубину пропитки заготовок при силицировании // Тез. Доклада 9-ой Международной конференции: «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва. г. Троицк. 6-9 ноября 2014 г. с. 74–76.

ЭЛЕКТРОННО-ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА *p-i-n* СТРУКТУРЫ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ И БОРОМ, В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР ДО 600 °С

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

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

buga@tisnum.ru

Алмазные p-i-n диоды привлекают внимание как потенциальные элементы экстремальной электроники благодаря уникальным электрофизическим характеристикам, а также высокой теплопроводности алмаза, механической и химической стойкости. В частности, изготовлены прототипы диодов с плотностью тока в прямом направлении до 300 А/см^2 и обратным напряжением более 500 В [1], активные аттенюаторы и протекторы радиоприемных устройств [2], эффективные детекторы тепловых нейтронов [3]. В качестве p-типа материала в таких диодах обычно используется алмаз, легированный бором, а в качестве n-типа – алмаз, легированный фосфором. Альтернативным легирующим элементом донорного типа для алмаза является азот в виде одиночных атомов замещения (С-центров), однако потенциал ионизации азота в алмазе существенно больше фосфора: 1.7 эВ и 0.5 эВ, соответственно. В связи с этим, при сравнимых уровнях легирования, концентрация свободных электронов в алмазе, легированном азотом, на порядки меньше чем в алмазах, легированных фосфором. Тем не менее, биполярные алмазные устройства в виде диодов и транзисторов со слоями n-типа проводимости, легированными азотом, уже успешно изготавливаются [4,5].

В настоящей работе нами изготовлены экспериментальные образцы алмазных p-i-n диодов на подложке из легированного азотом алмаза типа Ib, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (HPHT-метод) с концентрацией азота в виде одиночных атомов замещения (С-центров) 2.4*10^{19} см$^{-3}$ (Рис.1а). На этой подложке с размерами 4.0 ×4.0×0.3 мм^3 были последовательно выращены методом гомоэпиатксиального роста из газовой фазы (CVD-метод) слои высокочистого алмаза толщиной 6 мкм (i-слой) и легированного бором в концентрации ~1*10^{20} см$^{-3}$ толщиной 7 мкм (p+ слой). Со стороны подложки сделан сплошной омический контакт Ti-Pt площадью 3.0×3.0 мм^2, а со стороны борированного CVD-слоя – 4 контакта с размерами 1.0×1.0 мм^2. Были исследованы *IV*-характеристики всех 4-х диодов при температурах 300-600^{o}C (Рис. 1б), которые оказались идентичными, что указывает на одинаковое качество всех 4-х диодов.

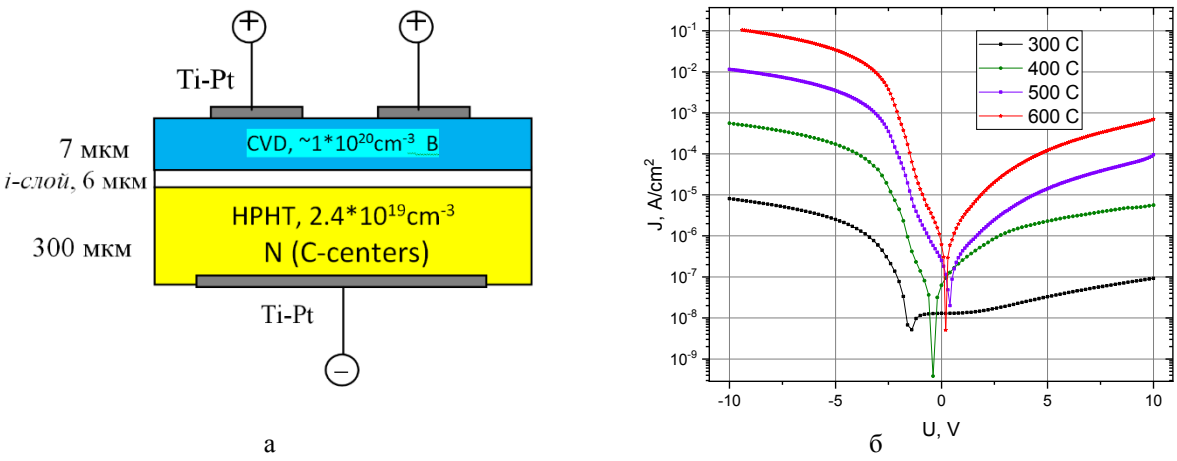
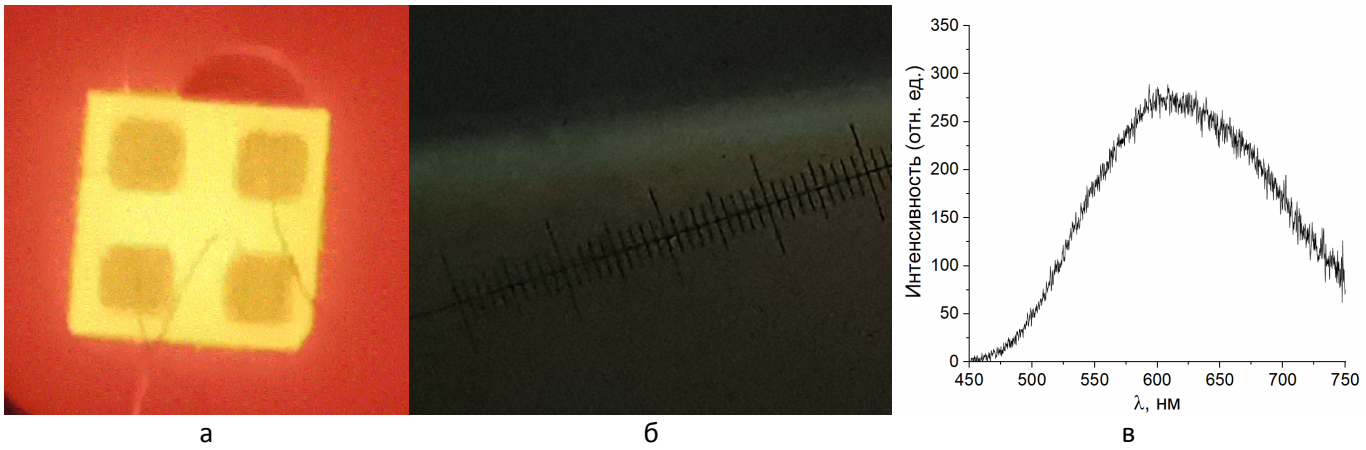


Рис. 1. Схема p-i-n диода (а). Вольт- амперные характеристики диода при T=300-600^o C (б).

Нагрев производился в атмосфере аргона в герметичном нагревателе Linkam 1000TS.

Напряжение открытия диодов U_{on} уменьшается от ~ 2.0 В до 1.5 В при увеличении температуры в указанном диапазоне. Наблюдается значительный обратный ток и коэффициент выпрямления диода составляет ~10^2. При протекании прямого тока при высоких температурах наблюдается достаточно яркое свечение диода (рис. 2а), исходящее из *i*-слоя (рис. 2б). Спектр электролюминесценции представляет собой широкую полосу полушириной ~100 нм с максимумом в области 590-610 нм в зависимости от температуры (Рис. 2в).



а б в

Рис. 2. Электролюминесценция алмазного *p-i-n* диода при *T*= 700° С, *I*= 50 мА. Вид с торцевой поверхности диода, свечение при *T*=550° С, *I*= 5 мА (б). Спектр излучения диода при температуре 450° С и прямом токе 10 мкА (в).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-22-00817, https://rscf.ru/project/22-22-00817

ЛИТЕРАТУРА

1. Dutta M., Koeck F.A.M., Hathwar R., et al. Demonstration of Diamond-Based Schottky p-i-n Diode With Blocking Voltage > 500 V.// IEEE ELECTRON DEVICE LETTERS, **37**(9), 1170, (2016).
2. Jha V., Surdi H., Ahmad M.F. et al., Diamond Schottky p-i-n diodes for high power RF receiver protectors // Solid-State Electronics **186**, 108154 (2021).
3. Holmes J., Brown J., Koeck F.A., et al. Performance of 5-µm PIN diamond diodes as thermal neutron detectors. // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A **961,** 163601 (2020).
4. Matsumoto T., Mukose T., Makino T. Diamond Schottky-pn Diode Using Lightly Nitrogen-doped Layer// Diam. Relat. Mater. **75,** 152 (2017).
5. Matsumoto T., Yamakawa T., Kato H. et al., Fabrication of Inversion p-channel MOSFET with a Nitrogen-doped Diamond Body// Appl. Phys. Lett. **119**, 242105 (2021).

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ *p-n* ДИОД НА ОСНОВЕ ДВУСЛОЙНОЙ СТРУКТУРЫ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННОГО АЗОТОМ И БОРОМ

Буга С.Г., Корнилов В.Н., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В., Бланк В.Д.

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

buga@tisnum.ru

Алмазные полупроводниковые приборы представляют значительный интерес в области экстремальной электроники благодаря очень высокой тепловой, механической, радиационной и химической стойкости в сочетании с высокой подвижностью носителей заряда и наивысшим пробивным напряжением, по сравнению с другими уже широко применяемыми материалами, такими как SiC, GaN, AlN [1]. В качестве p-типа материала в алмазных полупроводниковых устройствах обычно используются монокристаллы алмаза, легированного бором, а в качестве n-типа – алмазы, легированные фосфором [1-4]. Однако технологии легирования алмаза фосфором достаточно сложные и в настоящее время еще трудновоспроизводимые в промышленных масштабах. Хорошо известным легирующим элементом донорного типа для алмаза является азот в виде одиночных атомов замещения (С-центров), однако потенциал ионизации азота в алмазе существенно больше фосфора: 1.7 эВ и 0.5 эВ, соответственно. Ввиду этого, при сравнимых уровнях легирования, концентрация свободных электронов в алмазе, легированном азотом, на порядки меньше чем в алмазах, легированных фосфором. Тем не менее, алмазные устройства в виде Шоттки p-n-диодов и транзисторов со слоями n-типа проводимости, легированными азотом, уже успешно изготавливаются [5,6].

В настоящей работе нами изготовлены экспериментальные образцы алмазных p-n диодов на подложке из легированного бором алмаза типа IIb, выращенного методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (HPHT-метод) с концентрацией бора ~10^{19}см$^{-3}$ (Рис.1а). На этой подложке с размерами 4.0 ×4.0×0.3 мм^3 методом гомоэпиатксиального роста из газовой фазы (CVD-метод) был выращен слой толщиной около 20 мкм, легированный азотом в виде одиночных атомов замещения (С-центров) концентрацией ~10^{18} см$^{-3}$. Со стороны подложки методом магнетронного напыления через контактную маску изготовлен сплошной омический контакт Ti-Pt площадью 3.0×3.0 мм^2, а со стороны азотного CVD-слоя – 4 круглых контакта диаметром 1.0 мм. Были исследованы IV-характеристики диодов при температурах 22-500^{o}C (Рис. 1б). Нагрев производился в атмосфере аргона в герметичном нагревателе Linkam 1000TS.

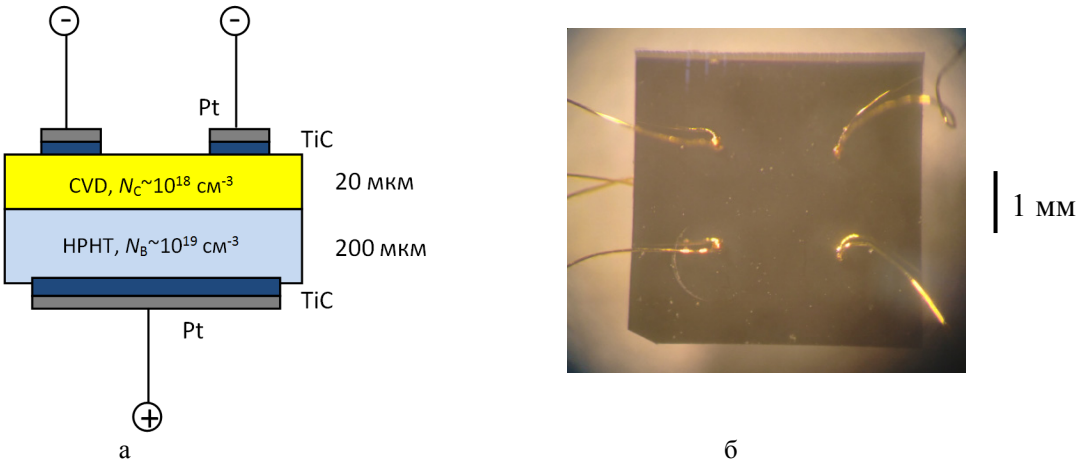
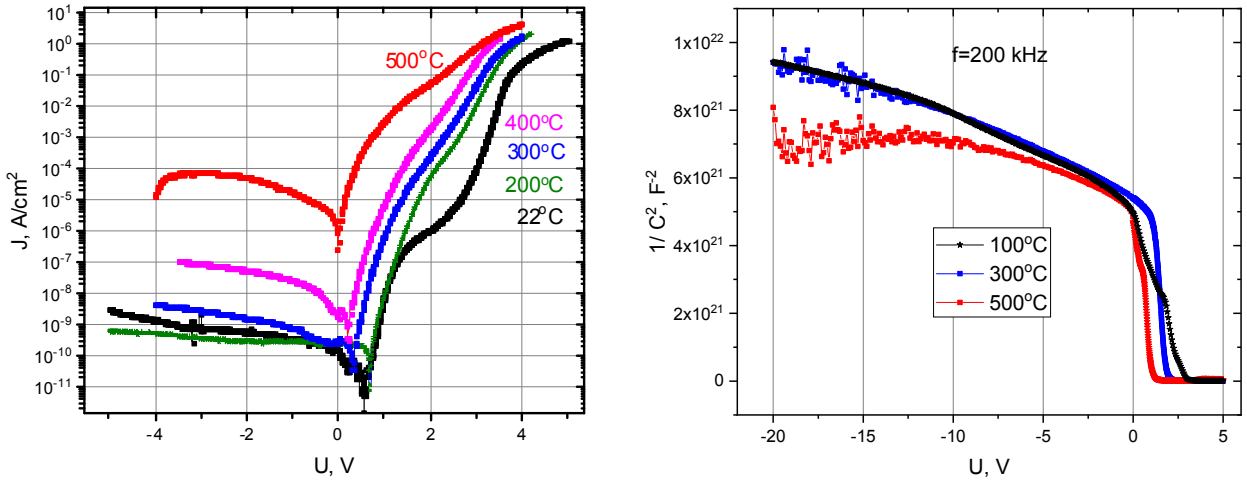


Рис. 1. Схема p-n диода (а). Вид диода с 4 контактными площадками (б).

На рис. 2а) приведены вольт-амперные характеристики диода при различных температурах. Максимальная плотность тока в открытом состоянии при напряжении 4 В достигает 2-5 А/см^2 при температурах диода 200-500^{o}C. Напряжение открытия U_{on} уменьшается от 2.5 В до 2.1 В с увеличением температуры. Максимальный коэффициент выпрямления диода k_{rec} достигает величины ~10^{10} при T=200^{o}C, с повышением температуры он уменьшается и при T=500^{o}C составляет ~10^4 ввиду сильного роста обратного тока. На основании измеренных вольт-фарадных характеристик построены зависимости функции $1/C^2$ от напряжения (Рис. 2б), которые демонстрируют хорошую линейность в области обратных напряжений до ~(-15В) при T=100^{o}C и 300^{o}C. При T=500^{o}C эта зависимость остается примерно линейной до -10 В. Таким образом, обратное рабочее напряжение диода достигает (-10 В) - (-15В) в зависимости от температуры.



а б

Рис. 2. Вольт-амперные характеристики p-n диода при температурах 22^{o}C – 500^{o}C (а). Зависимости $1/C^2$ от величины напряжения U на диоде на частоте 200 kHz при T=100^{o}C; 300^{o}C ; 500^{o}C (б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-22-00817, https://rscf.ru/project/22-22-00817

ЛИТЕРАТУРА

1. Ballestín-Fuertes J., Muñoz-Cruzado-Alba J., Sanz-Osorio J.F., and Laporta-Puyal E. Role of Wide Bandgap Materials in Power Electronics for Smart Grids Applications.// Electronics, **10**, 677 (2021).
2. Koizumi, T. Makino, in: R.P. Mildren, J.R. Rabeau (Eds.), Optical Engineering of Diamond, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, (2013), pp. 177–208.
3. Donato N., Rouger N.C., Pernot J., et al. Diamond power devices: State of the art, modelling and figures of merit. Journal of Physics D: Applied Physics, 53 (9), 093001 (2019).
4. Maréchal , N. Rouger , J.-C. Crébier , J. Pernot , S. Koizumi , T. Teraji , E. Gheeraert. Model implementation towards the prediction of J(V) characteristics in diamond bipolar device simulations. Diamond & Related Materials **43,** 34 (2014).
5. Matsumoto T., Mukose T., Makino T. Diamond Schottky-pn Diode Using Lightly Nitrogen-doped Layer// Diam. Relat. Mater. **75,** 152 (2017).
6. Matsumoto T., Yamakawa T., Kato H. et al., Fabrication of Inversion p-channel MOSFET with a Nitrogen-doped Diamond Body// Appl. Phys. Lett. **119**, 242105 (2021).

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ АЛМАЗОВ ТИПА Ib НА ИХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

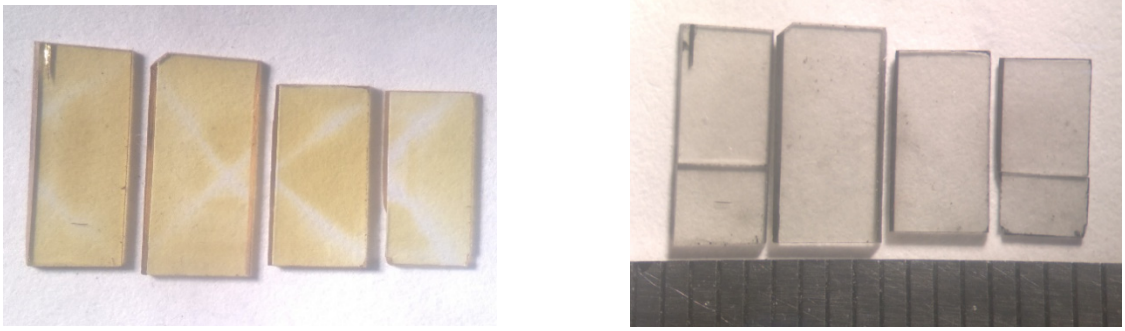
Буга С.Г.[1], Квашнин Г.М.[1], Кузнецов М.С.[1], Носухин С.А.[1] ,
А.С. Галкин[1], Ю.А. Овченков[2], Е.А. Константинова[2], Кульбачинский В.А.[2]

[1]ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк, г. Москва
[2]Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, г. Москва

buga@tisnum.ru

Синтетические легированные азотом монокристаллы алмаза типа Ib, выращенные методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT), демонстрируют аномальный гистерезис магнитного момента в области температур ниже 25 К [1,2], который имеет диамагнитный характер, соответствующий состоянию сверхпроводимости. Амплитуда гистерезиса пропорциональна концентрации одиночных атомов замещения, определяемых как парамагнитные P1-центры и оптические C-центры. Известно, что эти примесные центры преобразуются в A-центры, включающие в себя 2 атома азота при термобарической обработке (ТБО) [3]. A-центры не являются парамагнитными. Представляет интерес исследование влияния ТБО алмазов типа Ib на их низкотемпературные магнитные свойства.

Нами исследовано влияние ТБО при P=5.5 ГПа; T=1900^{o}C в течение 4 часов на концентрацию P1-центров в синтетических монокристаллах алмазов типа Ib, выращенных методом TG-HPHT, и их магнитные свойства в диапазоне температур 2-300К. На рис. 1 а) показаны образцы с исходной средней концентрацией P1-центров $(3.0\pm0.3)\times10^{19}$ см$^{-3}$ до ТБО. После ТБО концентрация P1-центров уменьшилась до $(6.0\pm1.0)\times10^{17}$ см$^{-3}$ ввиду того, что примерно 96% P1-центров сформировали A-центры и образцы стали бесцветными (Рис. 1б). Концентрация парамагнитных и оптических центров азота определялась на основании данных ЭПР и оптической спектроскопии, соответственно.



а б

Рис. 1. Образцы исходных алмазных пластин, вырезанных из кристалла типа Ib (а). Вид пластин после ТБО (б).

Магнитные измерения проводились в диапазоне полей (-70 кЭ) – (+70 кЭ) и температур 2–400 К в установке Quantum Design MPMS XL SQUID magnetometer.

На рис. 2 показаны экспериментально измеренные зависимости магнитного момента от величины и направления магнитного поля при T=2К, после вычитания собственного диамагнитного вклада, характерного для беспримесного алмаза, наблюдающегося при T=300К, для исходных образцов (Рис. 2а) и после ТБО (Рис. 2б). Величина момента выражена в единицах магнетонов Бора $\mu_B \cong 9.27\times10^{-21}$ emu, нормированных на количество P1-центров, которое было определенно из значений постоянной Кюри, измеренной с помощью температурных зависимостей магнитной восприимчивости. На основании данных о величине магнитного момента насыщения

при H=70 кЭ построены зависимости парамагнитного момента от величины поля $m_{PM}(H)$ как функции Бриллюэна, также выраженного в единицах магнетонов Бора, нормированного на количество P1-центров n_p до и после ТБО. В результате вычитания из экспериментально измеренных зависимостей расчетных значений по функции Бриллюэна получены дополнительные диамагнитные вклады в общий магнитный момент с характерными петлями гистерезиса, присущими сверхпроводящему состоянию с величиной критического поля $H_c \sim 70$ кЭ.

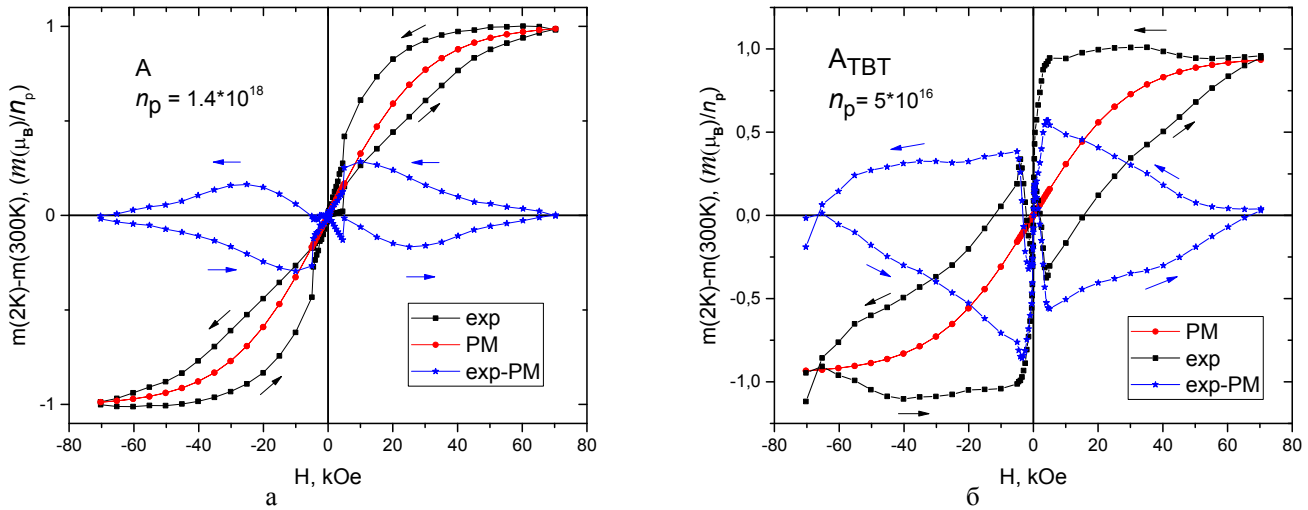


Рис. 2. Зависимость разницы магнитного момента образцов А до ТБО (а) и после ТБО (б) при T=2К и 300К, выраженной в магнетонах Бора и нормированной на число P1-центров n_p , от величины и направления магнитного поля. Черные символы и линии – экспериментальные данные; красные – расчетный парамагнитный вклад по модели Бриллюэна для числа парамагнитных атомов n_p; синие – разница между экспериментальными данными и расчетным парамагнитным вкладом.

Как видно из Рис. 2, амплитуда аномального гистерезиса магнитного момента, наблюдающегося при температурах в диапазоне 2-7К, в исходных образцах и после ТБО достигает примерно половины амплитуды парамагнитного момента насыщения, соответствующего количеству спинов P1-центров. Равенство амплитуды момента, обусловленного сверхпроводимостью, половине магнетонов Бора P1-центров указывает на наведенные токи куперовских пар, сформированных электронами близкорасположенных P1-центров, образующихся при диссоциации молекул азота N_2 в процессе роста алмазов. В процессе ТБО пары соседних P1-центров трансформируются в немагнитные А-центры. С уменьшением количества P1-центров пропорционально снижаются амплитуды парамагнитного момента насыщения и диамагнитного момента наведенных сверхпроводящих токов. С учетом того, что по данным ЭПР-спектроскопии имеет место обменное и квадрупольное взаимодействие между P1-центрами, алмазы типа Ib могут рассматриваться как разбавленные магнитные и сверхпроводящие полупроводники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-22-00817, https://rscf.ru/project/22-22-00817

ЛИТЕРАТУРА

1. Barzola-Quiquia J., Stiller M., Esquinazi P.D., et al., Unconventional magnetization below 25 K in Nitrogen-doped diamond provides hints for the existence of superconductivity and superparamagnetism.// Sc. Rep. 9:8743(2019).
2. Setzer A., Esquinazi P.D., Daikos O., et al., Weak electron irradiation suppresses the anomalousmagnetization of n-doped diamond crystals.// Phys. Status Solidi B, 2100395 (2021).
3. Allen B.P., Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond, including platelet formation // Proc. R. Soc. Lond. A. 375, 93(1981).

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ ТКАНЕВЫХ УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ИХ ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Буковский П.О., Муравьева Т.И., Щербакова О.О., Шпенев А.Г.

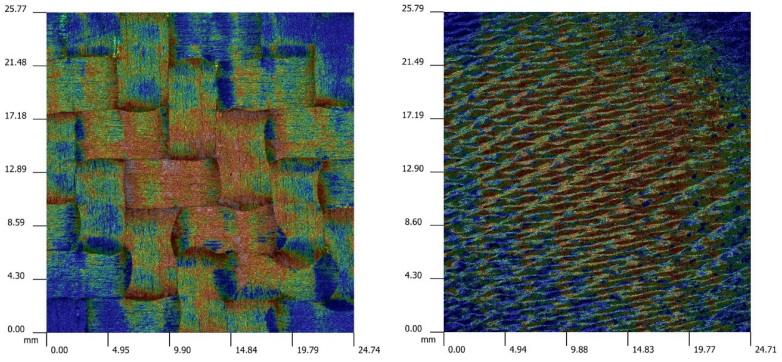
Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Москва

bukovskiy.pavel@gmail.com

Одними из наиболее перспективных композиционных материалов, используемых практически во всех областях народного хозяйства, являются композиты, армированные углеродными волокнами [1, 2]. Разнообразие областей применения таких материалов обусловлено широким спектром их эксплуатационных характеристик, в число которых входят и специфические трибологические свойства – они могут использоваться как во фрикционных (например, тормозных колодках шасси самолетов [3, 4]), так и в антифрикционных узлах трения (торцевые подшипники скольжения). В зависимости от режима термообработки углеродные волокна подразделяются на карбонизованные и графитированные. Они выпускаются в виде разнообразных текстильных структур, в том числе в виде тканевых материалов.

В данной работе были изучены 4 экспериментальных образца тканевых углеродных композитов различных типов - №1 (ТПК) и №3 (ТПГ) - на основе ткани ПАН, из карбонизованного и графитированного волокна соответственно; №2 (ТВК) и №4 (ТВГ) – на основе ткани Вискоза, изготовленных также из карбонизованного и графитированного волокна. Композиты готовили методом термической обработки пропитанного полимером тканевого препрега с последующим уплотнением материала в процессе осаждения пиролитического углерода из газовой фазы. После уплотнения материалы подвергались финальной термообработке при различных температурах. Для оценки влияния структуры композитов на их трибологические свойства были изготовлены образцы с различной ориентацией слоев ткани.

Трибологические свойства композитов исследовали на трибометре UMT-2 по схеме кольцо-диск. Испытания проводили в двух вариациях расположения слоев углеродной ткани относительно поверхности трения. В первой схеме слои углеродной ткани располагались перпендикулярно поверхности трения в направлении скольжения (композитный образец был выполнен в форме кольца, а контртело в виде диска). Во второй схеме слои углеродной ткани располагались параллельно поверхности трения (углеродный композит в виде диска, а контртело в форме кольца). В качестве контртела использовалась керамика на основе карбида кремния. На Рис. 1, в качестве примера, показана топография исходной поверхности образцов композитов в виде диска с карбонизованными волокнами.



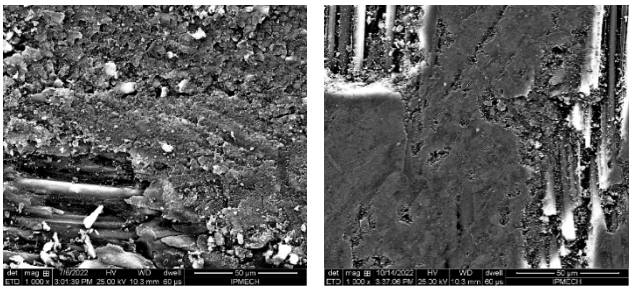
а б

Рис. 1. Топография исходной поверхности композитов в виде диска с карбонизованными волокнами: а – на основе ПАН волокон, б – на основе Вискозы

Результаты трибологических испытаний позволили оценить влияние типа волокна, а также его расположения относительно поверхности трения на интенсивность изнашивания I_h и

коэффициент трения μ. Было показано, что при испытании образцов по второй схеме (композит в форме диска) снижается интенсивность изнашивания, причем для некоторых композитов (ТПК и ТВК) снижение происходит в 2 раза с $I_h \approx 4$ мкм/км до $I_h \approx 2$ мкм/км по сравнению с первой. По значению коэффициента трения композиты, испытанные по второй схеме, имеют меньшие $\mu = 0{,}06…0{,}08$ показатели в сравнении с первой схемой испытания.

Электронномикроскопические исследования композитов после испытаний позволили объяснить полученные трибологические результаты. Установлено, что на контактных поверхностях образцов после испытаний по обеим схемам имеется углеродосодержащая пленка вторичных структур (ВС), которая формируется в процессе трения из продуктов износа. Данная пленка локально покрывает поверхность, однако характер покрытия поверхностей пленкой при различных схемах имеет отличия. На Рис. 2 приведено СЭМ-изображение поверхности образца №2 (ТВК) в зоне контакта.



а б

Рис. 2. СЭМ-изображение поверхности образца №2 (ТВК) в зоне контакта: а – после 1-ой схемы испытаний, б – после 2-ой схемы испытаний

Из рисунка видно, что после испытаний по второй схеме пленка ВС покрывает большую часть поверхности, чем после первой схемы, что увеличивает фактическую площадь контакта в зоне трения и способствует лучшему сглаживанию поверхности. Данный факт, вероятно, связан с тем, что при данной схеме испытаний волокна в образцах расположены преимущественно параллельно поверхности и поэтому трение происходит в основном вдоль волокон. Формирование пленки ВС происходит более равномерно, происходит постепенное уменьшение толщины волокна. Вместе с тем, при первой схеме испытаний, волокна располагаются как параллельно, так и перпендикулярно поверхности. В этом случае трение происходит как вдоль волокон, так и по их торцам, что приводит к разрушению перпендикулярно направленных волокон на мелкие частицы, а обломанные края этих волокон добавляют дополнительное сопротивление при трении. Полученные результаты показали, что влияние термообработки имеет меньший эффект чем тип прекурсора волокна, а также что, вторая схема испытаний в процессе эксперимента обеспечивает более низкую интенсивность изнашивания и коэффициент трения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 19-19-00548-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wu S., Yi M., Ge Y., Ran L., and Peng K. Effect of Carbon Fiber Reinforcement on the Tribological Performance and behavior of Aircraft Carbon Brake Discs // Carbon. 2017. Vol. (117). P. 279–292.
2. Гуняев Г.М., Гофин М.Я. Углерод-углеродные композиционные материалы // Авиационные материалы и технологии. 2013. С. 62–90.
3. Крамаренко Е.И., Кулаков В.В., Кенигфест А.М. и др. Авиационные тормоза с углеродными фрикционными дисками // Трение и износ. 2006. Т. 27. № 3. С. 290–298.
4. Awasthi S. and Wood J. L. C/C Composite Materials for Aircraft Brakes // Advanced Ceramic Materials. 1988. Vol. 3. No. 5. P. 449–451.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОВАЛЕНТНЫХ ТРИАЗИНОВЫХ КАРКАСОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА

Булатов К.М.[1], Хоробрых Ф.С.[2], Зинин П.В.[1]

[1]НТЦ УП РАН, г. Москва
[2]ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк, г. Москва

kamil.bulatov@phystech.edu

Ковалентные триазиновые каркасы (КТК) [1] представляют собой перспективный класс пористых органических полимерных материалов с широким спектром потенциальных применений. КТС состоят из жестких триазиновых колец, соединенных различными органическими соединениями типа бензола. Первые четко определенные КТК были получены в ионотермических условиях с ZnCl2 при 400°C в работе[2]. Высокая стабильность и полупроводниковые свойства, а также большая площадь поверхности обеспечивают их применение для улавливания CO_2, поглощения загрязнителей окружающей среды, накопления энергии, сенсорики, катализа и т.д. Поэтому в данной работе проведено исследование данного вещества при высоких давлениях и температурах.

Были получены спектры комбинационного рассеяния (КРС) образца КТК, нагруженного в условиях, близких к гидростатическим, в диапазоне давлений от 2 до 60 ГПа. При повышении давления до 17 ГПа интенсивность линии 1607 $см^{-1}$ падает и при давлениях выше 17 ГПа вблизи этой линии (со смещением ~20 $см^{-1}$ в низкочастотную область) появляется новая линия, располагающаяся при нормальных условиях (после снятия давления) на 1578 $см^{-1}$ при возбуждающей длине волны 405 нм. Похожий эффект наблюдался при синтезе ультратвердого фуллерита[3]. При этом остальные линии спектра КРС исчезают. Интенсивность новой линии относительно 1607 $см^{-1}$ падает в ~4 раза, а ширина на полувысоте увеличивается тоже в ~4 раза. Такая трансформация спектров возможна только при фазовом переходе. Новая фаза сохраняется при нормальных условиях.

Описание эксперимента по одностороннему статическому лазерному нагреву с картированием температуры можно найти в [4]. Для нагрева использовали волоконный одномодовый квазинепрерывный лазер, работающий на длине волны 1070 нм. Профиль лазерного фокуса настраивался с помощью формирователя луча πShaper и измерялся с помощью тандемного акустооптического фильтра (ТАОФ) вблизи 1040 нм[5]. Сочетание системы лазерного нагрева в ячейках высокого давления с ТАОФ позволяет одновременно измерять (а) относительное распределение мощности инфракрасного (ИК, 1064 нм) на поверхности образца (б) распределение температуры при лазерном нагреве образца под высоким давлением. Непрозрачность образца позволила осуществить его лазерный нагрев до температуры 2400 К под давлением 60 ГПа. Нагрев осуществлялся в двух областях диаметром ~5 мкм. После нагрева линия 1578 $см^{-1}$ фазы высокого давления КТК исчезла. После извлечения образца из алмазных наковален в нагретой области наблюдается линия наноалмаза 1328 $см^{-1}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Liao, L., et al., *Advances in the Synthesis of Covalent Triazine Frameworks.* ACS Omega, 2023. **8**(5): p. 4527-4542.
2. Kuhn, P., M. Antonietti, and A. Thomas, *Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis.* Angewandte Chemie International Edition, 2008. **47**(18): p. 3450-3453.
3. Khorobrykh, F., C. V.D, and M. Popov, *Features of dependence of Raman spectra of cluster structures of three-dimensionally polymerized fullerite on pressure.* Physics of the Solid State, 2022. **64**: p. 217.
4. Zinin, P.V., et al., *Measurement of the temperature distribution on the surface of the laser heated specimen in a diamond anvil cell system by the tandem imaging acousto-optical filter.* High Pressure Research, 2019. **39**(1): p. 131-149.
5. Bulatov, K.M., et al., *Modeling the beam profile of an infrared laser to create optical tweezers in high pressure cells.* Journal of Physics: Conference Series, 2020. **1636**: p. 012034.

НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ЛАТЕКСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАН/ОКСИД ГРАФЕНА

Василец В.Н.[1], **Шульга Ю.М.**[2]

[1] Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московской обл., проспект Академика Семёнова 2/10, Россия
[2] Федеральный исследовательский центр ПХФ и МХ Российской академии наук
142432 Черноголовка, Московской обл., просп. Академика Семенова,1, Россия

vnvasilets@yandex.ru

Полимерные композиционные материалы, содержащие графеновый наполнитель, демонстрируют значительное улучшение механических, физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, которые обычно не могут быть достигнуты при использовании чистых полимеров [1]. Полиуретаны (ПУ) – благодаря разнообразию своих структур применяются практически во всех сферах промышленности. Для изготовления уплотнительных изделий, защитных абразивостойких покрытий, эластичных форм для производства элементов декора, лакокрасочных материалов, адгезивов, герметиков, деталей машин и станков, различных резино-технических изделий. В последние годы полиуретан на водной основе (ВПУ или латекс) привлек многих исследователей из-за его нетоксичности, отсутствия запаха, удобства хранения, безопасности использования [2].

В настоящей работе описаны способы получения смесей ПУ-латекса с суспензией ОГ, которая устойчива во времени, т.е. ее хранение не сопровождается расслоением компонентов или образованием осадка. Были получены смеси ПУ-ОГ с содержанием ОГ от 0.1 до 2.0 вес.%. Полученные смеси использовали для получения нанокомпозитных пленок ПУ–ОГ. Нанокомпозитные пленки были аттестованы методами элементного анализа, термогравиметрии (ТГА), ДСК и ИК спектроскопии. Были также измерены основные механические характеристики: модуль Юнга, напряжение при разрыве, относительное удлинение при разрыве.

В качестве источника полиуретана использовали алифатическую анионную полиуретановую дисперсию Bayhydrol® UH 340/1 (производитель COVESTRO, Германия) Данный материал используется в качестве связующего в рецептуре высокоэластичных водоразбавляемых составов для дерева, металла, пластика и минеральных оснований, а также в качестве комбинированного связующего для улучшения эластичности и гибкости покрытий. Оксид графита был получен модифицированным методом Хаммерса по процедуре, описанной в [3]. В качестве сырья были использованы карандашный графит марки ГК-1 и специальный малозольный графит ГСМ-2, отличающиеся размером чешуек.

В результате анализа ИК-спектров, мы не нашли существенного влияния добавок оксида графена ОГ1 или ОГ2 в пределах 0–2 вес.%. на ИК-спектр ПУ-композитов. Не было зафиксировано каких-либо существенных сдвигов полос поглощения в ту или иную сторону. Согласно кривым ТГА для всех образцов пленок ПУ, ПУ-ОГ1 (а) и ПУ-ОГ2 (б) наблюдается одинаковая тенденция потери массы. Небольшая потеря массы при 100°С обусловлена потерей воды, низкомолекулярных органических растворителей и примесей. Далее на кривых ТГА чистого ПУ имеются два участка в диапазоне от 280 до 460°С с наибольшей потери массы. Эти два участка связаны с термической деградацией гибкого сегмента (полиольных цепочек) в диапазоне 280–350°С и разложением жесткого сегмента ПУ (уретановых групп (NHCO)) в диапазоне 350–460°С. Таким образом, термическая деградация чистого ПУ и композитов ПУ+ОГ происходит в две стадии, что соответствует термодинамической несовместимости двух сегментов матрицы ПУ. Показано, что введение оксида графена в полимерную матрицу ПУ приводит к увеличению термической стабильности полимера. Согласно кривым ДСК исходных пленок – чистого ПУ и ПУ-ОГ1 композитов во всех образцах наблюдаются две области стеклования, отвечающие гибким

сегментам (-10°±1° С) и температуры стеклования, отвечающие жестким сегментам (+36°±1° С) полимерной цепи. Показано, что присутствие оксида графена в пределах 0–2 вес.%. не влияет на фазовую структуру композита. Кривые ДСК композитов, содержащих ОГ1 и ОГ2, были неразличимы по форме. Результаты механических испытаний, представленные в таблице 1, показывают существенный рост модуля Юнга для ПУ пленок при добавлении ОГ обоих видов, в то же время прочность на разрыв у композитных пленок имеет тенденцию к снижению. Добавка ОГ в целом снижает относительное удлинение при разрыве всех нанокомпозитов, причем чем больше ОГ в составе композита, тем меньше относительное удлинение при разрыве. Пленка ПУ+2% ОГ1 имеет самое высокое среди полученных композитов ПУ/ОГ1 среднее значение модуля Юнга, равное 42.95 МПа, что соответствует увеличению на 569 % по сравнению с чистым ПУ (7.55 МПа).

Таблица 1.

Средние числовые данные механических испытаний пленок ПУ и композитов ПУ/ОГ

Содержание ОГ	Модуль Юнга, МПа		Напряжение при разрыве, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %	
	ПУ+ОГ1	ПУ+ОГ2	ПУ+ОГ1	ПУ+ОГ2	ПУ + ОГ1	ПУ + ОГ2
0%	7.55	7.55	18.94	18.94	790	790
0.1%	8.69	9.9	21.63	17.44	894	772
0.5%	11.96	18.52	15.66	16.07	678	680
1%	18.23	30.15	16.65	12.05	700	501
1.5%	25.42	-	16.66	-	640	-
2%	42.95	-	15.81	-	433	-

Таким образом, установлено, что введение ОГ в матрицу ПУ существенно изменяет его механические свойства. Модуль упругости увеличивается почти шестикратно, т.е. пленки становятся механически более прочными, при этом наблюдается уменьшение относительного удлинения почти на 200%, что, по-видимому, связано с появлением межфазного сцепления полиуретанового матрикса с частицами ГО вследствие образования ковалентных связей изоцианатных групп –N=C=O полиуретана с периферийными группами ОН, принадлежащими наночастицам оксида графена.

Исследование выполнено в рамках Государственного Задания № государственной регистрации 122040500074-1, АААА-А19-119032690060-9.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sreenivasulua B., Ramji B.R., Nagaral M. A Review on Graphene Reinforced Polymer Matrix Composites. Mater. Today: Proc. 2018. V. 5. P. 2419-2425.
2. Santamaria-Echart A., Fernandes I., Barreiro F.et al. Advances in Waterborne Polyurethane and Polyurethane-Urea Dispersions and Their Eco-friendly Derivatives: A Review. Polymers. 2021. V. 13. P. 409-416.
3. Shulga Y.M., Baskakov S.A., Baskakova Y.V.et al. Supercapacitors with graphene oxide separators and reduced graphite oxide electrodes. J. Power Sources. 2015. V. 79. P. 722-730.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ОТХОДОВ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

Васильев А.А., Ефимов М.Н., Муратов Д.Г., Карпачева Г.П.

Институт нефтехимического синтеза имени А.В. Топчиева Российской академии наук, Москва

raver.vasiljev@mail.ru

Полиэтилентерефталат (ПЭТФ) – один из наиболее востребованных пластиков для производства предметов, часто используемых в повседневной жизни. Чаще всего он встречается в виде емкостей для различных напитков. Его физические и химические свойства, а именно устойчивость к агрессивным средам, относительная инертность к природным воздействиям, низкая разлагаемость полимера в естественных условиях, делают его одним из лидеров в производстве упаковочных материалов для пищевой промышленности и других областей производства. С другой стороны, те же свойства можно рассматривать как отрицательные, когда речь заходит о переработке пластика.

В настоящий момент разработано достаточно большое количество способов переработки полиэтилентерефталата в различные продукты: механическая переработка [1], пиролиз [2] и химическая конверсия [3]. В данной работе предложен новый и экономически привлекательный способ химической переработки полиэтилентерефталата в пористый углеродный материал, который может быть использован в качестве адсорбционного материала.

Предложенный подход включает в себя растворение полиэтилентерефталата в диметиленсульфоксиде с последующим осуществлением процесса щелочного гидролиза. В результате происходит образование преимущественно соли терефталевой кислоты, которую затем подвергают пиролизу под действием инфракрасного излучения для приготовления пористого углеродного материала. Щелочной гидролиз, согласно предложенному подходу, протекает при температуре 130 °C и атмосферном давлении.

Предлагаемый способ приводит к образованию пористого углеродного материала (рис. 1). Выход углеродного остатка составляет 25 % масс., что примерно в два раза превышает выход углеродного остатка в случае прямого пиролиза полиэтилентерефталата. Полученный пористый углерод характеризуется графитоподобной структурой и удельной поверхностью ~1100 $м^2$/г. Было показано, что углеродный материал, полученный из полиэтилентерефталата, может быть использован для удаления загрязняющих веществ из водных сред. Адсорбционные свойства углеродного материала были продемонстрированы путем адсорбции метиленового синего из водного раствора. Было установлено, что емкость углеродного материала составляет 443 мг/г.

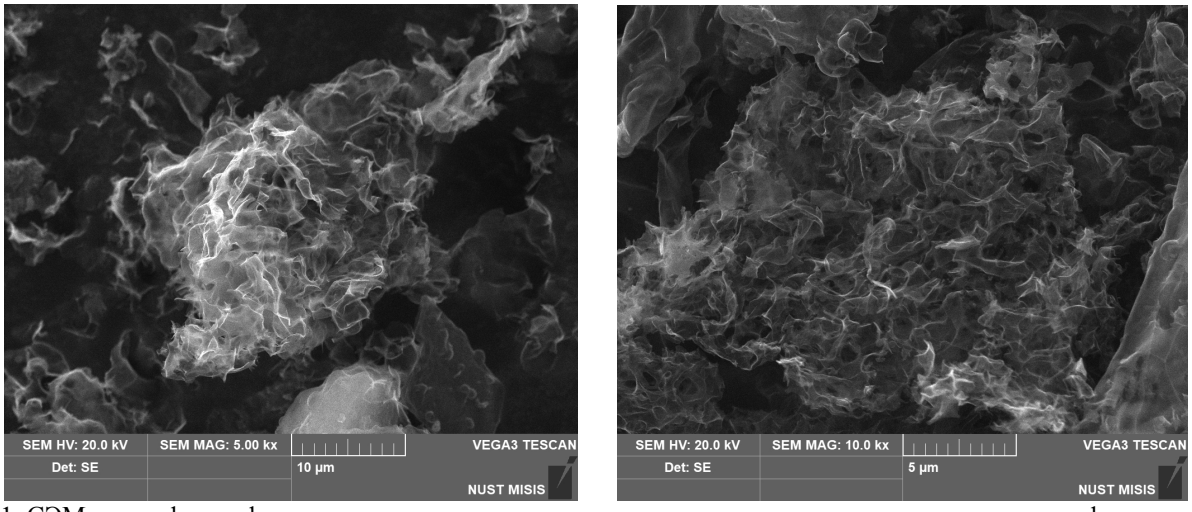


Рис. 1. СЭМ-микрофтографии пористого углеродного материала, полученного путем пиролиза терефталата калия

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-73-00243, https://rscf.ru/project/22-73-00243/

ЛИТЕРАТУРА

1. Ragaert K., Delva L., Van Geem K. Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste // Waste Management. 2017. V. 69. P. 24–58.
2. Liu Y., Fu W., Liu T. et. al. Microwave pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) plastic bottle sheets for energy recovery // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2022. V. 161. (105414).
3. Lee J., Kwon E.E., Lam S.S. et. al. Chemical recycling of plastic waste via thermocatalytic routes // Journal of Cleaner Production. 2021. V. 321. (128989).

ФУЛЛЕРЕН-СОДЕРЖАЩИЙ МОДИФИКАТОР МАГНИТОАКТИВНОГО ЭЛАСТОМЕРА

Васильева М.А.

Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург

saturn.sun@mail.ru

Актуальность разработки электропроводящих полимеров обусловлена значимостью создания гибких управляемых электрических соединений, находящих широкое применение в устройствах преобразования и хранения энергии, полимерных светоизлучающих диодах и материалах для переноса заряда [1]. Недостаток знаний в области фундаментальных физических процессов, протекающих в электропроводящих полимерных композициях, ограничивает возможности их применения и ограничивает современное развитие электроники и приборостроения. Новые подходы к синтезу подобных материалов позволят расширить возможности для создания самовосстанавливающихся носимых датчиков деформации, гибких электронных устройств, проводящих соединений с регулируемой проводимостью, контактных групп устройств для шифрования данных [2].

Магнитоактивный эластомер (МАЭ) - функциональный материал, чьи механические, реологические и электропроводящие свойства регулируются параметрами внешнего магнитного поля. Перенос заряда оптимизируется первичной структурной модификацией материала в процессе синтеза [3].

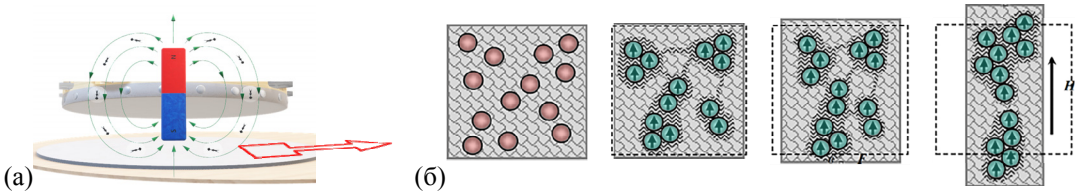


Рис. 1. Формирование проводящего контакта МАЭ. Общий вид (а); внутренняя структурная реорганизация МАЭ при активации (б)

Применение модификатора, способного к созданию иерархически упорядоченных структур с определенной наноразмерной морфологией в проводящих полимерах позволит существенно улучшить способность переноса заряда материалом и его ресурс, что имеет решающее значение для реализации в контактных соединениях [4].

Модификатор получен диссоциацией фуллерена С60 (ТУ 20.13.21-001-34764878-2019) с концентрацией 3,5 г/л в растворителе, содержащем 95% эвгенола и 4% кариофиллена на водяной бане при температуре 60% в течении 6 часов [5, 6]. В процессе подготовки, растворы были разделены на три группы, что позволило оценить изменение их свойств при последующих исследованиях (табл. 1).

Таблица

Группы модификаторов

Раствор 1	**Раствор 2**	**Раствор 3**
Конвекционное растворение	Конвекционное растворение с последующим механическим воздействием	Конвекционное растворение в увеличенном объеме
- появление тиксотропных свойств: наблюдается устойчивая седиментация воздушного капсулята, что указывает на гомогенное вещество.	- коллоидный раствор с последующим выпадением осадка из микрогранул сольватов; - исчезновение тиксотропных свойств: наблюдается снижения гидростатического давления в растворе, что указывает на гетерогенное вещество.	- отсутствие тиксотропных свойств; - изменение окраски раствора.

Спектральный анализ выявил отличие в оптических свойствах полученных модификаторов [7]. Первичные исследования проведены с растворами возрастом 4 дня, повторные исследования растворов выполнены спустя 56 дней.

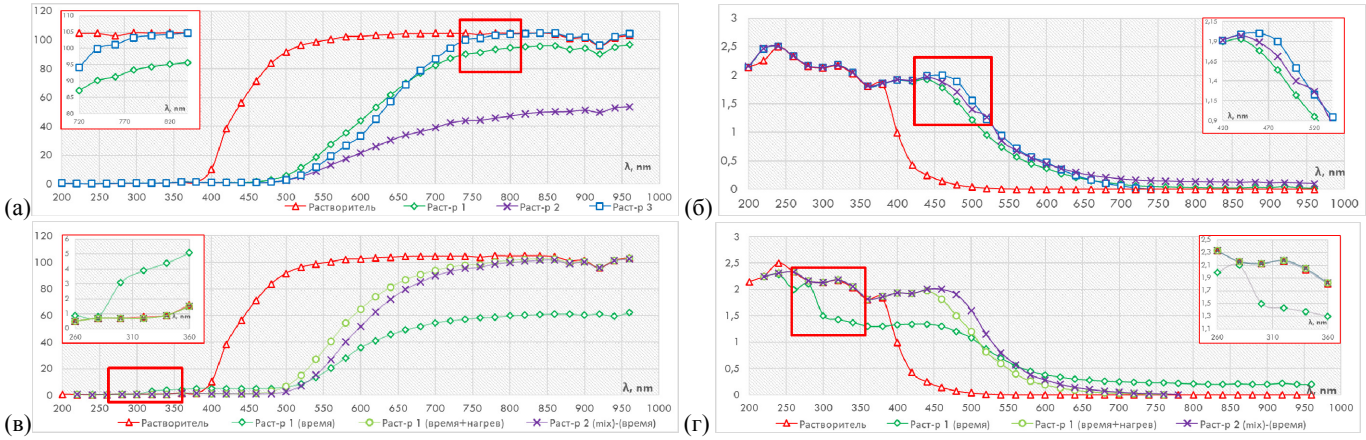


Рис. 2. Спектральный анализ растворов модификатора. 4-х дневный раствор: коэффициент пропускания (а); оптическая плотность (б). 60-ти дневный раствор: коэффициент пропускания (в); оптическая плотность (г).

Нелинейная оптическая восприимчивость третьего рода некоторых образцов растворов указывает на формирование нецентросимметричных структур, а также асимметричного расположения молекул в них, что свидетельствует об образовании фрактальных кластеров фуллереновых агрегатов, способных преобразовывать энергию фотонов в электрическую энергию. Результаты оценки данного показателя у растворов возрастом 60 дней показали, что оптическая активность существенно возрастает со временем. Однако при повторном воздействии температуры, вследствие теплового движения, влияющем на разрушение кластеров молекул в растворе, его оптическая активность приближается по значению к сольватированному раствору.

Изменение коэффициента пропускания растворов, и, следовательно, интенсивности рассеяния, подтверждают образование структур с наноразмерной морфологией [8]. Снижение данного показателя при механическом воздействии говорит о деструкции агрегатов с образованием сольватных структур.

Морфология фрактальной агрегации фуллереновых молекул обуславливает способ выращивания кластеров, интегрируемых в анизотропные проводящие скопления магнитоактивного наполнителя для защиты фракций и интенсификации передачи сигнала конечным материалом. Использование проводящих свойств фуллереновых агрегаций может способствовать уменьшению удельного содержания магнитоактивного наполнителя, позволяя создавать более тонкие и гибкие соединения при сохранении проводящей способности на заданном уровне.

Межмолекулярное взаимодействие и мезомасштабная морфология, возникающие при участии фуллеренового модификатора в реакции полимеризации магнитоактивного эластомера и встраивании его в конечную структуру, способны значительно улучшить его механические свойства, термостойкость и электропроводность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu C., et al. Graphene on Nanoscale-Thick Au Films: Implications for Anticorrosion in Smart Wearable Electronics // ACS Applied Nano Materials. 2022. 5(3). P. 4343-4349.
2. Hassan G., Khan M.U., Bae J. et al. Inkjet printed self-healable strain sensor based on graphene and magnetic iron oxide nano-composite on engineered polyurethane substrate // Sci Rep 2020. 10. P. 18234.
3. Wang H., Yao Y., He Z., et al. A Highly Stretchable Liquid Metal Polymer as Reversible Transitional Insulator and Conductor // Adv. Mater. 2019. 31. P. 1901337.
4. Yang C., Cui X., Zhang Z. et al. Fractal dendrite-based electrically conductive composites for laser-scribed flexible circuits // Nat Commun. 2015. 6. P. 8150.
5. Eletskii A. Fullerenes in solutions // TVT, 1996, 34(2), P. 308–323.
6. Ruoff R., Malhotra R., Huestis D. Anomalous Solubility Behavior of Fullerene C60 //Nature. 1993. 361. P. 140.
7. Евлампиева Н. и др. Особенности светорассеяния в растворах фуллеренсодержащих полимеров // Высокомолекулярные соединения, серия А. 2007. 49(6) С. 977-987.
8. Goel A., Howard, J. B., Vander Sande, J. B. Size analysis of single fullerene molecules by electron microscopy // Carbon. 2004, 42(10), P. 1907–1915.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАЛИБРОВКИ, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА

Вербец Д.Б., Маркова И.Ю., Бубненков И.А., Синицын Д.Ю., Волков В.В.

АО «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва

DBVerbets@rosatom.ru

Конструкционные углеродные материалы (УМ) чрезвычайно востребованы в современном авиа- и ракетостроении, космической технике, ветроэнергетике, а также в автомобилестроении и производстве спортинвентаря премиум-класса [1,2]. Среди таких материалов можно выделить: УВ [3,4], УУКМ и полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе УВ или дисперсного графита [3,4], искусственные и естественные графиты различных марок и т.д. [5-7].

При производстве УМ используется высокотемпературная обработка (ВТО) в интервале температур от 1000 до 3000 °С, обработка в неокислительной атмосфере - в вакууме или инертной среде [5-7]. В этом диапазоне температур формируется необходимый комплекс эксплуатационных характеристик УМ.

Сложности по определению эффективной температуры термообработки (ТТО) хорошо известны широкому кругу специалистов, работающих в данной сфере производства. Они подробно перечислены в предыдущих публикациях [8]. Предложенный ранее способ определения эффективной ТТО с использованием РАМАН-спектрометрии имеет ряд особенностей при проведении съёмки образцов свидетелей УВ [9]. При неправильном определении параметра соотношения оптических плотностей I_D/I_G, полученных во время проведения исследований, ошибка в измерении может достигать 200-300 °С, что неприемлемо для правильного контроля ТТО.

Цель данной работы заключается в определении температурной зависимости при температурах выше 1600 °С. Для определения ТТО образцов УВ применяли калибровки, полученные методом РСА, используя взаимосвязь размера ОКР в направлении Lc от температуры.

Для уточнения взаимосвязи размера ОКР в направлении Lc от температуры построена зависимость √Lc от Т (рис. 1), для данной функции величина достоверности аппроксимации составляет более 0,99 (табл. 1). Полученные данные показывают, что метод РСА может быть применен в качестве структурно-чувствительного метода определения температуры УВ.

Таблица 1

Зависимости $\sqrt{L_c}$ от *T* и величина достоверности аппроксимации

УВ	$\sqrt{L_c}$ = f(T)	R^2
УВ «0,3 масс.% Si»	0,0008·T + 0,0254	0,992
УВ «0,02 масс.% Si»	0,0008·T + 0,1890	0,995
УВ «0,005 масс.% Si»	0,0008·T + 0,0832	0,995

В рассмотренном способе определения ТТО образцов УВ с использованием калибровки, полученной методом рентгеноструктурного анализа (РСА), установлено, что контроль определения температуры этим методом более точен и лишён вышеперечисленных недостатков (таблица 1). К тому же он менее чувствителен к содержанию гетероатомов кремния, присутствующий в исходном ВПУВ в количестве менее 1 масс.%, особенно при высоких ТТО более 2700 °С (рис. 1). Это свойство может быть использовано для определения ТТО в агрессивных средах, которые составляют газовую среду в печах силицирования УМ. Влияние кремния на углеродную структуру УВ отрицательно сказывается на стабильности показаний определении параметра соотношения оптических плотностей I_D/I_G с использованием РАМАН-спектрометрии.

Большее влияние на структурные показатели РСА оказывает высокий уровень предварительной ориентации ПАН-волокна на стадиях получения из него УВ (в частности УВ образец 2) [10].

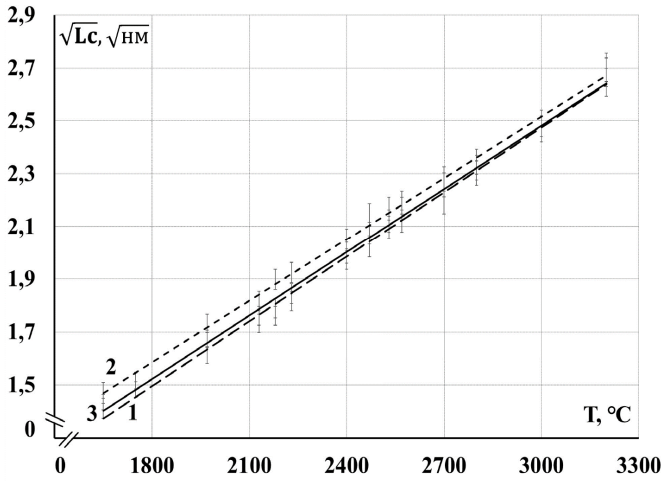


Рисунок 1 - Зависимость $\sqrt{L_c}$ от T от ТТО УВ в диапазоне от 1650 до 3200°С

1 - УВ 0,3 масс.% Si, 2 - УВ 0,02 масс.% Si», 3 – УВ 0,005 масс.% Si»

ЛИТЕРАТУРА

1. Koumoulos E. P., Trompeta A.-F., Santos R.-M. et al. Research and Development in Carbon Fibers and Advanced High-Performance Composites Supply Chain in Europe: A Roadmap for Challenges and the Industrial Uptake // J. Compos. Sci. 2019. 3. 86. P. 1-28.
2. Holmes M. Global carbon fibre market remains on upward trend // REINFORCED plastics. november/december 2014. P. 38-45.
3. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. Москва. 2005. 500 с.
4. Morgan P. Carbon fibers and their composites. London/Taylor and Francis. 2005. 1166 p.
5 Соседов В.П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. М.: Металлургия. 1975. 336 с.
6. Островский В.С. и др. Искусственный графит. М.: Металлургия. 1986. 272с.
7. Елисеев Ю.С. и др. Неметаллические композиционные материалы в элементах конструкций и производстве авиационных газотурбинных двигателей. М.: МГТУим.Н.Э.Баумана. 2007. 368 с.
8. Самойлов В.М., Находнова А.В., Осмова М.А. 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.
9. Патент № 2724302 Российская Федерация. МПК G01N 23/20 (2020.02); G01K 13/00 (2020.02); G01N 21/65 (2020.02); C01B 32/20 (2020.02) Способ определения эффективной температуры высокотемпературной обработки углеродных материалов: 2019124122: заявл. 31.07.2019: опубл. 22.06.2020 Бюл. № 18/ В.М. Самойлов, А.В. Находнова, Д.Б. Вербец и др.; заявитель АО «НИИграфит».
10. Патент № 2515856 Российская Федерация, МПК D01F6/18, D01F9/22 (2014.05) Способ получения полиакрилонитрильного волокна и способ получения углеродного волокна: № 2013129751/05: заявл. 28.11.2011: опубл. 20.05.2014, Бюл. № 14 / Итикава Т., Оти Т., Кисиро А. и др.; заявитель торэй индастриз, инк.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ВОЛОКОН ИЗ СЕТОК ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МОКРОГО ВЫТЯГИВАНИЯ

Вершинина А.И., Иванова Н.В., Мартынова Е.А., Рыскин А.А., Ломакин М.В., Гордая О.Р., Рыбаков М.С., Чиркова И.М.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кемеровский государственный университет", ул. Красная, 6, г. Кемерово, Российская Федерация, 650000

annaver89@mail.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективными для применения в качестве электродного материала в сенсорных системах из-за их высокой проводимости, адсорбционных свойств, развитой площади поверхности, химической стабильности [1]. Изготовление сенсоров из отдельных УНТ остается довольно сложным и трудоемким процессом, что обуславливает интерес к получению простых в обращении структур на основе УНТ, таких как сетки или волокна. Стремление к миниатюризации оборудования способствует развитию технологий изготовления микроэлектродов для обеспечения непрерывного контроля состава различных проб в режиме реального времени.

В данной работе показано, что волоконные микроэлектроды из сеток ОУНТ могут быть применены в качестве электродного материала в вольтамперометрическом анализе, в частности, для определения As (III), дофамина (DA) в присутствие аскорбиновой кислоты (AA), а также фенола.

Однослойные углеродные нанотрубки (ОУНТ) синтезировали аэрозольным CVD-методом. Образцы представляют собой сетки, состоящие из пучков ОУНТ с хаотичным расположением. В работе были использованы два типа сеток ОУНТ с длинами пучков ~2-5 мкм [2] и ~ 20-40 мкм [3,4] соответственно, диаметры нанотрубок ~ 2 нм. Из образцов сеток ОУНТ формировались волокна методом «мокрого вытягивания». Диаметр и длина волокон зависят от размеров исходной сетки ОУНТ и от растворителя [5,6]. В ходе получения УНТ протекают процессы, сопровождающиеся образованием других аллотропных форм углерода, а также в продуктах синтеза УНТ присутствуют каталитические частицы, которые в свою очередь относятся к электроактивным примесным составляющим, что приводит к появлению окислительно-восстановительных пиков в процессе электрохимического исследования. Так как, поверхность УНТ является гидрофобной, то для стабильного включения волокна в работу необходимо провести процедуру очистки УНТ от примесей, а также функционализировать УНТ. Для удаления некоторой доли каталитических частиц на первом этапе проводилась температурная обработка образцов при ~300°C на воздухе, на втором этапе обработка в HCl при комнатной температуре. Далее образцы волокон из ОУНТ для детектирования As (III) были модифицированы наночастицами (НЧ) золота. Модификация золотом осуществлялась путем электролитического осаждения из раствора $HAuCl_4$.

Волокна для определения DA были предварительно обработаны в HCl и функционализированы в разбавленной водой (1:10) смеси HNO_3 и H_2SO_4 кислот (1:3) при температуре 80°C в течение 30 минут.

Модифированные волокна помещались в полимерные каркасы с токосъемниками. Волокна в такой конструкции являются индикаторными электродами сенсорной системы для определения различных аналитов в водных средах. Измерение осуществлялось в трехэлектродной ячейке на потенциостате/гальваностате VersaSTAT 3. В качестве вспомогательного электрода использовался стеклоуглеродный электрод, а электрода сравнения - хлоридсеребряный (в 0.1M KCl).

Фоновый электролит для детектирования As (III): 0.1 M раствор HCl. Накопление As (III) осуществлялось в течение 200 с при E = –0.8 В и деаэрированием ячейки азотом. По данным

циклической вольтамперометрии (ЦВА) пик As (III) зарегистрирован при потенциале E = 51.5 мВ. Увеличение концентрации приводило к закономерному росту тока пика мышьяка. Также было проведено тестирование данных электрохимических сенсоров при инверсионной вольтамперометрии для определения мышьяка в природных водах.

Для исследования электрохимического поведения фенола методом ЦВА с накоплением были использованы следующие фоновые электролиты, каждый в смеси с 0.1 М KCl (1:1): фосфатный буферный раствор с pH 6.86 и 0.2 М раствор K_2HPO_4. Исследуемый диапазон E от –0.1 - +1.0 В. Потенциал накопления -0.1 В. Скорость линейной развертки 0.1 В/с. Время накопления 60 с. В условиях предварительного адсорбционного накопления зарегистрированы анодно-катодные пики фенола при потенциалах $E_{ан}$ = 440 мВ и $E_{кат}$ = 480 мВ. В обоих электролитах получена зависимость тока анодного пика от концентрации фенола в диапазоне (4 - 240) мкг/л. При изменении времени адсорбционного накопления было замечено увеличение анодно-катодных пиков. Но следует отметить, что фосфатный буферный раствор с pH 6.86 показал значительно более низкую чувствительность при определении фенола.

Методом ЦВА также была исследована чувствительность волокон из ОУНТ к дофамину в присутствии аскорбиновой кислоты. В качестве фонового электролита использовался 0.025 М фосфатный буфер с pH 6.86 в смеси с 0.1 М KCl (1:1). Исследуемый диапазон потенциалов составлял –0.5 - +1.0 В. Потенциал накопления –0.5 В. Скорость линейной развертки потенциала - 0.1 В/с. Время накопления 40 с. При введении в ячейку 2.5 мг/л DA зарегистрированы воспроизводимые анодно-катодные пики при потенциалах $E_{ан}$ =170 мВ и $E_{кат}$ = 140 мВ. Токи пиков возрастают пропорционально концентрации дофамина. Добавление АА в концентрациях от 2.4 до 15 мг/л не влияет на параметры зарегистрированных пиков. Анодный пик аскорбиновой кислоты наблюдается в области потенциалов +100 мВ.

Проведенные эксперименты показали возможность использования волокон из ОУНТ в качестве сенсоров для вольтамперометрического определения мышьяка, фенола, дофамина в присутствии аскорбиновой кислоты. В ходе исследования также установлено, что электроды из волокон ОУНТ характеризуются механической прочностью и стабильно работают длительное время (2-3 месяца) при соблюдении условий хранения и кондиционирования перед проведением электрохимических измерений.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Maduraiveeran G. et al. Carbon nanomaterials: Synthesis, properties and applications in electrochemical sensors and energy conversion systems // MSEB. 2021. P. 115341.
2. Shandakov S.D., et. al. Effect of gaseous and condensate products of ethanol decomposition on aerosol CVD synthesis of single-walled carbon nanotubes // Carbon. 2018. 126. P. 522-531
3. Moisala A., Nasibulin A.G., Brown D.P., et al. Single-walled carbon nanotube synthesis using ferrocene and iron pentacarbonyl in a laminar flow reactor // Chem. Eng. Sci. 2006. 61. P. 4393-4402.
4. Moisala A, Nasibulin A.G., Shandakov S.D., et. al. On-line Detection of Single-Walled Carbon Nanotube Formation During Aerosol. // Carbon. 2005. 43. P. 2066-2074.
5. Zhilyaeva M.A., Shulga E.V., Shandakov S.D. et al. A novel straightforward wet pulling technique to fabricate carbon nanotube fibers // Carbon. 2019. 150. P. 69-75.
6. Shandakov S.D., et al. Electromechanical properties of fibers produced from randomly oriented SWCNT films by wet pulling technique // MSEB. 2021. 269. P. 115178.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУР ГРАФЕН/MoS2, ВЫРАЩЕННЫХ CVD МЕТОДОМ

Винокуров П.В., Смагулова С.А.

Северо-Восточный федеральный университет, г. Якутск
pv.vinokurov@s-vfu.ru

Развитие наноэлектроники сопровождается поиском и исследованием новых 2D материалов с разными свойствами: проводящими, диэлектрическими и полупроводниковыми. Графен при всех своих достоинствах не обладает запрещенной зоной, является полуметаллом и может использоваться в качестве прозрачных проводящих электродов. Производные графена, такие как оксид графена, фторографен, являются диэлектриками могут служить в качестве тонких изоляторов для элементов электронных структур. Наиболее подходящим полупроводниковым 2D материалом в настоящее время является семейство дихалькогенидов переходных металлов (MoS2, WS2, MoSe2, WSe2, MoTe2, WTe2 и др.), которые имеют слоистую структуру. Среди них наиболее интересны MoS2 и WS2, в которых монослойные пленки являются прямозонными полупроводниками с ширинами запрещенных зон равными 1,8 эВ и 2,1 эВ, соответственно [1]. Благодаря прямозонными излучательными переходами электронов, они обладают яркой фотолюминесценцией с максимумом при длине волны 630 нм для MoS2 и 670 нм для WS2. При увеличении количества слоев зонная структура этих материалов меняется, с одной стороны уменьшаются ширины запрещенных зон до 1.2 эВ для MoS2 [2] и 1.4 эВ для WS2 [3]. С другой стороны полупроводниковые малослойные пленки MoS2, WS2 становятся непрямозонными, что приводит к исчезновению в них фотолюминесценции [4]. Спектры оптического поглощения также зависят от слойности дисульфидов, для MoS2 имеются три характерных пика [5]. Характерной особенностью данных спектров так же является наличие интенсивных экситонных пиков с энергией, превышающих энергию непрямого перехода [6]. Исследование и наблюдение экситонных пиков в этих структурах является одной из перспективных фундаментальных задач физики.

Вертикальные ван-дер-Ваальсовые гетероструктуры рассматриваются в настоящее время как основное направление развития тонкопленочной электроники. Созданием гетероструктур на основе дихалькогенидов переходных металлов (MoS2, WS2) и графена [7] начали заниматься относительно недавно и эта тема обладает новизной. Важным достижением ван-дер-Ваальсовых гетероструктур на основе двумерных материалов является демонстрация возможностей новых физических подходов и новых принципов построения приборных структур. Формирование таких структур открывает огромные возможности для разработки дизайна электронных приборов, начиная от транзисторных структур и оптоэлектронных элементов, заканчивая различными газовыми датчиками и биологическими сенсорами.

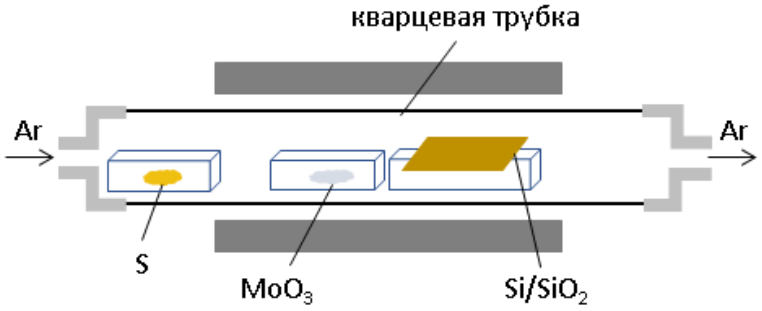


Рис. 1. Схематическое изображение установки для синтеза пленок MoS2

В данной работе синтез двухмерного MoS2 производился методом химического осаждения из газовой фазы в высокотемпературной печи фирмы Nabertherm 80/750/RS с использованием потока аргона [8]. На рисунке 1 представлен схематический вид установки, на котором был

произведён синтез MoS2. В качестве прекурсоров для синтеза были использованы порошки MoO3 и S, а в качестве подложек для роста SiO2 и Al2O3. Перед синтезом поверхности подложек SiO2 и Al2O3 обрабатывались в ультразвуковой ванне с ацетоном и изопропиловым спиртом для удаления загрязнений. Для очистки от органических примесей с поверхности подложки обрабатывались в серно-перекисном растворе с последующим окунанием в деионизованной воде. Непосредственно перед ростом подложки обрабатывались в кислородной плазме с мощностью 100 Вт.

Выращенные пленки CVD графена и MoS2 были перенесены на кремниевую подложку с окислом. Для создания структур графен/MoS2 был использован метод переноса с помощью полимеров. Были исследованы структурные и электрические свойства полученных пленок с помощью сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, были сняты вольт-амперные характеристики. А также были сняты спектры зарядовой спектроскопии глубоких уровней для исследования центров перезарядок в полученных структурах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ГЗ в рамках научного проекта № FSRG-2023-0026 и № FSRG-2022-0011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vitale V. et al. Flat band properties of twisted transition metal dichalcogenide homo-and heterobilayers of MoS2, MoSe2, WS2 and WSe2 //2D Materials. 2021. P. 045010.
2. Chen G. et al. Effects of Deposition and Annealing Temperature on the Structure and Optical Band Gap of MoS2 Films //Materials. 2020. P. 5515.
3. Ozdemir B., Barone V. Thickness dependence of solar cell efficiency in transition metal dichalcogenides MX2 (M: Mo, W; X: S, Se, Te) //Solar Energy Materials and Solar Cells. 2020. P. 110557.
4. Blundo E. et al. Evidence of the direct-to-indirect band gap transition in strained two-dimensional WS 2, MoS 2, and WSe 2 //Physical Review Research. 2020. P. 012024.
5. Li H. et al. From bulk to monolayer MoS2: evolution of Raman scattering //Advanced Functional Materials. 2012. P. 1385-1390.
6. Lee J. U. et al. Anomalous excitonic resonance Raman effects in few-layered MoS 2 //Nanoscale. 2015. P. 3229-3236.
7. Chen Y., Sun M. Two-dimensional WS 2/MoS 2 heterostructures: Properties and applications //Nanoscale. 2021. P. 5594-5619.
8. Смагулова С.А., Винокуров П.В., Семенова А.А., Попова Е.И., Васильева Ф.Д., Образцова Е.Д., Федотов П.В., Антонова И.В. // Физика и техника полупроводников. 2020. С. 376-387.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИМПАКТНЫМИ АЛМАЗАМИ

Дьячкова Л.Н.[1], Витязь П.А.[2], Осипов В.А.[1]

[1] Институт порошковой металлургии имени академика О.В.Романа, Минск
[2] Президиум НАН Беларуси, Минск

vitiaz@prezidium.bas-net.by

Наиболее широкое распространение в качестве обрабатывающих инструментов и инструментов другого назначения нашли алмазные поликристаллические и композиционные материалы. Актуальными задачами в области синтеза новых алмазных материалов являются улучшение их эксплуатационных характеристик и снижение себестоимости. Исключение вводимых в материалы связующих, катализирующих обратное превращение алмаз–графит, позволит увеличить температуру и активировать процесс спекания, существенно улучшить их физико-механические характеристики. Традиционно используемые для получения алмазных материалов порошки синтетического алмаза имеют достаточно низкий порог графитизации, обусловленный наличием примесей металлов-катализаторов. Еще одна проблема состоит в значительной хрупкости шлиф- и микропорошков синтетического и природного алмаза, что приводит к скалыванию режущей кромки, ухудшению качества поверхности обрабатываемого материала и преждевременному выходу из строя алмазного инструмента. Поэтому применение наноструктурированных микро- и шлифпорошков импактных алмазов (ИА) Попигайского месторождения, имеющих кубическую решетку и характеризуемых отсутствием катализаторов графитизации и высокой абразивной способностью, в 1,5–2 раза превосходящей абразивную способность природных технических и синтетических алмазов, весьма перспективно.

В работе импактные алмазы использовались для модифицирования карбидокремниевых материалов.

Согласно [1, 2], введение в карбидокремниевую керамику алмазов, в зависимости от концентрации алмаза, позволяет повысить модуль упругости до 550-700 ГПа при плотности 3,1-3,3 г/см^3, твердость по Кнуппу – до 50-55 ГПа, теплопроводность – до 600 Вт/м·К.

В настоящей работе в карбидокремниевый материал, получаемый реакционным спеканием, на стадии получения шихты вводили 25 и 40 мас. % ИА со средним размером частиц 125-250 мкм, имеющих разнообразную форму и морфологию поверхности (рис. 1).

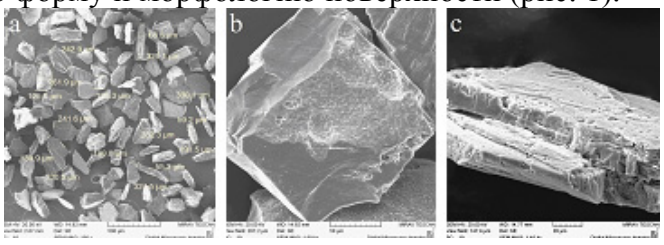


Рис. 1. Размер (а), форма и морфология поверхности (б, в) ИА

Исследование фазового состава частиц импактных алмазов показало, что основной составляющей (82 %) является алмаз с кубической решеткой параметром 3.5698 Å и лонсдейлит (16 %), а также имеются примеси оксидов магния (MgO), железа (Fe_2O_3) и карбида железа (Fe_3C).

Введение в шихту импактных алмазов приводит к незначительному снижению прессуемости (рис. 2 а) и плотности спеченного материала до 2,94 г/см^3 – с добавкой 25 % и до 2,84 г/см^3 – с добавкой 50 % и оказывает положительное влияние на твердость, прочность и износостойкость карбидокремниевого материала, при этом прочность карбидокремниевого материала зависит и от количества добавки, и от температуры спекания (рис. 2 б).

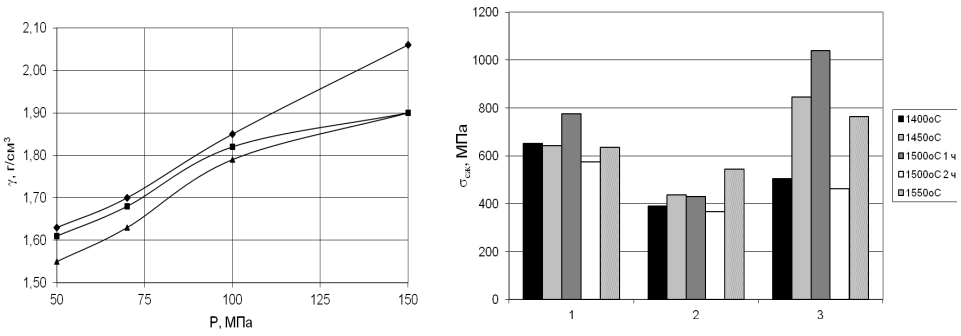


Рис. 2. Влияние введения добавок ИА на прессуемость (а) (Р – давление прессования, γ – плотность) и предел прочности при сжатии (б) карбидокремниевого материала: ♦, 1 - без добавки; ■, 2 - с 25 мас. % ИА; ▲, 3 - с 40 мас. % ИА

Более высокая прочность материала с добавкой 40 % АЛА по сравнению с 25 % объясняется тем, что в материале с 25 мас. % ИА (33-35 об. %) частицы неравномерно распределены в матрице (рис. 3 а) и при деформации в процессе испытания они ослабляют карбидокремниевую матрицу. В материале с 40 мас. % ИА объемное их содержание составляет 53-55 % (рис. 3б), поэтому нагрузка при деформации распределяется между карбидокремниевой основой и включениями достаточно прочных частиц ИА. Кроме того, в отличие от синтетических алмазов (АС), которые графитизируются уже при температуре спекания 1450 °С (рис. 3 в), в ИА графитизация отсутствует. В процессе спекания происходит взаимодействие частиц алмаза с кремнием, образуется переходный слой между карбидокремниевой основой и частицей ИА в виде оторочки вокруг частиц (рис. 3 б), что препятствует их выкрашиванию в процессе изнашивания. Благодаря этому износостойкость материала с добавкой ИА выше, чем с АС (таблица)

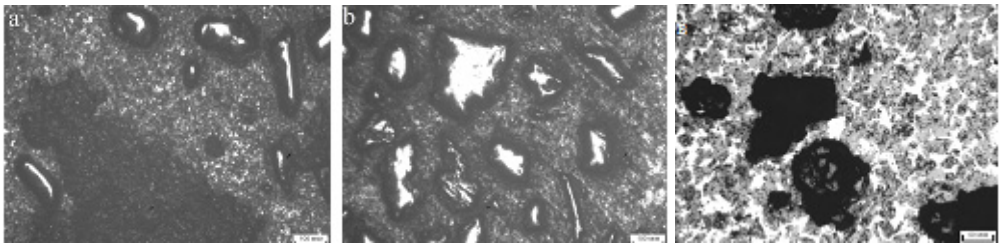


Рис. 3. Структура реакционноспеченного карбидокремниевого материала с добавкой ИА (а, б) и АС (в), спеченного при температуре 1400 ° С, 1 ч: а - 25 мас. % ИА; б - 40 мас. % ИА; в - 25 мас. % АС

Таблица

Влияние введения алмазных добавок на износостойкость реакционноспеченной карбидокремниевой керамики

Состав материала	Объем изношенного материала, $м^3$	Удельный объемный износ, $м^3/Н·м$
SiSiC	$312{,}8\cdot10^{-15}$	$31{,}3\cdot10^{-15}$
SiSiC + 40 % АЛА	$51{,}0\cdot10^{-15}$	$5{,}1\cdot10^{-15}$
SiSiC + 40 % АС32	$141{,}00\cdot10^{-15}$	$14{,}1\cdot10^{-15}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Катаев С.А., Сидоров В.С., Гордеев С.К. Алмазно-карбидный композиционный материал «Каркас» для радиаторов в электронных изделиях // Электроника. Наука, технологии, бизнес. 2011. № 3. С. 60-64.
2. Гордеев С.К. и др. Дисперсионно-упрочненные алмазно-карбидокремниевые композиции - новые материалы для машиностроения // Композиты и наноструктуры. 2015. 7. № 2. С. 61-71.

СУСПЕНЗИЯ НАНОКОМПОЗИТА ГРАФЕН-ХИТОЗАН С ВЫСОКИМ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИМ ОТКЛИКОМ

Вовкотруб П.А.[1,2], **Столярова Д.Ю.**[2], **Ломовкин В.В.**[1,2], **М.К. Рабчинский**[3]

[1]Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный, Россия
[2]Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва, Россия
[3]Физико-технический институт имени А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

vovkotrub.pa@phystech.edu

Проблема создания «умных» материалов в настоящее время привлекает все большее внимание научных коллективов. Главным свойством материалов такого рода является способность обратимо реагировать на изменения внешних факторов окружающей среды, таких как свет, тепло, pH, электрическое и магнитное поле. Электрореологические жидкости (ЭРЖ) – «умные» материалы, чьи реологические свойства (вязкость, предел текучести, значения модулей накопления и потерь и др.) контролируемо изменяются под действием внешнего электрического поля (ВЭП). Они представляют собой суспензии, состоящие из легко поляризуемых микро- или наночастиц, диспергированных в изолирующей жидкости-носителе (минеральное, силиконовое, трансформаторное, вазелиновое или пищевое масло) [1]. На сегодняшний день в качестве наполнителей для ЭРЖ применяют: оксиды металлов [2], алюмосиликаты [3], углеродные наноматериалы [4], полимеры (в том числе проводящие электрический ток) [5]. ЭРЖ находят свое применение в различных областях науки и техники: как эффективное рабочее тело в системах виброконтроля, демпферах, датчиках, микрофлюидике и робототехнике [6].

В данной работе представлен способ получения высокоэффективного нанокомпозиционного наполнителя для ЭРЖ на основе оксида графена (ОГ) модифицированного низкомолекулярным хитозаном. Исследование химической структуры композиционных наночастиц проводили при помощи метода ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet iS5 (Thermo Scientific, США) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения iD5. Регистрацию спектров проводили в области 450-4500 $см^{-1}$.

Далее из нанокомпозита была приготовлена суспензия на основе промышленного полидиметилсилоксана низкой молекулярной массы (ПМС-100). Синтезированный нанокомпозит распределяли в ПМС-100 в концентрациях 0,33, 0,5 и 0,75 масс.%. Структуру полученных суспензий вне и под действием ВЭП в 1 кВ/мм исследовали с помощью оптической просвечивающей микроскопии для разбавленного образца концентрацией 0,1 масс.%. Кривые течения и вязкости получали с помощью ротационного вискозиметра Physica MCR 501 (Anton Paar GmbH, Германия) под действием ВЭП и без. Электрическое поле формировали при помощи внешнего источника постоянного напряжения. Объем измерительной ячейки – 20 мл, зазор 1 мм, напряженность электрического поля варьировали в диапазоне от 0 до 7 кВ/мм, с шагом 0,25 кВ/мм.

Результаты ИК-спектроскопии показали, что частицы хитозана были успешно привиты к поверхности ОГ посредством карбоамидных связей. После проведения цикла реологических и электрореологических испытаний образцов суспензий под действием ВЭП и без него, было установлено, что полученная жидкость обладает выраженными электрореологическими свойствами. Для всех образцов были получены значения пределов текучести и динамических вязкостей в полном диапазоне значений ВЭП. В работе показано, что без ВЭП характер течения суспензий соответствовал ньютоновскому, а при наложении поля у всех образцов появлялись пределы текучести и возрастали значения динамической вязкости. ЭРЖ с концентрацией наполнителя 0,75 масс.% достигала наиболее высоких значений предела текучести и демонстрировала электрореологический отклик (1,1 кПа) на приложенное поле в 7 кв/мм.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang Y. et al. Electrorheological Fluids of GO/Graphene-Based Nanoplates // Materials. MDPI, 2022. Vol. 15, № 1.
2. Qiu Z. et al. A giant electrorheological fluid with a long lifetime and good thermal stability based on TiO2 inlaid with nanocarbons // J. Mater. Chem. C. Royal Society of Chemistry, 2019. Vol. 7, № 19. P. 5816–5820.
3. Stolyarova D.Y. et al. Electrorheological behavior of low filled suspensions of highly anisometric montmorillonite particles // J. Appl. Polym. Sci. 2019. Vol. 136, № 25. P. 1–9.
4. Gao C.Y. et al. Synthesis and electrorheological response of graphene oxide/polydiphenylamine microsheet composite particles // Polymers (Basel). 2020. Vol. 12, № 9. P. 1–18.
5. Lu Q., Han W.J., Choi H.J. Smart and functional conducting polymers: Application to electrorheological fluids // Molecules. 2018. Vol. 23, № 11. P. 2854.
6. Liang Y. et al. Efficient Electrorheological Technology for Materials, Energy, and Mechanical Engineering: From Mechanisms to Applications // Engineering. Chinese Academy of Engineering, 2022.

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ПАРОВ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ В МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУРАХ В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Гайдамавичюте В.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
Лаборатория сорбционных процессов ИФХЭ РАН
119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

mgaivik@yandex.ru

Современные промышленные адсорбционные процессы хранения и транспортировки веществ строятся на использовании нанопористых углеродных адсорбентов. Преимуществом адсорбционных систем аккумулирования является их высокая емкость в условиях низких, докритических температур, которая в несколько раз может превосходить этот параметр для общепромышленных термодинамических условий. При этом описание явления адсорбции паров веществ на адсорбентах существенно усложняется за счет наложения адсорбционных эффектов в различных типах пор, входящих в состав нанопор. Согласно классификации IUPAC нанопористые адсорбенты содержат поры шириной: менее 2 нм – микропоры, от 2 до 50 нм – мезопоры, и свыше 50 нм – макропоры [1]. При этом каждый тип пор характеризуется своим механизмом адсорбции и, соответственно, адсорбционной активностью. В связи с этим крайне важно исследовать структуру адсорбата в микро- и мезопорах для установления фундаментальных закономерностей адсорбции.

С целью определения эффективных параметров микро-мезопористой структуры адсорбентов и исследования свойств адсорбированного вещества в докритических условиях, исследована адсорбция молекул бензола в щелевидных порах адсорбента, образованных двумя пластинами графена находящимися на расстоянии 2 и 3 нм друг от друга считая по периферической поверхности атомов углерода, размещавшиеся в центре ячейки. В оставшемся свободном пространстве поэтапно размещались молекулы адсорбтива. В качестве метода исследования было выбрано молекулярно-динамическое моделирование, т.к. оно позволяет наблюдать за развитием адсорбционной системы во времени. Для моделирования использовали программный пакет TINKER [2] и атом-атомный потенциал OPLS-AA [3]. Температура численного эксперимента составляла 120 К, для термостатирования системы моделирования использовали термостат Андерсена [4]. Расчеты проводили до стабилизации значения полной энергии системы. Для симуляции адсорбционного процесса количество молекул адсорбтива в ячейке моделирования увеличивали со 100 до 500 штук (условное насыщение). После стабилизации энергии молекулы находящиеся в газовой фазе удалялись, а в свободное пространство вновь располагались молекулы бензола, чтобы суммарно в ячейке моделирования их было необходимое количество, рис. 1.

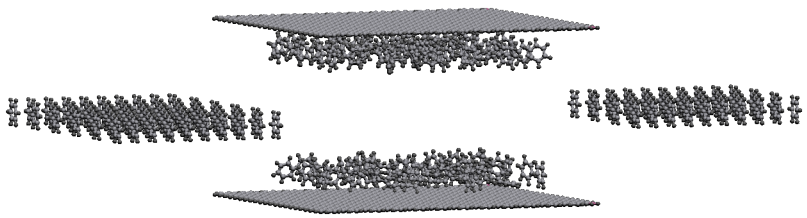
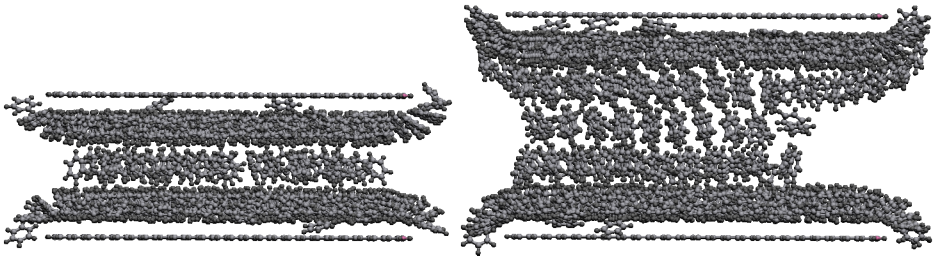


Рис. 1. Мгновенный снимок исходного размещения 200 молекул бензола в модельной щелевидной микропоре углеродного адсорбента шириной 3 нм.

Анализ результатов моделирования адсорбционной системы показывает, что при высоких заполнениях микропор возможно образование адсорбционных ассоциатов в виде адсорбционных слоев вытянутых в плоскости стенок пор, что характерно как для микропоры шириной 2 нм, так и для мезопоры шириной 3 нм, рис 2. Характерно, что структура ассоциатов в микропоре

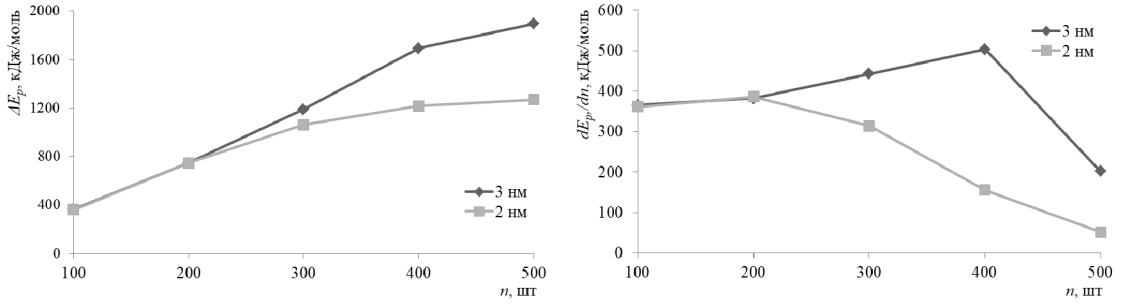
трёхслойная, а мезопоре представляет собой пять слоёв. Большая часть адсорбированных молекул находится в ассоциате. При этом, как следует из рисунка 2, адсорбционные слои, расположенные вблизи стенок пор, имеют более высокую степень заполнения молекулами бензола, чем остальные слои, расположенные дальше от стенок.



а б

Рис. 2. Мгновенный снимок 400 молекул бензола в модельной поре углеродного адсорбента шириной 2 нм (а); мгновенный снимок 400 молекул бензола в модельной поре углеродного адсорбента шириной 3 нм (б)

Анализ изменения потенциальной энергии адсорбционной системы «бензол – модельная щелевидная пора», рис. 3, в зависимости от количества молекул в системе моделирования, показывает, что в начале процесса адсорбции, до 200 молекул в поре, значение производной dE_P/dn плавно растет. Это связано с заполнением адсорбционных ассоциатов вблизи стенок пор.



а б

Рис. 3. Зависимость изменения потенциальной энергии ΔE_P (кДж/моль) системы «модельная пора – бензол» (а); зависимость производной dE_P/dn кДж/моль от количества молекул n (шт) в системе моделирования (б)

С ростом адсорбции в микропоре шириной 2 нм начинается снижение значения производной dE_P/dn, что связано с заполнением адсорбционных слоев вблизи стенок поры и началом образования ассоциата в центре поры. Для мезопоры с ростом адсорбции до 400 молекул в системе dE_P/dn увеличивается с большей интенсивностью. Это может свидетельствовать о запуске механизм капиллярной конденсации в мезопоре. Дальнейший рост адсорбции приводит к резкому падению dE_P/dn в мезопоре, что свидетельствует о торможении механизма адсорбции и близости к предельному насыщению поры.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

ЛИТЕРАТУРА

1. Thommes M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) //Pure and applied chemistry. – 2015. – Т. 87. – №. 9-10. – С. 1051-1069.
2. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury M.L., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W.. Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. Т. 14. № 10. pp. 5273-5289.
3. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J.. Journal of American Chemical Society. 1996. Т. 118. № 45. pp. 11225-11236.
4. Andersen H.C. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 2384.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИОКСАДИАЗОЛЬНЫХ (ПОД) ВОЛОКОН

Гладунова О.И., Лысенко А.А., Дианкина Н.В., Асташкина О.В.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург

nvkm-stud@yandex.ru

Поиск волоконообразующих полимеров, которые могли бы являться эффективными прекурсорами при получении углеродных волокнистых материалов (УВМ), ведется давно. В России и Белоруссии в определенный период времени углеродные волокна (УВ) производили из двух прекурсоров: вискозных (гидратцеллюлозных — ГЦВ) и полиакрилонитрильных (ПАН) волокон. К настоящему моменту все производства вискозных волокон на территории СНГ разрушены. ОАО «СветлогорскХимволокно» (г. Светлогорск, Республика Беларусь) работает на импортном сырье из различных источников, что не может гарантировать стабильное качество конечного продукта — УВМ. Наиболее востребованными в мире сегодня являются УВ из сополимеров ПАН. В 2021 году в ОЭЗ «Алабуга», Республика Татарстан, запущено производство нового ПАН-сополимера и волокон из него. Мощность предприятия составляет 4–5 тыс. т/год с увеличением до 25 тыс. тонн в год [1]. Но этих объемов явно недостаточно для удовлетворения спроса на УВ для различных применений.

Одним из важнейших критериев при выборе эффективных волокнообразующих полимеров-прекурсоров является выход карбонизованных углеродных материалов. Этому посвящены, например, публикации [2], [3].

Данные, представленные в таблице, демонстрируют эффективность использования различных волокон–прекурсоров и некоторые условия проведения процессов карбонизации, позволяющие повысить выход карбонизованных продуктов [4]. Повышению выхода (эффективности) применения для получения УВМ, способствуют предокислительная и/или предконденсационная стабилизация, скорость нагрева, изостатическая выдержка, конечная температура термообработки (КТТО), использование дегидратирующих и антипирирующих добавок и т.д. [5].

Анализируя данные, приведенные в таблице, можно констатировать, что привлекательным прекурсором для выпуска УВМ являются полиоксадиазольные (ПОД) волокна, промышленно выпускаемые ОАО «СветлогорскХимволокно». На этом же предприятии можно провести и карбонизацию ПОД волокнистых материалов.

Эффективность использования ПОД-волокон базируется, во-первых, на высоком (при КТТО 800 °С) выходе карбонизованного остатка, а, во-вторых, на отсутствии необходимости проводить какие-либо предварительные обработки ПОД-волокон перед их карбонизацией. А используя модифицирующие добавки можно существенно увеличить выход углеродного остатка.

Нами разработан эффективный способ модификации ПОД-волокон путем введения в прядильный раствор до формования нано- и микродобавок (НМД) различного характера: красителей, фталоцианинов, технического углерода (ТУ), что приводит к повышению кислородного индекса модифицированных ПОД волокон с 22 до 32%.

Волокна ПОД, модифицированные ТУ с различным содержанием НМД (2,5 %; 5,0 %; 7,5 %; 10,0 %), были наработаны на пилотной установке ОАО «СветлогорскХимволокно». В качестве объектов сравнения выступали «обычные» промышленно выпускаемые ПОД волокна. Карбонизацию образцов проводили в трубчатой печи в токе азота, при температурах 450-950 °С

Нами показано, что модификация ПОД-волокон техническим углеродом увеличивает выход углеродного остатка до 50-53%, что на 7-9% больше, чем для немодифицированных ПОД волокон.

Таблица

Эффективность карбонизации различных полимерных волокон-прекурсоров

Полимерные волокна	Содержание углерода по данным элементного анализа	Выход карбонизованного остатка, %		Особенности технологии
		Без использования специальных приемов	С использованием добавок и дополнительных обработок	
ПАН (сополимеры)	63–65	48–52 после термостабилизации	57–60 фосфорсодержащие соединения	Требуется предокисление, обработка NaOH, радиационное облучение
ГЦВ	42–44	18–22	35–40 добавки пиролиза	Не нуждается в предокислении
ПЕК	75–88	58–60	Неизвестно	Требуется окислительная стабилизация
Kynol	78–80	58–60	60–65 использование фосфорорганических соединений	Требуется предварительная полимеризация
Nomex	70–76	52–53	62–63 предварительная обработка H_3PO_4	Не нуждается в предокислении
Kevlar	70–76	34–40	50 изостатический прогрев	Не нуждается в предокислении
Арселон, СВМ	65–68	43–46	53 использование добавок	Не нуждается в предокислении
Лигнин	42–44	18–20	Специальные добавки и условия	Предокисление

ЛИТЕРАТУРА

1. https://umatex.com/news/yumateks-rosatom-zapustil-v-promyshlennoe-proizvodstvo-pan-zavod/ (дата обращения 30 марта 2023)
2. Кудрявцев, Г. И. Армирующие химические волокна для композиционных материалов / Г. И. Кудрявцев [и др.]. — М. : Химия, 1992. — 236 с.
3. Варшавский, В. Я. Углеродные волокна / В. Я. Варшавский. — М., 2005. — 500 с.

4. Лысенко, А. А. Основы ресурсосберегающих технологий получения активированных углеродных волокон, их свойства и применение : дисс. … д-ра техн. наук / А. А. Лысенко. — СПб: СПГУТД, 2007. — 310 с. : ил
5. Грибанов, А. В. Карбонизация полигетероариленов : Структура конечных и промежуточных продуктов : дисс. … д-ра хим. наук / А. В. Грибанов. — СПб. : ИВС РАН, 2001. — 273 с.

НАНОАЛМАЗНЫЕ КОМПОНЕНТЫ ЭНЕРГОЕМКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Горбачев В.А., Шевченко Н.В.

АО «Петровский научный центр «ФУГАС», г. Москва

pncfugas@bk.mail.ru

Детонационные наноалмазы (ДНА) – новое промышленно доступное вещество с уникальными физико-химическими свойствами обладающее повышенными значениями плотности, удельной площади поверхности и энергоемкости [1,2]. Именно эти физико-химические и термодинамические свойства позволили рассматривать ДНА в качестве перспективных компонентов энергоемких конденсированных систем (ЭКС), в том числе в составе твердого ракетного топлива [3,4]. В настоящей работе приведены результаты исследований эффективности применения ДНА качестве модификаторов горения, их влияние на полноту и скорость горения модифицированных составов, участие в процессе газообразования и повышения энергетических характеристик твердого ракетного топлива (ТРТ), а также смесевого твердого ракетного топлива (СТРТ). Предварительно были изучены способы получения наноструктурированного материала, свойства первичной детонационной шихты и ДНА, их структура и состав. Наряду с этим, оценены методы подготовки ДНА к использованию для топливных составов в процессах горения, установлены границы размеров наночастиц и кристаллитов, отработаны методы введения и равномерного распределения наночастиц в жидковязких средах.

В ходе проведенных исследований получены результаты влияния ДНА на скорость горения модельных составов, их чувствительность к механическим воздействиям, удельный и объемный импульсы порохов и смесевых твердых топлив, технологичность топливной массы при использовании наномодифицированных материалов, в том числе в составе крупногабаритных зарядов ЭКС.

Представленные результаты исследований посвящены изучению влияния наноалмазов на термодинамические свойства компонентов СТРТ на основе инертного и активного горюче-связующего. В работе исследованы термические, баллистические свойства и параметры чувствительности к внешним воздействиям материалов содержащих наноалмазы, которые обеспечивают повышение энергомассовых характеристик топливных композиций. Прим этом осуществлена замена металлического горючего на экологически безопасные частицы ДНА, что в настоящее время является наиболее простым и надежным способом повышения эффективности топливных составов и может служить основанием для использования перспективных окислителей или их смесей с требуемыми свойствами для наноуглеродных структур. В ходе проведенных термодинамических исследований показано, что применение ДНА в базовых составах СТРТ энергетически более выгодно, так как данная наноструктура способна заменить собой штатные менее энергоемкие углеродсодержащие компоненты.

Сравнительные исследования применения ДНА вместо технического углерода в ТРТ, показали значительную эффективность влияния наноалмазных компонентов на скорость горения, которая более чем на треть превосходила активность характерную для технического углерода. Введение алмазосодержащих компонентов в баллиститные составы позволяет увеличить скорость горения, по сравнению со штатным модификатором, а также может ее регулировать за счет количества алмазосодержащих компонентов изменяя их соотношения в составе топлива. Применение ДНА, вместо технического углерода, позволяет обеспечить не только эффективность процессов связанных с увеличением газообразования, но также практический прирост величины значения объемного импульса тяги.

Полученные результаты показывают, что детонационные наноалмазы, обладающие положительной энтальпией образования и повышенной плотностью, сочетающие в себе наноразмерность при значительной удельной площади поверхности, а также имеющие ряд

особых свойства наночастиц и химическую активность их периферической оболочки, способны реализовать перечисленные свойства через влияние на термодинамические параметры в процессах горения, что в конечном итоге определяет ДНА одним из перспективных компонентов для эффективных энергоемких составов ракетных топлив.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волков, В.В. Даниленко, В.И. Елин. Синтез алмаза из углерода в продуктах детонации взрывчатых веществ. Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 3, С. 123-125.
2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение. Успехи химии. 2001, 70, № 7, С 686-708.
3. Горбачев В.А., Убей-Волк Е.Ю., Шевченко Н.В., Голубев А.А. Детонационный наноалмаз как перспективный компонент смесевых твердых и ракетных топлив. Химия и химическая технология. Иваново, 2016, с 96-100.
4. Горбачев В.А., Шевченко Н.В., Миронов С.И. «Наноалмазные компоненты энергоемких конденсированных систем», РАРАН. М. Издательский дом «Граница», 2022. 296 с

СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ B_6S И B_6Se, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Гордеева Т.А.[1,2], **Кульницкий Б.А.**[1,2], **Бланк В.Д.**[1]

[1] ТИСНУМ, 108840, Троицк, Москва, Центральная, 7а
[2] МФТИ, 141701, Долгопрудный, Институтский пер., 9

gordeeva.ta@phystech.edu

Микроструктура богатых бором халькогенидов B_6Se, B_6S с орторомбической кристаллической структурой, синтезированных при высоком давлении и высоких температурах, исследовалась методами электронной микроскопии.

Насыщенные бором халькогениды привлекают внимание благодаря своим уникальным свойствам, что делает их интересными как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [1]. Подобные структуры представляют собой соединенные между собой икосаэдры и различные промежуточные атомы [2]. Содержание атомов бора, находящихся в вершинах икосаэдров, обеспечивает механическую стабильность материала, а также вносит свой вклад в электронную структуру материала, что приводит к уникальным электронным свойствам.

Экспериментальное исследование структуры B_6S и B_6Se показывает образование многочисленных дефектов упаковки (рисунок 1). Наблюдались две системы двойников вдоль плоскостей (101) и (002), а также два типа политипов: ABAB в обоих халькогенидах и $AB_1CD_1AB_1CD_1$ в B_6Se.

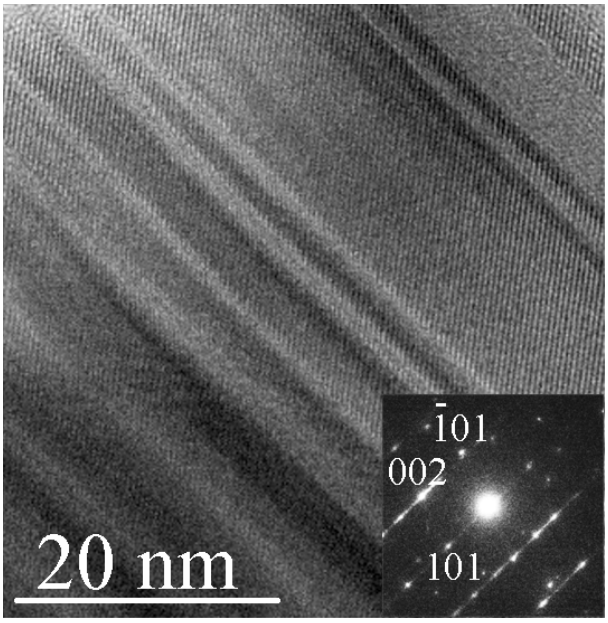


Рис.1. Двойники в B_6S по плоскости (101). На вставке показана микродифракция

Структура ABAB соответствует орторомбической решетке с двойным разнесением с параметрами элементарной ячейки: a = 1,005 нм, b = 0,529 нм, c = 0,948 нм для B_6S и a = 1,025 нм, b = 0,534 нм, c=0,968 нм для B_6Se. Структура $AB_1CD_1AB_1CD_1$ является результатом смещения четных плоскостей в противоположных направлениях <110>.

Кроме этого были обнаружены трещины в обоих материалах, лежащие в плоскостях {011}, и полосы сдвига в B_6S, что влияет на свойства материала.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Xie K. Y., An Qi, Sato T., Breen A. J., Ringer S. P., Goddard III W. A., Cairney J. M., Hemker K. J. Breaking the icosahedra in boron carbide // ProcNatlAcadSciUSA. 2016. 113. P. 12012-12016.
[2]Emin D. Icosahedral boron-rich solids // Physics Today. 1987. 40. P. 55–62.

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФТОРИРОВАННОГО ГРАФИТА С ИНТЕРКАЛИРОВАННЫМИ БРОМОМ И АЦЕТОНИТРИЛОМ

Гребёнкина М.А.[1,2], **Чехова Г.Н.**[1], **Пинаков Д.В.**[1], **Лавров А.Н.**[1], **Булушева Л.Г.**[1], **Окотруб А.В.**[1]

[1] ИНХ СО РАН, г. Новосибирск
[2] Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

grebenkina@niic.nsc.ru

Одной из перспективных химических модификаций графита является фторирование. Возможность получения различных степеней фторирования и интеркаляции разнообразных молекул делает фторированные графиты интересными для применения в электрохимии в качестве катодных материалов [1] и хранении молекул [2]. Для непредельных фторированных графитов CF_x, где $x \leq 1$, предполагается распределение атомов фтора в виде цепочек, длина которых, а также размер и форма сопряжённых нефторированных (графеновых) участков зависят от степени фторирования [3,4].

Химическая модификация графита приводит к изменению его магнитных свойств. Разбиение сопряжённой π-системы химическими связями или дефектами вызывает уменьшение орбитального диамагнетизма [5,6] и появление парамагнетизма Кюри, связанного с не сопряжёнными π-электронами [7]. Такие эффекты наблюдаются, в частности, и для фторированного графита [7,8]. Выделение компонент, составляющих магнитную восприимчивость интеркалированных соединений фторированного графита, и их зависимость от состава материала может позволить сделать выводы о распределении атомов фтора по слоям графита и о взаимодействии молекул-гостей и фторированного графита.

В настоящей работе были исследованы магнитные свойства фторированных графитов CF_x, где $0{,}04 < x < 0{,}52$, с интеркалированными бромом Br_2 и ацетонитрилом CH_3CN, полученных фторированием при комнатной температуре [9]. Проведено моделирование магнитной восприимчивости и показана применимость описания Котосонова [10] для моделирования орбитального диамагнетизма интеркалированных соединений фторированного графита. Полученная зависимости константы Кюри от степени фторирования позволяет предположить влияние интеркалированного брома на парамагнетизм высокофторированных графитов. В случае фторированных графитов с внедрённым ацетонитрилом аналогичного эффекта не наблюдается. Также показано, что орбитальный диамагнетизм постепенно уменьшается при увеличении степени фторирования и при $x \approx 0{,}3$ становится незначительным на фоне остальных вкладов. Таким образом, при $x \geq 0{,}3$ графеновые участки в значительной степени разбиты атомами углерода в sp^3-гибридизации и не могут дать заметного вклада в диамагнитную восприимчивость материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rani J.V. et al. Fluorinated Natural Graphite Cathode for Rechargeable Ionic Liquid Based Aluminum–Ion Battery // J. Electrochem. Soc. 2013. Vol. 160, № 10. P. A1781–A1784.
2. Pinakov D. V., Alferova N.I., Chekhova G.N. Synthesis and IR spectroscopic characterization of fluorinated graphite intercalation compounds with chlorinated derivatives of methane and ethane // Inorg. Mater. 2012. Vol. 48, № 11. P. 1153–1157.
3. Asanov I.P. et al. Graphene nanochains and nanoislands in the layers of room-temperature fluorinated graphite // Carbon. 2013. Vol. 59. P. 518–529.
4. Vyalikh A. et al. Fluorine patterning in room-temperature fluorinated graphite determined by solid-state NMR and DFT // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117, № 15. P. 7940–7948.
5. McClure J.W. Diamagnetism of graphite // Phys. Rev. 1956. Vol. 104, № 3. P. 666–67.

6. Milev A. et al. Defect induced electronic states and magnetism in ball-milled graphite // Phys. Chem. Chem. Phys. 2013. Vol. 15, № 38. P. 16294–16302.
7. Panich M., Shames A.I., Nakajima T. On paramagnetism in fluorinated graphite: EPR and solid state NMR study // J. Phys. Chem. Solids. 2001. Vol. 62, № 5. P. 959–964.
8. Takai K. et al. Effect of fluorination on nano-sized π-electron systems // J. Phys. Soc. Japan. 2001. Vol. 70, № 1. P. 175–185.
9. Chekhova G.N. et al. Room temperature synthesis of fluorinated graphite intercalation compounds with low fluorine loading of host matrix // J. Fluor. Chem. Elsevier B.V., 2020. Vol. 232. P. 109482.
10. Kotosonov A.S. Diamagnetism of quasi-two-dimensional graphites // JETP Lett. 1986. Vol. 43, № 1. P. 30–32.

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ МЕТАНА НА МЕЗОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ КСЕРОГЕЛЕ В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН Россия 119071 Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4.

s-grinchenko@mail.ru

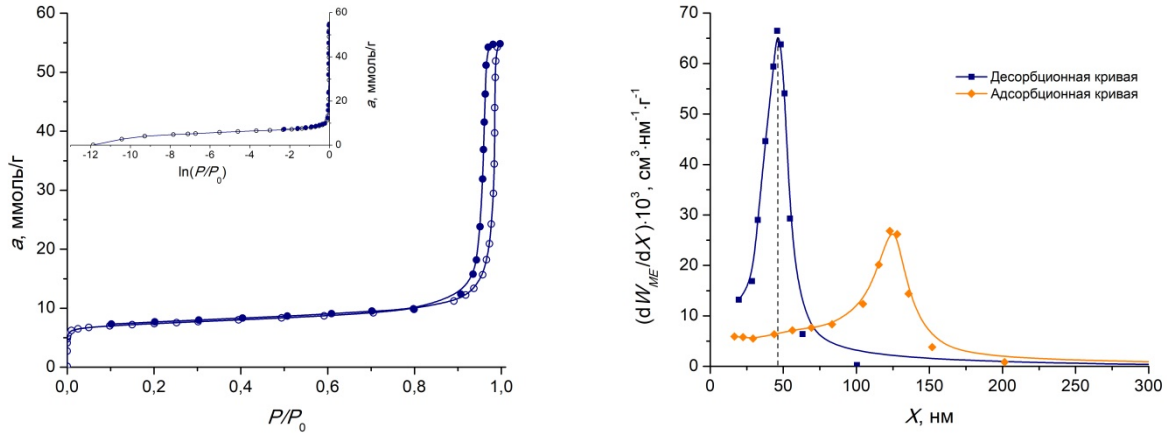
Использование природного газа в качестве ключевого энергоресурса заложено в энергетической стратегии большинства развивающихся стран в средне- и долгосрочной перспективе [1]. Системы хранения природного газа в сжиженном состоянии (СПГ) при криогенных температурах обладают удельной объемной емкостью до 600 $м^3$(НТД)/$м^3$ (НТД – нормальные температура 293 K и давление 101325 Па). Ввиду высоких энергетических характеристик СПГ, данный способ хранения уже нашел широкое применение для дальней транспортировки газа и в последнее время активно продвигается для использования в системах автономной газификации [2].

Однако системы хранения СПГ имеют традиционные недостатки. В частности образование избытка паровой фазы за счет влияния внешних теплопритоков приводит к необходимости сброса полезного энергоресурса через предохранительные клапаны, что так же снижает безопасность эксплуатации подобных систем.

Для сохранения и последующего полезного использования избыточного объема паров, образующихся в процессе хранения СПГ, могут быть использованы специальные системы аккумулирования и регазификации, среди которых наиболее перспективным решением, представляется аккумулирование паров СПГ в адсорбированном виде – АСПГ. Наиболее эффективными в данном случае являются адсорбенты с развитой мезопористой структурой, что позволяет существенно увеличить емкость адсорбционного резервуара за счет эффекта капиллярной конденсации.

В данной работе в качестве перспективного материала для систем АСПГ предлагается использовать мезопористый углеродный ксерогель СХ.

На рисунке 1 приведена изотерма адсорбции N_2 при 77 K, а также распределение мезопор по размерам рассчитанное с помощью уравнения Томпсона-Кельвина [3], для адсорбента СХ.



а б

Рис. 1. (а) Изотерма адсорбции N_2 при 77 K на мезопористом углеродоном ксерогеле СХ. (б) Распределение мезопор по размерам.

Ярко выраженная петля гистерезиса свидетельствует о развитой мезопористой структуре адсорбента СХ, указывая на способность адсорбировать значительное количество метана в

докритической температурной области. Распределение пор по размерам, полученное по данным десорбционной кривой изотермы N_2 показало, что средний диаметр мезопор составил 47 нм.

Структурно-энергетические характеристики адсорбента СХ определённые по изотерме адсорбции N_2 при 77 К, с помощью уравнений Дубинина-Радушкевича [4], БЭТ [5] и Кельвина [3] представлены в таблице 1.

Таблица 1

Структурно-энергетические характеристики адсорбента СХ

Микропоры			БЭТ	Мезопоры			Насыпная плотность
W_0, $см^3/г$	E_0, кДж/моль	X_0, нм	S_{BET}, $м^2/г$	W_S, $см^3/г$	W_{ME}, $см^3/г$	S_{ME}, $м^2/г$	d_{app}, $кг/м^3$
0,25	24,4	0,98	600	1,9	1,65	210	420

Примечание: W_0 – удельный объем микропор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; X_0 – диаметр микропор; S_{BET} –удельная поверхность по БЭТ; W_S – суммарный объем пор; W_{ME} – удельный объем мезопор; S_{ME} – поверхность мезопор.

Как показано в таблице 1, пористая структура адсорбента СХ по большей части представлена мезопорами. Доля микропор в структуре адсорбента не превышает 15%.

Экспериментальные исследования адсорбции метана на адсорбенте СХ проводились для интервала температур 178-393 К и давлениях до 0,1 МПа, по методике описанной в [6]. Расчет адсорбционных равновесий для докритической температурной области (111,7 – 160 К) проводили с учетом адсорбции в микропорах, которую в первом приближении, можно охарактеризовать как адсорбцию, рассчитанную из свойства линейности изостер адсорбции; адсорбцию на поверхности переходных пор, протекающую по механизму заполнения монослоя; и капиллярную конденсацию в мезопорах.

На основе полученных адсорбционных данных в докритической температурной области осуществляли расчет удельных объемных характеристик системы АСПГ на основе адсорбента СХ. Результаты расчетов показали что удельная объемная емкость системы достигает значений в 540 $м^3$ НТД/$м^3$ при температуре 111,7 К и давлении 0,1 МПа.

По результатам работы можно сделать вывод о том, что применение мезопористых адсорбентов для систем АСПГ позволяет в значительной мере повысить емкостные характеристики таких систем, за счет эффекта капиллярной конденсации.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный Газ - Будущее Мировой Энергетики / М.: Альпина Паблишер, 2013 С. 360.
2. Kumar, K.V., Preuss, K., Titirici, M.-M., Rodríguez-Reinoso, F. // Chem. Rev. 2017. Vol. 117. P. 1796−1825.
3. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные Методы В Адсорбции И Молекулярной Хроматографии. / М.: Изд. Московского Университета. 1973. С. 448.
4. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci. 1975. Vol. 9, P. 1-70.
5. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938, Vol. 60, P.309-319.
6. Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Measurement Techniques. 2018. Vol. 61. № 4. P. 395.

РАСЧЕТ ТЕНЗОРА ДЕФОРМАЦИЙ И ПОЛЕЙ УПРУГИХ НАПРЯЖЕНИЙ В ЦИЛИНДРИЧЕСКИ ИЗОГНУТОЙ АЛМАЗНОЙ ПЛАСТИНЕ НА ОСНОВЕ ДАННЫХ ЛОКАЛЬНОГО РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО МЕТОДА ЛАУЭ

Дигуров Р.В.[1], Бланк В.Д.[1], Денисов В.Н.[1,2], Мартюшов С.Ю.[1], Сорокин Б.П.[1], Терентьев С.А.[1], Поляков С.Н.[1,3]

[1]Институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
[2]Институт спектроскопии РАН
[3]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

roman.digurov@yandex.ru

Работа рентгенооптических элементов в условиях сверхъярких пучков синхротронных источников 4-го поколения и рентгеновских лазеров требует использование материалов устойчивых к таким экстремальным нагрузкам. Алмаз является наилучшим материалом для изготовления элементов рентгеновской оптики, пригодных для работы в этих условиях [1-3]. Большие перспективы для фокусировки рентгеновских пучков в Лауэ геометрии имеют монокристаллические пластины с цилиндрическим изгибом. Изгиб пластин приводит к возникновению значительных напряжений, которые требуется учитывать при их конструировании. В работе представлены результаты расчета тензора деформаций и полей упругих напряжений в цилиндрически изогнутой алмазной пластине толщиной 40 мкм с радиусом изгиба 21 мм и ориентацией поверхности (110). Расчеты основаны на данных о величинах деформации кристаллической решетки, полученных с использованием локального дифракционного метода Лауэ. Установлено, что при малых радиусах изгиба пластины в различных кристаллографических направлениях деформация кристаллической решетки имеет значительную величину, что необходимо учитывать при проектировании фокусирующих кристалл - монохроматоров и широкодиапазонных спектрографов для работы в геометрии на просвет [4,5]. Полученные результаты могут быть также использованы для проектирования новых рентгенооптических устройств с возможностью управления их параметрами.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Nam, C.-K. Min, B. Oh, et al., High-brightness self-seeded X-ray free-electron laser covering the 3.5 keV to 14.6 keV range // Nat. Photonics. 2021. Vol. 15, P. 435–441.
2. J. Amann, W. Berg, V. Blank et al., Demonstration of self-seeding in a hard-X-ray free-electron laser // Nat. Photonics. 2012. Vol. 6, P. 693-698.
3. S. Stoupin, V. Blank, S. Terentyev, S. Polyakov, V. Denisov, M. Kuznetsov, Y. Shvyd'ko, D. Shu, P. Emma, J. Maj, and J. Katsoudas, Diamond crystal optics for self-seeding of hard X-rays in X-ray free-electron lasers // Diamond Relat. Mater. 2013. Vol. 33. P. 1-4.
4. P. Qi, X. Shi, N. Samadi, and D. Chapman, Focusing and energy dispersion properties of a cylindrically bent asymmetric Laue crystal // Proc. SPIE 11108. 2019. 111080E 2019.
5. M. Martinson, N. Samadi, B. Bassey, A. Gomez, and D. Chapman, Phase-preserving beam expander for biomedical X-ray imaging // J. Synchrotron Rad. 2015. Vol. 22(3). P. 801-806.

ИЗМЕНЕНИЕ ТРЕХМЕРНОГО СМЯТИЯ ГРАФИТОВЫХ НАНОПЛАСТИНОК ПРИ ГРАФИТАЦИИ

Дмитриев А.В.[1], Пыхова Н.В. [1], Кульницкий Б.А.[2]

[1] ЧелГУ, Челябинск
[2] ТИСНУМ, Москва

avdm@ya.ru

Смятие нанопластинок графита толщиной до 10 графитовых слоев производят для получения деформированной структуры и улучшения функциональных свойств. Для механического смятия используют деформацию подложки, со сжатием расположенной на ней нанопластинки в одном или двух направлениях. Третье, перпендикулярное подложке направление оказывается свободным, и в этом направлении на нанопластинку механическое воздействие отсутствует. Это обеспечивает неравномерное перемещение участков нанопластинки в перпендикулярном подложке направлении. Сжатие подложки может достигать 400%, и смятие на подложке приводит к образованию складок [1]. Интерес представляет проведение смятия нанопластинок в пакете, прослоенном слоями подложки, что препятствует образованию складок.

Для смятия нанопластинок графита использовали подложку в виде слоев каменноугольного пека. Для этого терморасшireный графит (ТРГ) пропитывали расплавленным каменноугольным пеком, 92% по массе смеси. Расплавленный каменноугольный пек равномерно распределяется по поверхности сот ТРГ с образованием покрывающего слоя равномерной толщины по обе стороны стенок сот. Для предотвращения вспучивания пек окисляли кислородом воздуха при $\geq 250^{o}$C. Этому способствовала открытая пористость сот ТРГ. Окисление происходит в слоях пека нанометровой толщины, что практически устраняет диффузионную задержку реакций окисления. Окисленную смесь использовали как шихтовый материал для изготовления заготовок по углерод-керамической технологии. При прессовании заготовок частицы ТРГ сплющились с вытеснением воздуха из внутреннего объема сот. Этому способствовала пластичность окисленного каменноугольного пека и нанометровая толщина утолщенных пеком стенок сот ТРГ. Лабораторные образцы в заготовках обжигали и графитировали в условиях электродного производства [2, 3]. Для исследования микроструктуры использовали методы SEM (JEOL JSM - 6460 LV) и TEM (JEM 2010), для характеристики кристаллической структуры использовали рентгеновский дифрактометр ДРОН 2 с медным анодом и цифровой записью интенсивности отраженных лучей.

Структура материала спрессованных заготовок при исследовании методом SEM состоит из сплющенных вермикулятивных частиц ТРГ с утолщенными слоями пека стенками сот. Сплющивание частиц привело к образованию из них плотных слоистых пакетов. При исследовании методом TEM окисленный пек имеет онионоподобную структуру в объеме слоев пека. На поверхности слоев выделены слои переотложения окисленных летучих и отдельные онионоподобные наночастицы [4]. Слоистые структуры в составе окисленного каменноугольного пека по данным ИК спектроскопии состоят из полиароматических молекул. После обжига заготовок структура пекового кокса в них фуллереноподобная [5]. Граница между поверхностью базисных слоев графита и пекового кокса четкая. Пековый кокс в приграничной области структуру слоев стенок сот ТРГ не повторяет. После графитации структура графитированного пекового кокса содержит онионоподобные частицы. Они состоят из искривленных пакетов слоев, размеры пакетов достигают размеров 20 нм.

Физико-механические свойства, межплоскостные расстояния d_{002}, размер блоков мозаики в перпендикулярном слоям направлении L_c для фаз материала в спрессованной, обожженной и графитированной заготовках приведены в таблице. Степень графитации γ фазы графита стенок сот ТРГ определяли по формуле $\gamma = (0{,}344 - d_{002})/0{,}086$. Расчет L_c производили по формуле Шерера: $L_c = k\lambda/\beta\cos\theta$, где λ - длина волны рентгеновского излучения, k - поправочный коэффициент, θ - угол

дифракции. По данным таблицы после обжига заготовок образуется материал, похожий по плотности и механической прочности на стеклоуглерод. После графитации его плотность возрастает незначительно.

Таблица

Результаты рентгеноструктурных исследований

Материал заготовок	Кажущаяся плотность, г/см^3	Механическая прочность на сжатие, МПа	Фаза пека		Фаза графита ТРГ		
			d_{002}, нм	L_c, нм	d_{002}, нм	L_c, нм	γ
Спрессованный	1,2	-	0,374	0,83	0,3364	29,6	0,884
Обожженный	1,52	130	0,3655	1,17	0,3373	13,3	0,78
Графитированный	1,65	75	0,349	4,28	0,3405	13,55	0,407

Стенки сот имеют структуру монокристалла графита, и вычисленная величина L_c соответствует их толщине. Реально толщина стенок сот ТРГ составляет 5,3 нм [3]. Поэтому для соответствия вычисленной по формуле Шерера величине поправочный коэффициент k в ней нужно соответственно уменьшить. И он увеличивается после обжига и графитации в два раза. Изменение связано с изменением блочности нанопластинок. Возможно, что пластинки растрескались по толщине пополам, и это снизило вдвое величину L_c. Наиболее вероятно образование мелких блоков по длине стенок сот. Это снижает анизометрию блоков и увеличивает величину дополнительного поправочного коэффициента. Для материала спрессованных заготовок величина поправочного коэффициента максимальная, и составляет 5,5. При расчете числа слоев в окисленном пеке и коксе после обжига введение поправки приводит к величине менее одного слоя, и пакетная организация слоев в этом случае отсутствует. После графитации в графитированном пековом коксе пакеты содержат минимум 2 – 3 слоя, что соответствует онионоподобному структурированию.

По результатам рентгеноструктурных исследований стенки сот ТРГ в спрессованных заготовках имеют преимущественно структуру трехмерно упорядоченного кристалла графита. После обжига и после графитации величина γ значительно снижается. Эта величина соответствует доле слоев с межплоскостным расстоянием монокристалла графита, а остальные имеют турбостратное упорядочение. Снижение доли графитовых слоев после обжига оказывается в два раза меньше, чем после графитации. В результате графитации материала в фазе графита ТРГ более половины слоев имеют турбостратную упаковку.

Продольное сжатие стенок сот ТРГ связано с усадкой при коксовании скрепленных с ними слоев окисленного пека. При графитации в пековом коксе происходит образование онионоподобных слоистых структур. Это приводит к локальным линейным изменениям по толщине слоев пекового кокса, и это дополнительно сминает стенки сот, что вызывает перемещение графитовых слоев и снижение степени графитации. Усадки слоев окисленного каменноугольного пека при обжиге и при графитации приводят к смятию скрепленных с ними стенок сот ТРГ в параллельном и перпендикулярном слоям графита направлениях, с деформацией их кристаллической структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jing Wan *et al* // *J. Phys. D: Appl. Phys.* **51** 015302. https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6463/aa99af
2. Патент РФ № 2134656, 1999
3. Дмитриев А.В. // ХТТ, 2013, т. 47, № 6, с. 48 - 54. http://elibrary.ru/item.asp?id=20446800
4. Dmitriev A., Kulnitskiy B. // Materials today: proceedings, Vol. 5, no. 12, pp. 26068 - 26072. DOI: 10.1016/j.matpr.2018.08.031
5. Дмитриев А.В., Шанина О.М., Кульницкий Б.А. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». - 2016. - Т. 16. - № 1. - С. 149-156. DOI: 10.14529/met160122

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИИ

Дьячкова Т.П., Хан Ю.А., Буракова Е.А., Сухинин А.А., Титов Г.А., Рухов А.В.

ФГБОУ ВО «ТГТУ», город Тамбов

dyachkova_tp@email.ru

Углеродные наноструктуры (УНС) различных типов являются эффективными наполнителями полимерных матриц и используются с целью придания композитам высокой прочности, тепло- и электропроводности, термической стабильности, устойчивости к старению. Относительно недавно был выявлен факт, что при совместном использовании углеродных нанотрубок (УНТ) и других углеродных материалов (сажи, графена, оксида графена (ОГ), графеновых нанопластин (ГНП)) наблюдается синергетическое взаимодействие, проявляющееся в усилении эффектов по влиянию этих модификаторов на эксплуатационные характеристики полимерных композитов. Однако для достижения синергизма требуется правильный выбор способа совмещения компонентов в гибридный наполнитель, определение их оптимального соотношения, а также концентрации гибридного наполнителя в полимерном композите. Сведения об этом присутствуют в литературных источниках, но они весьма разрозненны и противоречивы. Основной причиной такой несистематичности, очевидно, является отсутствие учета особенностей морфологии УНС, применяемых в составе гибридных наполнителей.

Целью настоящего исследования явилась оценка влияния формы слоев УНТ, а также числа слоев и степени дефектности графеновых материалов, используемых в качестве смешанных модификаторов эпоксидных композитов. На первом этапе работ был осуществлен расчет эволюции систем «цилиндрическая УНТ – ГНП», «цилиндрическая УНТ – ОГ», «коническая УНТ – ГНП», «коническая УНТ – ОГ» методами молекулярной динамики

В идеальные модели цилиндрических и конических УНТ включены дефекты, которые обусловлены наличием на поверхности С-Н связей и функциональных групп, неоднократно детектируемых при исследовании реальных нанотрубок. Расчеты проводились в силовом поле ММ3 при помощи системы «Gromacs».

Установлено, что количество слоев в углеродных компонентах не оказывает заметного влияния на характер формирующихся упорядоченных структур. Морфология гибридной структуры, образующейся посредством самосборки, определяется, главным образом, формой графеновых слоев УНТ (значением угла конусности). Число слоев в углеродных компонентах является определяющим фактором при расчете оптимальных массовых концентраций, необходимых для полноценного армирования полимерной матрицы с целью достижения максимальных прочностных показателей или электрофизических характеристик.

Расчеты показали, что морфология сформированных гибридных частиц из УНТ и ГНП (в различных вариантах) практически не изменяется при введении полимерного компонента. В случае одновременного введения в полимерную матрицу УНТ и ГНП в большей мере взаимодействуют друг с другом, чем с макромолекулами эпоксидной смолы (ЭС). При этом тип структуры практически не отличается от того, который формируется в отсутствие полимера. Однако наличие на поверхности нанотрубок дефектов и кислородсодержащих функциональных групп способствует проникновению макромолекул ЭС в пространство между УНТ и ГНП. Дефектность ГНП практически не влияет на характер самосборки компонентов.

Для контролируемого формирования в объеме полимерной матрицы того или иного типа пространственной сетки требуется использование углеродных компонентов однородного состава (по диаметру и степени дефектности для УНТ; по числу слоев – для ГНП). Причем геометрические параметры необходимы для расчета концентрации вносимого в полимер гибридного наполнителя.

Для УНТ и ГНП с различными параметрами были рассчитаны концентрации, обеспечивающие формирование пространственных сеток различного типа в матрице на основе эпоксидной смолы «ЭД-20». Выработанный принцип позволяет проводить аналогичные расчеты и для других типов полимерных матриц.

Для уточнения геометрии сформированных при самосборке гибридных частиц и их устойчивости при ультразвуковом и термическом воздействии был проведен расчет системы, включающей фрагмент цилиндрической УНТ и ГНП (модель которой соответствует реально синтезированному материалу по содержанию кислород- и серосодержащих функциональных групп) в программе ORCA5 [1] методом XTB2 [2].

Результаты расчетов удовлетворительно коррелируют с данными исследования структуры и характеристик экспериментальных образцов гибридных наполнителей и эпоксидных композитов на их основе. По данным СЭМ-изображений, листы оксида графена оборачиваются вокруг цилиндрических УНТ, при этом с коническими УНТ формируются структуры с чередованием слоев состоящих из графеновых материалов и нанотрубок. Графеновые нанопластины при самосборке ведут себя как жесткая структура, не деформируются, на их поверхности происходит распределение нанотрубок.

В водных и эпоксидных дисперсиях более мелкие и стабильные частицы дисперсной фазы формируются из материалов конические УНТ/графен. Для стабилизации цилиндрических УНТ требуется более высокая концентрация графенового компонента. Эти данные согласуются со сведениями, полученными при обработке рамановских спектров гибридных материалов. Кроме того, было проанализировано влияние на конечные характеристики смешанных наполнителей способа сушки и режима измельчения.

Полученные материалы использованы для модифицирования эпоксидной смолы. Проанализировано влияние структуры и морфологии, а также функционализации компонентов наполнителя на механические свойства, электропроводность и термическую стабильность композитов. Определены оптимальные составы материалов и режимные параметры их приготовления. Полученные данные могут явиться основой для масштабного производства передовых полимерных композитов, обладающих конкурентными преимуществами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 22-23-01072).

ЛИТЕРАТУРА

1. Neese F. Software update: The ORCA program system—Version 5.0 // *WIREs Computional Molecular Science*. 2022. Vol. 12(5). P. 1606.
2. Bannwarth C., Ehlert S., Grimme S. *GFN2-XTB - An Accurate and Broadly Parametrized Self-Consistent Tight-Binding Quantum Chemical Method with Multipole Electrostatics and Density-Dependent Dispersion Contributions // Journal of Chemical Theory and Computation.* 2019. Vol. 15. P. 1652-1671.

СИНТЕЗ ГРАФЕНОВОГО МАТЕРИАЛА С ВЫСОКОЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАССЛОЕНИЯ

Евсеев З.И., Алексеев А.А.

Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск

zakevseev@gmail.com

Графен является двухмерной аллотропной модификацией графита и благодаря своим свойствам, привлек большой интерес научного сообщества. Одним из активно развивающихся направлений исследований является создание пористых электродных материалов на основе графена [1]. В отличие от активированных углей из природных прекурсоров, графеновые материалы позволяют лучше контролировать параметры устройств за счет полностью синтетической природы материала [1]. Кроме того, упорядоченная sp^2-структура графеновой решетки позволяет получить высокие показатели электрической проводимости и удельной поверхности. На практике, задача получения электродных материалов на основе графена обладает множеством технологических недостатков.

Наиболее распространенным методом получения чистого графена является химическое осаждение из газовой фазы (CVD). Однако, получать пористые материалы методом CVD является сложной задачей [2]. Кроме того, чистые графеновые листы легко коллапсируют в графитовую структуру через π-π взаимодействия, что усложняет получение трехмерных пористых структур [3]. Другим немаловажным недостатком данного метода является его высокая стоимость и низкая энергоэффективность. По этим причинам, наиболее часто используемым методом получения графена для применения в области электродных материалов, является химический синтез, например, методом Хаммерса [4]. Основным недостатком химического синтеза является получение сильно окисленного графена, который обладает диэлектрическими свойствами. Для улучшения электропроводящих свойств, как правило, применяют отжиг в инертной атмосфере для восстановления графитовой структуры [5], что значительно увеличивает стоимость материала. Создание пористой структуры с целью увеличения удельной поверхности выполняется химической активацией в щелочной среде, что может приводить к загрязнению ионами металлов, способствующему саморазряду электрохимических приборов на его основе [6]. Кроме того, из-за сильного окисления графена на этапе синтеза, всегда остаются остаточные кислородные группы, которые могут вступать в паразитные реакции с соединениями электролита, что может приводить к высокому уровню саморазряда, а также появлению нежелательной псевдоемкости или деградации электрохимического прибора [7]. Таким образом, важной задачей является разработка метода синтеза электродного материала с высокой удельной поверхностью на основе графена, с простым и недорогим методом синтеза, который позволяет получать графен с низкой степенью окисления, а также методик активации, позволяющих легко и быстро получать пористую структуру с высокой удельной поверхностью, без интродукции загрязнений.

В данной работе для синтеза графена использовался метод электрохимической эксфолиации в растворе неорганической соли, который позволяет быстро получать графен с малой степенью окисления [8]. Для подавления процесса окисления во время синтеза, был использован раствор NaCl для удаления реактивных кислородных групп, образующихся при диссоциации воды. Активация была выполнена с помощью теплового удара методом быстрого джоулева нагрева. Полученный материал был исследован методами спектроскопии комбинационного рассеяния света, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии, площадь поверхности была определена с помощью метода Брунауэра, Эммета, Теллера. Результаты данных исследований будут раскрыты в докладе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта FSRG-2022-0011.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang H., Shi H., Das P. et al. The Chemistry and Promising Applications of Graphene and Porous Graphene Materials // Advanced Functional Materials. 2020. Т. 30. №. 41. P. 1909035.
2. Чесноков В. В., Чичкань А. С., Бедило А. Ф. и др. Темплатный метод получения графена // Доклады Академии наук. – Федеральное государственное бюджетное учреждение" Российская академия наук". 2019. Т. 488. №. 5. С. 508-512.
3. Pérez E. M., Martín N. π–π interactions in carbon nanostructures // Chemical Society Reviews. 2015. Т. 44. №. 18. P. 6425-6433.
4. Tian Y., Yu Z., Cao L. et al. Graphene oxide: An emerging electromaterial for energy storage and conversion // Journal of Energy Chemistry. 2021. Т. 55. P. 323-344.
5. De Silva K. K. H., Huanf H., Joshi R. et al. Restoration of the graphitic structure by defect repair during the thermal reduction of graphene oxide // Carbon. 2020. Т. 166. P. 74-90.
6. Вольфкович Ю. М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор) // Электрохимия. – 2021. Т. 57. №. 4. С. 197-238.
7. Volfkovich Y. M., Rychagov A. Y., Mikhalin A. A. et al. Self-discharge of a supercapacitor with electrodes based on activated carbon cloth // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2022. Т. 910. С. 116198.
8. Vasilieva F. D., Kapitonov A. N., Smagulova S.A. et al. Mildly oxidized graphene oxide suspension for printing technologies //Materials Research Express. – 2018. – Т. 5. – №. 6. – С. 065608.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭМПИРИЧЕСКОЙ ФОРМУЛЫ МЭЗОНА НА ОСНОВЕ ЦЕПОЧЕЧНОЙ МОДЕЛИ ПРОВОДИМОСТИ ПОЛИКРИСТАЛЛА ГРАФИТА

Дмитриев А.В.[1], Ершов А.А.[2,3]

[1] Челябинский государственный университет, Челябинск
[2] Институт математики и механики им. Н.Н. Красовского, Екатеринбург
[3] Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

ale10919@yandex.ru

Для вычисления электропроводности искусственного графита используют длину свободного пробега фононов L_a при рассеянии на границах кристалликов [1, 2]. Полученные размеры совпадают для изотропного графита с определенными размерами кристалликов как областей когерентного рассеяния, определенных по уширению линий на рентгеновских дифрактограммах. Также эти размеры совпадают с вычисленными размерами кристалликов по положению температуры минимума температурной зависимости УЭС [3]. Для численной оценки проводимости искусственного графита используется цепочечная модель проводимости. Параметрами модели являются как размеры длины свободного пробега, так и габаритные элементы структуры в виде пластинок со структурой блочного монокристалла графита. Такая модель соответствует определяемым размерам кристаллитов, если считать их блоками мозаики в структурных элементах с ламелярной структурой.

Метод определения L_a [нм] по температуре, при которой достигается минимум УЭС искусственного графита. заключается в применении эмпирической формулы, предложенной в [3, 4] Мэзоном и подтвержденной в [1, 2, 4]:

$$L_a = \frac{1}{aT_{\min}^2}, \qquad (1)$$

где $T_{\min}$ [K] — температура минимума температурной зависимости УЭС в Кельвинах, $a = 0.143 \cdot 10^{-7}$ нм$^{-1}\cdot$K^{-2} — коэффициент пропорциональности.

Для теоретического обоснования формулы (1), а также для перспективного выражения коэффициента a через параметры микроструктуры поликристалла графита, предложено использовать цепочечную модель проводимости. Согласно этой модели температурную зависимость УЭС поликристалла графита можно выразить с помощью следующей формулы:

$$\rho^*(T) = K \cdot S(\varepsilon) \cdot \rho_a(T, L_a) \cdot \left(\chi\left(\nu^{-1} \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)}} \right) + \nu^{-1} \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)}} \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) + \nu^{-2} \frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T, L_a)} \cdot P_3 \right), \qquad (2)$$

где ρ^* [Ом·нм] — УЭС поликристаллического графита, K — коэффициент на текстуру, $S(\varepsilon)$ — коэффициент на плотность, $\chi(\mu) = \frac{1}{2}\left(1 + \mathrm{th}\left(\frac{1.2}{\mu} - \frac{\mu^2}{9}\right)\right)$ — срезающая функция, $\eta = \rho_a / \rho_c$ — анизотропия структурных элементов, $\nu = D / H$ — анизометрия структурных элементов, D [нм] — эффективный средний размер структурных элементов, H [нм] — эффективная средняя толщина структурных элементов, ε [нм] — эффективный линейный размер электрических контактов между структурными элементами, P_3 — доля структурных элементов, подключенных по противоположным сторонам оснований, $\rho_c(T)$ [Ом·нм] — УЭС структурных элементов перпендикулярно графитовой плоскости, $\rho_a(T, L_a)$ [Ом·нм] — УЭС структурных элементов параллельно графитовой плоскости.

В качестве ламелярных структурных элементов могут выступать, например, графитовые чешуйки для модельных материалов на основе природного чешуйчатого графита. В качестве $\rho_c(T)$ использовались данные для квазимонокристалла пирографита [5, табл. IV-24], для $\rho_a(T, L_a)$ — те же данные, но с поправкой Маттисена на размер блоков мозаики:

$$\rho_a(T, L_a) = k_1 \cdot T + k_2 \cdot L_a^{-1} \text{ [Ом·нм]},$$

где $k_1 = 1$ [Ом·нм·K^{-1}], $k_1 = 40$ [Ом·K^{-1}].

В случае $\nu = 26.2$ и $\varepsilon/D = 1/4$, $P_3 = 0.25$ и вычисленным по формуле Мэзона значении $L_a = 1/0.143 \cdot 10^{-7}/700^2 \approx 143$ нм температурная зависимость (2) достаточно хорошо накладывается на график температурной зависимости УЭС искусственного графита марки ГМЗ вдоль оси текстуры [5, табл. IV-26], как было показано в [6]. В то же время при варьировании параметра L_a и вычислении соответствующих температур минимума УЭС можно получить зависимость L_a и $T_{\min}$ между собой, которая хорошо согласует с эмпирической формулой Мэзона (рис. 1).

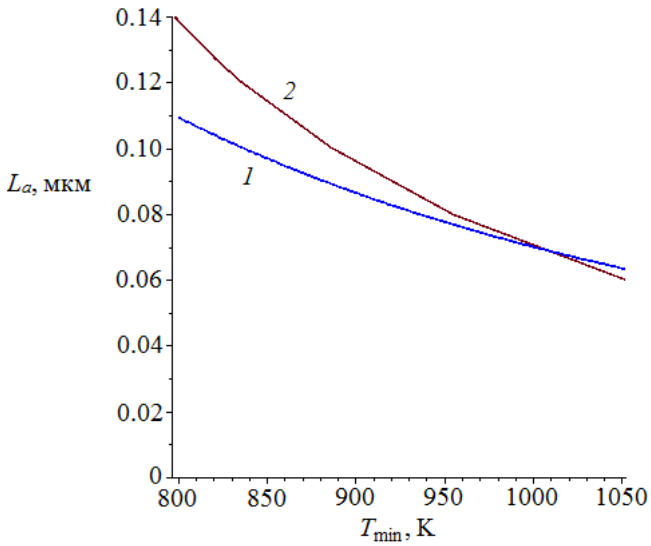


Рис. 1. Сравнение зависимости $T_{\min}(L_a)$, вычисленной по цепочечной модели, с эмпирической формулой Мэзона. 1 — по формуле Мэзона (1) 2 — по цепочечной модели (2)

ЛИТЕРАТУРА

1. Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. Методы определения среднего размера кристаллитов графита в базисной плоскости // Заводская лаборатория. 1973. № 10. С. 1201–1203.
2. Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. Тепло- и электропроводность конструкционных графитов в интервале 80-2500 К // Конструкционные материалы на основе графита: сборник научных трудов НИИГрафит. 1969. № 4. С. 59–66.
3. Mason I.B. The electrical resistance of polycrystalline carbons and graphites // In: “Conference on Industrial Carbons and Graphite, 1957”. London: The Society of Chemical Industry. 1958. P. 60 –73.
4. Лутков А.И., Вяткин С.Е., Дымов Б.К., Волга В.И., Лукина Э.Ю. // Конструкционные материалы на основе графита: сборник научных трудов НИИГрафит. 1965. № 2. С. 88.
5. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Справочник / под ред. В.П. Соседова. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
6. Ершов А.А., Дмитриев А.В., Давлетов Д.Б. Моделирование температурной зависимости удельного электрического сопротивления искусственного графита на основе изотропного кокса // ХТТ. 2021. № 6. С. 41–49.

НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТЫХ C-MeC КЕРАМИК И C-MeC/Me КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ БИОМОРФНЫХ УГЛЕРОДНЫХ КАРКАСОВ

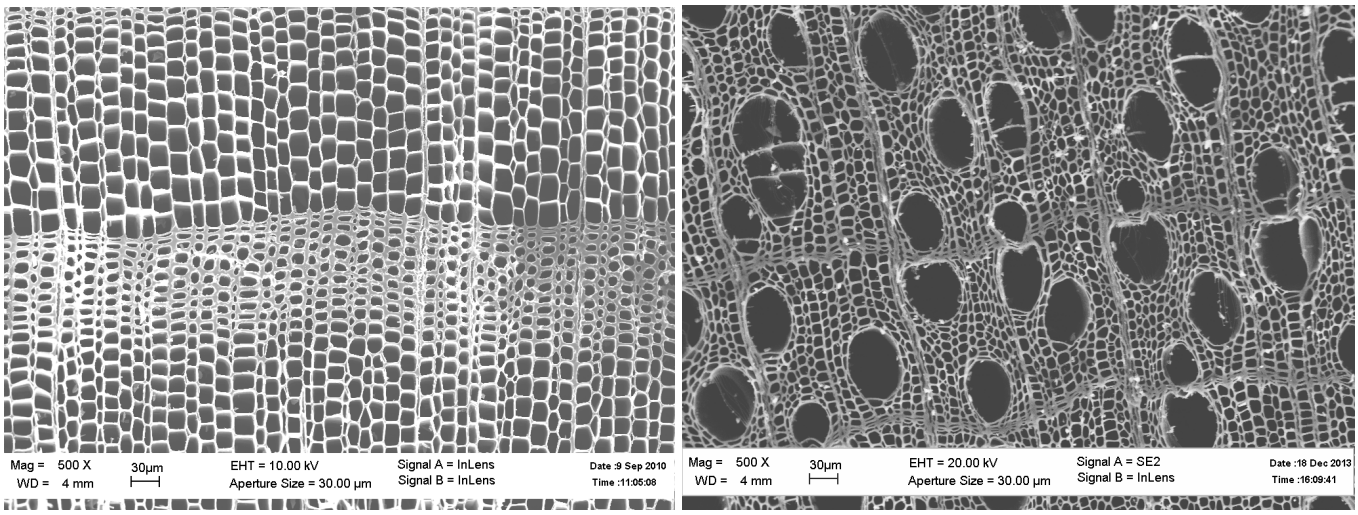
Ершов А.Е., Прохоров Д.В., Строганова Т.С., Шмытько И.М.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка

ershov@issp.ac.ru

Разработка новых подходов к получению материалов с заданной структурой и, как следствие, свойствами было и остается одной из основных задач материаловедения. Одним из перспективных методов управления структурой материалов является использование древесины в качестве основы для их получения. Это так называемые биоморфные материалы, активное исследование которых началось примерно 20-25 лет назад.

Для получения биоморфных материалов древесину пиролизуют, т.е. нагревают в бескислородной среде до температур ~800 °C и выше. В результате процесса образуется пористый углеродный материал, сохраняющий характерную для древесины микроканальную структуру, конкретные параметры которого (диаметр и протяженность каналов, общая плотность и т.д.) определяются выбором исходной породы (рисунок 1). В дальнейшем полученный биоуглеродный каркас может быть преобразован в каркасы на основе других соединений – карбидов, оксидов и нитридов – для чего применяют такие методы как LSI, CVD, PVD, золь-гель методики и др.



а) б)

Рис. 1 – Микроструктура биоморфных углеродных каркасов на основе: ели (а); березы (б).

В настоящее время в ИФТТ РАН активно ведутся работы по разработке нового метода получения пористых C-MeC керамик и композитов на их основе, который был назван методом инфильтрации через инертный расплав (ИИР) [1]. В данном методе в качестве среды для переноса карбидообразующего элемента к углероду каркаса используется расплав нереагирующего с углеродом вещества. Образец биоуглерода помещают в расплав, например Cu-Ti, который постепенно будет проникать в микроканалы, реагируя с углеродом с образованием карбида. Главное преимущество метода в том, что процесс можно проводить при достаточно низких температурах (800 – 1200 °C). Это существенно упрощает подбор материалов тигля, позволяет использовать длительные выдержки и проводить процесс в недорогих печах с металлическими или карбидокремниевыми нагревателями, что снимает ограничения на размеры и форму получаемых каркасов. Недостатком является длительность процесса, т.к. в общем случае его кинетика в значительной степени определяется скоростью диффузии карбидообразующего

элемента через расплав. В ряде систем также возможно образование тройных соединений (например, MAX-фаз), что дополнительно усложняет задачу.

К настоящему времени были исследованы такие систем Cu-Ti, Cu-Zr, Cu-Hf. Активно ведутся работы по системам Sn-Ti и Sn-Hf. Было показано, что в системах Cu-Zr и Cu-Hf активно происходят процессы рекристаллизации образующегося карбида. При длительных выдержках это приводит к увеличению размера зерна до уровня ~5-10 мкм, что больше толщины углеродной клеточной стенки, и, как следствие, ведет к разрушению каркаса. Это существенно ограничивает размеры образца до уровня ~0,5 см (в направлении роста древесины). В системе Cu-Ti также происходил распад стенок на отдельные зерна, однако размер этих зерен составлял ~0,1-2 мкм, т.е. процессы рекристаллизации происходили медленно, что довольно необычно, учитывая высокую температуру процесса, и требует дополнительного изучения.

Наилучшие результаты были получены в системах Sn-Hf и Sn-Ti. В системе Sn-Ti на поверхности углеродных стенок нарастал слой TiC отделенный от расплава слоем Ti_2SnC (рисунок 2). При некоторых параметрах процесса, в частности при использовании насыщенного титаном расплава олова, образовывался преимущественно TiC. При взаимодействии с системой Sn-Hf, образовывался преимущественно карбид гафния. В центральной части образцов присутствовало только три фазы – углерод, олово и карбид гафния, т.е. поступающий через расплав гафний быстро расходовался на образование карбида, и при охлаждении из расплава не выпадали интерметаллиды. На рентгенограммах границ образцов также была обнаружена MAX-фаза Hf_2SnC, т.е. эта фаза, вероятно, образуется при повышении содержания Hf в расплаве, когда нарастающий слой HfC начинает препятствовать реакции его образования.

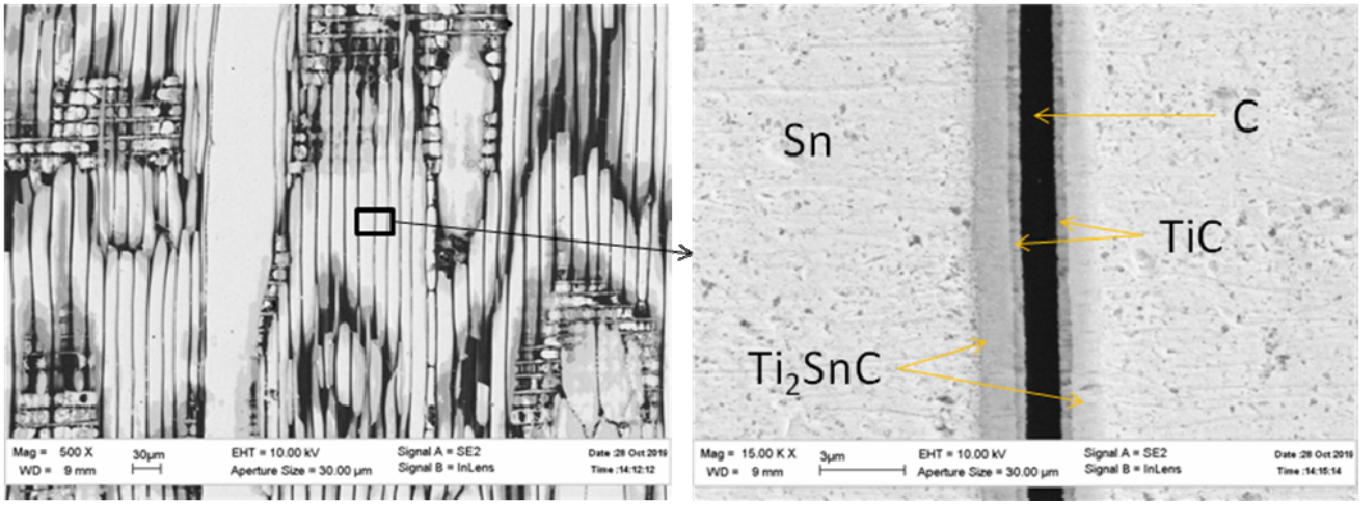


Рис. 2 – Микроструктура C-TiC каркаса с остаточным оловом

В обеих системах наблюдалось хорошее сохранение структуры исходного материала. Процесс заполнения протекал достаточно быстро, и за 6-7 суток происходила полная пропитка образцов длиной ~25 мм.

Из полученных образцов олово может быть удалено, в частности методами химического травления или путем испарения легкоплавкого олова в вакууме, что позволяет получить пористую MeC/C керамику. В дальнейшем такие пористые керамики также могут быть заполнены расплавом металла, позволяя получить MeC/C-Me композиты. При этом за счет микроканальной структуры и того факта, что переходные металлы хорошо смачивают свои карбиды, процесс будет происходить за счет капиллярных сил, что позволяет использовать бестигельный метод наложения и заранее задавать форму конечного изделия заготовке.

ЛИТЕРАТУРА

1. A E Ershov, D V Prokhorov, T S Stroganova and I M Shmytko New method of obtaining heat-resistant biomorphic composites with carbide reinforcement 2020 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 848

ОБ ОБРАЗОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР ПРИ МИКРОВОЛНОВОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Заритовский А.Н.[1], Котенко Е.Н.[1], Грищук С.В.[1], Глазунова В.А.[2]

[1] ГБУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк
[2] ГБУ «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк

zaritovski@gmail.com

Микроволновый (МВ) метод успешно используется для прямой карбонизации (обуглероживания) органических материалов с преобразованием их в углеродные наноструктуры под действием сверхвысокочастотного электромагнитного излучения [1].

МВ синтез углеродных наноструктур представляет собой сложный многопараметровый процесс, включающий стадии карбонизации и структурирования промежуточных продуктов, протекание которого определяется рядом взаимосвязанных факторов и зависит от природы трех основных необходимых элементов, а именно: от источников углерода, наночастиц катализатора и способа подвода энергии [2].

Выбор источника углерода является важным для синтеза углеродных нанотрубок (УНТ), поскольку состав и свойства углеродного предшественника влияют на морфологию, скорость роста и свойства УНТ, а также на срок службы катализатора [3–5].

В данной работе представлены экспериментальные результаты исследований поведения ряда полимерных материалов, выступающих в роли доноров углерода и являющихся предшественниками углеродных нанотрубок в температурном микроволновом каталитическом синтезе. В качестве углеродных прекурсоров использовались синтетические и природные полимерные материалы с различным содержанием углерода (полистирол, полипропилен, полиэтилентерефталат, поливиниловый спирт, целлюлоза, гуминовые кислоты).

Изучение применения синтетических полимеров в качестве сырья для получения углеродных наноматериалов представляет самостоятельный интерес в плане решения экологической проблемы загрязнения окружающей среды пластиковыми отходами.

Эксперименты проводились в присутствии веществ-предшественников металлических катализаторов из ряда соединений кобальта и никеля (оксалаты, ацетаты, ацетилацетонаты), их смесей, железа (ферроцен, соединения внедрения графита с хлоридом железа (III)), порошков металлического железа и никеля, а также металлических железа и никеля, химически осажденных на графитовую матрицу.

В роли компонента реагирующей смеси, регулирующего диэлектрические характеристики реакционной среды и определяющего температуру процесса за счет поглощения и преобразования энергии микроволн в тепловой показатель, использовались мелкодисперсный графит или углеродное волокно, являющиеся, как известно, хорошими абсорбентами микроволн.

Опыты осуществлялись в модифицированной мультимодовой микроволновой печи (частота 2450 МГц) с регулируемой мощностью (200–1000 Вт), снабженной устройством для подачи газов и отвода газообразных продуктов реакции. Практически во всех случаях при создании необходимых диэлектрических параметров среды (достигается экспериментальным подбором количества рецептора) непродолжительный процесс (1–7 мин) характеризуется образованием точечных микродуговых разрядов, интенсивным газовыделением, сопровождающим пиролиз реакционной массы, быстрым ростом температуры.

Синтезированные черные порошки очищают последовательной обработкой органическими растворителями, неорганическими кислотами, нагревом в токе воздуха при температуре 400–450 ºС в течение 3 часов. Строение полученных продуктов подтверждено данными электронной микроскопии.

Как показали исследования, эффективное микроволновое преобразование изученных полимерных материалов происходит только в присутствии поглотителей-преобразователей МВ энергии, независимо от характера предшественника металлического катализатора или весового

соотношения реагирующих компонентов, и приводит к образованию смеси углеродных наноструктур разупорядоченной морфологии с преобладающим содержанием в смеси при экспериментах с полистиролом, полипропиленом, полиэтилентерефталатом многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в виде спутанных и изогнутых образований диаметром 20–90 нм. Кроме того, среди продуктов реакции идентифицированы бамбукообразные МУНТ, сферические нанообразования, содержащие металл, закапсулированный в углеродную оболочку, малослойные частицы графена и ряд других продуктов превращений (рис. 1).

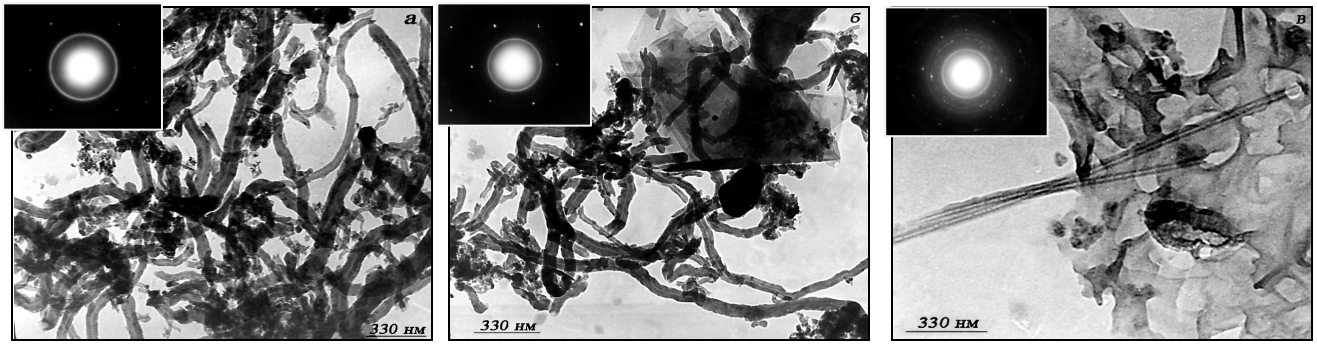


Рис. 1 – Типичные ПЭМ-микрофотографии и электронограммы продуктов МВ пиролиза (х30000): полистирола (*а*), полиэтилентерефталата (*б*), поливинилового спирта (*в*).

Электронограммы демонстрируют дифракционную картину, присущую поликристаллическим образцам (размытые кольца), которая подтверждает образование углеродных нанотрубок. Наблюдаются также гексагональные рефлексы, относящиеся к малослойным частицам графена. В случае (*в*) картина электронной дифракции указывает на наличие аморфного и большого числа разориентированных слоев турбостратного углерода.

Таким образом, в результате исследований поведения полимерных материалов в условиях микроволнового каталитического синтеза установлено, что высокое содержание углерода в исходном материале является одним из основных показателей, способствующих образованию углеродных наноструктур, однако не является определяющим для синтеза УНТ. Вместе с тем наличие кислорода и кислородсодержащих функциональных групп в структуре углеродного предшественника негативно сказывается на процессе МВ синтеза УНТ и выходе конечного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kang Ch., Huang Y., Yang H. et al. A Review of Carbon Dots Produced from Biomass Wastes // Nanomaterials. 2020. V. 10. Is. 11. Art. 2316. DOI: 10.3390/nano10112316.
2. Zakaria N.Z.J., Rozali S., Mubarak N.M., S. Ibrahim. A review of the recent trend in the synthesis of carbon nanomaterials derived from oil palm by-product materials // Biomass Conversion and Biorefinery. 2022. P. 1–31. DOI: 10.1007/s13399-022-02430-3.
3. Kumar R., Singh R.K., Singh D.P. Natural and waste hydrocarbon precursors for the synthesis of carbon based nanomaterials: Graphene and CNTs // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 58. P. 976–1006. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.120.
4. Salema A.A, Ani F.N. Pyrolysis of oil palm empty fruit bunch biomass pellets using multimode microwave irradiation // Bioresource Technology. 2012. V. 125. P. 102–107. DOI: 10.1016/-j.biortech.2012.08.002.
5. Ren S., Xu X., Hu K. et al. Structure-oriented conversions of plastics to carbon nanomaterials // Carbon Research. 2022. V. 1. Art. 15. DOI: 10.1007/s44246-022-00016-2.

ИЗУЧЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ МАТРИЦАХ ПРИРОДНОГО И ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ МЕТОДОМ НЕЙТРОННО-АКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Иванников С.И., Маркин Н.С., Земскова Л.А.

ФГБУН Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия

zemskova@ich.dvo.ru

Существует ряд природных и техногенных объектов с высоким содержанием углерода. К ним относятся металлоносные угли, черные и графитовые сланцы, графитовые руды и концентраты, в которых углерод находится в тесной связи с неорганической составляющей. Перечисленные природные объекты являются источниками различных ценных продуктов, в том числе стратегически важных металлов, которые обычно присутствуют в них в достаточно низких концентрациях. Поэтому достоверное определение металлов и их извлечение из таких сложных по составу объектов является непростой проблемой.

За последние 20 лет интенсивных исследований установлено, что металлоносные угли содержат благородные и редкие металлы в концентрациях, приближающихся к промышленному уровню. Не представляется возможным выделить эти металлы из углей традиционными методами. Однако, при этом зола и шлак рассматриваются как предпочтительный источник для их извлечения. В разрабатываемых схемах переработки золошлаковых отходов (ЗШО) наряду с получением магнитной железосодержащей фракции, алюмосиликатных микросфер, инертной массы алюмосиликатного состава выделяют углеродсодержащий продукт, который состоит из большого количества несгоревших частиц углерода (недожега), кокса и полукокса и может быть возвращен в производственный цикл. Для создания рациональных способов комплексной переработки ЗШО и оценки возможности попутного извлечения металлов важно установить содержание ценных металлов в различных фракциях отходов. Наиболее актуальной является оценка содержания дорогих и редких металлов, имеющих сродство к углероду, например золота и скандия, присутствующих в углях и концентрирующихся в продуктах их сжигания [1, 2].

Вопросы поведения и трансформации золота в процессе горения угля, формах его переноса остаются открытыми. Их решение должно создать фундаментальную базу для разработки технологий попутного извлечения золота из углей в процессе его сжигания. Сведения о перераспределении Au противоречивы. С одной стороны утверждается, что золото при температурах горения угля диспергирует в наноразмерную форму и большая часть золота, присутствующая в углях, при его горении улетучивается вместе с дымом [3]. С другой стороны, зола содержит значительную часть несгоревшего углерода, и в топке остается в основном золото, законсервированное в недожегах, либо достаточно крупные частицы золота, не транспортируемые газовыми тепловыми потоками [1].

Скандий может быть связан как с органическим, так и с минеральным веществом угля. Остаются неясными соотношения этих форм в разных типах углей и направленность изменения форм нахождения на разных стадиях углеобразовательного процесса. К тому же не установлены фазы – концентраторы элемента в аномально скандиеносных углях [2].

Анализ содержащихся в углеродной фракции ЗШО компонентов требует сложных подготовительных операций или разработки методик, без озоления с целью избежать потерь определяемых элементов. Проблема определения элементов в ультрамалых концентрациях может быть решена с использованием неразрушающего метода – инструментально нейтронно-активационного анализа (ИНАА), который относится к одному из самых высокочувствительных современных аналитических методов. ИНАА основан на облучении анализируемого вещества потоком нейтронов определенной энергии (чаще всего тепловыми) и образовании в результате ядерных реакций дочерних радионуклидов, по активности которых ведется определение материнских элементов в пробе. Как правило, определение методом ИНАА проводят на реакторе.

Однако в качестве источников нейтронов для метода ИНАА можно использовать и компактные радионуклидные источники, например ^{252}Cf.

В работе определение содержания скандия и золота в пробах ЗШО и продуктах их переработки осуществлялось с использованием метода ИНАА на разработанной в Институте химии ДВО РАН установке, выполненной на базе радионуклидного источника нейтронов ^{252}Cf (ГНЦ НИИАР, Димитровград, Россия). Длительность активации образцов составляла 7-14 дней, время выдержки облученных материалов перед измерением наведенной активности 1 сутки. Определение наведенной активности выполнено с применением детектора GC2018 («Canberra», США).

Первичная градуировка метода осуществлялась с помощью стандартных образцов минерального сырья OREAS (Ore Research & Exploration Pty Ltd, Australia). Верификация результатов метода ИНАА проводилась путем определения Sc и Au в стандартных образцах сланца черного СЧС-1 и СЛг-1 (ИГХ СО РАН, Иркутск, Россия), в которых содержание элементов было предварительно установлено другими методами анализа: АЭА, АЭА-ИСП, МС-ИСП, ПР-ААА и др. Порог определения методом ИНАА составил для Sc – 1,6 г/т, а для Au – 0,02 г/т.

В качестве объектов исследования выбрана зола (и некоторые продукты ее фракционирования) с полигона крупнейшей тепловой электростанции Приморского края – Приморской ГРЭС, а также образцы черного сланца с месторождения Приморского края. Как показывают результаты исследования, в процессе сжигания углей наблюдается перераспределение Sc в зольных отходах – происходит улетучивание части скандия, составляющего органическую форму, тогда как магнитная фракция обогащается скандием; содержание золота - на пороге его определения (см. таблицу).

В работе показана возможность определения Sc и Au в углеродсодержащем минеральном сырье методом ИНАА с радионуклидным источником ^{252}Cf. Полученные аналитические данные могут быть использованы при разработке схем извлечения благородных и стратегически важных металлов из ЗШО от переработки горючих ископаемых, углей и горючих сланцев.

Таблица

Содержание Sc и Au в углеродсодержащем минеральном сырье, по данным ИНАА

Название пробы	$M_{пр}$, г	Sc, г/т	Au, г/т
Чёрный сланец СЧС-1А	50,0	17,3 ± 1,4	0,12 ± 0,05
Чёрный сланец СЛг-1А	50,0	19,7 ± 2,4	2,42 ± 0,33
Зола Приморской ГРЭС (исходная проба 1)	42,8	28,5 ± 2,4	0,03 ± 0,01
Зола Приморской ГРЭС (исходная проба 2)	41,7	22,9 ± 1,9	<0,02 ± 0,02
Недожег Приморской ГРЭС (проба 1)	15,9	13,0 ± 2,2	<0,02 ± 0,02
Недожег Приморской ГРЭС (проба 2)	15,3	14,1 ± 0,9	0,02 ± 0,01
Магнитная фр. золы Приморской ГРЭС (проба 1)	106,9	40,1 ± 2,9	<0,02 ± 0,02
Магнитная фр. золы Приморской ГРЭС (проба 2)	115,2	35,1 ± 2,5	<0,02 ± 0,02
Графитовый сланец (Приморский край)	29,2	9,5 ± 2,0	0,05 ± 0,03

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Государственное задание № 0205-2023-0002.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lavrik N., Henning P. Gold in ash and slag material of the Primorsk hydroelectric power // E3S Web of Conferences. EDP Sciences. 2020. Vol. 192. P. 03011.
2. Арбузов С.И., Маслов С.Г., Ильенок С.С. Формы соединений скандия в углях и торфах (обзор) // Химия твердого топлива. 2015. №. 3. С. 39-39.
3. Кузьминых, В.М., Сорокин А.П., Рождествина В.И., Зубенко И.А. Образование дисперсных и наноминеральных форм золота и возможность их извлечения из технологических растворов // Прогрессивные методы обогащения и комплексной переработки природного и техногенного минерального сырья (Плаксинские чтения – 2014). ТОО «Арко», Караганда. 2014. 624 с.

ДАТЧИК КОНТРОЛЯ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Иванов А.Н.[1], Семенов С.О.[2], Васильева Е.Д.[1,3]

[1] Институт физико-технических проблем Севера СО РАН, г. Якутск
[2] ФИЦ «Якутский научный центр» СО РАН, г. Якутск
[3] СВФУ им. М. К. Аммосова, г. Якутск

ivanovafan98@mail.ru

Среди множества неразрушающих методов контроля полимерных композиционных материалов (ПКМ) одним из перспективных методов исследования является мониторинг состояния полимерной матрицы, включающей углеродные датчики. Углеродные датчики могут быть изготовлены с использованием материалов на основе углерода, таких как углеродные волокна, углеродные нанотрубки или графен.

Углеродные датчики чувствительны к изменениям нескольких параметров, включая температуру, деформацию, влажность и могут давать показания температуры в режиме реального времени [1]. Аналогичным образом, углеродные датчики могут обнаруживать изменения в деформации материала и предоставлять информацию о его механическом поведении и потенциальной деформации. Известны способы использования углеродных датчиков для обнаружения изменений в электромагнитных полях материала и предоставлять информацию о его структурной целостности и потенциальных дефектах [2]. Такие датчики могут быть использованы для неразрушающего контроля материала с целью обнаружения любых внутренних дефектов или повреждений. Добавление углеродного материала (такого как углеродные волокна, углеродные нанотрубки сокращенно УНТ и графен) придает полимерным материалам лучшие механические свойства, улучшенные оптические и электрические свойства [3]. УНТ обладают превосходными механическими, тепловыми, оптическими и электрическими свойствами, сочетание которых в реактопластах используется для создания сверхпрочных материалов, носимой электроники и т. д.

В настоящей работе исследованы внутреннее сопротивление, а также сопротивление при механическом одноосном сжатии наполненной матрицы двух видов на основе эпоксидной смолы, модифицированной углеродными нанотрубками (0,25 % по масс.) гомогенизированных механическим или ультразвуковым способом. Гомогенизацию ультразвуковым методом проводили на аппарате «ВОЛНА-М» при интенсивности излучения 15 Вт/см^2 в течение 20 минут и механическим способом при помощи лопастного смесителя со скоростью вращения 500 об/мин в течение 20 мин.

Для проведения эксперимента по определению электрических свойств двух матриц на основе эпоксидной смолы были подготовлены круглые образцы диаметром 45 мм и толщиной 2 мм. Измерительное устройство и лабораторный источник питания подключались непосредственно к образцам (рис.1).

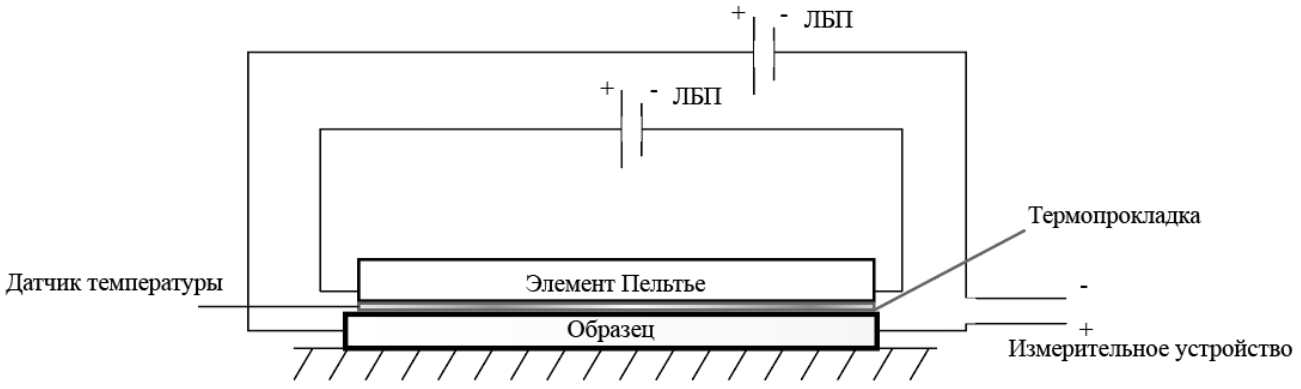


Рис. 1. Схема подключения элемента Пельтье, датчика температуры и измерительного устройства к образцу

На первом этапе для каждого образца были сняты показания в свободном состоянии для определения базовых электрических характеристик. На втором, образцы подвергались одноосному сжатию с возрастающей силой, и регистрировались соответствующие показания напряжения и сопротивления. На третьем, образцы нагревались с помощью элемента Пельтье до 60 □, при этом снимались соответствующие показания напряжения и сопротивления.

В результате измерений электрических свойств образцов при одноосном сжатии (рис. 2) при наличии некристаллических областей образец с ультразвуковой гомогенизацией (ГУЗ) имеет более стабильные электрические свойства, чем образец с механической гомогенизацией (ГМ).

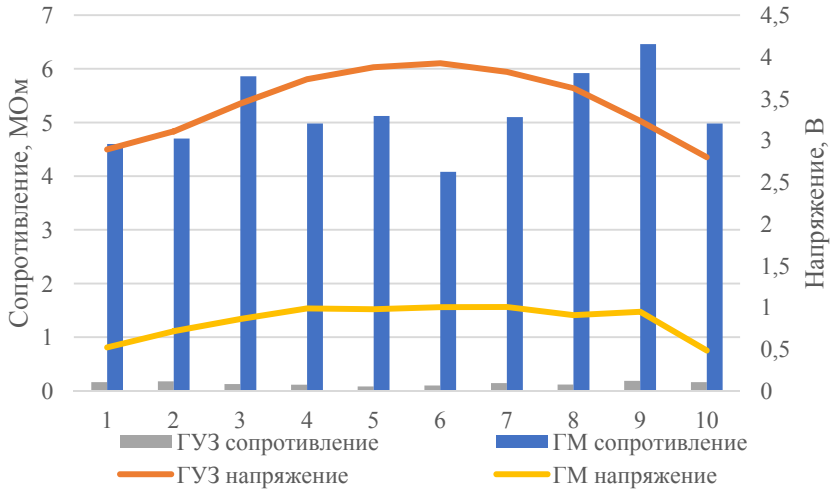


Рис. 2. Электрические свойства образцов при одноосном сжатии

В результате измерений электрических свойств образцов при нагреве до 60 □ элементом Пельтье напряжение увеличивалось для обоих образцов (на 20% для ГУЗ, на 9% для ГМ), сопротивление образца ГУЗ увеличилось на 40%, ГМ снизилось на 15%.

Дальнейшее изучение характеристик матрицы, включающее поведение матрицы при влагонасыщении, УФ-излучении и т.п. требуют проведения дополнительных испытаний, в данной работе показана пригодность использования малого количества (0,25%) УНТ с ультразвуковой гомогенизацией в качестве средства мониторинга характеристик посредством измерения электрических показателей.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FSRG-2021-0019, при частичной поддержке Дизайн-центр электроники Север (FSRG-2022-0011).

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen Y. F. et al. Achieving highly electrical conductivity and piezoresistive sensitivity in polydimethylsiloxane/multi-walled carbon nanotube composites via the incorporation of silicon dioxide micro-particles //Composites Science and Technology. 2019. V. 177. P. 41-48.
2. Tang Z. H. et al. Comprehensive evaluation of the piezoresistive behavior of carbon nanotube-based composite strain sensors //Composites Science and Technology. 2021. V. 208. P. 108761.
3. Loos, Marcio. Carbon nanotube reinforced composites: CNT Polymer Science and Technology. Elsevier, 2014.

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНОГО НАНОСЛОЯ, СФОРМИРОВАННОГО НА ПОЛИУРЕТАНЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМ МЕТОДОМ

Иванов Я.Н.[1], Чудинов В.С.[2], Шардаков И.Н.[2], Морозов И.А.[2], Беляев А.Ю.[2]

[1] Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь
[2] Институт механики сплошных сред УрО РАН, Пермь

ivanovya@psu.ru

В настоящее время активно развивается ионно-плазменная обработка полимерных материалов. При имплантации высокоэнергетических ионов азота в углеродсодержащий полимер, в его поверхностном слое протекает процесс карбонизации. В результате обработки, на поверхности полимерных материалов формируется графитоподобный углеродный нанослой [1]. Известно, что наличие такого углеродного нанослоя, повышает биосовместимость поверхности полимеров [2, 3]. Это делает привлекательным использование обработанных плазмой полимерных материалов в медицине.

Один из наиболее используемых полимерных материалов в медицине является полиуретан. Полиуретановые изделия, которые используются в медицине, испытывают различные деформации при эксплуатации. Например, протез клапана сердца деформируется до 50%, протез сосуда испытывает деформации до 20% [4,5]. В связи с тем, что углеродный слой на полиуретановом изделии деформируется, становится актуальной задача определения упругих и прочностных характеристик углеродного слоя.

В работе представлены результаты исследования механических свойств, структуры, а также морфологии поверхности углеродного слоя, сформированного на поверхности полиуретана при разных флюенсах ионно-плазменной обработки.

Полиуретановые пластины синтезировались в лабораторных условиях из уретанового форполимера с концевыми изоцианатными группами на основе простого полиэфира и 2,4-толуилендиизоцианата. Для отверждения форполимера использовалась комбинация смесей отвердителей МОКА, полифурита и Воранола (Лапромол) RA640. После синтеза из пластины вырубались образцы необходимого размера для исследования. Образцы обрабатывали в вакуумной камере потоком ионов азота энергией 20 кэВ.

Морфология поверхности исследовалась с помощью атомно-силовой микроскопии в полу-контактном режиме работы. Упругие свойства материала оценивались с помощью эксперимента на одноосное растяжение. Эксперимент проводился по предложенной нами ранее методике, в которой модуль упругости углеродного слоя вычислялся по экспериментальным данным с помощью модели композитного стержня [6]. Статическая прочность углеродного слоя исследовались с помощью одноосно растягивающего устройства, разработанного нами для цифровой системы оптической микроскопии Hirox. Структурные изменения в поверхностном слое полиуретана в результате воздействия потока ионов оценивали по результатам инфракрасной Фурье-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения, спектроскопии комбинационного рассеивания света, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса и спектральной эллипсометрии.

На полученных АСМ-изображениях, наблюдается складчатая структура поверхности углеродного слоя, сформированного на полиуретане. Найдены зависимости среднеквадратичной шероховатости и длины волны складки от флюенса ионно-плазменной обработки. Получены значения модуля упругости и разрушающей деформации углеродного слоя при разных флюенсах ионно-плазменной обработки. Обнаружено, что основное изменение механических свойств углеродного слоя, сформированного на полиуретане, происходит при дозе ионной обработки $3x10^{15}$ ион/см^2. При обработке флюенсами выше данного значений скорость изменения механических свойств замедляется. Также и полученные зависимости изменений в структуре углеродного нанослоя от дозы ионно-плазменной обработки, показывают, что при достижении

значения флюенса обработки равного $3x10^{15}$ ион/см^2 происходит насыщение процесса карбонизации в поверхностном слое.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/875 от 04.04.2022 г. и в рамках государственного задания ИМСС УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kondyurin A., Bilek M., Ion Beam Treatment of Polymers. Application aspects from medicine to space. Second Edition. Oxford: Elsevier. 2014.P 268.
2. Kondyurina I., Shardakov I, Nechitailo G. et al. Cell growing on ion implanted polytetrafluorethylene // Appl. Surf. Sci. 2014. V. 314. P. 670-678.
3. Chudinov, V., Kondyurina, I., Terpugov, V. et al. Plasma Ion Treatment of Polyurethane Implants for Reducing the Foreign Body Rejection Rate // Biomed. Eng. 2020., V. 54, P 255–257.
4. Wijeyaratne S., Kannangara L. Safety and efficacy of electrospun polycarbonate-urethane vascular graft for early hemodialysis access: first clinical results in man // J. Vasc. Access. 2011. V. 12. P. 28-35.
5. Kütting M, Roggenkamp J, Urban U. et al. Polyurethane heart valves: past, present and future // Expert Rev. Med. Devices. 2011. V. 8. P. 227-233.
6. Shardakov I., Ivanov Y., Chudinov V. et al. Mechanical characteristics of the carbonized layer on the surface of polyethylene treated by the ion-plasma method // Procedia Structural Integrity. 2022. V. 37. P. 1065-1072.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ, ВОЗНИКАЮЩИХ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

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

[1] Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Центр композиционных материалов, Москва
[2] Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», Лаборатория "ЛУЧ", Москва

ignatyev.s.11@gmail.com

Благодаря высоким эксплуатационным характеристикам, в частности, высокими для полимеров рабочими температурами в сочетании с повышенными механическими свойствами, химической и окислительной стойкостью суперконструкционные полимеры активно используется в современной промышленности. К недостаткам можно отнести небольшие объемы производства, что приводит к высокой стоимости готовых изделий из них. В следствие чего, существует актуальная научно-исследовательская задача разработки материалов аналогов суперкострукционных полимеров, обладающих сопоставимым набором свойств при более низкой стоимости.

Перспективной заменой выступает новый класс материалов с полимерными матрицами подвергнутыми низкотемпературной карбонизации, наполненных различными мелкодисперсными наполнителями и обладающие сопоставимым набором механических, тепловых, электрических и трибологических свойств, в сочетании с тепловой стойкостью в следствие их теплового старения [1]. Процесс получения композиционных материалов на основе карбонизованных полимерных матриц состоит из трех основных этапов: смешение компонентов с помощью резиносмесительных лабораторных вальцев, вулканизация эластомерной заготовки при постоянный температуре и времени, низкотемпературная карбонизация.

Важным аспектом при формировании изделий любого назначения является контроль остаточных напряжений, закладывающихся в материал на всех стадиях его получения и в существенной степени влияющих на срок его службы (образование трещин, снижение усталостной долговечности и т.д.). Понятие остаточных напряжений связано с растягивающими или сжимающими напряжениями, которые существуют в материале в состоянии покоя (без прилагаемых внешних нагрузок). Возникновение подобных напряжений в композиционных материалах обусловлено, в первую очередь, существенным несоответствием механических свойств эластомерной матрицы и армирующих элементов. Также, существенный вклад в образование внутренних напряжений могут вносить технологические особенности производства композитов (прессование, термическая обработка). По своей природе, остаточные напряжения могут быть определены как макроскопические или микроскопические [2].

Для определения величины остаточных напряжений в полимерных композиционных материалах существует достаточно широких спектр, как разрушающих, так и не разрушающих методов, применимость которых определяется структурными особенностями каждого композита. К наиболее перспективным методам относятся: метод определения кривизны объекта, метод удаления слоев, метод сверления, интерферометрия, метод освобождения, метод рамановской спектроскопии и рентгенографический метод [2].

В данной работе представлены результаты определения остаточных напряжений в композиционных материалах на основе карбонизованных полимерных матриц с помощью трех различных методов: метода цифровой спекл-интерферометрии, метода ионного сверления колец и метода рентгенографического определения внутренних напряжений (рисунок 1).

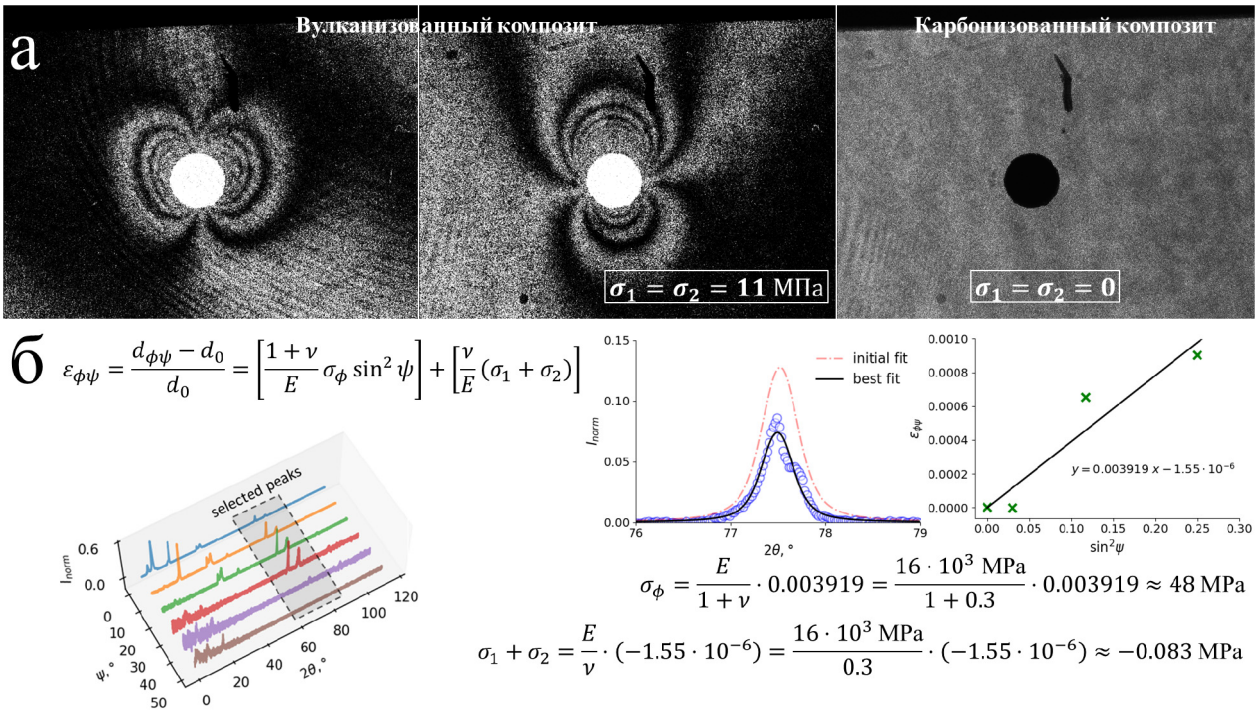


Рисунок 1 – Определение остаточных напряжений композиционных материалов метода цифровой спекл-интерферометрии (а); Определение остаточных напряжений композиционных материалов рентгенографическим методом (б)

Анализ полученных данных демонстрирует их применимость к исходным материалам и ограниченную применимость указанных методов при оценке остаточных напряжений после проведения низкотемпературной карбонизации. В качестве альтернативы следует рассматривать использование классических методик на базе контурного или тензометрического методов.

К основным проблемам использованных методик можно отнести:

1. Метод цифровой спекл-интерферометрии – низкая чувствительность метода при расчете остаточных напряжений карбонизованных образцов композиционных;
2. Метод ионного сверления колец – высокая пористость материала, соизмеримая с размером ионного пучка, препятствующая нормальному травлению поверхности кольца;
3. Рентгенографический метод – высокая гетерогенность структуры, вносящая существенный вклад в ошибку определения остаточных напряжений.

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. Kandil F., Lord J., Fry A. and Grant P. "A Review of Residual Stress Measurement Methods, NPL Report MATC (A) 04 (2001).

ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С НИЗКИМ КОЭФФИЦИЕНТОМ ОТРАЖЕНИЯ В ВИДИМОМ И ИК ДИАПАЗОНЕ

Иштеев А.Р., Шаповалова О.В.

ФИЦ ХФ РАН, Москва, ул. Косыгина 4
отдел специальных материалов и технологий

arturishteev@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) предложены в качестве светопоглощающего материала с низким отражением [1]. УНТ – это тип наноструктур, обладающих уникальными механическими [2,3], электрическими и оптическими [4] свойствами.

Помимо своих светоулавливающих свойств, УНТ обладают высокой стабильностью и прочностью, что делает их привлекательным выбором для практического применения.

Вертикально ориентированные углеродные нанотрубки (ВОУНТ) зарекомендовали себя как материал с низким отражением в видимом и инфракрасном диапазонах.

В работе представлено исследование оптических свойств ВОУНТ, обладающих отражением менее 0,1% в видимой и инфракрасной областях спектра в широком диапазоне углов падения и отражение света (рисунок 1). Данные получены на спектрофотометре Agilent Cary 5000 с приставкой UMA. Материал обладает низким коэффициентом отражения во всем диапазоне измерения (500 – 2500 нм).

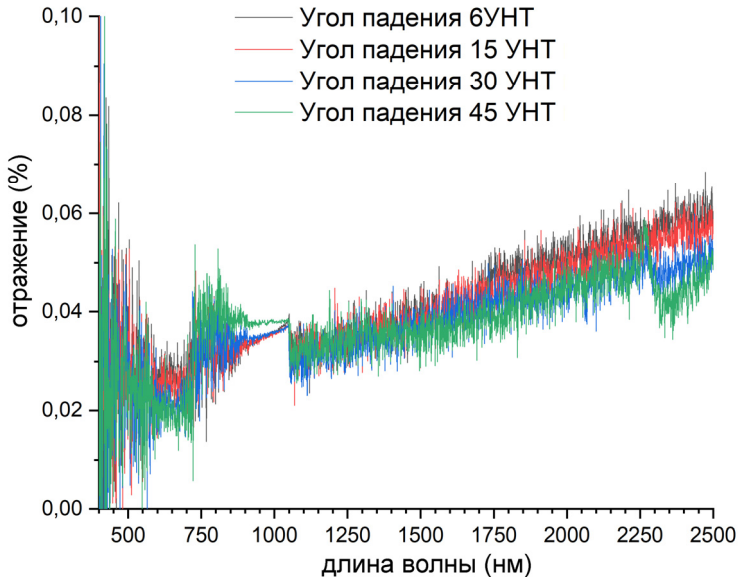


Рисунок 1 – спектр отражения УНТ при углах 6, 15, 30 и 45 градусов

Толщина углеродного слоя составляет 185 мкм (рисунок 2А) и формируется методом химического осаждения из газовой фазы (ХОГФ) на каталитической подложке. Катализатором роста ВОУНТ является слой железа на поверхности подложки-носителя. Плотность массива ВОУНТ позволяет образовывать самоорганизующееся полотно из массива углеродных нитей (рисунок 2Б) за счет ван-дер-ваальсовых связей.

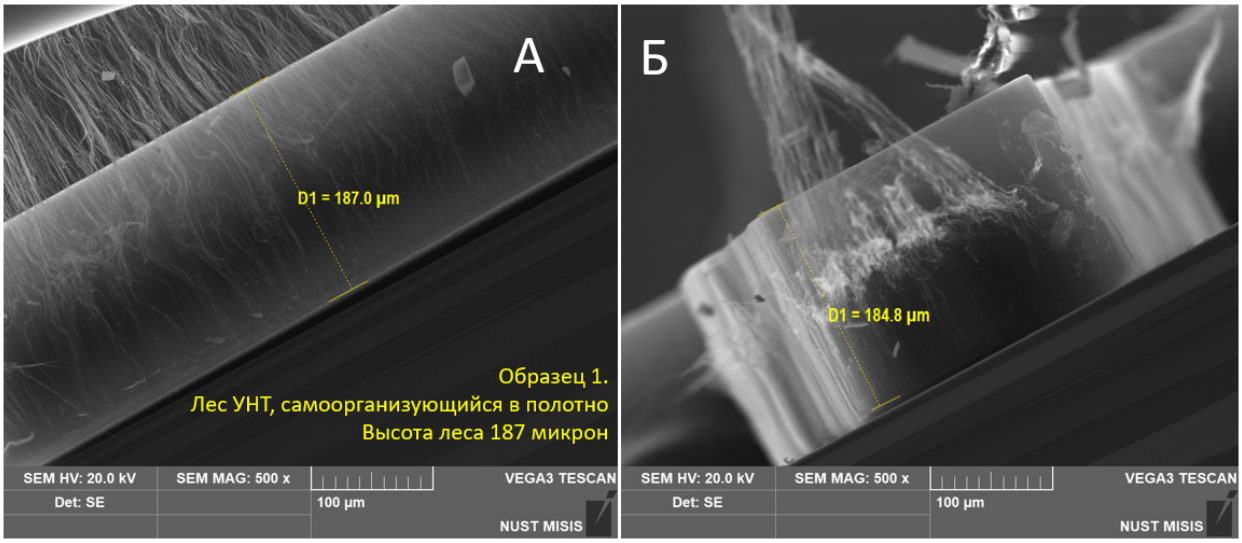


Рисунок 2 – изображения электронной микроскопии УНТ торцевое сечение А) высота леса 187 мкм и Б) 184 мкм

ЛИТЕРАТУРА

1. Lehman, J., Yung, C., Tomlin, N., Conklin, D., & Stephens, M. (2018). Carbon nanotube-based black coatings. *Applied Physics Reviews*, *5*(1), 011103. https://doi.org/10.1063/1.5009190
2. Salvetat, J.-P., Bonard, J.-M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forró, L., Benoit, W., & Zuppiroli, L. (1999). Mechanical properties of carbon nanotubes. *Appl. Phys. A*, *69*, 255–260. https://doi.org/10.1007/s003399900114
3. Yakobson, B. I., & Avouris, P. (2001). Mechanical Properties of Carbon Nanotubes. *Carbon Nanotubes*, 287–327. https://doi.org/10.1007/3-540-39947-X_12
4. P. M. Martinez et al., “Silver Nanowires on Carbon Nanotube Aerogel Sheets for Flexible, Transparent Electrodes,” ACS Appl. Mater. Interfaces, vol. 11, no. 35, pp. 32235–32243, 2019, https://doi.org/10.1021/acsami.9b06368

ВЛИЯНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПЕКОВОЙ МАТРИЦЫ ОКСИДОМ ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЕЕ ОСНОВЕ

Камаева Ю.В.[1,2], Сидорова Е.В.[1], Парфильева Я.В.[3]

[1]Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва
[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина»
[3]Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва

julikamey@mail.ru

В настоящее время во многих отраслях промышленности возрастает потребность в конструкционных и функциональных углеродных материалах с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Одним из методов улучшения физико-механических показателей углеродных композиционных материалов является модификация компонентов различными наноструктурирующими добавками (например, углеродные нанотрубки, фуллерены, оксид графена (ОГ)). В статье [1] исследованы способы введения нанотрубок в пековую матрицу и изменение свойств полученных композиций. Также модификации могут подвергаться наполнители, что рассмотрено авторами [2]. Ими выявлено повышение прочностных характеристик композиционных материалов на основе углеродных волокон с добавкой оксида графена.

Оксид графена – производное графена со сложной нестехиометрической структурой, получаемых при воздействии на графит сильными окислителями в концентрированных кислотах. Большое количество функциональных групп в оксиде графена способствует увеличению активной поверхности модифицируемого материала, что в свою очередь приводит к более эффективному взаимодействию наполнителя и связующего.

Для исследования было подготовлено два образца каменноугольного высокотемпературного пека с содержанием оксида графена 0,5 и 1%. В таблице 1 приведены свойства модифицированных пековых матриц в сравнении с исходным пеком. Увеличение содержания добавки приводит к росту температуры размягчения и выходу коксового остатка.

Таблица 1

Характеристика исходной и модифицированной пековой матрицы

Содержание ОГ, %	Температура размягчения, ^{o}C	Выход коксового остатка, %
0 (исходный пек)	147	59
0,5	154	63
1	160	66

По разработанной в АО «НИИграфит» методике оценки свойств конструкционных материалов были изготовлены модельные образцы графитов с непрокаленным пековым коксом в качестве наполнителя и пеком с разным содержанием ОГ в роли связующего. Технология заключалась в последовательных стадиях смешения, прессования в глухую пресс-форму, обжига и графитации. На образцах замерялись кажущаяся плотность (d_k), потери массы ($\Delta m/m$) и объемные усадки ($\Delta V/V$). На рисунках 1 и 2 представлены полученные зависимости.

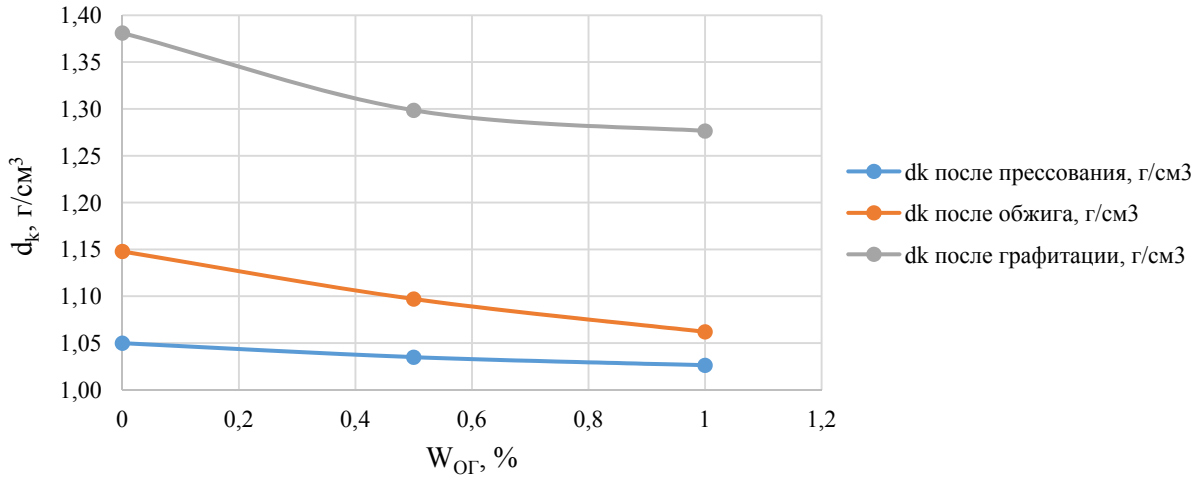


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности полученных образцов от содержания оксида графена в пековой матрице

С увеличением содержания оксида графена происходит снижение плотности образца, что можно объяснить низкой насыпной плотностью оксида (0,8 г/см^3). В тоже время происходит снижение массовых потерь и объемных усадок, что говорит о более эффективном взаимодействии кокса-наполнителя и пековой матрицы, активизированной оксидом графена. Это подтверждает и относительный критерий спекаемости ($\Delta К_{отн.}$), т.е. выход коксового остатка из модифицированного связующего при взаимодействии с наполнителем в сравнение с исходным высокотемпературным пеком, имеющий параболическую зависимость от содержания ОГ.

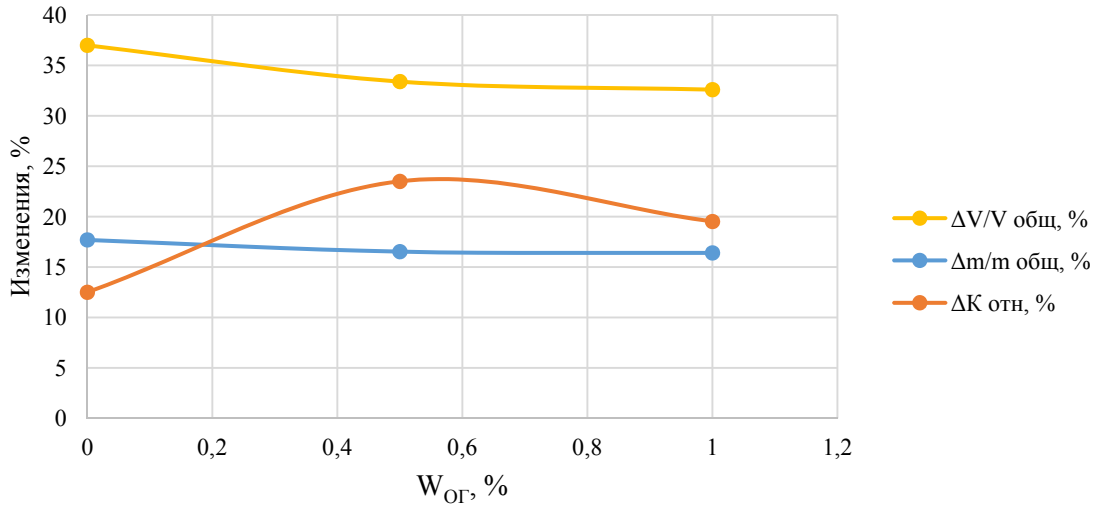


Рис. 2. Зависимость массовых потерь, объемных усадок и относительного критерия спекаемости от содержания оксида графена в пековой матрице

Таким образом, выявлено оптимальное содержание добавки 0,5 %. Однако требует доработки технология изготовления композиционных материалов с целью увеличения плотности материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Насибулин А.В., Петров А.В., Бейлина Н.Ю., Догадин Г.С. Исследование влияния способа введения наноструктурирующей добавки на свойства пековой матрицы // Химия и химическая технология. Т. 57. В. 5. 2014. С. 25-28.
2. Tong Zhang, Qiancun Cheng, Zhiming Xu et al. Improved Interfacial Property of Carbon Fiber Composites with Carbon Nanotube and Graphene Oxide as Multi-scale Synergetic Reinforcements // Composites. Part A 125. 2019. P. 1-7.

ГРАФИТ — ЭТО НЕ УГЛЕРОД. НЕЗАМЕЧЕННОЕ ОТКРЫТИЕ

Капполь С.Л.

АО «НТЦ прикладных нанотехнологий», Санкт-Петербург

3517309@mail.ru

Я занимаюсь разработкой принципиально новой технологии получения монокристаллов алмазов. Приступая к работе над этой темой, я составил список необходимой литературы. В этом списке была книга под названием «Закономерности образования алмаза» [1]. Напечатана она была в начале 1992 года – в не самое удачное для науки время, написали ее химик, работавший в лаборатории пиролиза, и металлург, она также могла представлять интерес для геологов, но, по-видимому, прошла незамеченной.

Всем известно, что углерод имеет две аллотропные модификации — графит и алмаз. С одной стороны, при нагревании на воздухе алмаз может переходить в графит — графитизироваться. С другой стороны, при определенных условиях графит может превращаться в алмаз.

Казалось бы, все просто, но есть много моментов, которые вызывают вопросы, и пока нет ответов. Например, какие процессы происходят при получении искусственных алмазов? Как образуется алмаз в природных условиях — в кимберлитовых трубках и породах, где их нет? Почему алмаз не графитизируется в вакууме? Откуда берутся алмазы в метеоритах и в продуктах извержения вулканов? При наличии ответов на эти вопросы можно было бы усовершенствовать существующие технологи, разработать новые поисковые признаки месторождений алмазов, создать более крупные и совершенные искусственные алмазы.

Авторы упомянутой книги рассмотрели, казалось бы, далекие от алмазной тематики закономерности образования искусственного графита. Они проанализирован возможный путь постадийного превращения метана под воздействием тепла в графит в системе, обычно изображаемой в виде общего уравнения:

$$CH_4 \xrightarrow{t} C_{(\text{графит})} + 2H_2 \uparrow .$$

В соответствии с правилом Гей-Люссака и Оствальда при любом химическом процессе **сначала возникает** наименее устойчивое состояние системы, наиболее близкое по значению энергии к исходному состоянию системы, т. е. если между исходным и конечным состояниями системы существует ряд промежуточных относительно устойчивых состояний, они будут последовательно сменять друг друга в порядке ступенчатого изменения энергии. Это правило ступенчатых переходов, или закон последовательных реакций, соответствует принципам термодинамики: имеет место монотонное изменение энергии от начального до конечного состояния, последовательно проходя все возможные промежуточные значения.

Чтобы превратить метан в графит, нужно отделить атомы водорода от углерода путем нагрева. Для того чтобы **сразу** отделить все атомы водорода, нужно затратить очень большое количество энергии. Поэтому атомы водорода отделяются постепенно. Сначала отделяется один атом водорода, и образуется метильный радикал и водородный радикал. Водород быстро находит себе пару и образует **прочную** молекулу, которую мы исключим из дальнейшего рассмотрения, метильный радикал также находит себе пару и образует молекулу этана.

При дальнейшем нагревании этан также теряет водород и образует циклогексан, который превращается в бензол. Бензол также отдает водород и постепенно превращается в структуру, похожую на пчелиные соты.

Укрупнение углеводородных радикалов может протекать по самым разнообразным схемам, но все они подтверждают тенденцию уменьшения затрат энергии на образование углеводородных радикалов по мере укрупнения по углероду [2]. Простейшим соединением, обладающим характерными для графитовой сетки свойствами, является трициклический углеводород $C_{13}H_9$ — перинафтил.Это вещество — одновалентный радикал с ненасыщенной связью у центрального

атома углерода. Оно может существовать в виде сравнительно устойчивого катиона, аниона и свободного радикала (см. рисунок).



Перинафтил $C_{13}H_9$ Пирен $C_{16}H_{10}$ Коронен $C_{24}H_{12}$

Простейшие полициклические углеводороды

При дальнейшей термической обработке можно получить пирен $C_{16}H_{10}$ и коронен $C_{24}H_{12}$, имеющие два и шесть внутренних ненасыщенных четверными связями атома углерода соответственно. Относительно этих веществ известно, что их молекулы обособленно не существуют, а ассоциируются парами со сдвигом, аналогичным таковому для графитовых сеток кристаллов графита.

Отсюда следует, что формирование структуры графита связано с появлением ненасыщенных валентностей у внутренних атомов углерода и с ростом их числа вследствие укрупнения полициклических углеводородов. Будучи многовалентными радикалами, полициклические углеводороды располагаются параллельно друг другу и образуют кристалл графита. Размеры графитовых сеток кристаллов графита определяются прежде всего температурой термической переработки исходного углеводорода. Каждой температуре соответствует вполне определенная, энергетически устойчивая структура. Для того чтобы получить более совершенный кристалл, нужно сильнее нагреть исходный углеводород. При этом **увеличиваются** размеры графитовых сеток и **уменьшается** расстояние между ними, что проявляется в увеличении плотности графита.

У пирена и коронена межплоскостные расстояния равны 3,53 и 3,40 Å соответственно, а у графита — 3,35 Å. Это свидетельствует о более прочной химической связи между графитовыми сетками по сравнению с таковой у рассмотренных полициклических углеводородов.

Надо обратить внимание на то, что водород входит в структуру графита и не покидает её даже при температуре возгонки [2]. Что касается карбина [3], то его также нельзя считать аллотропной модификацией углерода так как в его структуре присутствуют атом водорода. Отсюда следует, что графит и карбин не являются аллотропными формами углерода, а представляет собой углеводороды, содержание водорода в которых сравнительно невелико. Признание графита аллотропной модификацией углерода в начале 19 века вызвано несовершенством метода анализа его химического состава.

Выводы: 1. Проведенный анализ и исследования показали, что графит – это не углерод (не химический элемент), а углеводород.

2. Графит и карбин не являются аллотропами углерода, т.к. в своем составе содержат водород.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дигонский В. В., Дигонский С. В. Закономерности образования алмаза. СПб.: Недра. СПб. отд-ние, 1992. 223 с.

2. Дигонский С. В., Тэн В. В. Неизвестный водород. СПб.: Наука, 2006. 292 с.

3. Сладков А.М. Карбин — третья аллотропная форма углерода. М.: Наука, 2003. 151 с.

ВЛИЯНИЕ ВКЛЮЧЕНИЯ МУНТ НА ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАФЕРРИТОВ Z-ТИПА

Карева К.В.[1,2], Вагнер Д.В.[1,2], Журавлев В.А.[2]

[1] Научная лаборатория терагерцовых исследований, НИ ТГУ, Томск
[2] Радиофизический факультет, НИ ТГУ, Томск

katkareva1@gmail.com

Непрерывное развитие радиоэлектронной промышленности оставляет проблему электромагнитной совместимости большого объёма технических устройств актуальной и на сегодняшний день. К современным материалам, поглощающим избыточное электромагнитное излучение, предъявляются следующие требования: малые габариты и вес, широкополосность поглощения, механическая прочность. В СВЧ-диапазоне в качестве таких материалов успешно применяются гексагональные ферриты (гексаферриты), которые используются как наполнители в композитных радиопоглощающих материалах (РПМ). Применение композитов для изготовления РПМ даёт возможность управлять их электромагнитными свойствами при помощи метода магнитного текстурования и включения в их состав дополнительных фаз. Для совмещения магнитных и диэлектрических потерь в композите нами были выбраны гексаферриты Z-типа ($Ba_3Co_{1,9}Ti_{0,4}Fe_{23,7}O_{41}$, далее – $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$) и многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), соответственно. Поликристаллический гексаферрит $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ был синтезирован стандартным керамическим методом [1]. Для изготовления композитов бралась фракция частиц размером менее 50 мкм. МУНТ синтезированы в Институте катализа СО РАН, диаметр трубок составляет 18.6 мкм. Для исследования был подготовлен набор образцов, фазовый состав и режимы обработки которых представлены в Таблице 1. В качестве матрицы для композитов был использован эпоксидный клей ЭД-20 (ООО «НПК Астат», г. Дзержинск, Россия). Исходные компоненты для композитов смешивались механическим способом и помещались в форму. Образцы №2 и №4 проходили полимеризацию в условиях воздействия внешнего магнитного поля 0,3 Тл, приложенного вдоль поверхности образцов при непрерывном вращении образцов в пространстве между полюсами электромагнита для формирования листовой магнитной текстуры. Выбор направления магнитного поля обусловлен видом магнитокристаллической анизотропии типа плоскость легкого намагничивания, присущем гексаферриту $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$ [2].

Таблица 1

Характеристики образцов

Образец	$Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$, мас. %	МУНТ, мас. %	ЭД-20, мас. %	Толщина образца, мм	Магнитное поле, Тл
1	70	0	30	2.70	0
2	70	0	30	2.71	0,3
3	69	1	30	2.71	0
4	69	1	30	2.69	0,3

Образцы имели форму тороидов с внутренним и внешним диаметрами 3,04 мм и 7,0 мм, соответственно, для последующего их измерения на векторном анализаторе цепей Р4М-18 (АО «НПФ «Микран», г. Томск, Россия). Для проведения измерений использовалась схема «на проход», которая позволяет получить спектры S-параметров образцов в диапазоне частот f = 0.01–18 ГГц. Для обработки экспериментальных данных и вычисления спектров диэлектрической и магнитной проницаемостей был применен модифицированный метод [3], являющийся обобщением методов Николсона-Росса-Вира и Бейкера-Джарвиса. Его достоинством является нечувствительность к неопределенности реального положения образца в измерительной ячейке.

Вычисленные спектры комплексных диэлектрической ε*(ω) = ε′(ω) – *i*ε″(ω) и магнитной μ*(ω) =μ′(ω) – *i*μ″(ω) проницаемостей исследуемых образцов представлены на рис. 1.

Анализ кривых диэлектрической проницаемости (рис. 1а) показывает, что магнитное текстурование не оказывает существенного влияния на значения *ε** композита без добавления МУНТ (образец №2). Наличие МУНТ в составе образцов приводит к увеличению значений *ε′* и появлению выраженных диэлектрических потерь. Максимумы *ε″* на частотах ≈9 и ≈13 ГГц связаны с объёмным резонансом в образцах, который смещается в область более низких частот по сравнению с композитами без МУНТ. Неполное совпадение кривых *ε** образцов одинакового состава может быть обусловлено внутренними неоднородностями (распределение фаз, наличие пор).

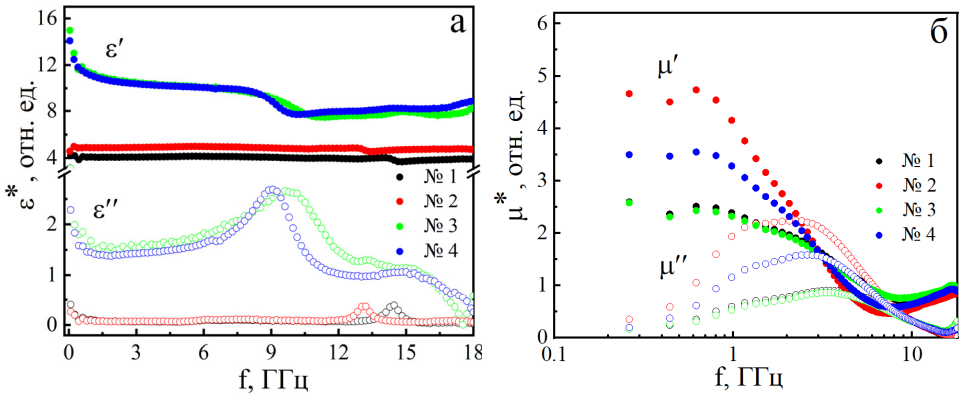


Рис. 1. Спектры комплексной диэлектрической проницаемости образцов (а); спектры комплексной магнитной проницаемости образцов (б)

Анализ спектров мнимой части магнитной проницаемости *μ″* (рис. 1б) выявляет наложение друг на друга резонансов доменных границ (РДГ) и естественного ферромагнитного резонанса (ЕФМР) для всего набора образцов. РДГ проявляются на частоте ~ 1,2 ГГц, ЕФМР – на частоте ~ 3,5 ГГц. Наибольшие значения *μ′* и *μ″* имеет образец №2 с магнитной текстурой и не содержащий в себе МУНТ. Нетекстурованные образцы без МУНТ (№1) и с добавлением МУНТ (№3) показывают близкие зависимости *μ**(*f*), что означает, что магнитные свойства в них обусловлены частицами гексаферрита $Co_{1,9}Ti_{0,4}Z$. Менее выраженная магнитная текстура присутствует в образце №4, так как кривые *μ′* и *μ″* образца №4 лежат выше соответствующих кривых образцов без текстуры (№1 и №3), но ниже кривых текстурованного образца №2. Подобный эффект может быть объяснен уменьшением степени текстуры частиц гексаферрита в присутствии МУНТ. Этот вопрос требует дополнительных исследований.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-00074 при использовании оборудования Центра радиоизмерений Томского центра коллективного пользования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wagner D.V., Dotsenko O.A. Electromagnetic Properties of Z-Hexaferrities Composites with Magnetic Texture // 15th International conference on micro/nanotechnologies and electron devices EDM. 2014. P. 132–135.
2. Смит Я., Вейн Х. Ферриты. Пер. с англ. Т. А. Елкиной, А. В. Залесского, П. Н. Стеценко/ Под ред. Ю. П. Ирхина, И. Е. Старцевой. М.: Издательство иностранной литературы. 1962. 504 с.
3. Chalapat K., Sarvala K., Li J., Paraoanu, G.S. Wideband Reference-Plane Invariant Method for Measuring Electromagnetic Parameters of Materials // IEEE Trans. Microw. Theory Techn. 2009. V. 57. Is. 9. P. 2257-2267.

ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

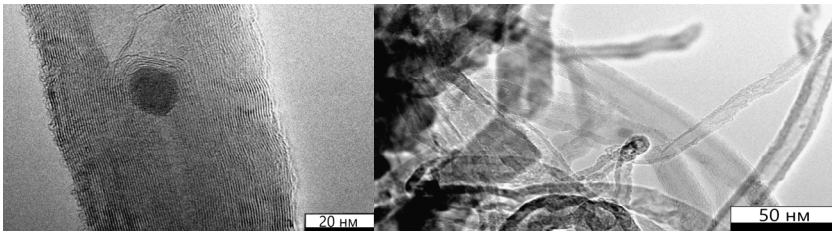
Качина Е.В.[1], Ломакин М.А.[1], Иванова Н.В.[1], Сименюк Г.Ю.[2], Троснянская Т.О.[2]

[1] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Кемеровский государственный университет", Кемерово

[2] Институт углехимии и химического материаловедения в составе Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Кемерово

Kachina.e.v@mail.ru

Создание материалов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) является актуальным направлением современных технологий благодаря их превосходным физическо-химическим свойствам. Разработка материалов для энергетических приложений сосредоточена на повышении функциональных характеристик конденсаторов и электродов [1]. Суперконденсаторы (СК) с высокой плотностью энергии являются одним из наиболее перспективных устройств хранения/запасания энергии. Электродный материал для СК на основе УНТ, модифицированный наночастицами (НЧ) металлов, представляет большой интерес, т.к. позволяет накапливать электрическую емкость как за счет образования двойного электрического слоя (ДЭС) на поверхности УНТ, так и за счет псевдоемкостной составляющей, образующейся при протекании квазиобратимых фарадеевских реакций [2-3]. Так, MnO_2 вносит псевдоемкостной вклад, вызванный редокс переходами с обменом катионов с электролитом и между Mn(III)/Mn (II), Mn(IV)/Mn(III) и Mn(VI)/Mn(IV) [4]. Введение НЧ золота позволяет снизить электрическое сопротивление, что повышает емкостные характеристики материала в целом. В работе рассмотрены наноструктурированные композиты (НСК) на основе УНТ. Трубки получены пиролизом пропан-бутановой смеси CVD-методом в ИК СО РАН и ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН [5]. На основании более 50 фотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) определены внешний и внутренний (~20 и ~10 нм) диаметры трубок (рис.1).



а б

Рис. 1. Микрофотографи ПЭМ для матрицы УНТ отдельной нанотрубки (а); массива нанотрубок (б)

Толщина стенок трубок составляет 2-5 нм и состоит из 6-14 графеновых слоев. На основе УНТ методом прямого восстановления поверхностью матрицы перманганата калия, и/или послойным нанесением золотохлористой кислоты, были получены НСК Au-MnO_2/УНТ (5 и 1 масс.%) и Au/МУНТ (1 масс.%). Методом циклической вольтамперометрии были получены кривые зависимостей емкости от скорости для УНТ и НСК Au/УНТ, Au-Mn_xO_y/УНТ.

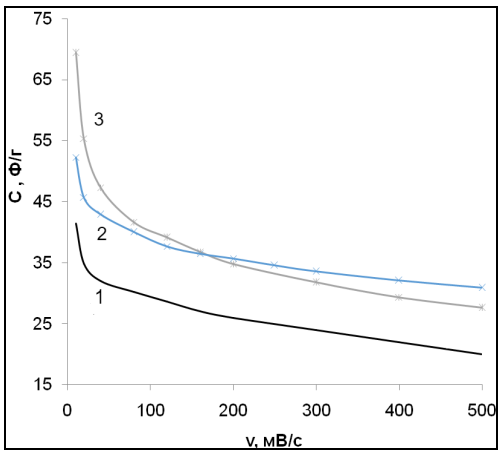


Рис. 2. Кривые зависимости C-v для электродов на основе матрицы УНТ (1) и НСК Au/УНТ (2), Au-Mn_xO_y/УНТ (3), полученные при скоростях сканирования потенциала 10, 20, 40 и 80 мВ/с

В диапазоне низких скоростей сканирования более высокие значения емкостей наблюдаются у НСК Au-Mn_xO_y/УНТ из-за медленного протекания редокс-реакций (табл.1). Однако при высоких скоростях лучшие результаты у НСК Au/УНТ. Во-первых, это обусловлено тем, что поверхность трубок менее декорирована, чем у Au-Mn_xO_y/УНТ, что позволяет ДЭС образовываться на большей части поверхности УНТ. Во-вторых, введение НЧ золота снижает сопротивление НСК, которое обратно пропорционально электроемкости материала.

Таблица 1

Значения величин емкости электродного материала на основе УНТ и НСК

Электрод	Емкость электрода (10 мВ/с), Ф/г	Емкость электрода (500 мВ/с), Ф/г
УНТ	42	21
Au/УНТ	53	32
Au-Mn_xO_y/УНТ	69	29

Таким образом, удалось установить, что НСК Au-Mn_xO_y/УНТ может достигать максимальных значений электроемкости при низких скоростях сканирования (увеличение в 1,6 раз относительно УНТ) и может быть перспективным электродным материалом для СК.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1)

ЛИТЕРАТУРА

1. Selvaraj K., Arumugam H., Muthukaruppan A. et al. Supercapacitor and high k properties of CNT–PbS reinforced quinoxaline amine polybenzoxazine composites // Soft Matter. 2022. P. 8779-8791.
2. Mukherjee S., Chelladurai K. CNT-Ni-Co-O based composite for Supercapacitor applications by Cyclic Voltametry analysis: A Short Quick Glimpse // Kazi Nazrul University. 2020. P. 713340.
3. Burke A., Miller M. The power capability of ultracapacitors and lithium batteries for electric and hybrid vehicle applications // Journal of Power Sources. 2011. P. 514-522.
4. Cordoba S., Carbonio R., Teijelo M. et al. The electrochemical response of binary mixtures of hydrous transition metal hydroxides co-precipitated on conducting substrates with reference to the oxygen evolution reaction // Electrochimica acta. 1986. P. 1321-1332.
5. Chichkan A., Chesnokov V. Catalytic decomposition of light hydrocarbons over a Ni-Cu-Fe/Al_2O_3 catalyst for development of an associated petroleum gas utilization technology // Kinetics and Catalysis. 2015. P. 375–378.

ОСОБЕННОСТИ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ярцев Д.В., Ельчанинова В.А., Находнова А.В., Гончарова Н.Н., Лихачёв П.О.

Акционерное Общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита» им. С.Е. Вяткина (АО «НИИграфит» им. С.Е. Вяткина), г. Москва

kleu-boris@yandex.ru

Структурные особенности углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) вызывают больший интерес среди научного сообщества по всему миру [1]. УУКМ обладают уникальными свойствами, позволяющими использовать данный класс материалов в условиях повышенных тепловых нагрузок, вплоть до температур порядка 3000 ^{0} С и выше. Формирование такого комплекса физико-механических и теплофизических свойств происходит в процессе высокотемпературной обработки (ВТО).

Одним из важнейших методов исследования структуры УУКМ является рентгенофазовый анализ (РФА). Современный РФА позволяет достаточно быстро и с хорошей точностью определять такие структурные характеристики УУКМ, как межплоскостное расстояние и размеры кристаллитов, и их изменения в процессе высокотемпературной обработки.

В данной работе исследование методом РФА проводили на образцах УУКМ, различающихся по типу наполнителя и матрицы, и температурами обработки, с целью определения параметров кристаллической структуры как матрицы, так и наполнителя

Рентгенофазовый структурный анализ проводили на дифрактометре D8 «Advance» (Bruker, Германия). В качестве источника рентгеновского излучения использовалась медная рентгеновская трубка с максимальной мощностью 2200 Вт, с излучением в геометрии Брегга-Брентано (на отражение). Длина волны CuK_α составляла λ=0,15418 нм. Рентгеновскую съемку выполняли в диапазоне углов 2θ =10-90° для всей дифратограммы со скоростью сканирования 10□ 2θ/мин, а также для рефлекса (110) в диапазоне углов 2θ=75-80□ со скоростью сканирования 0,2□ 2θ/мин. Перед каждым измерением проводилась инициализация трубки и детектора.

Для расшифровки дифрактограмм использовали специализированную программу «TOPAS». Для получения порошка образцы сначала измельчались в ступке из высокопрочной стали, затем истирались в агатовой ступке для размеров частиц порядка 80 мкм. Далее полученный порошок наносился тонким слоем на плоскую поверхность кварцевой кюветы и равномерно распределялся по ней.

Межплоскостное расстояние d_{002}, размеры кристаллитов вдоль слоя L_a и размеры кристаллитов перпендикулярно слою L_c определялись по стандартной методике [2].

В качестве объекта исследования взяты углерод-углеродные композиционные материалы, после высокотемпературной обработки при 2300□С, 2500□С и 2700□С. Образец УУКМ-1 получен путём пропитки углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора пеком, образец УУКМ-2 получен путем пропитки углеродного волокна на основе вискозы фенолформальдегидной смолой (ФФС).

На полученных дифратограммах хорошо видно, что все образцы УУКМ имеют ассиметричные рефлексы (002). Эта асимметрия распространяется в сторону малых углов. Традиционно считается, что асимметричность рефлексов обусловлена наличием двух фаз [1]. Очевидно, что для исследуемых УУКМ такими фазами могут быть матрица и наполнитель. Между ними есть поверхность раздела фаз и анализ рентгеновских данных позволяет разделить ассиметричный рефлекс на две составляющих, и для каждой фазы определить межплоскостное расстояние и размер кристаллитов.

На рис.1 (а)-(в) видно, как изменяются структурные параметры для матрицы из пека или ФФС, а также для наполнителя (ПАН-волокно или вискоза). Очевидно, что матрица из пека

графитируется лучше, чем матрица из ФФС, при этом пековая матрица приближается по межплоскостному расстоянию к значениям для искусственного графита [3] – 0,337 нм. Тем не менее, матрица из ФФС в композите графитируется лучше, чем при индивидуальной обработке. Согласно данным [4], значения d_{002} для графитированной ФФС составляют 0,345 нм, в то время как соответствующее значение для матрицы из ФФС составляет 0,337 нм, что объясняется, по-видимому сильным ориентационным воздействием поверхности углеродного волокна на формирование структуры матрицы из ФФС, приводящей к его частичной графитации, отмеченное в работе [5].

Для углеродных волокон значения d_{002} в целом соответствуют известным литературным данным, при этом углеродное вискозное волокно в процессе ВТО графитируется хуже, чем углеродное волокно на основе ПАН.

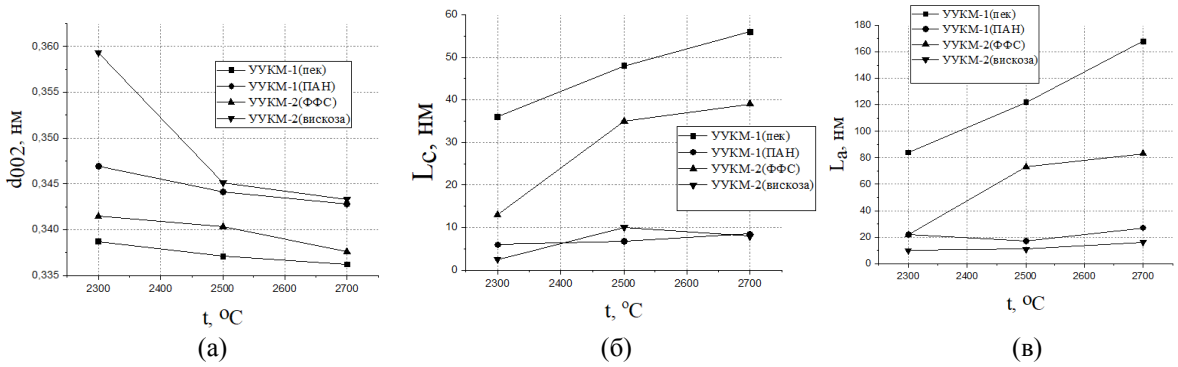


Рис.1. Зависимости структурных размеров от температуры: (а) – межплоскостное расстояние d002; (б) размеры кристаллитов L_c; (в) – размеры кристаллитов L_a;

Изменения размеров кристаллитов (см. рис.1 (б и в) в целом подтверждают уже отмеченные выше закономерности: матрица из пека имеет наибольшие значения L_c и L_a. Рассчитанные для УУКМ значения L_c и L_a для УВ на основе ПАН и вискозы в составе УУКМ остаются практически теми же, что и для углеродных волокон, прошедших высокотемпературную обработку в аналогичных условиях, и по размерам кристаллитов мало отличаются друг от друга. Обращает на себя внимание высокие значения размеров кристаллитов для матрицы из ФФС, которые при карбонизации и графитации самой смолы не превышают 14 нм [4], что ещё раз подчёркивает чрезвычайно высокую степень модификации структуры ФФС при формировании матрицы УУКМ.

Таким образом, применительно к УУКМ, метод РФА позволяет раздельно определять структурные характеристики матрицы и наполнителя. Получены зависимости межслоевого расстояния и размеров кристаллитов для УУКМ с различной структурой, которые могут быть использованы для анализа изменений свойств УУКМ в результате высокотемпературной обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chung D. Carbon Composites: Composites with Carbon Fibers, Nanofibers, and Nanotubes. Butterworth-Heinemann. 2nd edition. 2016. 706 p.
2. Методика МИ 00200851 - 343 – 2011 Определение рентгеноструктурных (рентгенофазовых) характеристик углеродных материалов: межплоскостного расстояния d_{002}, степени графитации g, размеров кристаллитов L_a и L_c.
3. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник / Под ред. В. П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. 335 с.
4. Noda T. Inagaki M. The Structure of Glassy Carbon// Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1964. Vol.37. №.10 P.1534-1538
5. Hishiyama, Y., Inagaki, M., Kimura, S., Yamada, S. Graphitization of carbon fibre/ glassy carbon composites. //Carbon. 1974. vol. 12. №3 P. 249–258.

СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИТОВ ИЗ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ

Короткова М.А.[1], Ефимченко В.С.[1], Антонов В. Е.[1], Фурсова Т.Н.[1], Гавриличева К.А.[1], Баркалов О.И.[1], Лермонтов С.А.[2]

[1] Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, Черноголовка
[2] Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, Черноголовка

korotkova@issp.ac.ru

Для ультрадисперсных алмазов детонационного синтеза характерна высокая концентрация азото-замещенных вакансий, что представляет значительный интерес для квантовых технологий (например, для генерации одиночных фотонов) [1]. За последние годы было предложено множество различных способов получения наноалмазов [2], но их производство в промышленных масштабах пока остается за детонационным синтезом. В детонационных наноалмазах возможно наблюдение и контроль центров окраски азот-вакансия [3], однако для практического применения ультрадисперсных алмазов необходимо решить две проблемы: исключить их агрегацию и избавиться от графитоподобных оболочек в их структуре [4].

Для исключения агрегации наноалмазов в Институте физиологически активных веществ РАН было предложено помещать одиночные алмазные наночастицы в оптически прозрачное твердое вещество – аэрогель на основе диоксида кремния. Практическому использованию таких композитов препятствуют гидрофильность и хрупкость аэрогеля [5]. Как было показано нами ранее [6], эти недостатки могут быть устранены предварительным отжигом и обработкой при высоком давлении и температуре.

Мы также показали, что удалить графитоподобные оболочки одиночных ультрадисперсных алмазов, помещенных в аэрогель, можно путем обработки в атмосфере сжатого водорода при высоком давлении и температуре. Предположительно, продиффундировавший сквозь аэрогель водород разрушает sp^2-оболочку детонационных наноалмазов, образуя метан и/или другие летучие углеводороды.

Проводившиеся нами ранее обработки при высоких давлениях и температурах приводили к кристаллизации аморфного аэрогеля в коэсит или кварц, что сопровождалось значительным уменьшением его оптической прозрачности. Целью нынешней работы было изучение возможностей получения прочного композита из одиночных ультрадисперсных алмазов в прозрачной матрице аморфного диоксида кремния.



а б

Рис. 1. Плотный образец (#1), синтезированный при давлении 2.8 ГПа и комнатной температуре с выдержкой в течение 18 часов (а); плотный образец (#2), синтезированный при давлении 2.8 ГПа с выдержкой при температуре 150 °C в течение 2 минут, а затем при комнатной температуре в течение суток (б). Снимки образцов сделаны сразу после синтеза.

Для удаления гидроксильных групп, понижающих давление и температуру кристаллизации аморфного диоксида кремния [7], исходный аэрогель, содержащий 1 вес. % детонационных наноалмазов, был отожжен на воздухе при температуре 400 °C в течение 4 часов. Затем при

давлении 2.8 ГПа из него были получены два плотных образца композита SiO_2/ND путем выдержки при комнатной температуре в течение 18 часов (#1) и путем выдержки сначала при температуре 150 °C в течение 2 минут, а потом при комнатной температуре в течение суток (#2). Полученные полупрозрачные образцы (Рис. 1) имели форму дисков диаметром ~5 мм и толщиной ~0.5 мм. Образец #1 частично разрушился сразу после извлечения из ячейки высокого давления, а образец #2 – через полтора дня. Наиболее вероятной причиной разрушения образцов были остаточные внутренние напряжения. Рентген-дифракционное исследование показало, что после уплотнения под давлением оба образца сохранили аморфное состояние (Рис. 2). Спектры комбинационного рассеяния света плотными образцами при длине волны ~532 нм, кроме паразитной люминесценции, информации не содержали.

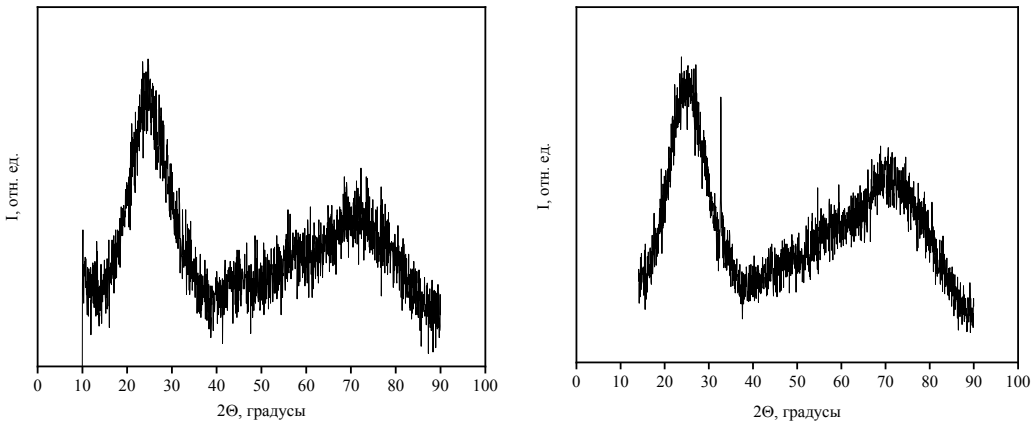


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы плотных образцов SiO_2 /ND #1 и #2. Излучение Cu–Kα, комнатная температура.

Чтобы избавиться от люминесценции, образец #1 был прогидрирован при давлении молекулярного водорода 7.5 ГПа и температуре 250 °C в течение 10 минут. Плотный композит сохранился, но его SiO_2-матрица потеряла прозрачность и закристаллизовалась. Интенсивность люминесценции резко уменьшилась, и в спектре комбинационного рассеяния света были видны линии коэсита и слабые линии sp^2- и sp^3-модифицированного углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bolshedvorskii, S.V., Vorobyov, V.V., Soshenko, V.V. et al. Single bright NV centers in aggregates of detonation nanodiamonds. Opt. Mater. Express 7, 4038–4049 (2017).
2. Wu, Y., Weil, T., Recent Developments of Nanodiamond Quantum Sensors for Biological Applications. Adv. Sci. 9, 2200059 (2022).
3. Bradac, C., Gaebel, T., Naidoo, N. et al. Observation and control of blinking nitrogen-vacancy centres in discrete nanodiamonds. Nature Nanotech 5, 345–349 (2010).
4. Mochalin, V., Shenderova, O., Ho, D. et al. The properties and applications of nanodiamonds. Nature Nanotech 7, 11–23 (2012).
5. Ярославцев, А.Б. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения. Издательство: Научный мир. 2014.
6. Короткова, М.А. Синтез композиционного материала на основе аэрогеля диоксида кремния с включениями ультрадисперсных алмазов. Проблемы физики твердого тела и высоких давлений: Тезисы XXI Всероссийской конференции, г. Сочи, пансионат «Буревестник», 23 сентября – 2 октября 2022 г. – Москва–Сочи: Изд-во ФИАН, 2022. – 167 с.: 85–87 с.
7. Zhang, G.-Q., Xu, D.-P., Song, G.-X. et al. Effect of Si-OH on the transformation of amorphous SiO_2 to coesite. J. Alloys Compd. 476, 1–2, L4–L7 (2009).

ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ MoS_2 И rGO ДЛЯ Na-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Коцун А.А., Окотруб А.В., Булушева Л.Г.

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

kotsun@niic.nsc.ru

На сегодняшний день, щелочные металл ионные аккумуляторы являются эффективными накопителями энергии для портативных электронных устройств. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются перспективной заменой литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) из-за низкой стоимости. Однако большой ионный радиус Na^+ (1.02 Å), по сравнению с Li^+ (0.76 Å), влияет на фазовую стабильность и транспортные свойства батареи. В связи с этим актуальной проблемой является подобрать анодный материал, способный стабильно работать и достигать высоких значений емкости.

В данной работе был использован метод термоудара, позволяющий в условиях высокого локального давления выделяющихся газов создать композиты MoS_2/rGO из тиомолибдата аммония и оксида графита (2:1, 3:1). Слоистая структура, увеличенное межслоевое расстояние и высокая теоретическая ёмкость 669 мАч/г MoS_2 [1] способствует диффузии ионов натрия и компенсирует изменение объема материала электрода. Добавка восстановленного оксида графита способствует увеличению времени работы и стабильности циклов разряда/заряда аккумулятора благодаря созданию электропроводящего интерфейса C-MoS_2. Структура и состав композитов MoS_2/rGO были охарактеризованы методами РЭМ, КР, РФА, РФЭС и CHNS. Из образцов были изготовлены электроды и собраны электрохимические полуячейки, с металлическим натрием в качестве противоэлектрода. Определена удельная емкость образцов, спектры электрохимического импеданса и проанализированы циклические вольтамперные кривые.

Использование в качестве анодного материала в НИА наноструктурированного MoS_2/rGO демонстрирует высокие значения емкости 405, 340, 300 и 250 мАч/г при плотности тока 0.1, 0.5, 1 и 2 А/г, соответственно. Композиты MoS_2/rGO, синтезированные при 600 ºС, продемонстрировали удельную емкость 130, 72 и 48 мАч/г при высокой плотности тока 10, 20 и 50 А/г. Наилучшую стабильность работы при длительном циклировании показал образец 2MoS_2/rGO-600, который сохраняет удельную емкость 198 мАч/г при плотности тока 5 А/г в течении 1000 циклов. При изучении кинетики после долговременного циклирования было установлено, что во все электрохимические реакции основной вклад вносят окислительно-восстановительные процессы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-73-00048.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stephenson T., Li Z., Olsen B. et al. Lithium ion battery applications of molybdenum disulfide (MoS_2) nanocomposites // Energy & Environmental Science. 2014. Т. 7. №. 1. P. 209-231.

ПОРОШКОВЫЕ АНТИФРИКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГРАФИТА ДЛЯ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ СУХОГО ТРЕНИЯ

Дьячкова Л.Н., Ильющенко А.Ф., Осипов В.А., Кривуленко Н.В.

Институт порошковой металлургии имени академика О.В.Романа, Минск

kryvulenko@yandex.ru

Существенное снижение надежности и долговечности машин и механизмов связано с износом деталей узлов трения. Выбор материалов для узлов трения зависит от конструкции и назначения узла, условий эксплуатации, от требований к общей прочности деталей, срока их службы и надежности. Немаловажным при выборе материала является также их дефицитность и экономические показатели при изготовлении.

Для подшипников скольжения сухого трения применяются материалы на основе железа и меди, никеля, хрома, кобальта, алюминия, в которые вводятся твердые смазки. Материалы на металлической основе при трении без смазки на воздухе имеют высокий коэффициент трения, кроме того, для работы в условиях высоких температур и агрессивных сред применение металлических материалов ограничено, в связи с этим применяют материалы на основе углерода (природный или искусственный графиты, углерод-углеродные композиты). Коррозионная и химическая стойкость в сочетании с антифрикционными свойствами делают их незаменимыми в целом ряде научных и практических применений [1].

Для повышения износостойкости углеграфитовые материалы пропитываются металлами или неметаллическими соединениями. Пропитка снижает пористость, увеличивает модуль упругости, твердость, температурный коэффициент линейного расширения и теплопроводность материала.

В работе для получения подшипников скольжения сухого трения использовали порошки природного графита: электроугольный тайгинского месторождения марки ЭУТ-II, карандашный марки ГК-1, элементный марки ГЭ-1, а также порошок дисперсностью менее 100 мкм, полученный дроблением отходов искусственного графита марки МПГ. Порошки этих марок имеют различную дисперсность и морфологию, которые влияют на прессуемость, соответственно, пористость, структуру и свойства.

Исследования показали, что наилучшей прессуемостью обладает смесь порошков графита ГК-1 с 30 или 50 % порошка ГЭ-1, при давлениях прессования 400 и 500 МПа плотность составляет 2,12 и 2,15 г/см^3 соответственно (рис. 1). При давлении менее 300 МПа наблюдается расслаивание образцов. Плотность образцов из порошка графита ЭУТ-II дисперсностью менее 63 мкм при давлении прессования 400 МПа составляет 1,21-1,49 г/см^3. У порошка искусственного графита прессуемость отсутствует, поэтому вводили связующее в виде 20 %-ного раствора фенолформальдегидной смолы марки СФП-012А.

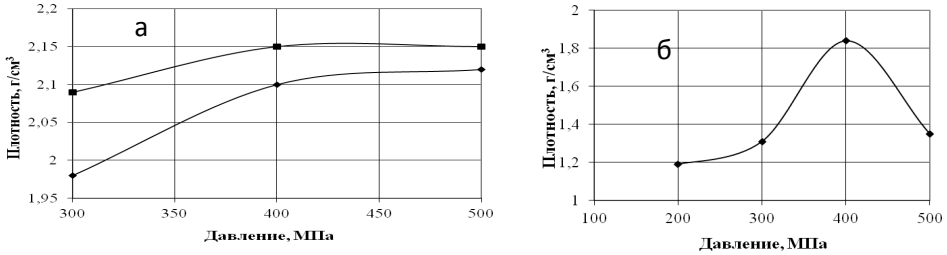


Рис. 1. – Кривые прессуемости графитовых материалов: ♦ - ГК-1 + 50 % ГЭ-1; ■ - ГК-1 + 70 % ГЭ-1

Пористость материала на основе графита ЭУТ-II после спекания составляет 25-32 %, размер пор 20-50 мкм, структура мелкозернистая, на основе графита МПГ - 35-40 %, размер пор достигает 100 мкм, соответственно, прочность материала в 3-3,5 раза меньше. В связи с этим графит марки МПГ для антифрикционных материалов не использовали.

Для повышения износостойкости материала на основе графита марки ЭУТ-II со средним размером частиц 40 мкм использовали добавки меди, олова, нитрида бора, дисульфида молибдена.

Исследование триботехнических свойств проводили на машине трения МТ–2 при скорости скольжения 4 м/с без смазки. Контртелом служил диск из закалённой до твёрдости 45–48 HRC стали 45. При расчете коэффициента трения брались установившиеся показания угла отклонения маятника за 0,5 ч работы, что свидетельствовало о стабилизировавшемся процессе трения.

Испытания показали (рис. 2), что введение 10-20 мас. % меди или 5-10 мас.% олова позволяет получить низкий коэффициент трения (0,035-0,05), однако предельное давление схватывания при введении меди не превышает 2,5 МПа, 5 % олова – 3,5 МПа, 10 % олова – 3,8 МПа.

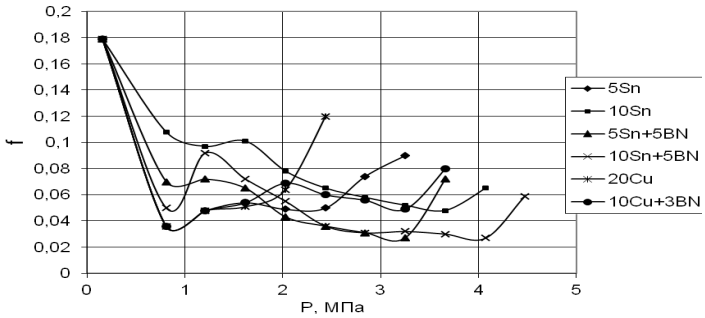


Рис. 2. – Влияние давления на коэффициент трения графитового материала с различными добавками

Существенное повышение триботехнических свойств достигается при введении нитрида бора в количестве 3-5 мас. %. Введение смеси 5 % олова и 5 % нитрида бора позволило получить коэффициент трения 0,03-0,04, предельное давление схватывания 4,2 МПа, PV – до 9,8 МПа·м/с, износ – 0,22-0,26 мкм/км, а увеличение содержания олова до 10 % при стабильном коэффициенте трения 0,03 предельное давление схватывания - 4,5 МПа, PV – до 12,2 МПа·м/с, износ - 0,14-0,16 мкм/км.

Исследование на стереоскопическом микроскопе «АЛЬТАМИ» (Россия) поверхности контртела после испытания показало, что в процессе трения происходит перенос графита (рис. 3 а), а также олова (рис. 3 в), на дорожке трения они более светлые.

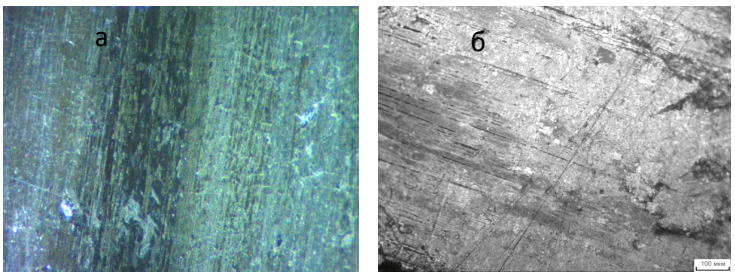


Рис. 3. Поверхность трения контртела при увеличении 30 крат (а) и образца из графитового материала с добавкой 10 % Sn+5 % BN (б)

Исследование изношенной поверхности образцов на металлографическом микроскопе показало, что поверхность гладкая и практически беспористая, имеют место тонкие вытянутые включения олова, который в процессе трения плавится и располагается по границам частиц графита, и светлые, более твердые, включения частиц нитрида бора (рис. 3 б), а также рыхлые области, в которых присутствуют остатки связки и которые являются источниками разрушения (выкрашивания) материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жмуриков Е.И. и др. Графит в науке и ядерной технике // Новосибирск: Изд-во СОРАН, 2013. – 193 с.

ФОТОННЫЕ КРИСТАЛЛЫ ВИДИМОГО И БЛИЖНЕГО ИК ДИАПАЗОНА ИЗ АЛМАЗА: СИНТЕЗ, ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Крылов Ю.М.[1,2], Совык Д.Н.[1], Большаков А.П.[1], С.А. Дьяков [3], Савин С.С.[1,4], Федорова И.А.[1], Масалов В.М.[1,5], Кудрявцев О.С.[1], Юров В.Ю.[1], Ральченко В.Г.[1]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[3] Сколковский институт науки и технологий, Москва
[4] МИРЭА – Российский технологический университет, Москва
[5] Институт физики твердого тела имени Ю.А. Осипьяна Российской академии наук, г. Черноголовка Московской обл.

payday780400@yandex.ru

Алмаз обладает набором физических свойств привлекательных для применений в фотонике. В частности, для создания фотонных кристаллов (ФК) особенно важны оптическая прозрачность в УФ, видимой, ИК областях спектра в сочетании с высоким показателем преломления, а также наличие ярких центров окраски, таких как NV, SiV, GeV. Однако, изготовление ФК из монокристального алмаза стандартными методами травления встречает многочисленные проблемы в виду химической стойкости материала. С использованием плазменного травления до сих пор реализовать удалось лишь одномерные ФК в виде балки [1] и двумерные алмазные ФК [2]. Другой подход, позволяющий в принципе получать 3-х мерные ФК, использует метод реплики темплата, состоящего из монослоя с опаловой структурой - упакованных в гренецентрированную кубическую решётку сферических частиц SiO_2 [3]. Вначале на поверхности монокристаллической алмазной подложки формируется плёнка опала, которая далее методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) гомоэпитаксиально заращивается алмазом – образуется композит опал-алмаз. На финальной стадии темплат стравливается химически – формируется инвертированный алмазный опал.

Мы исследовали процесс синтеза, структуру и оптические свойства опалоподобных фотонных кристаллов из алмаза, содержащих несколько (до 10) монослоёв сферических пустот. Исходные сферы SiO2 диаметром 270 нм синтезировали в две стадии: вслед за Штобер-процессом следовал гетерогенный гидролиз в присутствии аминокислот. Темплаты получали методом вертикального осаждения монодисперсных сферических частиц SiO_2 на подложках из монокристаллах HPHT алмаза, после чего композитные ФК синтезировали в смесях H_2-CH_4-O_2 в СВЧ-плазмохимическом реакторе. В измеренных спектрах оптического отражения для темплата, композита и инвертированного алмазного опала зарегистрирован Брэгговский пик, характеризующий ФК. Также, спектры отражения для каждой из структур смоделированы методом матрицы рассеяния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-12-00403.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kuruma, B. Pingault, C. Chia, et al. Coupling of a single tin-vacancy to a photonic crystal cavity in diamond // Appl. Phys. Lett. – 2021. – Vol. 118. – P. 230601.
2. N.H. Wan, S. Mouradian, D. Englund, Two-dimensional photonic crystal slab nanocavities on bulk single-crystal diamond // Appl. Phys. Lett. – 2018. – Vol. 112. – P. 141102.
3. B. Dai, G. Shu, V. Ralchenko, et al. 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // Diam. Relat. Mater. – 2017. – Vol. 73. – P. 204-209.

РАЗРАБОТКА НАУЧНЫХ ОСНОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В РЕАКТОРАХ С ПСЕВДООЖИЖЕННЫМ СЛОЕМ

Кузнецов В.Л.[1], Мосеенков С.И. [1], Рабинович О.С.[2]

[1] Институт катализа им. Г.К. Борескова РАН, Новосибирск, Россия
[2] Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова, НАН Беларуси, Минск, Беларусь

kuznet@catalysis.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ), представляют собой протяженные образования из свернутых графеновых слоев с высоким отношением длины к диаметру. В силу своего строения имеют ряд уникальных свойств: высокую прочностью на разрыв, превышающей прочность стали, и при этом высокой гибкостью, высокой тепло- и электропроводностью. Однослойные и многослойные УНТ входят в число приоритетных наноматериалов, необходимых для развития высокотехнологичной индустрии в ближайшей перспективе (электрохимические устройства и композиционные материалы для автомобильной и аэрокосмической отраслей, строительство, медицина и др.). Первоначально основными направлениями использования УНТ были связаны с созданием новых конструкционных и функциональных композиционных материалов на основе полимеров, и в меньшей степени керамики и металлов, суперконденсаторов и др. (с потреблением до 3000 т в год). Однако в силу быстрого роста спроса в областях, связанных с запасанием энергии и созданием новых конструкционных и функциональных композиционных материалов, промышленность прогнозирует, что мировой спрос на УНТ вырастет с 3000 тонн в 2020 до 15000 тонн в 2024 году, что означает среднегодовой рост более чем на 40 процентов.

Каталитический синтез в псевдоожиженном слое из газообразных углеводородных прекурсоров является в настоящее время одним из наиболее перспективных методов получения многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ). Он отличается высокой производительностью и качеством продукта. Использование катализаторов с высоким выходом нанотрубок (до 100 г МУНТ/г кат) позволяет использовать полученный наноматериал в композитах без дополнительной финишной очистки.

В ИК СО РАН выполнен полный цикл работ для создания укрупненной технологии каталитического синтеза многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) в реакторах с псевдоожиенным слоем (ПС) [1-12]. В докладе будут представлены материалы описывающие:

1) Разработку высокоэффективных катализаторов, обеспечивающих высокие выходы, узкое распределение МУНТ по диаметру, их низкую дефектность [2-6, 11].
2) Исследования формальной кинетики роста МУНТ на Fe-Co катализаторах в том числе in situ активации катализатора в реакторе, дезактивации в течение синтеза, влияние давления этилена, температуры синтеза, изменения объёма [4, 5, 7, 11].
3) Разработку нестационарной модели каталитического синтеза МУНТ в ПС в условиях резкого увеличения его объема в ходе синтеза - оптимизацию режимов периодической выгрузки продукта и загрузки катализатора , исследование динамики изменения со временем характеристик процесса в таких режимах, определение оптимальных управляющих параметров циклических режимов работы реактора, позволяющих достигать максимальной производительности синтеза, высокой конверсии газообразного источника углерода и высокой чистоты получаемых МУНТ [7].
4) Усовершенствование нестационарной модели с учетом тепловых эффектов при синтезе МУНТ (тепловой эффект реакции роста МУНТ существенно влияет на тепловое поле даже в реакторах с малым диаметром, что связано с крайне низкой теплопроводностью аэрогелеобразных агломератов МУНТ (0,5–0,7 Вт/(м·К)), представляющих основные блоки псевдоожиженного слоя. Оценка профиля распределения мощности нагревательных элементов по высоте ПС [8-10].
5) Решение проблем потери гомогенности ПС, связанных с образованием крупных комков МУНТ при их каталитическом синтезе в реакторе с ПС (влияние типа катализатора, морфологии первичных агломератов растущих МУНТ, их когезионных свойств) с точки зрения влияния

свойств катализатора и параметров процесса синтеза (числовая плотность центров роста, контроль газовых потоков) [12].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kuznetsov V.L., Usoltseva A.N., Chuvilin A.L., Obraztsova E.D., Bonard J-M., Thermodynamic **Analysis** of Nucleation of Carbon Deposits on Metal Particles and Its Implications for the Growth of Carbon Nanotubes, Physical Review B, Condensed Matter and Materials Physics (up to 2016). 2001. V.64. N23. P.235401-1-235401-7. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.235401
2. Usoltseva A. , Kuznetsov V. , Rudina N. , Moroz E. , Haluska M. , Roth S., Influence of Catalysts' Activation on Their Activity and Selectivity in Carbon Nanotubes Synthesis, Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2007. V.244. N11. P.3920-3924. DOI: 10.1002/pssb.200776143.
3. Kuznetsov V.L. , Elumeeva K.V. , Ishchenko A.V. , Beylina N.Y. , Stepashkin A.A. , Moseenkov S.I. , Plyasova L.M. , Molina I.Y. , Romanenko A.I. , Anikeeva O.B. , Tkachev E.N., Multi-Walled Carbon Nanotubes with ppm Level of Impurities, Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2010. V.247. N11-12. P.2695-2699. DOI: 10.1002/pssb.201000211.
4. Kuznetsov V.L. , Krasnikov D.V. , Schmakov A.N. , Elumeeva K.V., *In situ* and *ex situ* Time Resolved Study of Multi-Component Fe-Co Oxide Catalyst Activation During MWNT Synthesis, Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2012. V.249. N12. P.2390-2394. DOI: 10.1002/pssb.201200120.
5. Красников Д.В. , Шмаков А.Н. , Кузнецов В.Л. , Елумеева К.В. , Ищенко А.В., Исследование состояния активного компонента Fe–Co катализаторов роста многослойных углеродных нанотрубок методом рентгенофазового анализа на синхротронном излучении, Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т.77. №2. С.177-180. DOI: 10.7868/S036767651302018X.
6. Kuznetsov V.L., Bokova-Sirosh S.N., Moseenkov S.I., Ishchenko A.V., Krasnikov D.V., Kazakova M.A. , Romanenko A.I. , Tkachev E.N. , Obraztsova E.D., Raman Spectra for Characterization of Defective CVD Multi-Walled Carbon Nanotubes, Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2014. V.251. N12. P.2444-2450. DOI: 10.1002/pssb.201451195.
7. Рабинович О.С. , Бородуля В.А. , Блинова А.Н. , Кузнецов В.Л. , Делидович А.И. , Красников Д.В., Моделирование нестационарных процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок в псевдоожиженном слое, Теоретические основы химической технологии. 2014. Т.48. №1. С.3-14. DOI: 10.7868/S0040357114010114.
8. Rabinovich O. , Tsytsenka (Blinova) A. , Kuznetsov V. , Moseenkov S. , Krasnikov D., A Model for Catalytic Synthesis of Carbon Nanotubes in a Fluidized-Bed Reactor: Effect of Reaction Heat, Chemical Engineering Journal. 2017. V.329. P.305-311. DOI: 10.1016/j.cej.2017.06.001.
9. Krasnikov D.V. , Bokova-Sirosh S.N. , Tsendsuren T-O. , Romanenko A.I. , Obraztsova E.D. , Volodin V.A. , Kuznetsov V.L., Influence of the Growth Temperature on the Defective Structure of the Multi-Walled Carbon Nanotubes, Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2018. V.255. N1. 1700255:1-6. DOI: 10.1002/pssb.201700255
10. Krasnikov D.V. , Kuznetsov V.L. , Romanenko A.I. , Shmakov A.N., Side Reaction in Catalytic CVD Growth of Carbon Nanotubes: Surface Pyrolysis of a Hydrocarbon Precursor with the Formation of Lateral Carbon Deposits, Carbon. 2018. V.139. P.105-117. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.06.033
11. Andreev A.S. , Krasnikov D.V. , Zaikovskii V.I. , Cherepanova S.V. , Kazakova M.A. , Lapina O.B. , Kuznetsov V.L. , d'Espinose de Lacaillerie J., Internal Field 59 Co NMR Study of Cobalt-Iron Nanoparticles During the Activation of CoFe2/CaO Catalyst for Carbon Nanotube Synthesis, Journal of Catalysis. 2018. V.358. P.62-70. DOI: 10.1016/j.jcat.2017.11.025.
12. Kuznetsov V.L. , Moseenkov S.I. , Zavorin A.V. , Golubtsov G.V. , Goidin V.V. , Rabinovich O.S., Malinouski A.I. , Lyah M.Y., Influence of Catalyst Characteristics on the Formation of MWCNT Agglomerates During the Synthesis in a Fluidized Bed Reactor, Chemical Engineering Journal. 2022. V.447. 137391:1-14. DOI: 10.1016/j.cej.2022.137391

О ВЛИЯНИИ ПРОСТЕЙШИХ СПОСОБОВ МОДИФИКАЦИИ АДСОРБЕНТОВ (ПОРИСТЫХ УГЛЕЙ И КРЕМНЕЗЁМОВ), ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЗОЛЫ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ, НА КИНЕТИКУ АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА

Купреенко С.Ю., Решетько С.С., Новоторцев Р.Ю.

Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

kupreenko@kge.msu.ru

В литературе при описании кинетики адсорбции паров летучих органических соединений зачастую используют модели, не имеющие глубокого физического смысла, а вычисленные по ним параметры носят скорее качественный характер [1-2]. При этом нередко игнорируются такие важные факторы, как симметрия задачи и начальные условия [3]. Данные об энергетике процессов адсорбции/десорбции, а именно энергиях активации процессов адсорбции/десорбции отсутствуют. В докладе на примере недорогих адсорбентов (пористых углей и кремнезёмов), полученных из золы рисовой шелухи, показаны трудности, возникающие при описании кинетики адсорбции паров бензола, и изучено влияние простейших способов модификации адсорбентов на скорость диффузии пара в поры материалов. Так для пористых углей количественно охарактеризовано влияние щелочной активации, активации в токе азота и аминирования в автоклаве, а для кремнезёмов – модификация поверхности γ-аминопропилтриэтоксисиланом (APTES). Из температурной зависимости скорости диффузии рассчитаны энергии активации процесса адсорбции по уравнению Аррениуса [4]. Они показывают величину энергетического барьера для проникновения молекул в поры адсорбентов. На примере пористого угля, подвергнутого щелочной активацией в токе азота, изучена зависимость скорости диффузии от давления пара.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских учёных и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации в рамках гранта Президента РФ № МК-4402.2022.1.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Qiu H. et al. Critical review in adsorption kinetic models // Journal of Zhejiang University-Science A. 2009. 10. 5. P. 716-724.
2. Wang J., Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods // Journal of Hazardous materials. 2020. 390. P. 122156.
3. Saha D., Mirando N., Levchenko A. Liquid and vapor phase adsorption of BTX in lignin derived carbon: Equilibrium and kinetics study // J. Clean. Prod. 2018. 182. P. 372-378.
4. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. М.: Химия. 1984. 592 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИАГРАММЫ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ПО ДАННЫМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ МИКРОСФЕРИЧЕСКИМ НАКОНЕЧНИКОМ

Кушнерёва А.С.[1,2]

[1]Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)
[2]Технологический институт сверхтвёрдых новых углеродных материалов
(ФГБНУ ТИСНУМ)

УДК 620.178.152.342.05

Целью настоящей работы является экспериментальное исследование возможности построения диаграммы напряжение-деформация по данным инструментального индентирования и на основе анализа геометрии остаточных отпечатков при использовании сфероконического наконечника с малым (порядка 10 мкм) радиусом закругления.

Актуальность данного исследования обусловлена тем, что получение диаграммы σ-ε классическим методом растяжения не доступно для широкого спектра объектов, таких как отдельные фазы гетерогенных материалов, межзёренные границы, образцы малых размеров, а также тонкие пленки и покрытия, поскольку геометрические ограничения не позволяют изготовить из таких объектов стандартные образцы для использования в разрывных машинах.

В качестве материалов для исследования были выбраны сплав алюминия АМГ-6 и титановые сплавы ВТ-6 и ВТ-1. Для экспериментов по индентированию образцы были отполированы с помощью прибора Struers TegraPol, с последующим травлением поверхности для удаления нарушенного поверхностного слоя. Для экспериментов на растяжение из этих же материалов были изготовлены стандартные образцы в соответствии с рекомендациями стандартов [1-2].

Сфероконический наконечник изготавливался из синтетического монокристалла алмаза методом механической полировки на алмазном ограночном круге с последующей доводкой с помощью пикосекундного лазера. Финишная сферическая форма микрометрового размера придавалась с помощью ионного пучка на установке Tescan Solaris. Макрогеометрия индентора контролировалась с помощью оптического конфокального 3D профилометра Sensofar S neox. Форма наконечника, а также рельеф и размеры остаточных отпечатков исследовались с помощью зондовой нанолаборатории Интегра Прима. Многоцикловое индентирование проводилось с помощью нанотвердомера НаноСкан-4D. Испытания на растяжение были проведены с помощью универсальной испытательной машины Instron 5982.

Результаты для материала АМГ-6, полученные каждым из методов (диаграмма растяжения, расчет по форме остаточного отпечатка и восстановление из диаграммы индентирования) приведены на рисунке 1. На рисунке 2 приведена исходная кривая F(h), полученная при циклическом индентировании с помощью нанотвердомера и используемая для восстановления диаграммы напряжения-деформация.

Как видно из рисунка 1, экспериментальные результаты показывают хорошее соответствие применяемых методов между собой. В данной работе обсуждаются особенности использования сфероконических наконечников с малым радиусом закругления, в том числе влияние отклонения геометрии наконечника от идеальной, влияние локальной шероховатости в области контакта,

влияние состояния поверхностного слоя материала, а также требования к подготовке поверхности при проведении подобных локализованных измерений механических свойств.

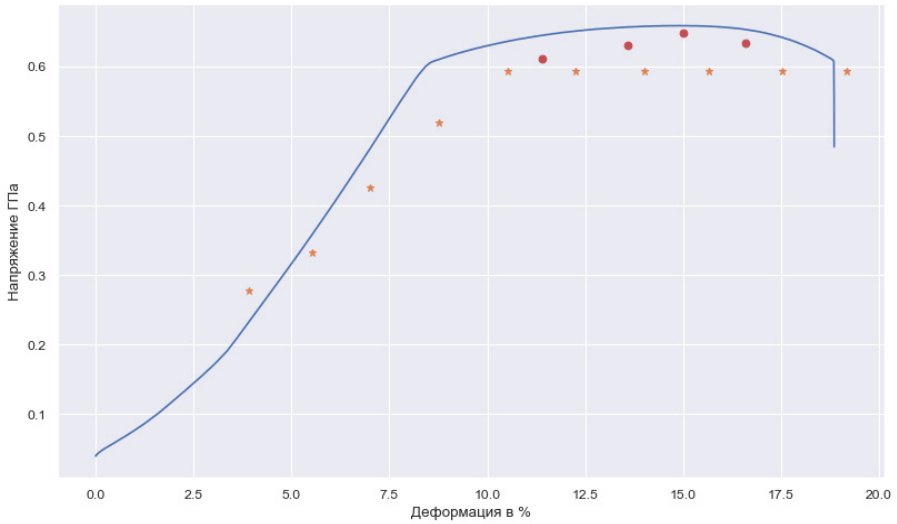


Рис 1. Диаграмма растяжения образца сплава АМГ-6. Синяя линия – точки, полученные из эксперимента на растяжение на универсальной испытательной машине Instron 5982, красные точки – значения, полученные по феноменологической методике анализа формы отпечатков, оранжевые звёзды – точки, полученные из циклической диаграммы нагружения с помощью нанотвердомера НаноСкан-4D.

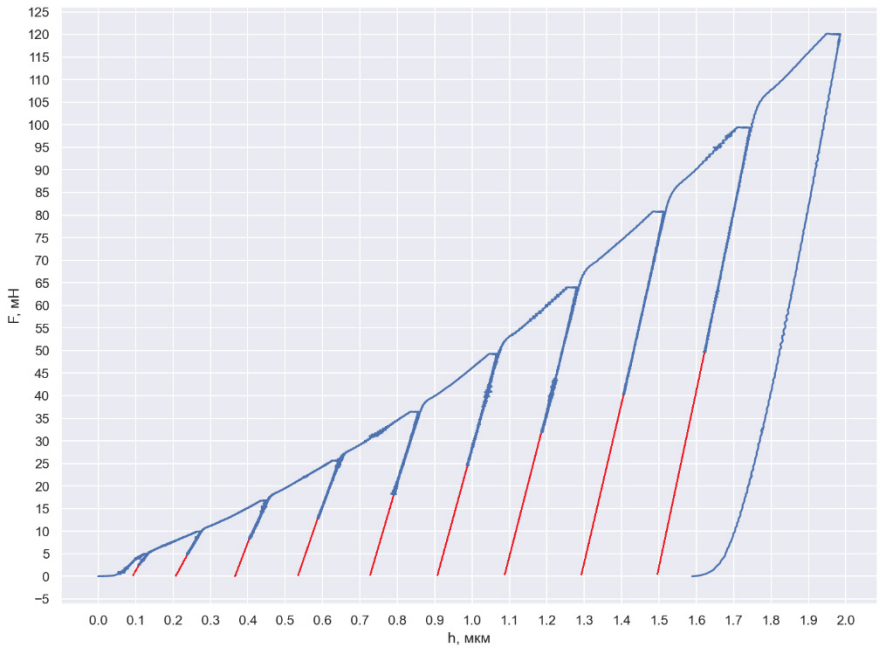


Рис 2. Циклическая диаграмма индентирования сферическим микро-наконечником образца АМГ-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Standard Test Methods for Automated Ball Indentation (ABI) Testing of Metallic Materials and Structures to Determine Tensile Properties and Stress-Strain Curves Copyright 1988-2009, Fahmy M. Haggag, Advanced Technology Corporation, Oak Ridge, TN, USA
2. ГОСТ Р 56232— 2014 ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИАГРАММЫ «НАПРЯЖЕНИЕ - ДЕФОРМАЦИЯ» МЕТОДОМ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ШАРА

ГИДРОТЕРМАЛЬНАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Лакиенко Г.П.[1], Бобылёва З.В.[1], Дрожжин О.А.[2], Антипов Е.В.[2,3]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[3] Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, 143026, Москва, Московская обл., Россия

bojk25@gmail.com

Сегодня все больше электроэнергии вырабатывается с помощью возобновляемых источников энергии. Из-за специфики таких источников возрастает потребность в системах аккумулирования энергии (САЭ), в качестве которых могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Ключевая проблема при коммерциализации технологии состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Графит, промышленно применяющийся как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для НИА, так как ионы натрия практически не интеркалируется в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе “твердого” углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои [1].

Одним из способов получения неграфитизируемого углерода является гидротермальный синтез. Он позволяет получать частицы маленького размера (~ 1 мкм), что должно положительно сказаться на транспортных характеристиках материала. Также преимуществом является возможность варьирования параметров синтеза в широком диапазоне. Но при этом контроль этих параметров и изучение их влияния на свойства конечного продукта являются сложной задачей.

Данная работа посвящена исследованию влияния параметров гидротермального синтеза на конечные свойства неграфитизируемого углерода. В ходе первой стадии синтеза варьировались концентрация раствора глюкозы, температура и время гидротермальной карбонизации. Второй стадией синтеза был высокотемпературный отжиг в печи в инертной атмосфере. Электродный материал на основе неграфитизируемого углерода продемонстрировал кулоновскую эффективность на первом цикле в диапазоне 80–90% и разрядную емкость в диапазоне 280–320 мАч/г при плотности тока c/10 (25 мА/г) в натриевой полуячейке. Оптимальными параметрами первой стадии являются: температура > 200 °C, время > 3 часов и высокая концентрация 2,9 М глюкозы (80 г на 100 мл H_2O). При этом замечено, что повышение температуры приводит к увеличению степени карбонизации на первой стадии, а уменьшение концентрации раствора глюкозы приводит к уменьшению размера частиц и к более унимодальному распределению.

Электроды на основе неграфитизируемого углерода также исследовались также в ячейках типа coin-cell и pouch-cell с катодным материалом $Na_3V_2(PO_4)_2O_2F$ и $Na_3V_2(PO_4)_3$. Полные ячейки показали хорошие электрохимические характеристики: кулоновскую эффективность около 80% и разрядную емкость около 100 мАч/г, а также хорошую стабильность при циклировании.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. 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. С. 1703268.

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА Ti-Si-C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАФЕНОВ

Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Ладьянов В.И.

Научный центр металлургической физики УдмФИЦ УрО РАН, Ижевск

rozamuz@udman.ru

Графен имеет особые, существенно отличающиеся от других форм углерода, электронные и оптические свойства, связанные с его зонной структурой, что позволяет использовать его в кастве перспективных материалов в электронике и полупроводниковой промышленности. В настоящее время идет активный поиск других областей возможного применения графенов, в частности, в материаловедении при создании различных композиционных материалов (КМ) [1-3]. При этом рассматриваются такие способы получения металл-углеродных (Me-C) КМ, как жидкофазные реакции в поле ультразвука, химическое окисление, газофазное осаждение, равноканальное угловое прессование, деформация в наковальнях Бриджмена, механохимический синтез в шаровых мельницах и др. Перспективным методом получения Me-C композитов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который благодаря своей простоте, малым энергетическим затратам и высокой чистоте продуктов горения находит все большее развитие [2,4]. Для СВС характерно самоподдерживающееся протекание химической реакции, которое происходит без участия внешних источников тепла.

К КМ нового поколения относятся материалы на основе MAX-фаз (фазы Mn+1AXn, где n = 1, 2, 3, …; M – переходный d-металл; A – p-элемент; X – углерод). MAX-материалы представляют собой слоистые тройные карбиды и нитриды d- и p-элементов (MAX-фазы), которые проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики. Их достоинства – низкий удельный вес, высокая прочность, низкий коэффициент теплового расширения, малая плотность, высокие значения тепло- и электропроводности и др. Силикокарбид титана Ti_3SiC_2 – наиболее изученный представитель MAX-фаз, при получении которой обычно используют сажу/графит. Ранее нами показано [4], что фазовый состав в полученных методом СВС композитах Ti-Si-C при использовании сажи, фуллеритов и нанотрубок в качестве источника углерода, зависит от формы углерода, количество получаемой MAX-фазы Ti_3SiC_2 различно.

В настоящей работе приведены результаты исследований композита Ti–Si–C с использованием графенов, полученного методом СВС. Шихтовые заготовки подготавливали из расчета стехиометрического состава металлокерамики Ti_3SiC_2. Исходные компоненты - порошки Ti, Si и графены. Процесс СВС проводили в кварцевой колбе в условиях проточного аргона. Волну послойного горения реакционной смеси инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью. С использованием методов рентгеновской дифракции, растровой электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии дан анализ полученного композита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ming Yang, Yue Liu, Tongxiang Fan, Di Zhang. Metal-graphene interfaces in epitaxial and bulk systems: A review // Progress in Materials Science 110 (2020) 100652.
2. Возняковский А.А., Возняковский А.П., Кидалов С.В., Заваринский В.И. Влияние графеновых наноразмерных пластин, синтезированных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, на твердость и теплопроводность алюминиевого композита // Химическая физика, 2021, т. 40, № 6, с. 14–17.
3. Shuang F., Aifantis K.E. Relating the strength of graphene/metal composites to the graphene orientation and position // Scripta Materialia. V.181, May 2020, P.70-75.
4. Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез MAX-фазы Ti3SiC2 с использованием различных форм углерода. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022 г. №1, с.18-23.

ОСОБЕННОСТИ СОВМЕЩЁННОГО ПРОЦЕССА КОНДЕНСАЦИИ-ГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Лебедев И.В., Марцинкевич Е.М., Брук Л.Г.

МИРЭА-РТУ, ИТХТ, г. Москва

ilya1647@mail.ru

В настоящее время актуальны химические процессы, приводящие к образованию новых углеродных связей, к которым и относится реакция альдольно-кротоновой конденсации [1].

Последнее время на территории Российской Федерации разрабатываются месторождения всё более тяжёлых нефтей, которым сопутствуют значительные количества попутного нефтяного газа (ПНГ), поэтому всё большее внимание привлекает задача рационального использования ПНГ, а не обычного сжигания на факелах.

Оптимальными путями использования попутного нефтяного газа являются: обратная закачка в нефтяной пласт для поддержания давления; использование ПНГ для выработки тепла и/или электричества; использование компонентов ПНГ в качестве сырья нефтехимии [1].

Различные тяжёлые компоненты попутного нефтяного газа могут быть подвержены последовательно окислительному пиролизу и гидроформилированию с получением ценных химических соединений, таких как метилэтилкетон, пропионовый альдегид и другие, которые в свою очередь могут идти на совмещённый процесс конденсации – гидрирования с образованием высокооктановых добавок к топливам и других присадок [2,3].

Базовым катализатором совмещённого процесса конденсации – гидрирования является металлический палладий, нанесённый на активированный уголь (марки АУ №10, 20 и 30), а сырьём для данного процесса служит метилэтилкетон.

При классическом варианте проведения альдольно-кротоновой конденсации получается широкий спектр побочных продуктов при малой селективности по целевым компонентам. Важной особенностью совмещённого процесса является то, что введение в реакционную систему металлического палладия и водорода резко увеличивает селективность по целевым продуктам (3-метилгептану и 5-метил-3-гептанону), подавляя побочные реакции. Общая схема образования целевых продуктов представлена на рисунке 1.

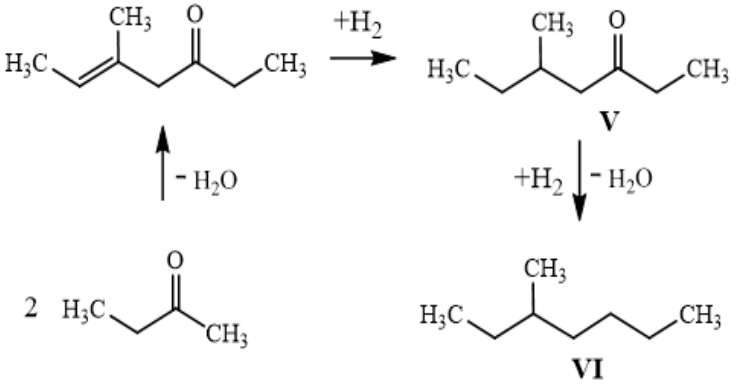


Рис. 1. Схема образования целевых продуктов

Состав и строение активированных углей, выбранных в качестве носителей, исследовались следующими физико-химическими методами: инфракрасная спектроскопия, электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, элементный анализ, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой. Результаты физико-химических исследований активированных углей представлены в таблице 1.

Для идентификации продуктов использовали хромато-масс-спектрометрию (ГХ-МС) на приборе «Agilent Technologies 6890GC». Количественный анализ реакции проводили на газовом

хроматографе «Кристалл 5000.2»

Таблица 1

Физико-химические свойства активированных углей

Марка активированного угля	Показатель			
	Содержание кальция, %масс.	Содержание углерода, %масс.	Содержание водорода, %масс.	Содержание азота, %масс.
АУ № 10	0,21	90,17	0,29	0,29
АУ № 20	7,11	88,55	0,44	0,50
АУ № 30	0,06	93,10	0,29	0,39

На первом этапе исследования необходимо было установить то, как температура процесса, массовое содержание палладия, время контактирования и мольное отношение водород/метилэтилкетон влияют на основные характеристики работы катализатора (активность и селективность), определить оптимальные условия проведения совмещённого процесса конденсации-гидрирования метилэтилкетона.

В результате первичных экспериментов были установлены оптимальные условия проведения совмещённого процесса конденсации – гидрирования МЭК: содержание металлического палладия 0,3 % масс., температура реакции – 300 °С и время контакта – 20 с, мольное отношение водород/МЭК – 1,25/1.

Для понимания механизма процесса особенно интересны результаты по исследованию влияния мольного отношения H_2/МЭК на показатели процесса. Существенное влияние мольного отношения на селективность по кетону свидетельствует о том, что водород принимает участие в лимитирующей стадии его образования или в стадии до лимитирующей реакции. Отсутствие влияния водорода на образование алкана в данных условиях может быть следствием того, что водород принимает непосредственное участие в реакции, идущей после лимитирующей стадии.

Анализ фазового состава и карт распределения элементов показал, что наиболее вероятными кристаллическими фазами в восстановленном катализаторе являются гидрид палладия $PdH_{0/64}$ (основная фаза) и кристобалит SiO_2, а также кальций в виде сульфида при равномерном распределении палладия.

Сообщается о том, что гидрирующая способность палладиевых катализаторов на активированных углях напрямую коррелирует с массовым содержанием кальция в самом угле [4]. На следующем этапе изучалось то, как содержание кальция влияет на степень превращения и селективность по целевым продуктам при эквимолярном нанесении палладия. Было установлено, что использование катализатора с большим содержанием кальция в активированном угле приводит не только к большей степени превращения, но и к сравнительно большей селективности по 3-метил-гептану, что соответствует литературным данным.

Таким образом, были установлены оптимальные условия проведения совмещённого процесса, изучена роль водорода в образовании кетона и алкана, начато исследование по изучению влияния кальция в составе активированного угля на степень превращения и селективность по целевым продуктам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrews-Speed P. Applying institutional theory to the low-carbon energy transition Energy Res. Social. Sci., 13, 2016, 216-225 p.
2. Di Cosimo J.I., Diez V.K., Apesteguía C.R. Base catalysis for the synthesis of α,β-unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. Appl. Catal. A Gen. 1996,137, 149–166 c.
3. Kelly G.J. Aldol Condensation Reaction and Catalyst Therefor. U.S. Patent No. 670692816 March 2004.
4. Локтева Е.С., Голубина Е.В., Антонова М.В., Клоков С.В., Маслаков К.И., Егоров А.В., Лихолобов В.А. Катализатор гидродехлорирования хлорбензола, полученный пиролизом пропитанных нитратом палладия древесных опилок. Кинетика и катализ. 2015, 56. 753-762 с.

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКА ГРАФИТА И КОКСА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ БрО12

Ильющенко А.Ф.[1], Лешок А.В.[1], Рабцевич Э.В.[1], Янковский С.А.[2]

[1]Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа», г. Минск, Беларусь
[2]Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск, Россия

sdilav@tut.by

Технология порошковой металлургии универсальна и позволяет получать материалы с уникальными свойствами и составами, существенно отличающимся от составов исходных компонентов, сочетающих не взаимодействующие между собой металлические и неметаллические компоненты различного химического состава, что невозможно достичь методами традиционной металлургии. Благодаря этому возможно создание материалов с заданным комплексом свойств для работы в тяжелых и экстремальных условиях эксплуатации [1].

Особое место в порошковой металлургии занимают фрикционные материалы, используемые в узлах трения, работающих при наличии смазки и всухую. Фрикционные порошковые материалы характеризуются высоким комплексом физико-механических, триботехнических и эксплуатационных свойств и, что особенно важно, способностью сохранять свойства после длительного буксования. Это достигается за счет создания гетерогенной структуры, сочетающей металлическую матрицу и добавки различной природы. Наиболее распространенной является углеродсодержащая добавка в виде порошка графита различного гранулометрического состава, марки. В серийном производстве довольно широко используется графит марки ГЭ-1 со средним размером частиц 70-90 мкм [2].

Поиск альтернативных углеродсодержащих добавок, способных обеспечить требуемые триботехнические свойства (высокое и стабильное значение динамического коэффициента трения, низкий износ) является важной научной и практической задачей. Частным случаем решения данной проблемы может являться использование в качестве углеродсодержащей добавки порошка кокса литейного.

Литейный кокс является продуктом обогащения энергетических углей, в результате глубокой переработки которых получается высокоэнергетический продукт с содержанием в нем углерода 95-99 % [3]. Поэтому его применение как углеродсодержащей добавки в составе фрикционного материала может стать альтернативным решением по замене традиционного графита ГЭ-1 в триботехнологии.

На рисунке 1 приведены зависимости влияния содержания порошков графита ГЭ-1 и кокса литейного фракцией 100 мкм на коэффициент трения фрикционного материала на основе БрО12. Увеличение содержания ГЭ-1 до 40 об.% вызывает рост значения коэффициента трения с 0,042 до 0,060, при последующем снижении до 0,054. В случае порошка кокса литейного, коэффициент трения фрикционного материала монотонно увеличивается с 0,055 до 0,087.

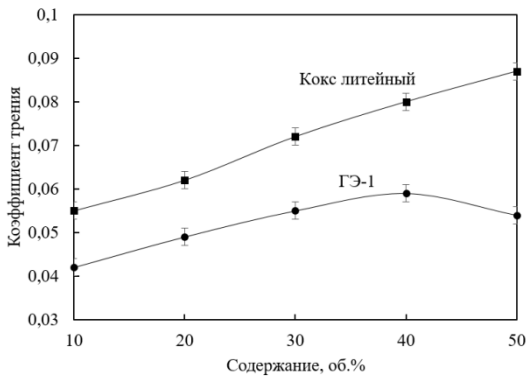


Рисунок 1 – Влияние содержания углеродсодержащей добавки на коэффициент трения фрикционного материала на основе БрО12

Отличие в коэффициентах трения может быть вызвано совокупностью факторов. Во-первых, различием в структуре используемого углеродсодержащего порошка. Частицы графита, имеющие пластинчатое строение, в процесс прессования переориентируются в направлении,

перпендикулярном приложению усилия (рисунок 2а). Частицы кокса литейного, имеющие аморфную структуру, сохраняют свою форму (рисунок 2б). Такое отличие вызывает различные площади контакта.

Во-вторых, установлено, что при использовании порошка кокса, по его периферии формируется переходный слой (рисунок 2г), имеющий микротвердость 84-95 HV, тогда как остальной бронзы – 54-68 HV. В случае порошка графита, переходный слой отсутствует, микротвердость бронзы составляет 42-56 HV (рисунок 2в). По нашему мнению, это может быть обусловлено тем, что в процессе спекания фрикционного материала происходит дополнительный разогрев за счет тепловыделения из порошка кокса. Созданию условия горения способствует формирование кислорода при восстановлении оксида на поверхности порошков. Кроме того, незначительное количество кислорода содержится в защитно-восстановительной атмосфере, в качестве которой использовался диссоциированный аммиак.

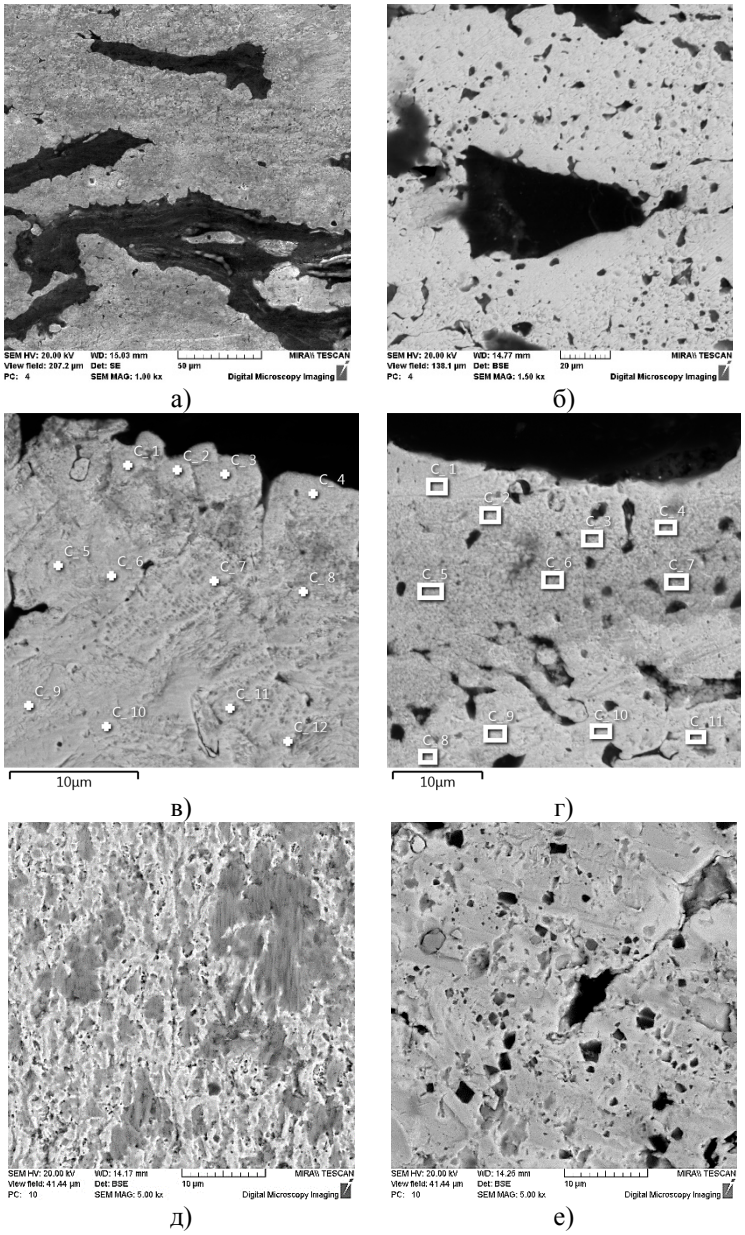


Рисунок 2 – Распределение частиц графита ГЭ-1 и кокса литейного в структуре фрикционного материала

В-третьих, отличие в структурах вызывает различные механизмы износа углеродсодержащей добавки. Графит изнашивается слоями, которые переносятся на поверхность трения фрикционного материала, располагаясь тонкими, протяженными слоями (рисунок 2д). Кокс, имеющий высокую твердость, разрушаясь, переносится по поверхности фрикционного материала в виде отдельных частиц (рисунок 2е).

Работы по анализу технических характеристик графита и кокса выполнены при финансовой поддержке Приоритет-2030-НИП/ЭБ-040-1308-2023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Либенсон, Г. А. Производство порошковых изделий : учебник для техникумов. М.: Металлургия. 1990. 240 с.
2. Ильющенко А.Ф., Лешок А.В. и др. Особенности влияния графита карандашного и графита элементного на триботехнические свойства фрикционного материала на основе меди, работающего в условиях граничного трения. Порошковая металлургия. Межведомственный сборник научных трудов, № 42. 2019. 65-69С.
3. Крафт Я.В., Нурмухамедов Д.Р., Адуев Б.П. Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2019. №3. С.5-15.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ТЕКСТИЛЯ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В НОСИМОЙ ЭЛЕКТРОНИКЕ

Липовка А.А.[1], Фаткуллин М.И.[2], Щаденко С.В.[1], Петров И.С.[1], Чернова А.П.[1], Плотников Е.В.[1], Мензелинцев В.А.[1], Шуанг Ли[2], Ли Цю[2], Чен Чонг[2], Родригес Р.Д.[1], Шеремет Е.С.[1]

[1] Томский политехнический университет, г. Томск
[2] Сычуаньский университет, г. Ченду

aal26@tpu.ru

Для устойчивого развития в области носимой электроники необходима разработка чувствительных, легких и гибких устройств мониторинга повседневной активности и показателей здоровья. При этом для получения достоверных показаний, датчики должны быть расположены максимально близко к телу, не вызывая дискомфорта и раздражения кожи. Функционализация обычного текстиля с помощью наноматериалов открывает большие перспективы для интеграции датчиков непосредственно в одежду [1]. Нами было показано лазерно-индуцированное формирование композита между графеном и синтетическими тканями (смесь нейлона и спандекса) для разработки гибридных мультисенсорных платформ. Полученный текстиль обладает высокой электрической проводимостью (87,6 ± 36,2 Ом/кв.м) и остается электропроводящим после стирки с моющими средствами или обработки ультразвуком. Локальное воздействие лазера позволяет создать любую конкретную форму датчика, а также настроить условия изготовления для обработки других видов тканей при регулировке плотности мощности и других параметров лазера. Изготовленные гибридные материалы показали свою эффективность в идентификации жестов, регистрации пульса и распознавании отдельных слов в речи (Рис. 1).

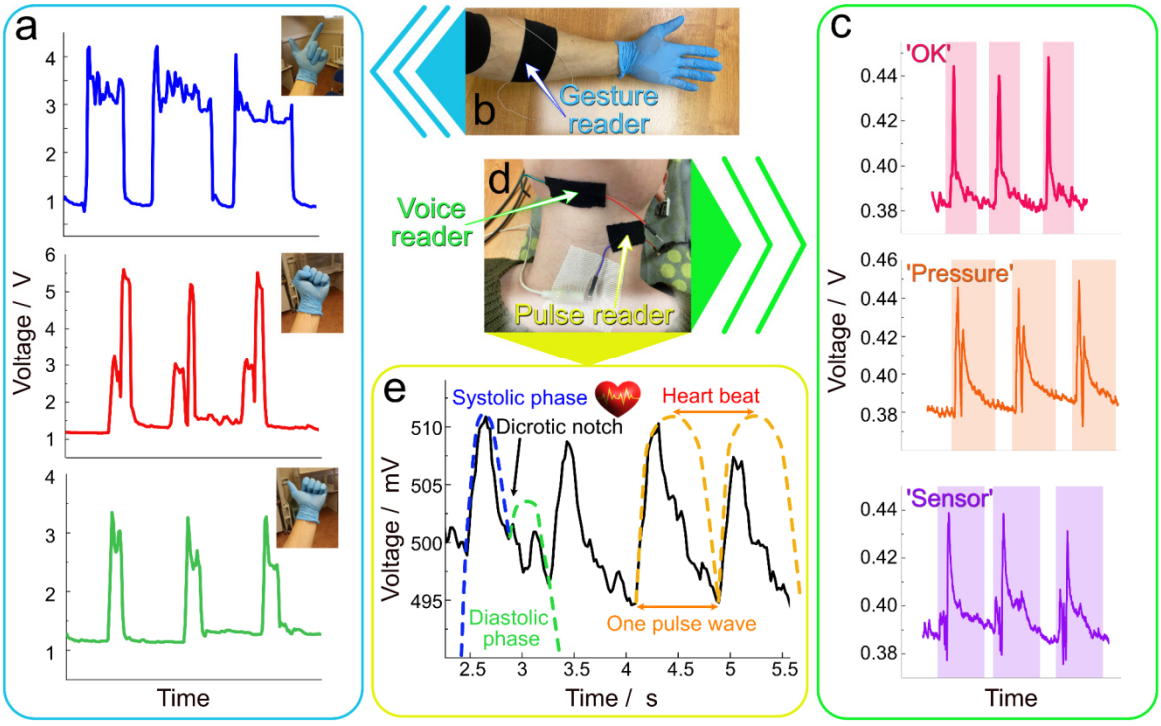


Рис. 1. Использование графен/текстильной платформы в качестве различных сенсоров. Распознавание жестов (a); расположение сенсора для считывания жестов на руке (b); распознавание отдельных слов (c); расположение датчиков распознавания речи и регистрации пульса (d); запись пульса и анализ результатов (e).

Также нами было показано объединение сенсоров распознавания жестов и нагревательного элемента в одной перчатке. Простой дизайн сенсоров и возможность адаптации позволила также осуществить функционализацию тканей серебряными наночастицами. Такая функционализация была выполнена с помощью лазерного излучения, и позволила дополнительно сделать ткани антибактериальными. Метод диффузионных дисков показал зону подавления (27,9 ± 4,8) мм для грамотрицательных и (18,1 ± 1,0) мм для грамположительных бактерий. Добавление серебра также позволило использовать ткани в качестве сенсора, работающего на эффекте гигантского комбинационного рассеяния света (ГКРС). Такой сенсор позволит обнаруживать химические компоненты на одежде, например, составляющие пота. В качестве демонстрации было показано ГКРС детектирование модельных красителей и глюкозы.

Данная работа раскрывает простой и эффективный подход для функционализации текстиля и создает прочную основу для разработки умной одежды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке программы Приоритет 2030-НИП/ИЗ-007-375-2023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shah M.A., Pirzada B.M., Price G., Shibiru A.L., Qurashi A. Applications of nanotechnology in smart textile industry: A critical review // J Advert Res. 2022;38: 55–75.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ПРОИЗВОДНЫХ ГРАФЕНА

В.В. Ломовкин[1, 2], П.А. Вовкотруб[1, 2] А.Ю. Вдовиченко[2], Д.Ю. Столярова[2]

[1]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
[2]Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт"

Lomovkin.vv@phystech.edu

Актуальной научной задачей в настоящее время является создание функциональных материалов. Главной особенностью таких материалов считают их способность контролируемо реагировать на изменения внешних факторов окружающей среды, таких как освещение, температура или, например, газовый состав окружения. В мировой практике роль функциональных материалов выполняют разнообразные полимеры, органические и неорганические вещества и композиты, свойства которых, в свою очередь, зависят от особенностей их компонентов. В связи с этим, активный интерес привлекает оксид графена (ОГ) – 2D кристалл углерода, покрытый кислородсодержащими группами, обуславливающими комбинацию его уникальных физико-химических свойств и широкие возможности контролируемого изменения. Управляя стереохимической структурой ОГ с помощью внешних воздействий можно задавать оптические, электрофизические и реологические свойства его суспензий для применения в электрохимических накопителях энергии, газочувствительных датчиках и биосенсорах. ОГ образует стабильные суспензии в воде и других полярных растворителях. Как показано в работах [1,2], концентрация, латеральный размер частиц и степень восстановления ОГ влияют на вязкоупругие характеристики и динамическую вязкость водных суспензий ОГ. В исследовании [3] был рассмотрен способ модификации ОГ путём мягкой термической обработки, а также проиллюстрировано, что в её результате спектр оптического поглощения ОГ смещается и понижается удельное поверхностное сопротивление. Целью данной работы является изучение влияния изменений в электронной структуре слоев ОГ на взаимодействие частиц между собой и водной средой в суспензиях, а также на механизм оптического поглощения и применимость спектрофотометрического метода анализа концентрации водных суспензий ОГ при их термической обработке.

В настоящей работе были изучены изменения реологических свойств водных суспензий ОГ в процессе контролируемого термостатирования в течении от 0 до 120 часов при 80 □. С помощью ротационной вискозиметрии определен полный спектр вязкоупругих характеристик образцов (получены значения динамической вязкости, пределов текучести, модулей накопления и потерь для всей серии подвергнутых и не подвергнутых термической обработке суспензий ОГ в концентрациях от 0,8 до 0,1 масс.%). Установлено, что все образцы обладают пределом текучести и их динамическая вязкость увеличивается с увеличением времени термостатирования. Также были проведены спектрофотометрические исследования водных суспензий ОГ в концентрациях от 0.0005 до 0.0025 масс.%. Установлено, что термостатирование приводит к ранее не отмеченным в литературе изменениям спектра оптического поглощения ОГ. В то же время, показано, что оптическая плотность ОГ сохраняет линейную зависимость от концентрации материала, подтверждая применимость спектрофотометрического метода для анализа концентраций водных суспензий ОГ. Были экспериментально определены значения показателя поглощения для суспензий ОГ и проанализирована их зависимость от длительности термостатирования.

Выполнено при финансовой поддержке Госзадания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Giudice F. Del et al. Filling the gap between transient and steady shear rheology of aqueous graphene oxide dispersions // Rheol. Acta. 2018. Vol. 57, № 4. P. 293–306.
2. Vasu K.S. et al. Yield stress, thixotropy and shear banding in a dilute aqueous suspension of few layer graphene oxide platelets // Soft Matter. 2013. Vol. 9, № 25. P. 5874–5882.
3. Kumar P. V. et al. Scalable enhancement of graphene oxide properties by thermally driven phase transformation // Nat. Chem. 2014. Vol. 6, № 2. P. 151–158.

РАЗРАБОТКА УСТАНОВКИ ДЛЯ СИНТЕЗА ГРАФЕНОПОДОБНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ДЖОУЛЕВА НАГРЕВА

Прокопьев А.Р., Лоскин Н.Н., Неустроев Е.П.

ФГАОУ ВО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», Якутск

loskin.origin99@gmail.com

Углеродные наноматериалы (УНМ) привлекают внимание многих исследователей благодаря своей структурной особенности, и, как вследствие, своим уникальным физико-химическим свойствам [1]. Получают их различными методами, такими как химическое осаждение из газовой фазы (CVD), пиролиз органических соединений, электрохимическая эксфолиация графита в различных суспензиях и т.д. В работе [2] показано, что различные условия термообработки позволяют получать структуры, содержащие в своем составе пористый аморфный углерод. В работе [3] изучено влияние термического отжига на удельное электрическое сопротивление (R) тонких пленок аморфного углерода, где было показано, что при нагреве 200°C, R пленок значительно понижается. В 2020 году в частном исследовательском университете Райса показано технологическое получение «флэш»-графена (ФГ) быстрым джоулевым нагревом из различных пластиковых (ПО) и промышленных отходов [4,5]. Данная методика основана на применении высокоинтенсивного электрического тока для разложения прекурсоров. Была собрана установка с конденсаторной батареей и кварцевой трубкой, где происходил процесс синтеза ФГ на постоянном токе [4]. Отмечали, что чем больше диаметр трубок, тем больше выход получаемого продукта [5]. Таким образом, целью настоящей работы стало получение и исследование свойств графеноподобного материала методом быстрого джоулева нагрева на разработанной установке.

Синтез будет включать в себя два варианта предварительной обработки ПО. Первым вариантом является измельчение пластика до мелкодисперсного состояния и смешивание с технической сажей (ТС). Второй вариант будет включать обработку ПО методом пиролиза. Обработка внутри собранной камеры происходила в керамическом тигле, в которую были помещены ПО. Нагрев тигля обеспечивала нихромовая нитка с температурой нагрева в районе 900°C различной длительности. Полученный порошок будет смешан с ТС и слегка спрессован внутри кварцевой трубки двумя медными электродами.

Сформированные углеродные структуры были исследованы методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС), инфракрасной и ультрафиолетовой спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией, рентгеновского энергодисперсионного анализа. Электрические сопротивления были получены двухзондовым методом электрофизических измерений. В докладе будут обсуждены полученные результаты.

Исследование выполнено при Федеральной программе Министерства науки и образования РФ в рамках проекта FSRG-2022-0011 и при поддержке проектной лаборатории SparkLab от Sinet Spark.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шашок Ж. С., Прокопчук Н. Р. Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях. – 2014.
2. Ильинская А. С., Логинов С. В. Рисовая шелуха как источник аморфных С и SiO2 //Неделя науки-2019. – 2019. – С. 123-123.

3. Калинин Ю. Е. и др. Электрические свойства тонких пленок аморфного углерода, полученных методом ионно-лучевого напыления //Журнал технической физики. – 2017. – Т. 87. – №. 11. – С. 1722-1728.
4. Wyss K. M., Luong D. X., Tour J. M. Large□Scale Syntheses of 2D Materials: Flash Joule Heating and Other Methods //Advanced Materials. – 2022. – Т. 34. – №. 8. – С. 2106970
5. Luong D. X. et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis //Nature. – 2020. – Т. 577. – №. 7792. – С. 647-651.

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ПИРОЛИЗОМ РАСТИТЕЛЬНЫХ И ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ

Луговой Ю.В., Чалов К.В., Косивцов Ю.Ю.

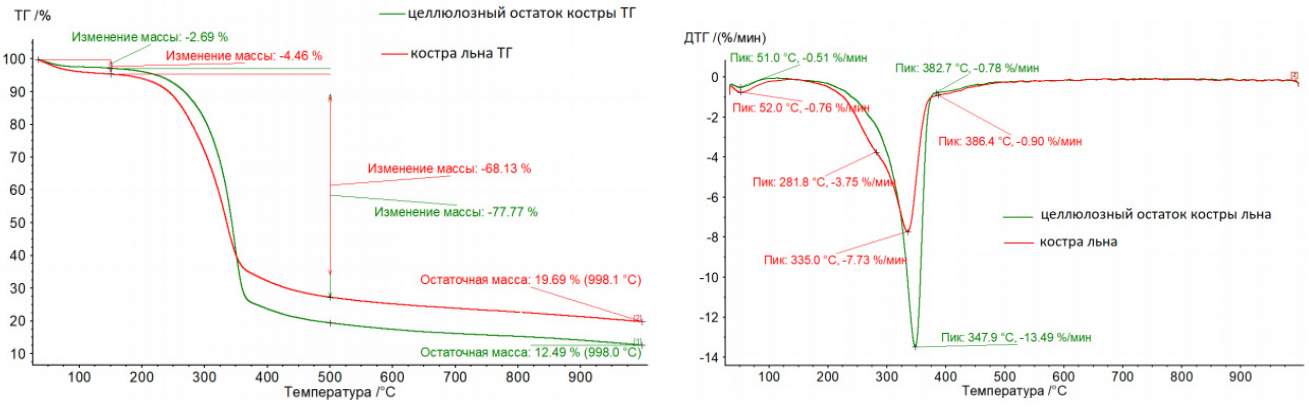
Тверской государственный технический универсиетет, Тверь

Pn-just@yandex.ru

Производство льна в Тверской области достигает 6 тысяч тон в год, причем до 70% масс. составляет отход производства – костра (одревесневшие части стебля льна, преимущественно в виде мелкой соломки, остающееся после стадии трепания льна). Следовательно, на льнозаводах образуется значительное количество отходов. Обычно костра льна образует огромные отвалы или отправляется на сжигание в топку для отопления заводов. В северо-западном регионе РФ имеются большие постоянно пополняемые запасы льняной костры, которая сегодня в силу различных причин практически не перерабатывается. Современные методы переработки отходов растительного происхождения в ценные химические продукты и возможность сочетания химических и термических стадий переработки при создании комплексной технологии переработки растительных отходов представляет большой научный интерес.

Одним из перспективных методов переработки отходов является пиролиз. Исследование процесса пиролиза вызывает пристальный интерес поскольку данный метод требует наименьших капитальных затрат среди множества вариантов промышленного исполнения существующих термических методов [1]. Важным аспектом пиролиза является то, что все получаемые в процессе продукты могут использоваться для снижения энергоемкости проведения самого процесса. В частности, пиролизный газ может быть использован для подогрева реактора или сушки сырья при подготовке к стадии химической переработки в случае высокой исходной влажности сырья, а также выработки электрической энергии. Образующийся твердый угольный остаток может использоваться в качестве композитов, улучшающих свойства почв, а также в качестве углеродных сорбентов, или в качестве угля при выплавке металлов или флюса при получении кремния.

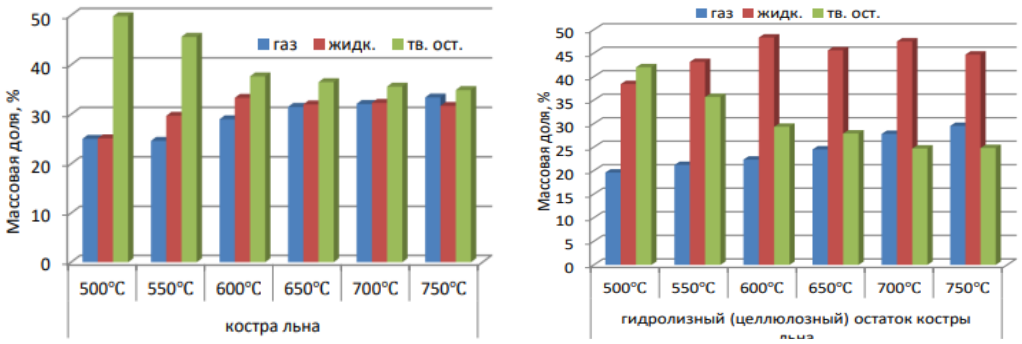
В рамках данной работы выполнено проведение термогравиметрических исследований и дифференциальной сканирующей калориметрии образцов костры льна и ее гидролизных (целлюлозных) остатков в диапазоне 50 - 1000 ºС. Исследование термической устойчивости образцов было выполнено на термогравиметрическом анализаторе TG IRIS 209 F1 NETZSCH. Нагрев образцов помещенных в корундовые тигли осуществлялся с постоянной скоростью (10 □C / мин) в инертной атмосфере аргона в интервале температур 50 – 1000 ºС. Для проведения термогравиметрического анализа образцы измельчались и далее отбиралась фракция с размером частиц менее 0,25 мм (Рис. 1).



а б

Рис. 1. Термограмма костры льна (а); ДТГ кривая костры льна (б)

Исследование влияния температуры на процесс переработки в диапазоне 500-750 ºС на лабораторной установке медленного пиролиза проводилось на образцах костры льна и целлюлозного остатка (Рис. 2). В исследуемом интервале температур с ростом температуры реактора происходило снижение массы твердого углеродсодержащего остатка и увеличение массы газообразных продуктов. Следует отметить, что выходы газообразных и твердых продуктов пиролиза костры льна превышали соответствующие значения для образца целлюлозного остатка костры льна. Масса жидкой фракции пиролиза в случае целлюлозного остатка костры существенно превышала массу жидких продуктов пиролиза костры льна во всем исследуемом интервале температур.



а б

Рис. 2. Результаты пиролиза костры льна (а); Результаты пиролиза целлюлозного остатка костры льна (б)

В результате проведения пиролиза на лабораторной установке были отобраны образцы твердых углеродсодержащих остатков для исследуемых образцов костры льна и целлюлозного остатка, полученных при температуре 600 □. В ходе работ по проекту выполнено элементное исследование образцов твердых углеродсодержащих остатков для исследуемых образцов костры льна и целлюлозного остатка, а также проведен анализ методом низкотемпературной адсорбции азота (см. таблицу). Данные элементного анализа углеродсодержащих остатков пиролиза показывают, что в случае целлюлозного остатка костры содержание углерода и существенно выше (больше на 10,7%), а содержание водорода ниже на 1,2%, что говорит о большей «зрелости» полученных углеродсодержащих остатков.

Таблица 1

Элементный состава и площадь поверхности углеродного остатка пиролиза

Образец	C	H	O	N	$S_{БЭТ}$, $м^2/г$
Остаток пиролиза костры льна	65,9	6,7	12,6	0,8	2,9
Остаток пиролиза гидролизованной костры льна	76,6	5,9	12,8	0,7	4,2

Экспериментальные данные, полученные посредством исследования образцов низкотемпературной адсорбцией азота, свидетельствуют о том, что полученный углеродный остаток пиролиза гидролизного остатка костры льна обладает схожим распределением пор по размерам по сравнению с твердым углеродсодержащим остатком пиролиза костры льна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 20-69-47084.

ЛИТЕРАТУРА

1. Balat M., Balat M., Kirtay E., Balat H. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems // Energy Conversion and Management. 2009. Vol. 50. P. 3147–3157.

ЗАРОЖДЕНИЕ И РОСТ НАНОКЛАСТЕРНОЙ ГРАФЕНОВОЙ ФАЗЫ ИЗ ФУЛЛЕРИТА C_{60} ПРИ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Лукина И.Н.[1], Дроздова Е.И.[1], Черногорова О.П.[1], Екимов Е.А.[1,2]

[1] Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва
[2] Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, Троицк

lukina.i.n@yandex.ru

Исследована эволюция структуры от полимеров C_{60} до сверхупругой твердой нанокластерной графеновой фазы (НГФ), армирующей композиционные материалы, полученные путем высокотемпературной (750-850°C) обработки давлением (8 ГПА) порошковых смесей металлов с фуллеритом C_{60} без механоактивации и после механоактивации 12 час в шаровой мельнице. Различные структурные состояния углеродных частиц были идентифицированы с помощью рамановской микроскопии высокого разрешения, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, микроцарапания и микроиндентирования. Зарождение НГФ начинается в областях наибольшей плотности дефектов решетки, т. е. в полосах сдвига исходного ГЦК-кристалла. Полнота формирования НГФ во всем объеме частиц признается при достижении материалом определяющих свойств, таких как сверхупругость и высокая твердость, и подтверждается отсутствием заметных следов на поверхности частиц после микроцарапания алмазной пирамидой под нагрузкой. Достижение этой стадии подтверждается данными КРС по отсутствию фуллереновых пиков. Разупорядочение исходных фуллеритов при механоактивации приводит к вырождению нанокластерной структуры, полученной в результате термобарической обработки; число пакетов снижается от 7-12 до 3-5 параллельных графеновых плоскостей длиной от 1,0-2,5 нм до 0,5-1,0 нм, причем доля такой регулярной структуры после механоактивации незначительна. Разупорядочение фуллеритов C_{60} в шаровой мельнице повышает твердость индентирования H_{IT} (от 18 до 37 ГПа) и модуль индентирования E_{IT} (от 100 до 250 ГПа) образующейся углеродной фазы высокого давления и несколько снижает ее упругое восстановление (от 90 до 84%). Эффект обусловлен перерождением нанокластерной структуры, характерной для фазы высокого давления, полученной из кристаллического C_{60}, в преимущественно аморфную структуру с малой долей мелких графеновых пакетов и более высокой вероятностью образования sp^3–гибридизированных атомов углерода при высоком давлении.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 075-01176-23-00.

МНОГОСЛОЙНЫЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИТЫ ДЛЯ ТЕПЛОЗАЩИТЫ

Лукичева Н.С., Лысенко А.А., Кузнецов А.Ю., Тальвинский С.О.

ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна», г. Санкт-Петербург

nvkm-stud@yandex.ru

Развитие высокотемпературных (1000–3000 °С) производств и технологий, разработка нового и модернизация имеющегося оборудования неминуемо связаны с актуализацией вопроса создания эффективных видов теплоизоляции с улучшенными теплозащитными свойствами и большей долговечностью. В настоящее время для теплоизоляции при осуществлении высокотемпературных процессов, используют материалы на основе тугоплавких металлов и сплавов (экранная изоляция из вольфрама, молибдена, таллия и др.), неорганических соединений (керамические материалы на основе карбидов кремния, оксидов кальция, циркония), а также на основе углерода (углерод-углеродные композитные материалы, в том числе на основе нетканых материалов, пористые углеродные материалы, углеродные пены и т.д.) [1]–[6]. Обладая возможностью создания формостабильных материалов с наименьшим коэффициентов теплопроводности, и наивысшей рабочей температурой эксплуатации, наиболее перспективной из материалов теплозащитной направленности является углеродная группа.

Теплоизоляционные материалы углеродной группы могут использоваться в виде сыпучих порошков, гранулятов, углеродных пен, волокнистых тканых и/или нетканых материалов, углерод-углеродных композитов. Использование углеволокнистых и углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) существенно упрощает конструкцию теплоизоляции, тогда как, например, применение насыпного порошка графита различной грануляции требует установки специальных конструктивных элементов, например, цилиндров или листов из высокотемпературных материалов, между которыми размещается засыпка. Наиболее простыми, но в то же время наиболее удобными для исследований, являются многослойные структуры УУКМ, состоящие из комбинаций пористых углеродных и углеволокнистых слоев, обладающих низкой теплопроводностью, и соединительных слоев углеродных связующих, жестких, прочных, но с высокой теплопроводностью. Очевидно, что масса и количество жестких связующих слоев должно быть сведено к минимуму с целью обеспечения наименьшей теплопроводности. Уместно отметить, что при таком подходе к разработке теплозащитных композитов возникает задача оптимизации структуры и свойств многослойных УУКМ с учетом двух диаметрально противоположных критериев: теплопроводности и прочностных (физико-механических) показателей создаваемых материалов.

В рамках научно-исследовательской работы разработаны базовые технологии получения пористых, низкоплотных, жестких УУКМ, а также исследованы их свойства.

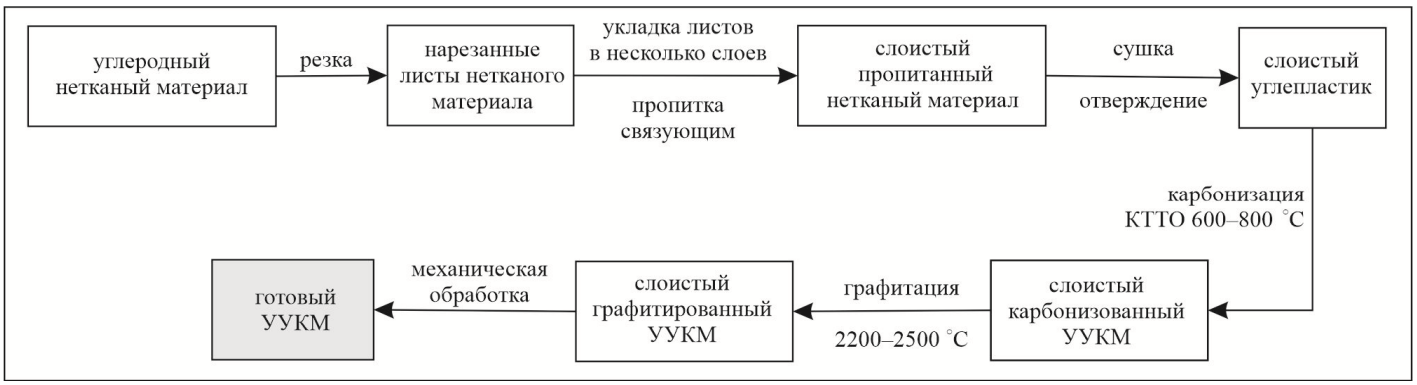


Рис. 1. Схема получения опытных образцов УУКМ

Для получения УУКМ использовали углеволокнистый нетканый материал (УНМ) на основе гидратцеллюлозы, толщиной 0,2 см и 0,8 см. В качестве прекурсора углеродной матрицы (УМ) использовались фенольные смолы (ФФС), отверждаемые уротропином.

В процессе выполнения работы были изготовлены три типа углерод-углеродных материалов (УУКМ тип А, УУКМ тип Б, УУКМ тип В), отличающиеся методикой получения.

УУКМ типа А и Б получали согласно схеме, представленной на рисунке 1. В производстве композитов группы А соединение слоев происходит за счет пропитки раствором связующего только пограничных слоев. Углеродная матрица (УМ) в процессе карбонизации образуется только в межслоевом пространстве. В композитах типа Б соединение слоев осуществляется за счет пропитки раствором связующего всего объёма углеродного нетканого материала. При этом образующаяся в процессе высокотемпературной обработки (карбонизации) УМ распределена равномерно по всей толщине получаемого УУКМ. Некоторые образцы были снабжены покровными слоями из углеродной ткани.

УУКМ типа В представляли собой углерод-углеродные композиционные материалы, содержащие внутренний вспененный слой. Схема их получения представлена на рисунке 2.

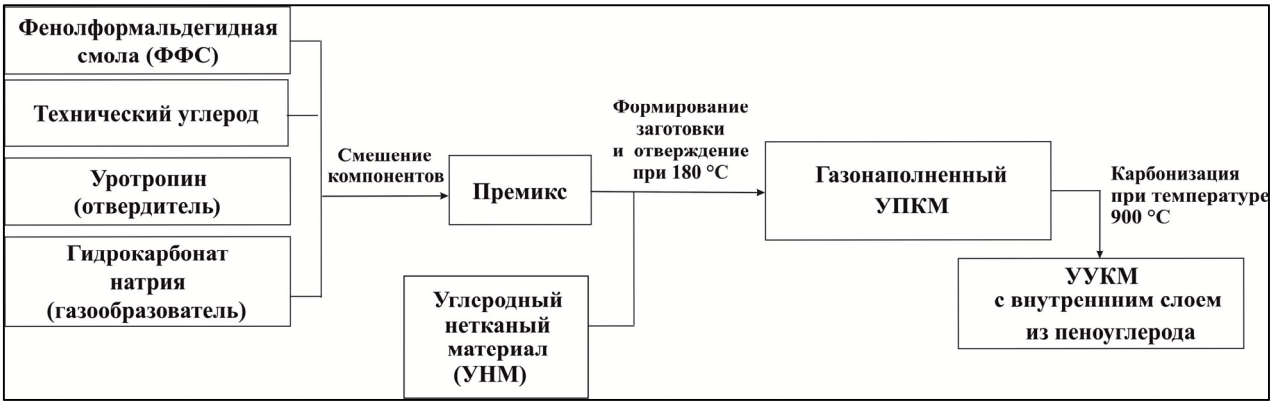
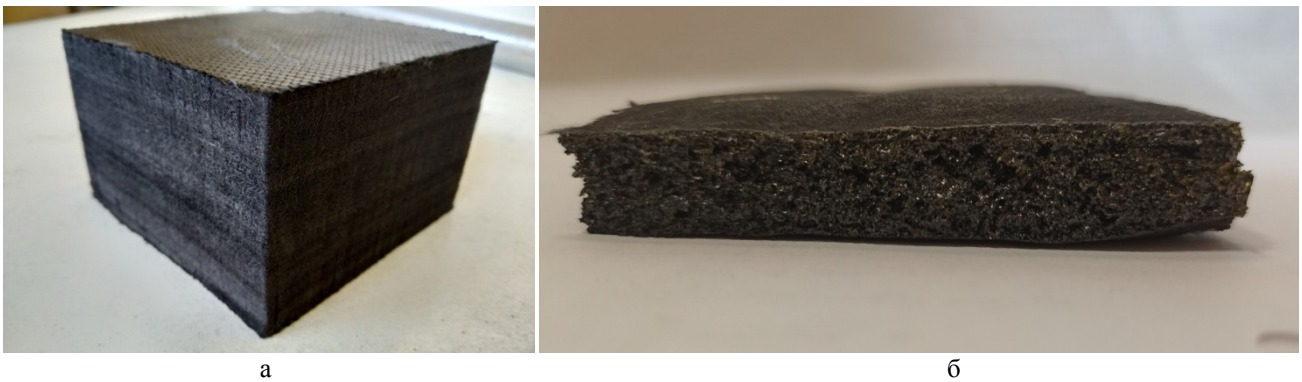


Рис. 2. Схема получения опытных образцов УУКМ с внутренним вспененным слоев

Внешний вид полученных образцов представлен на рисунке 3.

Некоторые свойства полученных образцов представлены в таблице. Определение теплопроводности проводили на приборе ИТП-МГ4 «100» по ГОСТ 7076-99 при температуре 20 °С, плотность определяли по ГОСТ 15902.2—2003, а огнестойкость по методике, описанной в UL-94HB. Изучение механических свойств проводили на универсальной установке «Instron-1122»



а б

Рис. 3. Внешний вид УУКМ типа А и Б (а);
внешний вид УУКМ типа В (б)

Анализ, приведенных в таблице данных показывает, что для УУКМ типа А (с содержанием углеродной матрицы в межслоевых пространствах 4–5 %, масс) обладают низким показателем коэффициента теплопроводности (0,069 Вт/м·К), но и прочность на сжатие при 10 % деформации мала — порядка 0,2 МПа. Для образцов типа Б с УМ в объеме нетканого материала наблюдаются

следующая закономерность: с увеличением содержания углеродной матрицы увеличивается как показатель теплопроводности (с 0,069 до 0,089 Вт/м·К), так и прочностные характеристики — при 8 %-ом содержании углеродной матрицы усилие сжатия увеличивается до 0,57 МПа, что в 2 раза больше по сравнению с УУКМ типа А. При содержании УМ в 50 % достигает ≈ 6 МПа. Теплопроводность при этом вырастает менее значительно. УУКМ типа В также обладают низкой теплопроводностью (0,072 Вт/м·К), а введение технического углерода в структуру образцов позволило получить более равномерный по размеру и распределению пор вспененный углеродный слой, однако более хрупкий чем УУКМ типа Б с 50 %-м содержанием УМ.

Таблица

Некоторые свойства образцов УУКМ

Тип материала		Плотность, г/см³	Огнестойкость	Коэффициент теплопроводности, Вт/м·К	Прочность на сжатие при 10% деформации, МПа
УУКМ тип А (карбонизованный)		0,092	Не горюч	0,069	0,20
УУКМ тип Б (карбонизованный)	Содержание УМ 8 %	0,098	Не горюч	0,069	0,57
	Содержание УМ 50 %	0,176	Не горюч	0,089	6,25
УУКМ тип В (карбонизованный)		0,290	Не горюч	0,072	4,12

Все полученные и исследованные образцы обладают низкой теплопроводностью, что позволяет их использовать в качестве теплоизоляционных и теплозащитных. А также, благодаря возможности менять плотность используемых углеродных материалов можно создавать многослойные, а иногда и градиентные, углерод-углеродные композиты с требуемыми по прочности, массе и размерам характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalpakjian S, Schmid S. Manufacturing engineering and technology. Pearson Prentice Hall, 2006. 1326 P.
2. Мармер Э.Н., Мурованная С.Г., Васильев Ю.Э. Электропечи для термовакуумных процессов. 2-е изд., М.: Энергоатомиздат. 1991. 232 с.
3. Мармер Э.Н., Паршин Н.И. Вакуумные электропечи для термической обработки // МиТОМ, 1979. № 1. С. 43–47.
4. Конкин А.А. Углеродные и жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 376 с.
5. Рубцов В. П., Митяков Ф. Е. Модификация экранной теплоизоляции в высокотемпературных вакуумных печах сопротивления // Вестник МЭИ. 2011. № 1. С. 36–40.
6. Мармер Э. Н. Материалы для высокотемпературных вакуумных установок // Альтернативная энергетика и экология. 2007. № 7. С. 147–147

МЕТОДИКА, ПОЗВОЛЯЮЩАЯ ВЫЯВИТЬ НАЛИЧИЕ ЯДРА И ОБОЛОЧКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН И ОЦЕНКА ИХ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ РАЗМЕРОВ

Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненков И.А., Синицын Д.Ю., Волков В.В.

АО «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва

IYuMarkova@rosatom.ru

Углеродные волокна (УВ) по своей структуре можно назвать композиционным материалом. Структура УВ изучена и представленная S.C. Bennett и D.J. Johnson [1, 2], представляет собой хорошо упорядоченную структуру углерода на поверхности филамента, так называемой оболочкой (кожей), и сильно турбостратную структуру углерода в его центре (в ядре), выраженную большим количеством взаимосвязанных углеродных структур. F. R. Barnett и M. K. Norr [3] представили модель с исчерпывающим представлением всех макромасштабных особенностей, важных для свойств УВ.

Наследование всех особенностей строения углеродной структуры филамента начинается с структуры ПАН – полимера, прошедшего через фильеру на прядильный диск в осадительной ванне. Ещё до стадий ориентационного вытягивания, которые являются неотъемлемыми стадиями получения ПАН –волокна из ПАН – полимера [4].

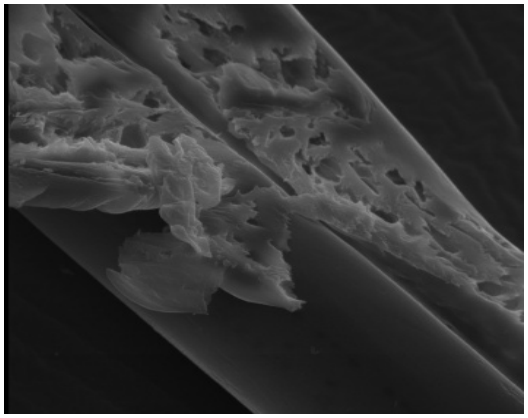


Рисунок 1. ФОТО СЭМ структура филамента ПАН-волокна (полимера) полученого с прядильного диска, на стадии получения ПАН – волокна.(*)
(*)-фотография предоставлена сотрудниками АО «ВНИИСВ».

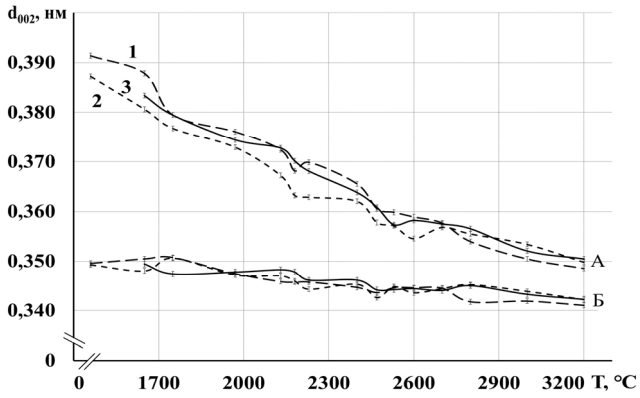


Рисунок 2 - Зависимость межслоевого расстояния от температуры термообработки УВ в диапазоне от 1450 до 3200 °С
1 - УВ «UMT-42», 2 - УВ «Т-700»,
3 – УВ «Ровилон-5»
А - ядро, Б - оболочка

Предложенная авторами данной публикации методика, позволяющая выявить наличие ядра и оболочки в УВ и оценить их относительные размеры в зависимости от температуры термообработки (ТТО). Для иисследования были выбраны 3 вида УВ различных производителей, различающиеся по содеранию кремния в УВ (1 – 0,3%, 2 – 0,02 %, 3 – 0,005 %).

Изучение углеродной структуры ядро – оболочка, в зависимости от конечной ТТО изучалась авторами данной публикации методом рентгеноструктурного анализа (РСА) [5]. Профиль асимметричного дифракционного максимума (002) делили на две компоненты, описываемые функцией Войта. Суммарный профиль разложения совпадает с экспериментальным.

РСА позволяет выявить наличие ядра (менее упорядоченной составляющей) и оболочки (более упорядоченной составляющей) и оценить их относительные размеры. Расчет рентгеноструктурных параметров приведен на рисунке 2.

Кристаллическая структура с ростом ТТО показала значительную неоднородность: для ядра характерно значительное уменьшение межслоевого расстояния, при этом размеры кристаллитов изменяются незначительно, в то время как у оболочки размеры и скорость роста кристаллитов

больше при незначительном изменении d_{002}. Аналогичные данные были получены другими методами исследования в работах [6, 7].

Из рассчитанных рентгеноструктурных параметров определено число слоев в пакете для ядра и оболочки. Стоит обратить внимание на ступенчатый рост числа слоев в пакете при ВТО: так скорость изменения $N_я$ и $N_о$ минимальна в области температур: 1200-2200 °С для всех УВ, при температурах 2250-2700 °С - для УВ № 1, а - при температурах 2450-2700 °С - для УВ № 2 и 3 [8-13].

Выводы:

Показана возможность определения рентгеноструктурных параметров оболочки и ядра с помощью разделения профиля (002) на две структурные составляющие: более высоко ориентированные - более крупные кристаллиты в области оболочки филамента и менее ориентированные - более мелкие кристаллиты в ядре филамента. В процессе ВТО для ядра характерно значительное уменьшение $d_{002,}$ при этом размеры ОКР изменяются незначительно, в то время как в оболочке наблюдается значительное увеличение размера ОКР при незначительном изменении d_{002}.

Процесс совершенствования структуры УВ, т.е рост размеров ОКР и уменьшение $d_{002\ ,}$ при ВТО протекает ступенчато.

ЛИТЕРАТУРА

1. S.C. Bennett, D.J. Johnson in 5th London Internantional Carbon and Graphite Conference, London, 1978.
2. S. C. Bennett, Ph.D. thesis, University of Leeds (UK), http://etheses.whiterose.ac.uk/1034/1/uk_bl_ethos_518543.pdf, 1976.
3. F.R. Barnett, M. K. Norr/ International Conference on Carbon Fibres, their Composites and Applications, 1974.
4. Dong X.-G., Wang C.-G., Bai Y.-J. et al. Effect of DMSO/H2O Coagulation Bath on the Structure and Property of Polyacrylonitrile Fibers During Wet-Spinning // Journal of Applied Polymer Science. 2007. Vol. 105. P. 1221–1227.
5. В.М. Самойлов, И.А. Бубненков, Д.Б. Вербец, Н.Н. и др. «Способ исследования различий структурного состояния углеродных волокон после различных термомеханических воздействий методом рентгеноструктурного анализа» // патент на изобретение РФ № 2685440.
6. You T., Liu W., Sha Ya. et al. Synchrotron study on the evolution of the radial structural distribution of carbon fiber monofilaments during heat treatment process // RSC Adv. 2020. 10. P. 18252–18258.
7. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М.: Варшавский. 2007. 500 с.
8. Zhou G., Liu Y., He L. et al. Microstructure difference between core and skin of T-700 carbon fibers in heat-treated carbon/carbon composites // Carbon. 2011. 49. P. 2883 – 2892.
9. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. Челябинск. 1968. 342 с.
10. Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б и др. Опыт разработки пористых среднезернистых графитов для объемного силицирования на основе пековых коксов // Докл. 13-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», (г. Москва, 24 – 26.11.2021 г.). 2021. С. 45-46.
11. Бубненков И.А., Сорокин А.И., Котосонов А.С. и др. Особенности графитации углерода на основе изотопа С13 // Химия и химическая технология. 2010. Т 53. Вып. 10. С. 64 – 68.
12. Ōya A., Ōtani S. Catalytic Graphitization of carbons by various metals // Carbon. 1979. v. 17(2). P. 131-137.
13 Bennett S.C., Johnson D.J., Johnson W. Strength structure relationships in PAN-based carbon fibres // Journal of Materials Science. 1983. v. 18(11). P. 3337 – 3347.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФРАКЦИОННЫХ И ЭНЕРГОДИСПЕРСИОННЫХ СВОЙСТВ ТОНКИХ УПРУГО ИЗОГНУТЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛАСТИН МЕТОДОМ ЛАУЭ

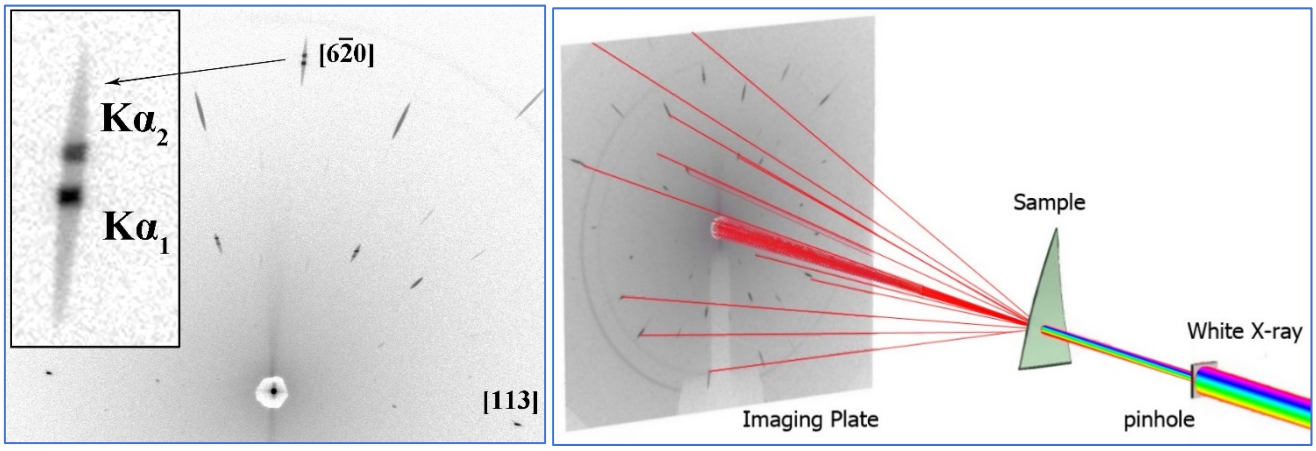
Мартюшов С.Ю.[1], **Бланк В.Д.**[1], **Денисов В.Н.**[1,2], **Дигуров Р.В.**[1], **Поляков С.Н.**[1,3]

[1] Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г.Троицк, г.Москва
[2] Институт спектроскопии РАН, г.Троицк, г.Москва
[3] Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г.Москва

mart@tisnum.ru

Современная рентгеновская оптика находится в стадии бурного развития и требует использования материалов устойчивых к экстремальным нагрузкам в условиях сверхъярких пучков синхротронных источников 4-го поколения и рентгеновских лазеров. Перспективным материалом для изготовления элементов рентгеновской оптики является алмаз [1-3].

В настоящей работе представлены результаты исследования дифракционных и энергодисперсионных свойств упруго изогнутой алмазной пластины толщиной 40 мкм с радиусом изгиба 2,1 см и ориентацией поверхности (110) локальным рентгенодифракционным методом Лауэ. Метод Лауэ наиболее удобен для изучения дифракционных свойств изогнутого алмаза, так как позволяет регистрировать полную картину дифракции. Его применяют для построения карт деформаций, возникающих в результате приложения внешней нагрузки к кристаллу. Среди других достоинств метода — возможность определения ориентации пластин и сопоставления данных, полученных этим методом, с данными других методов исследования и теоретических расчетов.



а б

Рис. 1. Лауэграмма изогнутой алмазной пластины (а). На вставке слева показан рефлекс с пятнами от характеристических линий $AgK_{\alpha 1}$ и $AgK_{\alpha 2}$. Схема регистрации лауэграммы от цилиндрически изогнутого алмаза (б).

Деформации, возникающие при цилиндрическом изгибе пластины, приводят к удлинению пятен Лауэ в радиальном направлении (см. рис.1). Длина пятен содержит информацию о деформации в различных кристаллографических направлениях. Это позволяет использовать метод для визуализации полей деформации. В ходе исследований определены факторы, определяющие дисперсионные свойства изогнутых алмазных пластин. Участие в дифракции характеристических линий $AgK_{\alpha 1}$ и $AgK_{\alpha 2}$ (см. рис. 1а) позволяет определять in situ радиус изгиба пластин.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Nam, C.-K. Min, B. Oh, et al., High-brightness self-seeded X-ray free-electron laser covering the 3.5 keV to 14.6 keV range // Nat. Photonics. 2021. Vol. 15, P. 435–441.
2. J. Amann, W. Berg, V. Blank et al., Demonstration of self-seeding in a hard-X-ray free-electron laser // Nat. Photonics. 2012. Vol. 6, P. 693-698.

3. S. Stoupin, V. Blank, S. Terentyev, S. Polyakov, V. Denisov, M. Kuznetsov, Y. Shvyd'ko, D. Shu, P. Emma, J. Maj, and J. Katsoudas, Diamond crystal optics for self-seeding of hard X-rays in X-ray free-electron lasers // Diamond Relat. Mater. 2013. Vol. 33. P. 1-4.

УГЛЕРОДНЫЙ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРОВ СЖИЖЕННОГО МЕТАНА НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА КАПИЛЛЯРНО-КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ СОРБАТА

Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Гринченко А.Е., Школин А.В.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
119071, Россия, Москва, Ленинский проспект, 31, стр. 4.

i.menshchikov@phyche.ac.ru

Сжиженный природный газ (СПГ), хранящийся при температуре минус 162ºС и давлении до 6 бар, является одним из наиболее востребованных видов топлива в мировом энергобалансе [1]. Тем не менее, при хранении СПГ в изотермических резервуарах из-за действия внешних теплопритоков образуется избыток газовой фазы, что влечёт за собой повышение давления в резервуаре и может привести к аварии. Для предотвращения этого предусмотрены системы сброса газ – через регулировочные клапаны для сжигания на факеле и через предохранительные клапаны на свечу рассеивания непосредственно в атмосферу, что ведет возникновению невозвратных потерь ценного энергоресурса и негативному экологическому воздействию. В связи с этим вопрос совершенствования эффективности хранения СПГ не вызывает сомнений.

Решением данной проблемы может послужить технология адсорбционного аккумулирования паров СПГ (АСПГ), заключающаяся в поглощении избытка газовой фазы из криогенного резервуара в адсорбер для промежуточного хранения и дальнейшего полезного использования. Особенно эффективно данный процесс может быть реализован на сорбентах с мезопорами, способных кратно обеспечить емкость аккумулятора за счет капиллярно-конденсированного состояния сорбата.

Для систем длительного хранения СПГ проведен синтез и исследованы физико-химические, адсорбционные и термодинамические характеристики микро-мезопористого углеродного функционального адсорбента (ES-1), полученного из отходов древесины термохимическим методом.

Рентгеноструктурный анализ адсорбента показал, что структура полученного адсорбента представляет собой аморфную фазу углерода, без признаков наличия графитоподобных фаз, характерных для углей, получаемых из других видов сырья, что является уникальным свойством полученного материала.

Параметры пористой структуры адсорбента, определенные на основе данных по адсорбции N_2 при 77К, представлена как микро-, так и мезопорами объемом W_0=0,79 и W_{ME}=0,91 см^3/г соответственно (см. таблицу 1), характеризует его как супергетерогенный сорбент с развитой пористой структурой, потенциально эффективный для систем АСПГ.

Таблица 1

Структурно-энергетические характеристики адсорбента ES-1

Микропоры (ТОЗМ) [2]			БЭТ [3]	Мезопоры (Томсон-Кельвин) [4]			Кажущаяся плотность
W_0, см^3/г	E_0, кДж/моль	X_0, нм	S_{BET}, м^2/г	W_S, см^3/г	W_{ME}, см^3/г	S_{ME}, м^2/г	d_{app}, кг/м^3
0,79	15,1	1,5	2100	1,7	0,91	350	452

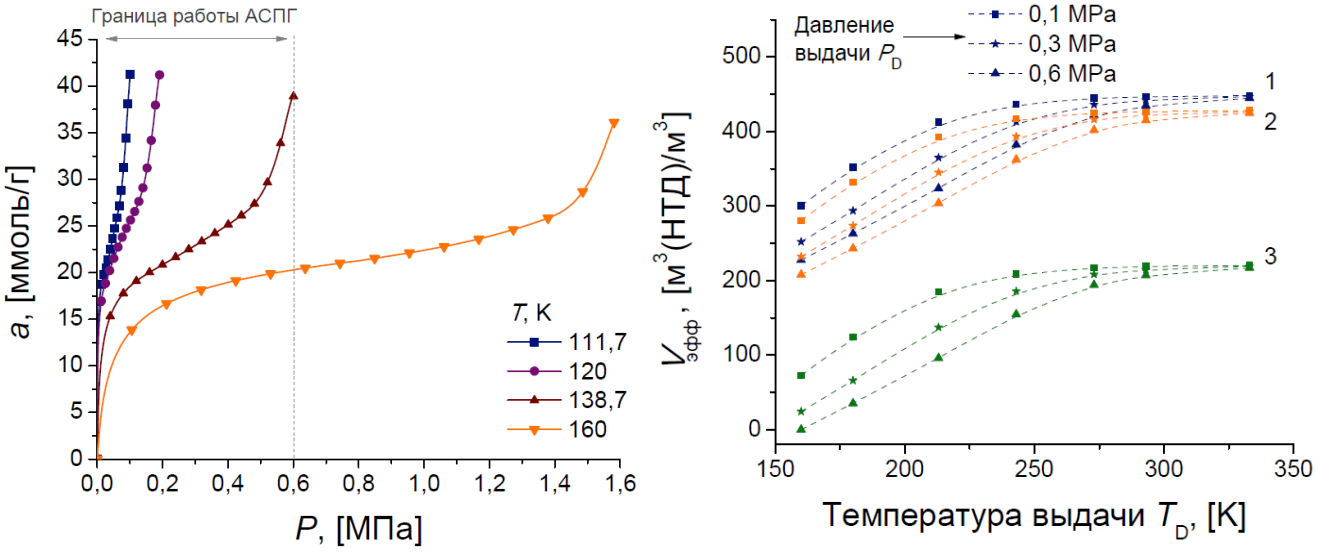
В таблице 1: E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; X_0 – диаметр микропор; S_{BET} –удельная поверхность по БЭТ; W_S – объем порового пространства; S_{ME} – поверхность мезопор.

В области сверхкритических температур 303-333К адсорбцию метана исследовали экспериментально в интервале давлений от 5 Па до 15 МПа методом, описанным в [5]. Для определения адсорбции метана в докритических условиях 111,7-160 К и давлениях до 0,6 МПа на

исследуемом углеродном адсорбенте, содержащем микро- и мезопоры учитывали: адсорбцию в микропорах $a_{МИ}$, рассчитанную на основе свойства линейности изостер экспериментальных изотерм; адсорбцию на поверхности мезопор $a_{МЕ}$, протекающую по механизму заполнения монослоя; и капиллярную конденсацию в мезопорах $a_К$ в соответствии с (1).

$$a = a_{МИ} + a_{МЕ} + a_К \quad (1)$$

Результаты определения адсорбции паров метана в криогенных условиях представлены на рисунке 1а. На основе сорбционных данных были рассчитаны емкостные характеристики системы (рисунок 1б) и показано, что наличие мезопор оказывает превалирующее влияние на эффективность адсорбционного аккумулирования, благодаря вкладу ЭКК, обеспечивая активную емкость криогенных сорбционных аккумуляторов на уровне 450 м^3(НТД)/м^3.



а б

Рис. 1. Адсорбция метана на микромезопористом углеродном адсорбенте ES-1 от давления при температурах в интервале 111,7 – 160 К (а); зависимость эффективной рабочей емкости адсорбционной системы с адсорбентом ES-1 от температуры в изобарных условиях при температурах заправки адсорбера, [К]: 1 – 111,7; 2 – 138,7; 3 – 160 (б).

Проведенное исследование показывает, что применение микро-мезопористых адсорбентов для улавливания избыточных паров СПГ может стать эффективной технологией для увеличения срока хранения метана в системах хранения и транспортировки природного газа в сжиженном виде. Подобные системы обладают наибольшей объемной емкостью вплоть до 450 м^3(НТД)/м^3, превышающей характерстики большинства систем подобного типа. Использование таких систем позволит резко уменьшить или предотвратить потери СПГ при длительном хранении. Одним из важнейших преимуществ таких систем, также является их повышенная безопасность.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

ЛИТЕРАТУРА

1. Майорец М., Симонов К. Сжиженный Газ - Будущее Мировой Энергетики / М.: Альпина Паблишер, 2013 С. 360.
2. Dubinin M.M. // Progress Surface Membrane Sci. 1975. Vol. 9, P. 1-70.
3. Brunauer S., Emmet P. H., Teller E. // J. Am. Chem. Soc. 1938, Vol. 60, P.309-319.
4. Киселев А.В., Древинг В.П. Экспериментальные Методы В Адсорбции И Молекулярной Хроматографии. / М.: Изд. Московского Университета. 1973. С. 448.
5. Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Measurement Techniques. 2018. Vol. 61. № 4. P. 395.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С УПРАВЛЯЕМЫМИ СВОЙСТВАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Мосеенков С.И., **Кузнецов В.Л.**

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

moseenkov@catalysis.ru

За счёт комбинации уникальных свойств углеродные нанотрубки (УНТ) являются одним из основных материалов развивающихся нанотехнологий и находят широкое применением в качестве одного из компонентов функциональных и композиционных материалов на основе полимерных, керамических и металлических матриц. Ключевыми свойствами УНТ является их высокая механическая прочность, тепло- и электропроводность, а также высокое аспектное отношение, за счет которых, введение даже небольших количеств нанотрубок позволяет улучшить эксплуатационные свойства получаемых композиционных материалов (прочность, модуль упругости, твердость, трещиностойкость), а также регулировать электропроводность композиционных материалов на основе полимерных или керамических матриц в широких пределах (5-10 порядков).

Известно, что введение от 0.1 до 10 масс.% позволяет значительно изменить механические и электрофизические свойства получаемых композиционных материалов по сравнению с исходными матрицами. Для полимерных композиционных материалов это увеличение прочности и упругости с одновременным уменьшением эластичности, увеличение тепло- и электропроводности, диэлектрической проницаемости. Дополнительно для термореактивных полимерных матриц наблюдается увеличение трещиностойкости. Регулирование внешнего диаметра, аспектного отношения, функционального состава поверхности используемых нанотрубок открывает дополнительные пути по управлению свойствами получаемых полимерных композиционных материалов. Использование полимеров различной природы и способов получения композитов позволяет управлять распределением нанотрубок в объеме полимера за счет различного взаимодействия полимера с поверхностью нанотрубок и формирования вторичных структур из нанотрубок, что так же позволяет управлять свойствами получаемых композитов (Рис. 1).

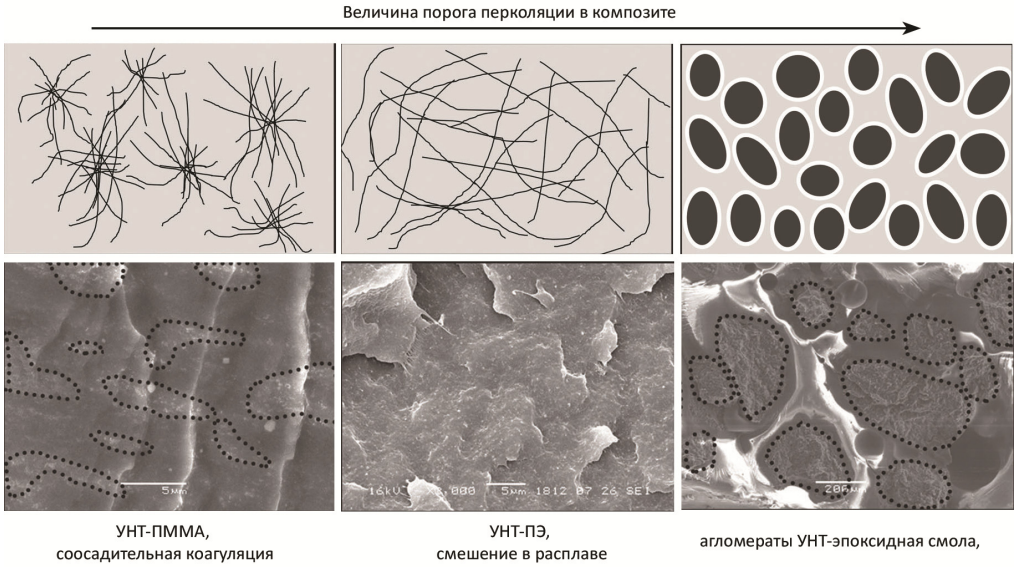


Рис. 1. Зависимость величины порога перколяции МУНТ в композиционном материале от пространственного распределения нанотрубок в матрице материала.

Различные пост-обработки получаемых композиционных материалов (термическая, лазерная и др.) также позволяют управлять свойствами конечных композиционных материалов. Таким образом, варьирование характеристик используемых УНТ и полимерной матрицы, способа и условий получения композиционных материалов, а также их пост-обработки, открывает широкие возможности по целенаправленному получению полимерных композиционных материалов с требуемыми механическими и электрофизическими свойствами.

В данной работе приводится систематическое исследование взаимосвязи между параметрами используемых нанотрубок, способами получения композитов с их свойствами. Будет рассмотрено на конкретных примерах [1-10] влияние природы используемой матрицы композиционного материала и способов их получения и дополнительной обработки на механические и электрофизические свойства получаемых материалов, выявлены общие закономерности по зависимости свойств композиционных материалов от их структуры.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-23-00932.

ЛИТЕРАТУРА

1. Moseenkov S.I., Kuznetsov V.L., Kolesov B.A. et al. Design of Effective Surface Contacts on Polymer Composites Modified with Multiwalled Carbon Nanotubes // eXPRESS Polymer Letters. 2021. V. 15. N 9. P. 826-838.
2. Moseenkov S., Dorofeev I., Dorozhkin K. et al. A Composite Material with Controllable Electromagnetic Characteristics for the Terahertz Frequency Range // Journal of Applied Physics. 2022. V. 131. N 6. P. 064103:1-13.
3. Karagedov G.R., Shutilov R.A., Kolesov B.A. et al. The Effect of Carbon Nanotubes Introduction on the Mechanical Properties of Reaction Bonded Boron Carbide Ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2021. V. 41. N 12. P. 5782-5790.
4. Moseenkov S.I., Zavorin A.V., Ishchenko A.V. et al. Using Current-Voltage Characteristics to Control the Structure of Contacts in Polyethylene Based Composites Modified by Multiwalled Carbon Nanotubes // Journal of Structural Chemistry. 2020. V. 61. N 4. P. 628–639.
5. Kazakova M.A., Moseenkov S.I., Golubtsov G.V. et al. Structural and Electromagnetic Properties of Fe2Co-multi-walled Carbon Nanotubes-Polystyrene Based Composite // Journal of Alloys and Compounds. 2020. V. 844. P. 156107:1-12.
6. Shutilov R.A., Kuznetsov V.L., Moseenkov S.I. et al. Vacuum-Tight Ceramic Composite Materials Based on Alumina Modified with Multi-Walled Carbon Nanotubes // Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology (Materials Science and Engineering B-Advanced Functional Solid-State Materials). 2020. V. 254. P. 114508:1-10.
7. Moseenkov S.I., Kuznetsov V.L., Golubtsov G.V. et al. Effect of Ultrasonic Treatment on the Properties of Multiwalled Carbon Nanotubes – Polymethylmethacrylate Composites: Effect of Applied Voltage and Pressure on Conductivity of the Composites // eXPRESS Polymer Letters. 2019. V. 13. N 12. P. 1057-1070.
8. Kazakova M.A., Selyutin A.G., Semikolenova N.V. et al. Structure of the in situ Produced Polyethylene Based Composites Modified with Multi-Walled Carbon Nanotubes: In situ Synchrotron X-ray Diffraction and Differential Scanning Calorimetry Study // Composites Science and Technology. 2018. V. 167. P. 148-154.
9. Moseenkov S.I., Krasnikov D.V., Suslyaev V.I. et al. Influence of Carbon Nanotube Spatial Distribution on Electromagnetic Properties of Nanotube–Polymer Composites // Physica Status Solidi (B): Basic Research. 2018. V. 255. N 1. P. 1700257:1-8.
10. Dorozhkin K.V., Dunaevsky G.E., Sarkisov S.Y. et al. Terahertz Dielectric Properties of Multiwalled Carbon Nanotube/Polyethylene Composites // Materials Research Express. 2017. V. 4. N 10. P. 106201:1-8.

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ HPHT АЛМАЗАХ С РОСТОМ ЕГО КОНЦЕНТРАЦИИ

Москаленко В.А.[1], Бланк В.Д.[1], Денисов В.Н.[1,2], Терентьев С.А.[1], Поляков С.Н.[1,3]

[1]Институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк, Москва
[2]Институт спектроскопии РАН, Троицк, Москва
[3]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

valerii.moskalenko@phystech.edu

Ввиду разницы ковалентных радиусов бора (r_B=0,88 Å) и углерода (r_C=0,77 Å) легирование алмаза бором неизбежно приводит к деформации кристаллической решетки. В настоящей работе представлены данные о структурных изменениях легированных бором алмазов, выращенных методом температурного градиента при высоких температурах и давлениях (HPHT), в диапазоне концентраций бора от 1.8×10^{17} до 2×10^{20} см$^{-3}$. Методами дифрактометрии высокого разрешения показано, что с ростом концентрации бора от 1.8×10^{17} до 4×10^{18} см$^{-3}$ происходит линейный рост параметра элементарной ячейки в соответствии с законом Вегарда. В работе [1] продемонстрировано, что при концентрациях бора выше 4×10^{18} см$^{-3}$ в кубической решетке алмаза начинают образовываться нанолисты с чередующимися слоями бор-углерод, что приводит к релаксации упругих напряжений. При этом параметр элементарной ячейки практически не изменяется до концентраций бора 2×10^{20} см$^{-3}$ за счет того, что он концентрируется только в этих чередующихся слоях. Поперечный размер нанолистов при такой концентрации становится достаточным (несколько мкм) для того, чтобы их структуру можно было изучать различными методами рентгеновской дифрактометрии [2]. В ходе лабораторных и синхротронных исследований было установлено, что концентрация бора в отдельных островках на поверхности граней (111) достигает значений ~10^{22} см$^{-3}$ за счет повышения растворимости бора в решетке алмаза в неравновесных условиях роста на конечной стадии кристаллизации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Polyakov S. N., Denisov V. N., Mavrin B. N et al. Formation of boron-carbon nanosheets and bilayers in boron-doped diamond: origin of metallicity and superconductivity // Nanoscale research letters. 2016. V. 11. P. 1-9.
2. Polyakov S. N., Denisov V. N., Denisov V. V. et al. Structure Investigations of Islands with Atomic-scale Boron-Carbon Bilayers in Heavily Boron-doped Diamond Single Crystal: Origin of Stepwise Tensile Stress // Nanoscale research letters. 2021. V. 16. P. 25.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД КАК АНОДНЫЙ МАТЕРИАЛ ДЛЯ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Мотовило Т.А.[1], Лакиенко Г.П.[1], Бобылёва З.В.[2], Дрожжин О.А.[2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия

tmotovilo@inbox.ru

Углеродсодержащие материалы были признаны перспективным классом анодных материалов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) еще с начала зарождения технологии в 1980–1990 годах благодаря привлекательным электрохимическим характеристикам. В мире быстроразвивающихся технологий, возрастает потребность в системах аккумулирования энергии (САЭ) с улучшенной мощностью. Среди различных появляющихся углеродсодержащих анодных материалов для высокоэнергетических ЛИА «твердый» неграфитизируемый углерод (hard carbon) в последнее время привлекает значительное внимание благодаря удовлетворительным электрохимическим характеристикам. Одна из привлекательных черт, отличающим неграфитизируемый углерод от других анодных материалов, – это способность к внедрению большего по сравнению с графитом количества ионов Li^+ в закрытые микропоры материала, что позволяет добиться улучшенной безопасности использования ЛИА. Однако, применение этого материала ограничено из-за низкой кулоновской эффективности на первом зарядно-разрядном цикле и гистерезиса напряжения [1]. Данная работа посвящена фундаментальному изучению свойств неграфитизируемого углерода, сравнению электрохимических характеристик относительно других анодных материалов, а также поиску оптимальных условий синтеза для улучшения эффективности работы в ЛИА.

Одним из способов получения неграфитизируемого углерода является гидротермальный синтез. Он позволяет получать частицы маленького размера (~ 1 мкм), что должно улучшать транспортные характеристики материала. Также преимуществом является простота данного метода и возможность варьирования параметров синтеза в широком диапазоне.

Электродный материал на основе неграфитизируемого углерода продемонстрировал кулоновскую эффективность на первом цикле в диапазоне 70-75%, разрядную емкость в среднем ~210 мАч/г при плотности тока C/10 (25 мА/г) в литий-йонной полуячейке, в то время как при плотности тока 1C (250мА/г) - разрядную и зарядную емкость в среднем ~150 мАч/г и стабильное циклирование. Также проводились исследования по заряду ячейки ниже 0 В отн. Li^+/Li, после чего обратимая емкость составила 400 мАч/г с кулоновской эффективностью 80%.

«Твердый» углерод показывает стабильное циклирование при больших плотностях тока, но при этом важно провести оптимизацию параметров синтеза материала для улучшения его электрохимических характеристик. В дальнейшем исследование будет направлено на увеличение кулоновской эффективности на первом цикле и более детальное изучение явления увеличения обратимой емкости при циклировании ниже 0 В отн. Li^+/Li.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. Xie L. et al. Hard Carbon Anodes for Next□Generation Li□Ion Batteries: Review and Perspective //Advanced Energy Materials. – 2021. – Т. 11. – №. 38. – С. 2101650.

ОСОБЕННОСТИ КОЛИЧЕСТВЕННОГО РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ЖЕЛЕЗА В УГЛЕРОДНОЙ МАТРИЦЕ

Мохова А. И.[1,2], **Наумова В. А.**[1], **Хасков М. А.**[1], **Караева А. Р.**[1], **Мордкович В. З.**[1,2]

[1] ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
[2] МФТИ, Московская область, г. Долгопрудный

mokhova.ai@phystech.edu

В связи с растущим интересом к углеродным материалам, использующихся в различных областях науки и технологии, существует необходимость количественного анализа химических элементов, выступающих в качестве катализаторов, активаторов и промоутеров роста углеродных матриц, например, важной задачей является определение железа в продуктах синтеза сверхдлинных углеродных нанотрубок (СУНТ), широко используемых в композитах [1]. Одним из распространенных способов идентификации элементов является рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА), обладающий рядом преимуществ перед другими аналогичными, например, относительно малое время анализа и недеструктивность метода [2].

Для количественного определения содержания элемента в образце необходимо установить функциональную зависимость между его концентрацией и интенсивностью характеристического флуоресцентного излучения. В идеальном случае зависимость должна иметь вид прямой пропорциональности, однако, зачастую могут возникнуть сложности, связанные, например, с сильными матричными эффектами, характерными для РФлА, что влияет на вид калибровочной кривой [3]. С другой стороны, в работе [4] на примере интенсивности характеристической линии K_β переходных металлов, в том числе железа, показано, что интенсивность излучения зависит от природы химического соединения исследуемого элемента и его степени окисления.

С учетом того, что в продуктах синтеза СУНТ железо может находиться в виде металлического железа, карбида железа [1] и т.д., целью работы являлось построение калибровочных кривых для железа с различным лигандным окружением и степенью окисления, равномерно распределенного в углеродной матрице.

Для получения зависимости интенсивности сигнала флуоресцентного излучения железа от его концентрации были использованы образцы сравнения в таблетированном виде с различной известной концентрацией железа. В качестве железосодержащих веществ были использованы: гексацианоферрат (III) калия (ГЦФК), ферроцен, оксид железа (III) (Fe_2O_3), а в качестве разбавителя – коллоидный графит (КГ) марки С-1. Анализ проводился на рентгенофлуоресцентном энергодисперсионном спектрометре EDX 3600H.

На рис. 1 изображены полученные зависимости интенсивностей флуоресцирующего излучения от концентрации железа в образцах. Наблюдается отклонение от линейной зависимости, что может свидетельствовать о наличии матричных эффектов, причём, Различные исследуемые виды железа дают различную интенсивность сигнала.

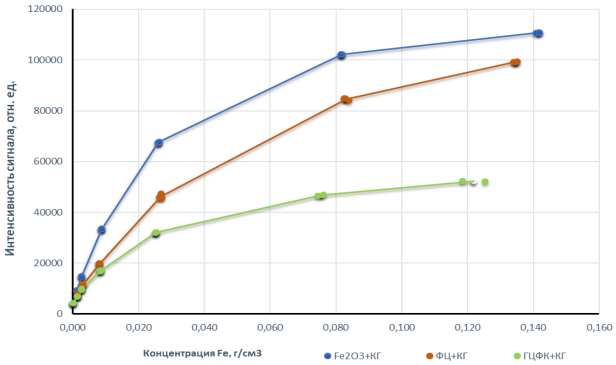


Рис. 1. Зависимость интенсивности сигнала от концентрации железа

Для выяснения природы матричного эффекта был поставлен эксперимент по определению толщины поглощающего слоя, которая по результатам наших измерений составляет 0,39±0,01 мм (рис.2). Как видно, зависимость интенсивности характеристического флуоресцентного излучения от толщины анализируемого образца имеет вид, схожий с концентрационной зависимостью (рис.1), из чего можно сделать вывод, что углеродная матрица не оказывает существенного эффекта на профиль калибровочной кривой, то есть отклонение от линейности обусловлено плотностью железа, самопоглощением и межэлементным взаимодействием.

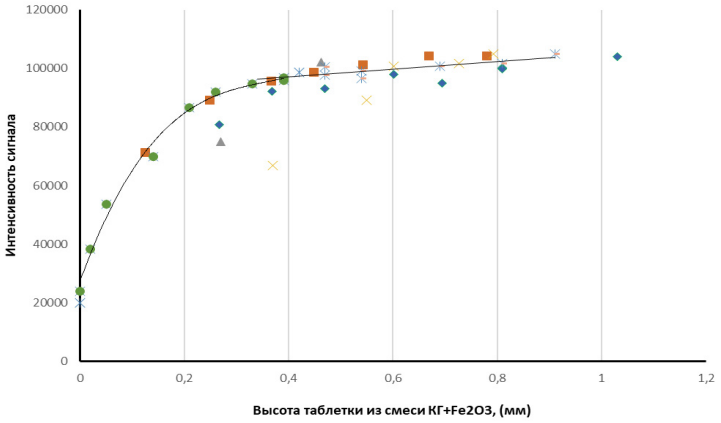


Рис. 2. Зависимость интенсивности сигнала от толщины слоя смеси КГ+Fe_2O_3

В результате работы были построены калибровочные кривые образцов с различным содержанием железа в разных химических соединениях. Установлено, что матричного эффекта в исследуемой системе не наблюдается, а имеет место межэлементное взаимодействие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A., [et al]. The Importance of Water for Purification of Longer Carbon Nanotubes for Nanocomposite Applications // Journal of Composites Science. – 2023. – Vol.7. P.79-89.
2. Соболев В.И. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.И. Соболев Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 18 с.
3. Миронов, П. В. Инструментальные методы исследования в химической технологии и биотехнологии: учебное пособие по самостоятельной работе для студентов направления 240100.62 (18.03.01) «Химическая технология» профиля подготовки «Химическая технология переработки древесины»; направления 240700.62 (19.03.01) «Биотехнология» очной и заочной форм обучения / П. В. Миронов, Е. В. Алаудинова, И. С. Почекутов, С. Р. Лоскутов. – Красноярск: СибГТУ, 2014. – 135 с.
4. Koster, A. S. Electronic State of Iron in Hemoglobin, Myoglobin, and Derivatives, as Inferred from X□Ray Fluorescence Spectra. The Journal of Chemical Physics. – 1972. – Vol. 56(6). P. 3161–3164.

КОМБИНИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНО-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ АНОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ (ANODE-LESS СИСТЕМЫ) ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Муравьев Д.В.[1], Бобылёва З.В.[2], Дрожжин О.А.[2]

[1]МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
[2]МГУ имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия

denis2mur@gmail.com

В настоящее время активно развиваются технологии натрий-ионных аккумуляторов (НИА). Такие аккумуляторы могут стать перспективной заменой повсеместно использующимся литий-ионным аккумуляторам (ЛИА) благодаря низкой себестоимости, что обусловлено широкой распространённостью натрия в природе. В качестве анодного материала в ЛИА используется графит, однако в НИА его использование ограничено, так как интеркаляция ионов натрия в структуру графита термодинамически не выгодна, что приводит к низким значениям удельной ёмкости. Заменить привычный графит можно «твёрдым» или неграфитизируемым углеродом (англ. *hard carbon*). «Твёрдый» углерод – разновидность аморфного углерода, в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои, на стыке которых находятся закрытые микропоры. Такой материал отличается высокой ёмкостью (выше 250 мАч/г), высокой кулоновской эффективностью, простотой синтеза и возможностью использования большого количества прекурсоров [1].

Однако существенной проблемой при использовании неграфитизируемого углерода остаётся неравномерное осаждение натрия и образование натриевых дендритов на аноде, что приводит к замыканию и гибели ячейки, представляет серьёзную угрозу безопасности эксплуатации НИА и ограничивает их коммерческое применение. В различных исследованиях было показано, что состав электролита, морфология «твёрдого» углерода, а также тип используемых сепараторов влияют на стабильность межфазного слоя, образование дендритов и осаждение натрия [2]. Варьирование данных параметров может позволить предотвратить рост дендритов или сделать осаждение равномерным и обратимым. С другой стороны, увеличение обратимости осаждения натрия является важным шагом для перехода к так называемой *anode-less* системе, в которой ёмкость анодного материала может быть увеличена в несколько раз за счёт не только внедрения ионов натрия внутрь структуры, но и его обратимого осаждения на поверхности. Использование такой системы позволяет значительно уменьшить массу анода в аккумуляторе, что даёт большой энергетический выигрыш [3].

В настоящей работе изучается процесс осаждения натрия на «твёрдом» углероде различной морфологии и размеров с использованием разных электролитов и сепараторов, варьируя режимы циклирования. Электрохимические свойства были исследованы с помощью гальваностатического зарядно-разрядного циклирования, а также спектроскопии импеданса в 2-х и 3-х электродных ячейках. Морфологию образовавшегося интерфейса на электроде изучали методом сканирующей электронной микроскопии. Безопасность работы ячеек оценивали по тепловому эффекту по результатам дифференциальной сканирующей калориметрии. Показано, что добавление фторэтиленкарбоната (FEC) в электролит (1M $NaPF_6$ EC:DEC 1:1) способствует обратимому осаждению/растворению натрия на «твёрдом» углероде и уменьшению роста дендритов натрия. Также были получены композитные анодные материалы C-Ag на основе серебра путём осаждения коллоидных частиц и напыления слоя серебра на поверхность электродов. Показано, что наличие наночастиц серебра на поверхности «твёрдого» углерода способствует более гомогенному осаждению натрия, что ведёт к улучшению электрохимических параметров. Наилучшие электрохимические свойства достигались на образцах со сферическими частицами углерода порядка 100 нм. Наибольшая разрядная ёмкость достигала 500 мАч/г против 300 мАч/г в системе без осаждения, а кулоновская эффективность первого цикла составляла 85%.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 17-73-30006.

ЛИТЕРАТУРА

[1] X. Dou *et al.*, “Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry,” *Materials Today*, vol. 23. Elsevier B.V., pp. 87–104, Mar. 01, 2019.
[2] D. H. Kim, B. Kang, and H. Lee, “Comparative study of fluoroethylene carbonate and succinic anhydride as electrolyte additive for hard carbon anodes of Na-ion batteries,” *J Power Sources*, vol. 423, pp. 137–143, May 2019.
[3] Z. Xu *et al.*, “Homogenous metallic deposition regulated by defect-rich skeletons for sodium metal batteries,” *Energy Environ Sci*, vol. 14, no. 12, pp. 6381–6393, Dec. 2021.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕЗОГЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ

Мухамедзянова А.А.[1], **Ихсанов И.А.**[2]

[1] ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и технологий», г. Уфа
[2] Фонд перспективных исследований, г. Уфа

alf6058@yandex.ru

Свойства углеродных материалов определяются природой сырья и технологией его переработки. Обычно в качестве исходного сырья служат каменноугольная смола и тяжёлые нефтяные остатки - продукты сухой перегонки угля, нефтехимических производств, очистки нефти и представляющие собой смесь большого числа различных органических соединений [1]. Основными требованиями к сырью являются высокое содержание полициклоароматических углеводородов, способствующих высокому выходу коксового остатка; низкое содержание гетероэлементов; достаточно высокая реакционная способность; отсутствие твёрдых частиц [2].

В данной работе представлены результаты исследований по термообработке различных видов сырья в заданных условиях с получением остатка и последующего изучения его группового состава и оптической структуры. Термообработку углеводородного сырья проводили под атмосферным давлением на лабораторной установке с цилиндрическим реактором из стекла «Пирекс». Реактор загружали навеской сырья (50 г), запаивали и устанавливали в термостат. Температуру в реакторе поднимали с заданной скоростью до требуемой и выдерживали в течение заданного времени. Остаток термообработки исследовали на растворимость в толуоле и хинолине. Оптическую текстуру остатка с помощью поляризационного микроскопа «AxioLabPol» (CarlZeiss, Germany). В качестве сырья для получения мезофазных пеков использовали стирол-инденовую и гидравличную смолы; изотропные пиролизные пеки с температурами размягчения 158, 232 и 234 °С. Выбранное сырье отличалось высокой ароматичностью, обладало полностью изотропной структурой, содержание серы не превышало 2,1 % масс.

Данные по условиям изотермической выдержки, выходу и растворимости остатков термообработки указанных видов сырья представлены в таблице 1. Показано, что выход и качество остатков зависит от природы исходного сырья, температуры и продолжительности изотермической выдержки. Основной выход летучих продуктов (дистиллята и газа) наблюдали на стадии неизотермического нагрева, тем больше, чем выше конечная температура нагрева. Количество летучих на изотермической стадии возрастало с температурой и продолжительностью термообработки. Выход остатка увеличивался с повышением коксуемости исходного сырья или при увеличении содержания в нём тяжёлых остаточных фракций. Наименьший выход остатка наблюдали при термообработке гидравличной смолы (21,0-34,1 % масс.), что обусловлено более лёгким фракционным составом. Для увеличения выхода остатка термообработку этого сырья необходимо проводить под повышенным давлением (до 1,5-2,5 МПа). Выход остатка из стирол-инденовой смолы примерно в 1,5-2,0 раза выше, чем из гидравличной смолы. Максимальный выход остатка (более 77 % масс.) получен при термообработке изотропных пеков.

Все остатки термообработки содержат компоненты, нерастворимые в хинолине, образовавшиеся в процессе термолиза. Содержание α_1-фракции в остатках возрастает с увеличением продолжительности и температуры изотермической стадии. Например, при термолизе гидравличной смолы повышение температуры с 440 до 470 ˚С увеличивает содержание α_1-фракции в остатке в 2,4-3,2 раза.

По реакционной способности в отношении накопления α_1-фракции в остатке термообработки исследованные виды сырья можно разделить на группы с большей (ее образуют стирол-инденовая смола и изотропный пеки с температурами размягчения 158 и 234 °С, α_1-фракция появляется на неизотермической стадии процесса, при температуре ниже 440 °С) и с меньшей реакционной способностью (в нее входит гидравличная смола и изотропный пек с температурой размягчения

232 °С). В случае гидравличной смолы α_1-фракция образуется на изотермической стадии при выдержке 440 °С в течение 0,5-0,7 часа. Установлено, что при термообработке исследованных видов сырья компоненты, нерастворимые в хинолине, появляются при содержании α_2-фракции в остатке 20-40 % масс. Зависимости содержания α_2-фракции в остатках от продолжительности изотермической выдержки или от степени превращения сырья имеют экстремальный характер с максимумом в области появления α_1-фракции.

Обнаружено, что при термообработке 440 и 470 °С все исследованные виды сырья мезогенны. Полученная мезофаза способна к коалесценции и в условиях опыта проявляет высокую пластичность – выделяющиеся газы и пары вызывают деформацию и ориентацию мезофазы в направлении движения этих потоков. На пластичность и деформируемость мезофазы указывают и данные по групповому составу остатков термообработки при 440 °С: 29,7-78,0 % компонентов растворимы в хинолине, а 14,1-35,8 % масс. растворимы в толуоле. Из экспериментальных данных следует, что время нахождения мезофазы в пластическом состоянии не превышает 2,5-3,0 часов. По возрастанию способности к образованию высокопластичной мезофазы рассмотренные виды сырья можно, расположить в ряд: стирол-инденовая смола < изотропный пек из экстракта ТСП с $T_Р$ = 158°С < гидравличная смола << пеки с температурами размягчения 232 и 234 °С. Таким образом, выход и качество мезофазы при одинаковых условиях карбонизации существенно зависят от природы исходного сырья. Для получения анизотропных пеков для формования высокомодульных и высокопрочных углеродных волокон предпочтительно использовать исходные материалы типа гидравличной смолы и пеков из смол высокотемпературного пиролиза нефти или тяжёлого газойля каталитического крекинга в кипящем слое.

Таблица 1

Условия, выход и растворимость остатков термолиза различных видов сырья

Сырьё	Условия изотермической выдержки		Выход продуктов термолиза, % масс.	Содержание фракции в остатке, % масс.			
	Т, °С	t, ч		α_1-	α-	α_2-	β + γ
Стирол-инденовая смола	440	1,0	59,1	19,5	46,9	27,4	53,1
	440	1,5	52,3	27,1	63,3	36,2	36,7
	440	2,0	45,1	49,8	63,9	14,1	36,1
Гидравличная смола	440	1,0	34,1	5,7	29,7	24,0	70,3
	440	1,5	28,5	13,6	42,4	28,8	57,6
	440	2,0	25,1	30,5	58,5	28,0	41,5
	470	1,5	26,6	43,6	60,7	17,1	39,3
	470	2,0	22,8	73,0	78,2	10,4	21,8
	470	3,0	21,0	91,9	92,3	0,4	7,7
Изотропный пиролизный пек $T_Р$ = 158°С	440	1,0	81,0	21,1	49,0	27,9	51,0
	440	1,5	80,1	35,9	58,4	22,5	41,6
	440	2,0	77,0	49,5	71,2	21,7	28,8
Изотропный пек $T_Р$ = 234 °С	440	2,0	93,3	53,6	75,3	21,7	24,7
	440	2,5	92,1	70,4	78,0	7,6	22,0
Изотропный пропиточный пек $T_Р$ = 232 °С	440	2,5	91,9	46,2	77,5	31,3	22,5
	440	2,0	92,5	37,1	72,9	35,8	27,1

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешко А.А., Половников С.П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты. – М.: Сайнс-пресс, 2007. – 192 с.
2. Мухамедзянова А. А., Гимаев Р. Н., Хайбуллин А. А. Технология получения нефтяных волокнообразующих пеков, Уфа: Гилем, 2012, 256 с.

ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ АНОДОВ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Насраои М.[1,2], Урванов С.А.[2], Филимонненков 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

Углеродные материалы, такие как графит, графитируемый и неграфитируемый углерод, графен и другие, исследованы в качестве анодных материалов в различных электрохимических системах накопления энергии, что описано в нескольких обзорных статьях [1-2]. Существующая потребность в улучшении электрохимических характеристик энергонакопителей, таких как металл-ионные батареи побудила разработать структуру и пористость углеродных материалов за счет выбора подходящих прекурсоров анодного материала, применения переменных условий для термической обработки и внедрения новых процедур для активации и функционализации.

Основной вызов при разработке натрий-ионных аккумуляторов — это изготовление высокоемкого анодного материала. Если в литиевых аналогах успешно используется графит, то для натриевых он не подходит из-за того, что интеркаляции ионов в решетку графита не происходит в необходимом количестве. В такой системе может найти применение «hard carbon» - неграфитируемый углерод. Это разупорядоченная структура из изогнутых графитоподобных слоев, которая способна запасать достаточно большое количество натрия. Но механизмы такого накопления не ясны до сих пор. Как правило, неграфитирумый углерод получается из различных органических прекурсоров таких как сахара и их производные, различные смолы, в том числе формальдегидные и др.

В настоящей работе изучались гибридные углеродные материалы для анодов натрий-ионных аккумуляторов. В качестве исходного состава прекурсора была синтезирована фенолформальдегидная смола с соотношением фенола и формальдегида 1:1 в присутствии основного катализатора. Карбонизированный материал на ее основе обозначен здесь как ФФ11. Графитируемые добавки (коллоидный графит (ГК) и графен, функционализированный фенолформальдегидными группами (ГМФ)) введены на стадии смешивания реагентов, полимеризация проведена при постоянном перемешивании во избежание седиментации. Карбонизацию проводили в инертной среде (аргон) в течение 2 ч при температуре 1100□. В дальнейшем образцы подвергали помолу в планетарной мельнице до состояния мелкодисперсного порошка, который просеивали на сите с ячейкой 80 мкм. Содержание графитируемой добавки варьировали. Описание материалов и данные их порометрии представлены в таблице 1.

*Таблица 1.*Данные порометрии серии ФФ11 с гетероатомами

№	Наименование образца	Добавка	% добавки в расчёте на массу углерода в смоле	Удельная площадь поверхности по БЭТ, $м^2/г$
1	ФФ11_ГМФ02	Графен, функционализированный фенолформальдегидными группами	0,2	13.6
2	ФФ11_ГМФ10		1	21.9
3	ФФ11_ГМФ50		5	23.9
4	ФФ11_ГК02	Коллоидный графит	0,2	9.24
5	ФФ11_ГК10		1	1.82
6	ФФ11_ГК50		5	2.05

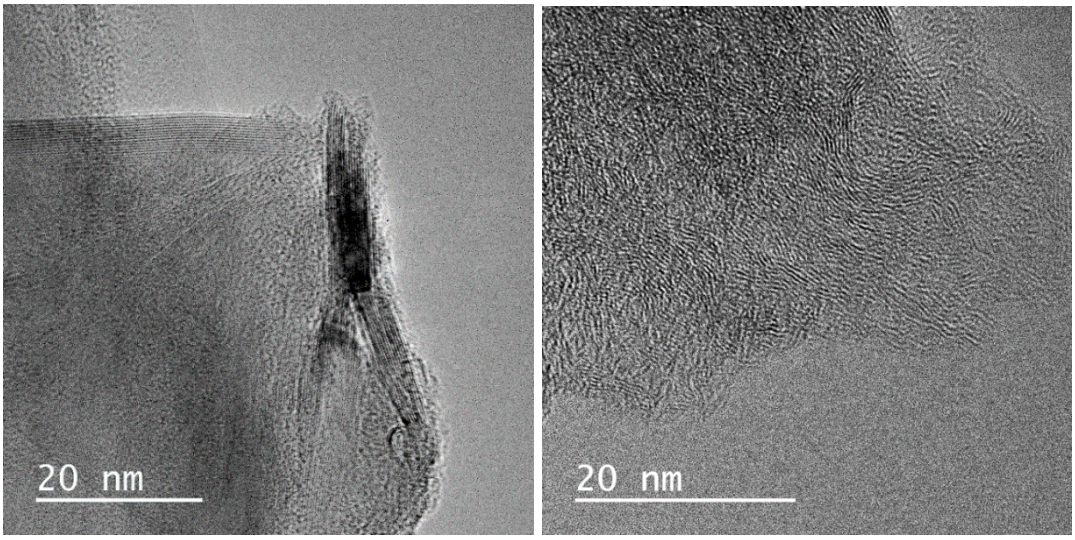


Рисунок 1. ПЭМ образцов с 5,0% модифицированного графена

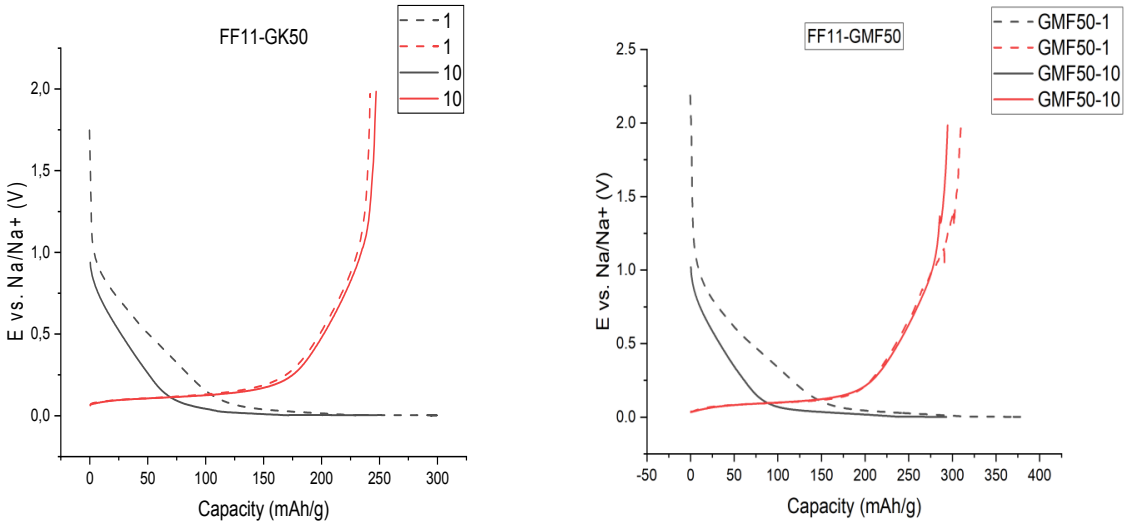


Рисунок 2. Результаты измерения емкостных характеристик анодных материалов ФФ11_ГК50 (*слева)* ФФ11_ГМФ50 *(справа*) на первом и десятом циклах

Во всех образцах на основе состава ФФ11 обнаружены графитовые нанодомены, которые образуются как в присутствии графитовых включений, так без них. Для образцов ФФ11_ГМФ (рис. 1) в структуре хорошо видно наличие включений из 10-20-слойных графитовых кристаллов. Также обнаружено наличие графитовых 3-5-слойных нанодоменов и межслоевым расстоянием 0,36-0,38. Длина нанодоменов примерно одинакова для всех ≤5 нм.

Добавление ГК в различных количества к ФФ 11 не приводит к существенному изменению емкости, однако демонстрируется стабильность при длительном циклировании. На кривых ФФ 11 + графитируемая добавка присутствуют артефакты (рис. 2).

Полученные результаты имеют практическую значимость и будут использованы для дальнейшей разработки анодных материалов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu Y. et al. Graphene-based nanomaterials for sodium-ion batteries//Advanced Energy Materials. – 2018. – Т. 8. – P.1-21.
2. Goriparti S. et al. Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries //J. Power Sources. – 2014. – №. 257 – P. 421-443.

РОЛЬ ВОДЫ В ПРОЦЕССЕ ДЕМЕТАЛЛИЗАЦИИ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Наумова В.А., Мордкович В.З., Хасков М.А., Дё В.В., Кульницкий Б.А., Караева А.Р.

ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Москва

naumova.v.a96@mail.ru

Ультрадлинные углеродные нанотрубки (УУНТ) вызывают в последнее время повышенный интерес, т.к. многие физико-химические свойства УНТ напрямую зависят от соотношения их диаметра и длины [1]. Одним из методов синтеза УУНТ является газофазное каталитическое осаждение, в процессе которого помимо УУНТ образуются аморфный углерод и частицы железного катализатора, значительно ухудшающие свойства УУНТ, например модуль Юнга и механическую прочность. Поэтому очистка продуктов синтеза является важной и актуальной задачей.

Среди способов очистки УУНТ наибольшее распространение получила газофазная окислительная очистка воздухом, которая, согласно исследованию [2], необходима перед другими видами очистки, т.к. она способствует окислению углеродных оболочек, обволакивающих частицы катализатора.

Метод газофазной очистки основан на том, что окисление кислородом воздуха частиц углерода, не являющихся углеродными нанотрубками (non-CNT), происходит при более низкой температуре, чем окисление УНТ. Однако железо и его соединения, будучи катализаторами окисления соединений углерода, нивелируют данное различие в температуре, что приводит к большим потерям УНТ в процессе газофазной окислительной очистки. В этой связи, для повышения выхода УУНТ при очистке продуктов синтеза, необходимо перед газофазной очисткой удалить частицы катализатора. Согласно исследованию [2] для одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) их можно удалить с помощью обработки ОУНТ влажным воздухом при температуре 225-425□ с последующей обработкой кислотой. Такой механизм очистки основан на изменении плотности железа при окислении, которая меняется с 7,86 г/см^3 для металлического железа на 5,13 г/см^3 для Fe_2O_3, который образуется в процессе окисления влажным воздухом в этих условиях. Т.к. для многостенных УНТ возможность подобной очистки не исследовалась была проведена работа по изучению возможности использования данного подхода для очистки продуктов синтеза УУНТ.

Была проделана серия опытов с различными температурами газофазного окисление (ГО) влажным воздухом. Полученные результаты сравнивались с серией экспериментов, в которой для ГО использовался сухой воздух. После проведение ГО все образцы обрабатывались 18%-ным раствором HCl. Результаты представлены в таблице 1.

Показано, что ГО в среде влажного воздуха позволяет существенно уменьшить содержание железа в продуктах синтеза УУНТ по сравнению с ГО в среде сухого воздуха при тех же экспериментальных условиях, причём с увеличением температуры и степени влагонасыщения воздуха уменьшается количество остаточного железа.

Выдвинуто предположение, что основной движущей силой механизма исследуемого метода очистки является превращение закапсулированного в УНТ железа/карбида железа в оксид/оксид-гидроксид железа в процессе обработки увлажненным воздухом, что сопровождается увеличением объёма частиц катализатора и механическим разрушением оболочек УНТ, в местах, где закапсулирован катализатор, что позволяет удалить железо при последующей кислотной обработке (КО).

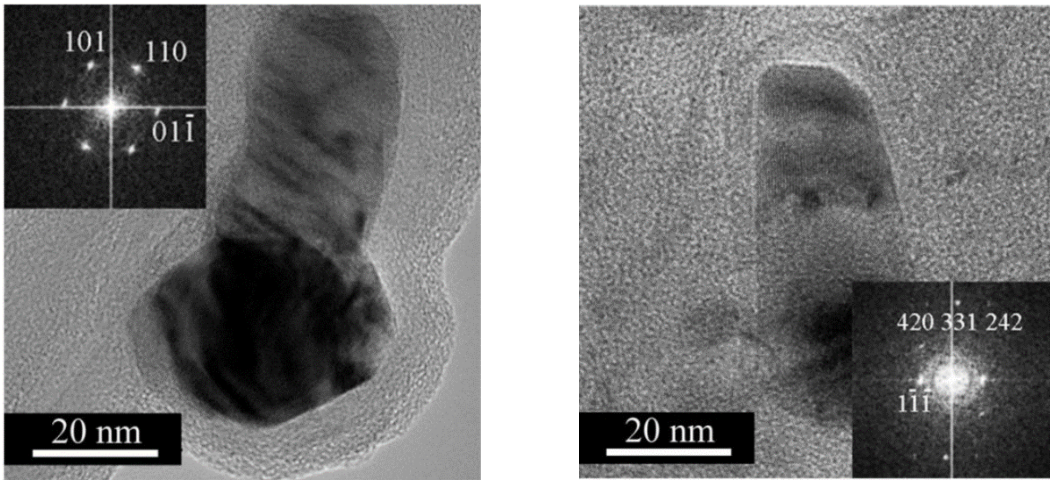
Это предположение подтверждает исследование образцов до и после ГО влажным воздухом с использованием просвечивающей электронной микроскопии с преобразованием Фурье [3]. Было показано, что исходное железо в области концевых фрагментов УНТ (Рис.1А) превращается после проведения окисления во влажном воздухе в оксид железа (III) (Рис.1Б).

Таблица 1

Условия газофазного окисления (ГО) во влажном/сухом воздухе и полученные результаты

Образец	t[1], часы	T_{CNT}[2], □	T_{H2O}[3], □	Δm[4], %	[Fe][5], мас.%
1	6	365	50	-7,1	9,1
2	6	400	-	+0,9	11,2
3	6	400	50	-10,2	8,1
4	6	400	80	-13,0	3,8
5	12	400	80	-12,9	3,8
6	2	480	-	-34,5	4,6
7	6	480	-	-83,0	3,1

Примечания: 1 - время проведения ГО, 2 - температура в реакторе ГО, 3 - температура воды в барботёре, 4 - изменение массы после ГО и КО, 5 - массовое содержание железа после ГО и КО из данных термогравиметрии.



А Б

Рис.1. Концевые фрагменты УНТ с включениями железа (А) и Fe_2O_3 (Б)

На основе полученных данных были сделаны выводы о том, что газофазное окисление в атмосфере влажного воздуха может быть использовано как метод очистки УУНТ от остатков железосодержащего катализатора с помощью которого можно добиться большего выхода целевого продукта при последующей обработке.

ЛИТЕРАТУРА

1. Peng H., Sun X., Chen T. et al. Polymer Composites with Carbon Nanotubes in Alignment // Carbon Nanotubes—Polymer Nanocomposites. 2011. V.12. P.231–250.

2. Агеева Е.А., Жукова Е.А., Караева А.Р. и др. Изменение физических свойств сверхдлинных углеродных нанотрубок в результате их очистки различными методами // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. С.74-79.

3. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A. et al. The Importance of Water for Purification of Longer Carbon Nanotubes for Nanocomposite Applications // Journal of Composites Science. V.7. P.79-89.

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ИЗОТРОПНОГО ПЕКА МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Находнова А.В., Лихачев П.О.

АО «НИИграфит», г. Москва

AVNakhodnova@rosatom.ru

В данной работе исследовалось 6 образцов углеродных волокон (УВ) на основе изотропного пека (ИП) с различным содержанием углеродных нанотрубок (УНТ). Образцы для исследования были предоставлены ФГБНУ ТИСНУМ, их перечень приведен в таблице 1.

Таблица 1

Наименование, параметры I_D/I_G и I_{2D}/I_G образцов УВ на основе ИП

№ п/п	Наименование образца	I_D/I_G, отн. ед.	I_{2D}/I_G отн. ед.
1	УВ ИП + 0 % УНТ, Т=2500 °С	0,774	1,239
2	УВ ИП + 0 % УНТ, Т=2800 °С	0,470	1,628
3	УВ ИП + 0,1 % УНТ, Т=2500 °С	0,842	1,144
4	УВ ИП + 0,1 % УНТ, Т=2800 °С	0,463	1,547
5	УВ ИП + 0,3 % УНТ, Т=2500 °С	0,753	1,143
6	УВ ИП + 0,3 % УНТ, Т=2800 °С	0,501	1,429

Измерения проводили на поверхности отдельных филаментов образцов УВ. Спектры комбинационного рассеяния регистрировали в широком спектральном диапазоне 700-3000 $см^{-1}$ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel.

Зарегистрированный спектр образца №1 приведен на рис. 1. Рассчитанные показатели I_D/I_G и I_{2D}/I_G для всех образцов приведены в табл. 1.

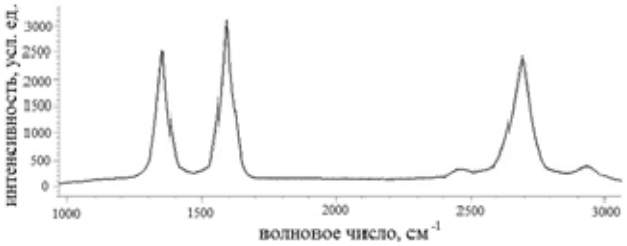


Рисунок 1. Рамановский спектр образца УВ на основе ИП №1

Интерпретация спектров:

В спектре первого порядка (1000- 2000 $см^{-1}$) углеродные материалы, в том числе УВ, как правило показывают две характерные полосы. Одна из них - это разрешенная комбинационным рассеянием полоса 1580 $см^{-1}$, соответствующая идеальной графитовой колебательной моде с симметрией E_{2g}, часто называемая G-модой. Полоса G определятся колебаниями атомов углерода в плоскости «графеновых» слоёв и ассоциируется с атомами углерода в состоянии sp^2 гибридизации. Другая активная полоса комбинационного рассеяния 1360 $см^{-1}$ индуцируется неупорядоченными атомами углерода, соответствует колебаниям решетки с симметрией A_{1g},

называется D-модой. Полоса D ассоциируется с атомами углерода также в состоянии как sp^2,так и sp^3 гибридизации, локализующимися в области дефектов и периферии «графеновых» слоёв. Полоса D отсутствует в монокристаллическом графите и увеличение её интенсивности принято считать результатом увеличения количества неупорядоченного углерода.

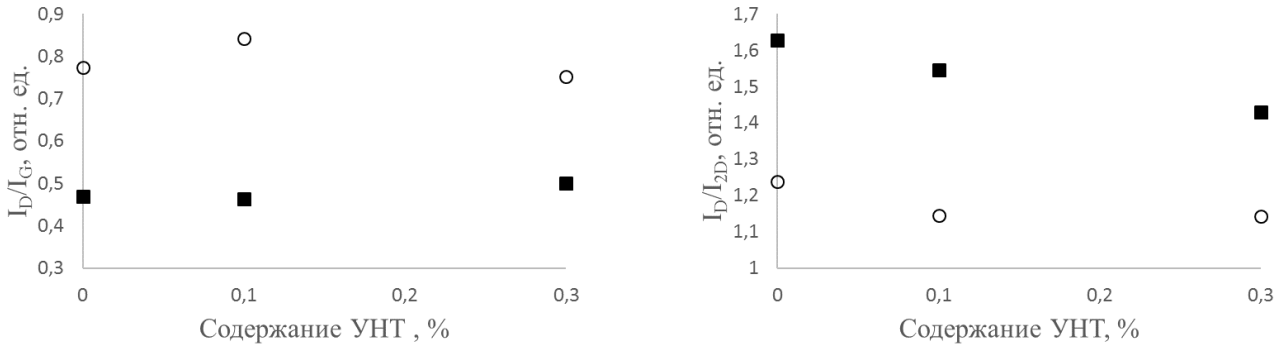
Согласно результатам многочисленных работ, соотношение интегральных интенсивностей этих полос, параметр I_D/I_G, определяется средними расстояниями между дефектами, и для углеродных материалов на стадии графитации позволяет характеризовать средние размеры L_a из соотношения:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad , \tag{1}$$

где C(λ), постоянная, зависящая от длины волны и энергии лазерного излучения, C(λ=514 нм) примерно равна 4,4 нм.

Часто параметр I_D/I_G используют в качестве количественной характеристики степени совершенства кристаллической структуры, достигаемой при графитации углеродных материалов, или величины, аналогичной по смыслу степени графитации, *g*, определяемой методом рентгеноструктурного анализа. Однако если величина *g* с ростом степени графитации увеличивается, параметр I_D/I_G , напротив, уменьшается.

На рисунке 2 приведены зависимости параметра I_D/I_G (а) и I_{2D}/I_G (б) УВ на основе ИП от содержания УНТ в ИП для УВ, полученных при температуре 2500 °С и 2800 °С



а б

Рис. 2. Зависимость параметра I_D/I_G (а) и I_{2D}/I_G (б) УВ на основе ИП от содержания УНТ в ИП, где ○ – температура получения УВ 2500 °С, ■ - температура получения УВ 2800 °С

Из полученных данных видно, что повышение температуры термообработки в процессе получения УВ на основе ИП приводит к усовершенствованию кристаллической структуры (значение параметра I_D/I_G снижается). Влияние содержания нанотрубок в ИП на структуру полученного из него УВ, оцененное данным методом, незначительное и имеет скорее негативный характер на формирование графитовой структуры волокна (значение параметра I_{2D}/I_G снижается с ростом концентрации УНТ в ИП).

ЛИТЕРАТУРА

1. Stephanie Reich and Christian Thomsen. Raman spectroscopy of graphite// Phil. Trans. R. Soc. Lond. A (2004) 362, 2271–2288
2. L. G. Cançado, K. Takai, T. Enoki, et all. General equation for the determination of the crystallite size La of nanographite by Raman spectroscopy// Appl. Phys. Lett. 88, 163106 (2006); doi: http://dx.doi.org/10.1063/1.2196057.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ V_2O_5 И ЧАСТИЧНО ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Небогатикова Н.А.[1], Антонова И.В.[1,2], Иванов А.И.[1], Куркина И.И.[3], Селезнев В.А.[1]

[1] Институт физики полупроводников СО РАН, Новосибирск
[2] Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск
[3] Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, Якутск

nadonebo@gmail.com

В настоящее время ведется активный поиск новых материалов для развития наноэлектроники. Одним из перспективных способов создания атомарно тонких пленок большой площади является метод атомно-слоевого осаждения (atomic layer deposition, ALD). Метод ALD позволяет контролируемо управлять толщиной пленок на уровне нескольких ангстремов [1-3]. Одним из перспективных материалов является оксид ванадия V_2O_5. Он представляет интерес с точки зрения создания различных химических и газовых сенсоров благодаря своей многовалентности, химической стабильности и каталитическим свойствам [2,4]. Применение покрытий на основе оксида ванадия также перспективно для создания устройств для хранения энергии, приборов микроэлектроники и в умных окнах. Ранее нами были исследованы эффекты резистивных переключений для композитных материалов на основе частично фторированного графена и химически синтезированных наночастиц оксида ванадия [5,6]. В данной работе исследованы пленки V_2O_5, полученные при помощи роста методом ALD.

В данной работе были созданы и исследованы гетероструктуры на основе кристаллических ALD пленок V_2O_5 с толщиной 1-10 нм. Пленки V_2O_5 были выращены на поверхности подложек кремния Si либо поверх слоев частично фторированного графена FG/Si. Слои фторографена FG/Si были созданы на поверхности подложек Si при помощи струйной 2D-печати, их толщина составляла ~ 4 нм. Для характеризации пленок были использованы следующие методики – эллипсометрия (для контроля толщины пленок на этапе роста), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КРС), атомно-силовая микроскопия (АСМ), анализ температурной зависимости проводимости, анализ частотной зависимости комплексной проводимости. При сравнении АСМ-изображений для пленок V_2O_5, выращенных на различных подложках (Si и FG/Si), обнаружен селективный рост на FG/Si.

При анализе вольт-амперных характеристик отдельное внимание было уделено резистивным переключениям (рис. 1). Наибольшее отношение токов ON/OFF наблюдалось для пленок V_2O_5 с толщиной 1 и 2 нм, выращенных на Si. Величина переключений сопротивления составляла 2-3 порядка, напряжение переключения составляло ~ 1.2-1.5 В. Согласно данным АСМ для этих образцов на поверхности Si подложек были сформированы отдельные наночастицы (диаметр ~30-40 нм, высота до 5 нм), а формирование сплошной пленки происходило при больших толщинах (больших временах роста). Особенностью пленок толщиной 1 нм стало то, что для них не наблюдались пики в спектрах КРС. При этом спектры КРС для пленок V_2O_5 толщиной 5-10 нм демонстрировали набор пиков, характерных для кристаллической фазы V_2O_5. Пленки толщиной 1-2 нм, состоящие из отдельных наночастиц V_2O_5, продемонстрировали большой гистерезис в C-V характеристиках. Знак накапливаемого заряда – положительный. С увеличением толщины слоя V_2O_5 наблюдалось изменение знака накопленного заряда на отрицатиельный. Величина захватываемого заряда составляла ~ 10^{11}-10^{12} $см^{-2}$. Температурные зависимости тока указывают на наличие электрически активных состояний в диапазоне 0.00-0.30 эВ для структур V_2O_5/Si и 0.00-0.58 эВ для структур V_2O_5/FG/Si практически независимо от толщины слоя V_2O_5.

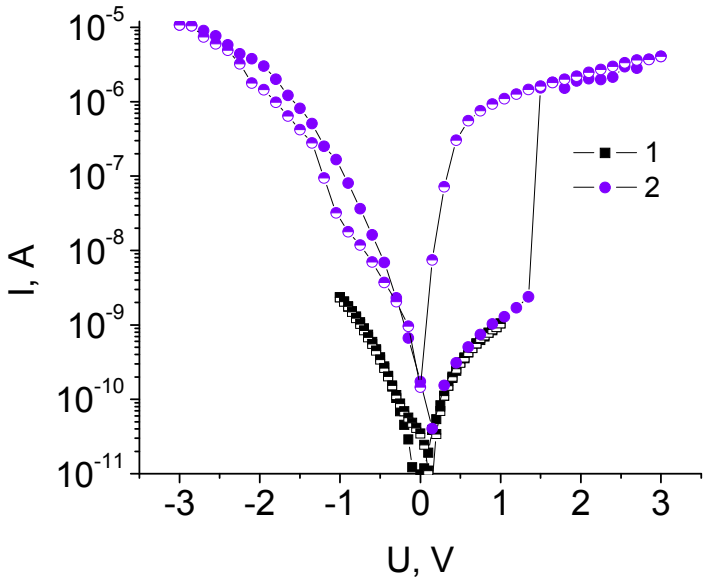


Рис. 1. Резистивные переключения для гетероструктур V2O5/Si с толщиной V2O5 2 нм. Кривая 1 получена для напряжений меньше напряжения открытия, кривая 2 демонстрирует отношение токов ON/OFF ~1-3 порядка в зависимости от полярности напряжения

В целом, для дальнейшего создания и исследования мемристоров более перспективны тонкие пленки толщиной до 2 нм, выращенные методом ALD и содержащие наночастицы V_2O_5. С точки зрения селективного роста однородных пленок большой площади более перспективны гетероструктуры V_2O_5/FG/Si.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-19-00191.

ЛИТЕРАТУРА

1. Costals E. R., Masmitjà G., Almache E. et. al. Atomic layer deposition of vanadium oxide films for crystalline silicon solar cells. Materials advances. 2022. Vol. 3, P. 337-345.
2. Wang L, Travis J.J., Cavanagh A.S. et. al. Ultrathin oxide films by atomic layer deposition on Graphene. Nano Lett. 2012. Vol. 12. P. 3706–3710.
3. Ko W.C., Kima K. M., Kwona Y. J. et. al. ALD-assisted synthesis of V_2O_5 nanoislands on SnO_2 nanowires for improving NO_2 sensing performance. Applied Surface Science. 2020. Vol. 509 P. 144821.
4. Modafferi V., Trocino S., Donato A. et. al. Electrospun V_2O_5 composite fibers: synthesis, characterization and ammonia sensing properties. Thin Solid Films. 2013. Vol. 548. P. 689–694.
5. Ivanov A.I., Gutakovskii A.K., Kotin I.A. et. al. Resistive Switching Effect with ON/OFF current relation up to 10^9 in 2D Printed Composite films of fluorinated graphene with V_2O_5 nanoparticles. Advanced Electronic Materials. 2019. Vol. 5. P. 1900310

16. Ivanov A.I., Prinz V.Ya., Antonova I.V. et. al. Resistive switchings on individual V_2O_5 nanoparticles encapsulated in fluorinated graphene films. Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. Vol. 23. P. 20434

ГИБКИЙ ГРАФИТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО MnO_2 ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Николаева Е.А.[1,2], **Филимоненков И.С.**[2], **Урванов С.А.**[2], **Мордкович В.З.**[1,2]

[1] МФТИ, Долгопрудный
[2] ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк, Москва

nikolaeva.ea@phystech.edu

Контроль гликемии является повседневной задачей для более чем 460 млн людей, страдающих от нарушения секреции или обработки инсулина. Наиболее совершенной системой для поддержания достойного уровня жизни диабетика является непрерывный мониторинг глюкозы (НМГ). Для обеспечения высокой производительности системы НМГ требуется датчик, гибкий рабочий электрод которого будет соответствовать требованиям точного и продолжительного измерения глюкозы. В последние годы внимание уделяется электродным материалам на основе бесферментных катализаторов, которые, в отличие от ферментов, способны гарантировать долговременное и непрерывное окисление глюкозы, а также менее подвержены разрушению из-за воздействия температуры и влажности не только во время работы, но и при хранении [1]. На данный момент исследованы как металлические, так и оксидные бесферментные системы, среди которых MnO_2 является одним из немногих катализаторов, способных функционировать в нейтральной среде [2]. Однако влиянию условий получения MnO_2 на процесс окисления глюкозы в литературе уделяют мало внимания. Данная работа посвящена изготовлению гибкого электрода на основе электролитического MnO_2 и исследованию влияния потенциала осаждения оксида на работу электрода в реакции окисления глюкозы.

Диоксид марганца получали анодным окислением $MnSO_4$ (0.1 М раствор) в трехэлектродной ячейке при комнатной температуре [3], электродом сравнения при этом служил насыщенный каломельный электрод (НКЭ), вспомогательным – платиновая проволока. Для осаждения MnO_2 на рабочие электроды из графитовой фольги (ГФ, 150 мкм, площадь нанесения 1.04 ± 0.08 $см^2$) прикладывали различные потенциалы (рис. 1а), соответствующие низкой (0.9 В), средней (1.1 В) и высокой скорости осаждения (1.3 В), а также осаждению на фоне заметного выделения O_2 (1.5 В), до прохождения одинакового заряда (475 мКл). Загрузка $MnO_2 \cdot xH_2O$ составила 0.39 ± 0.05 $мг/см^2$. Морфологию и состав полученных образцов исследовали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ).

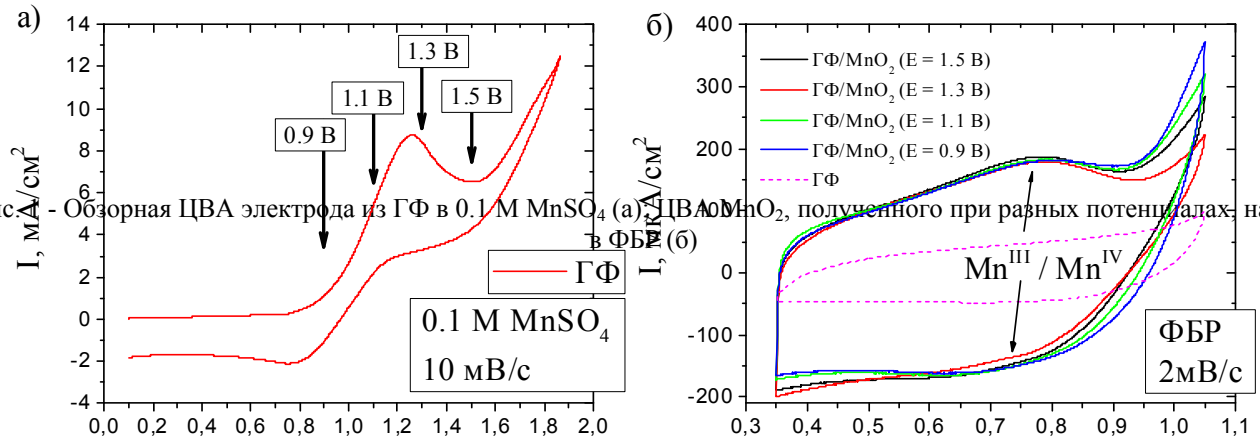


Рис. 1 - Обзорная ЦВА электрода из ГФ в 0.1 М $MnSO_4$ (а); ЦВА MnO_2, полученного при разных потенциалах, на ГФ в ФБР (б)

Для полученных электродов регистрировали ЦВА в фосфатном буфером растворе (ФБР, pH 7.40) в пределах области устойчивости диоксида марганца (рис. 1б) [4]. ЦВА характеризуются наличием редокс-перехода Mn^{III}/Mn^{IV} и сходными величинами псевдоемкостных токов. Как можно видеть, при потенциалах более ~0.95 В с заметной скоростью происходит электролиз ФБР.

На следующем этапе полученные электроды исследовали в реакции окисления глюкозы. Для этого регистрировали ЦВА в 7 мМ растворе глюкозы в ФБР и вычитали из них ЦВА, полученные в ФБР (фоновые токи) (рис 2а).

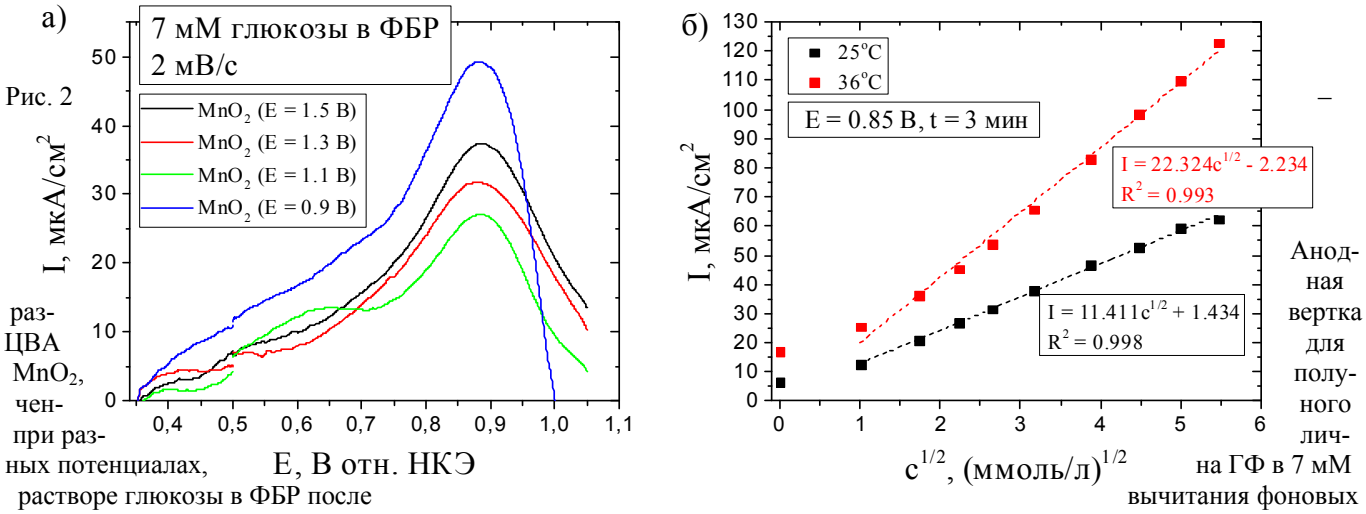


Рис. 2 – Анодная вертка для получения ЦВА MnO_2, полученного при разных потенциалах, на ГФ в 7 мМ растворе глюкозы в ФБР после вычитания фоновых токов (а); зависимость токов окисления глюкозы на MnO_2, полученном при 0.9 В, от корня из концентрации при температурах 25 и 36 ºС (б)

Из рисунка 2а видно, что для всех электродов максимальная скорость окисления глюкозы достигается при потенциалах 0.85-0.9 В, при этом наибольшей активностью обладает MnO_2, полученный при 0.9 В. Дальнейшее увеличение потенциала осаждения приводит к резкому падению активности, а затем к постепенному увеличению. Такое поведение можно связать с изменениями электропроводности и дисперсности MnO_2, получаемого при различных потенциалах.

На заключительном этапе для наиболее активного MnO_2 регистрировали хроноамперограммы при потенциале 0.85 В отн. НКЭ в течение трех минут в ФБР, содержащем глюкозу в различных концентрациях при температурах 25 и 36 ºС. Полученные токи (рис. 2б) хорошо линеаризуются в зависимости от корня из концентрации глюкозы в широком диапазоне (1-30 мМ). Чувствительность электрода составила 11.4 и 22.3 мкА·см$^{-2}$·ммоль$^{-0.5}$·л$^{0.5}$ при 25 и 36 ºС, соответственно.

Таким образом, определены оптимальные условия для электрохимического осаждения MnO_2 и изготовлены гибкие графитовые электроды на его основе, способные к количественному бесферментному окислению глюкозы в нейтральной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zou Y., et al. Minimally invasive electrochemical continuous glucose monitoring sensors: Recent progress and perspective // Biosensors and Bioelectronics. 2023. Vol. 225. P. 1-20.
2. Liu J., et al. Research progress of electrode materials for non-enzymatic glucose electrochemical sensors // Sensors & Diagnostics. 2023.Vol. 2. P. 36-45.
3. Handa Y., et al. The Mechanism of Electro-Catalytic Oxidation of Glucose on Manganese Dioxide Electrode Used for Amperometric Glucose Detection // Journal of The Electrochemical Society. 2018. Vol. 165. P. 742-749.
4. Nikolaeva E.A., Urvanov S.A., Filimonenkov I.S., Mordkovich V.Z. Investigation of oxide electrocatalysts for glucose monitoring systems // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2022. Vol. 7. P. 299-309.

ПОЛУЧЕНИЕ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С РАЗЛИЧНЫМ СОСТАВОМ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП

Новосадов Н.И., Гудков М.В., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

nicknovosadov@yandex.ru

В последнее время интерес к разработке новых материалов для высокоселективных сенсорных слоев мультисенсорных систем и систем «Электронный нос» значительно вырос. Различные материалы позволяют проводить анализ газов при низких концентрациях, работать при комнатной температуре или слабом нагреве до 50 °C, получать низкие пороговые значения отклика и простые условия регенерации поверхности активных слоев. Стоит отметить, что одним из таких материалов является функционализированный графен, который имеет на плоскости определенные наборы функциональных групп (например, карбоксильных или аминогрупп) [1-3]. Для обеспечения высокого качества конечных изделий необходимо исследовать возможность использования для этих целей функционализированных одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). С помощью процесса функционализации можно получить материал, на поверхности которого расположены различные функционалньные группы, в свою очередь структура ОУНТ может обеспечить высокую электропроводность, более высокую, чем у химически синтезированного графена. Изменяя количественно функциональный состав таких производных можно добиться высокой селективности сенсорных слоев на их основе, обеспечивая избирательное взаимодействие газа с определенной функциональной группой.

Основной проблемой при работе с ОУНТ является тот факт, что они по своей природе склонны к высокой степени агрегации и достаточно инертны. Для решения этой проблемы, ОУНТ можно подвергнуть окислению. В ходе этого, на поверхности ОУНТ образуются различные кислородсодержащие группы, которые должны обеспечить электростатическое расталкивание отдельных трубок и разрушение агломератов. Создание вышеупомянутых материалов, на основе окисленных ОУНТ, с высоким комплексом электрофизических свойств является актуальной задачей в настоящее время. Кроме того, наличие необходимого количества кислородсодержащих групп на поверхности ОУНТ значительно упростит процесс их дальнейшей функционализации в связи с простотой их замены путем жидкофазных реакций на практически любую целевую химическую группу, что невозможно обеспечить исходной поверхностью ОУНТ.

Целью данной работы является получение одностенных углеродных нанотрубок с различным составом кислородсодержащих групп и всестороннее исследования процесса окисления в среде концентрированной H_2SO_4. В качестве окислителей в данной работе были использованы $KMnO_4$ и $K_2Cr_2O_7$. Содержание окислителей находилось в диапазоне от 1 до 5 условных эквивалентов относительно ОУНТ. Также в работе использовали смесь окислителей в соотношении 1:1 в том же диапазоне содержаний. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что при увеличении количества окислителя в реакционной среде растет количество кислородсодержащих групп. При содержании $KMnO_4$ 5 условных эквивалентов, количество гидроксильных групп составляет 32 ат.%. Проводя анализ литературных данных выяснено, что максимальное значение содержания гидроксилов, полученное при окислении углеродных нанотрубок, составляет порядка 20 ат.%. С помощью сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии проведен анализ морфологии полученных образов. Анализ показал, что исходные ОУНТ организованы в пучки диаметром 5-20 нм, и толщина этого пучка с увеличением степени окисления уменьшается. В случае с 5 условными эквивалентами, наблюдаются отдельные ОУНТ, не образующие пучки и агломераты. Стоит отметить, что нам удалось подобрать условия синтеза таким образом, что, не смотря на высокую степень функционализации поверхности ОУНТ, у всех образцов сохраняется структура

трубки, не наблюдается раскрытие трубок в наноленты, как ранее упоминалось в литературе [4-5], даже при более скромных степенях окисления.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований РАН (рег.№ 122040400099-5).

ЛИТЕРАТУРА

1. Maxim K. Rabchinskii et al. Guiding Graphene Derivatization for the On-Chip Multisensor Arrays: From the Synthesis to the Theoretical Background // Advanced Materials Technologies. 2022. V.7. 2101250.
2. Maxim K. Rabchinskii et al. Hole-matrixed carbonylated graphene: Synthesis, properties, and highly-selective ammonia gas sensing // Carbon. 2020. V.172. P.236-247.
3. Maxim K. Rabchinskii et al. From graphene oxide towards aminated graphene: facile synthesis, its structure and electronic properties // Scientific Reports. 2020. V.10. 6902.
4. Amanda L. Higginbotham et al. Lower-Defect Graphene Oxide Nanoribbons from Multiwalled Carbon Nanotubes // ACS Nano. 2010. V.4. P.2059-2069.
5. Dmitry V. Kosynkin et al. Longitudinal unzipping of carbon nanotubes to form graphene nanoribbons // Nature. 2009. V.458. P.872-876.

ЭФФЕКТЫ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ИОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ

Андрианова Н.Н.[1,2], Борисов А.М.[1,2,3], Воробьева Е.А.[1], Овчинников М.А.[1], Слепцов В.В.[2], Цырков Р.А.[2], Григорьев С.Н.[3]

[1]Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына МГУ имени М.В. Ломоносова, 119991, Москва, Россия
[2]Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), 125993, Москва, Россия
[3]Московский государственный технологический университет "СТАНКИН", 127055, Москва, Россия

ov.mikhail@gmail.com

Известно, что свойства полимерных волокон сильно зависят от надмолекулярной структуры. Такое влияние проецируется и на углеродные волокна, получаемые из полимерных волокон. В настоящей работе изучали воздействие высоких флюенсов облучения ионами гелия и аргона с энергией 30 кэВ на углеродные волокна, полученные из вискозы и полиакрилонитрила (ПАН), имеющие различную надмолекулярную структуру.

В работе использовали образцы углеродного волокна из ПАН (Кулон, ВМН-4) и вискозы (углеродная ткань ТГН-2МК). Облучение ионами He^+ и Ar^+ с энергией 30 кэВ проводили по нормали к поверхности образцов на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ [1]. Температуру мишеней варьировали от комнатной до 600°С. Флюенсы облучения делали достаточными большими, чтобы число радиационных смещений в материалах было порядка 10^2 СНА (смещений на атом), что соответствует ожидаемой величине (200 СНА) в проектируемых атомных реакторах нового поколения [2]. Флюенс облучения ионами He^+ варьировали от 10^{18} $см^{-2}$ до $6 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$. Профиль смещений при этом имеет максимум на глубине около 200 нм и составляет при флюенсе $6 \cdot 10^{18}$ $см^{-2}$ 140 СНА. При определении флюенса облучения ионами Ar^+ учитывали, что профиль смещений при флюенсах $>10^{18}$ $см^{-2}$ становится стационарным из-за распыления и движения границы облучаемой поверхности. Число смещений при этом достигает максимума на поверхности и составляет 190 СНА [3]. Анализ поверхности образцов проводили методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), лазерной гониофотометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Приведенные на рис.1 РЭМ изображения показывают, что ионно-индуцированная морфология поверхности сильно зависит как от типа углеродного материала, так и от сорта бомбардирующих ионов. Облучение ионами гелия углеродного волокна из ПАН, оболочка которого характеризуется упорядоченностью углеродных слоев с доминированием ориентации оси *c* кристаллитов по радиусу волокна, привело к продольному расслоению в виде вытянутых вдоль оси субмикронных фибрилл с поперечными сшивками. Облучение углеродного волокна из вискозы гелием приводит к появлению на гладкой поверхности волокна значительной концентрации наноразмерных блистеров. Следует отметить, что блистеринг на поверхности углеродного волокна из ПАН наблюдался при облучении гелием с комнатной температурой. Диаметр блистеров был на порядок больше чем на углеродном волокне из вискозы, при меньшей концентрации на поверхности. Вероятной причиной блистеринга на поверхности углеродного волокна из вискозы является меньшая толщина графитизированной оболочки по сравнению с углеродным волокном из ПАН. Существенно иная картина наблюдается при облучении ионами аргона. Облучение ионами аргона углеродного волокна из ПАН гофрирует поверхность волокна с ребрами гофров перпендикулярными оси волокна. Пространственный период и высота гофров составляют сотни нм с углом наклона граней около 40°. Аналогичное облучение менее упорядоченного по структуре углеродного волокна из вискозы проявляется в виде наносетчатой морфологии поверхности.

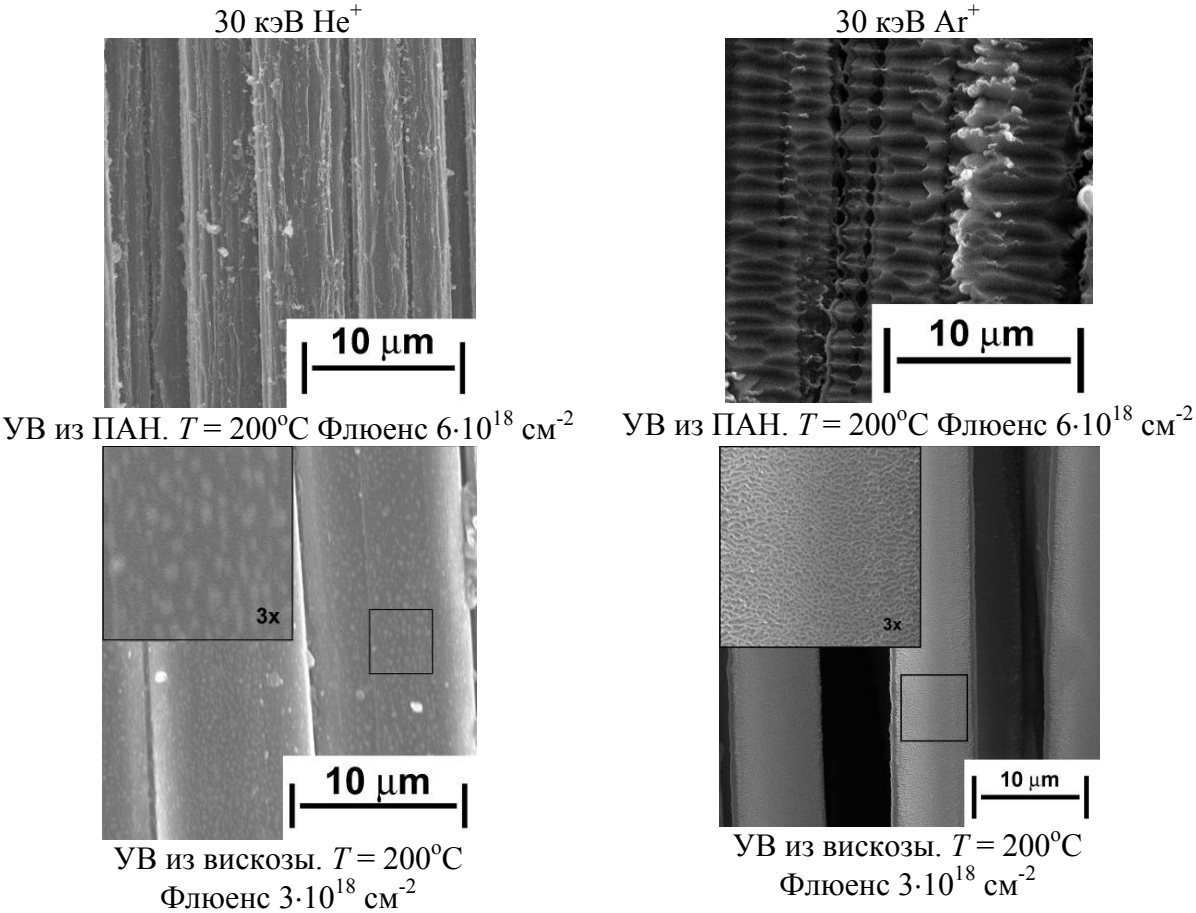


Рис.1. РЭМ изображения ионно-индуцированной морфологии углеродных волокон

В рамановских спектрах поверхности облученных материалов во всех случаях наблюдали типичные для графитов G и D пики с увеличенной полушириной, обусловленной остаточными радиационными дефектами.

Полученные результаты рассматриваются в рамках модели релаксации анизотропных радиационно-индуцированных механических напряжений в графитоподобных материалах [3]. Рассматриваются также возможности обобщения моделей ионно-индуцированных процессов для различных надмолекулярных структур в углеродных материалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30058). При выполнении работы использовано оборудование «Ускорительного комплекса МГУ».

ЛИТЕРАТУРА

1. E.S. Mashkova, V.A. Molchanov, Medium-Energy Ion Reflection from Solids. Amsterdam: North-Holland, 1985.
2. G.S. Was, Z. Jiao, E. Getto et al., Scripta Materialia 88 (2014) 33.
3. N.N. Andrianova, A.M. Borisov, E.S. Mashkova et al., Vacuum. 188 (2021) 110177.

СТАБИЛЬНОСТЬ АЛМАЗНЫХ ГРАНЕЙ (100) И (111) С НАНЕСЕННЫМИ СЛОЯМИ МЕТАЛЛОВ ПРИ ВЫСОКОВАКУУМНОМ ОТЖИГЕ

Окотруб А.В.[1], Городецкий Д.В.[1], Пальянов Ю.Н.[2], Седельникова О.В.[1], Федоренко А.Д.[1], Булушева Л.Г.[1]

[1] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
[2] Институт геологии и минералогии им. С.Л. Соболева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия

spectrum@niic.nsc.ru

В последние годы значительный интерес вызывает возможность создания графеновых слоев на поверхности алмаза для электронных устройств, сенсоров и детекторов излучения. В настоящей работе мы исследовали методами рентгеновской и рентгеноэлектронной спектроскопии строение углеродных форм, образующихся на разных этапах отжига монокристалла алмаза в высоком вакууме. Кристаллы алмаза с размером граней, превышающим размер фокуса рентгеновского луча, падающего на образец, были нагреты до 1250°C в течение 15 минут. Методом РФЭС-спектроскопии изучена структура углеродных слоев на гранях алмазов различной симметрии и с нанесенными на алмаз тонкими слоями железа и никеля. Показана более высокая скорость графитизации грани (111) по сравнению с (100). По данным угловой зависимости NEXAFS определена направленность слоев углерода sp^2 относительно поверхности алмаза. Монотонное изменение зависимости относительной интенсивности π^*- и σ^*- полос СК- края спектра поглощения является свидетельством направленности части графитовых слоев перпендикулярно поверхности. Выявлены ряд особенностей взаимодействия пленок молибдена и титана с поверхностью монокристалла алмаза при температуре отжига до 800°C. Исследовано взаимодействие поверхностей (100) и (111) монокристалла алмаза с напыленными пленки титана и молибдена. Атомно-силовая микроскопия выявляет однородное покрытие титана и образование уплощенных наночастиц молибдена. Тонкая титановая пленка полностью окисляется при контакте с воздухом и переходит из окисленного состояния в карбидное при отжиге в высоком вакууме при 800°C. Молибден начинает взаимодействовать с поверхностью алмаза (111) при температуре 500°C, что приводит к его карбидизации и каталитической графитизации алмазной поверхности. На поверхности алмаза (100) этот процесс значительно медленнее. Полученные результаты могут быть полезны для разработки электронных устройств графен-на-алмазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 22-72-10097.

ЛИТЕРАТУРА

1. Okotrub A.V., Gorodetskiy D.V., Palyanov Y.N. et al. Iron-Catalyzed Growth of Vertical Graphitic Layers on the (100) Face of Single-Crystal Diamond // The Journal of Physical Chemistry C 2023, 127, P. 3563-3569.
2. Okotrub A.V., Sedelnikovs O.V., Gorodetskiy D.V. et.al. Effect of Titanium and Molybdenum Cover on the Surface Restructuration of Diamond Single Crystal during Annealing // Materials 2023, 16, 1650.

ЭФФЕКТ СЛОЯ ГРАФЕНА НА ПЕРЕСТРОЙКУ ПОВЕРХНОСТИ MoS_2 НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С ЛИТИЕМ

Окотруб А.В.[1], Федосеева Ю.В.[1], Архипов В.Е.[1], Макарова А.А.[2], Rühl E.[2], Булушева Л.Г.[1]

[1] Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, 630090 Новосибирск, Россия
[2] Institute of Chemistry and Biochemistry, Freie Universität Berlin, 14195 Berlin, Germany

spectrum@niic.nsc.ru

Наноразмерные композиты, состоящие из дисульфида молибдена и графена (MoS_2/графен), являются перспективными анодными материалами для литий-ионных аккумуляторов. В этой презентации, чтобы понять роль графенового покрытия на взаимодействие атомов лития с поыерхностью MoS_2, мы провели in situ измерения методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) на синхротронном источнике BESSY II (Берлин, Германия). Осаждение лития проводилось в высоком вакууме одновременно на поликристаллическую поверхности MoS_2 и MoS_2, покрытую малослойным графеном (4-5 слоев). В спектрах XPS Mo 3d и S 2p литированных образцов наблюдается появление низкоэнергетических компонент, отнесенных к связям Mo–Mo, и ослабленных связей S–Mo согласно расчетам теории функционала плотности. Такая перегруппировка атомов в слое MoS_2 была гораздо более значительной для MoS_2/графен из-за избытка лития на границе раздела. Отжиг образцов при 500°C показал, что индуцированная литием внутрислойная перегруппировка MoS_2 необратима, несмотря на удаление лития. Кроме того, при 800°C в перестроенных областях MoS_2, содержащих остаточный литий, наблюдается образование металлического молибдена и Li_2S_2. Это наблюдение может помочь понять процессы, происходящие в электродах MoS_2/графен, и разработать новые материалы для эффективных литий-ионных аккумуляторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 21-53-12021.

ЛИТЕРАТУРА

Y.V. Fedoseeva, A.A. Makarova, S.G. Stolyarova et al. Lithium-induced intralayer rearrangement of molybdenum disulfide: Effect of graphene coating // Applied Surface Science 2022, 598, 153846.

ЛЕГИРОВАННЫЙ МОЛИБДЕНОМ ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ЭНЕРГИИ СЛЕДУЮЩЕГО ПОКОЛЕНИЯ

Опра К.П., Железнов В.В., Опра Д.П., Саенко Н.С., Соколов А.А., Майоров В.Ю., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Полякова Н.В., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

k-opra@ich.dvo.ru

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) представляют собой одну из многообещающих технологий для создания систем хранения энергии следующего поколения. Так натрий входит в семерку наиболее распространенных на планете элементов, а стоимость Na_2CO_3 по крайней мере в 30 раз меньше таковой для Li_2CO_3. К преимуществам НИА в отношении свинцово-кислотных аккумуляторов относятся улучшенная безопасность и меньший экологический ущерб. По мнению экспертного сообщества НИА могут быть задействованы в сфере возобновляемой энергетики, в роли систем автономного и резервного электроснабжения, на транспорте. В то же время, неспособность обратимого внедрения ионов Na^+ в графит поставила вопрос о поиске альтернативных веществ, пригодных к использованию в роли анода НИА. За последние годы в этом отношении найден консенсус в виде т.н. твердого углерода, емкость которого при невысоких плотностях тока варьируется вблизи 300 мА·ч/г. Особенностью твердого углерода является то, что его можно производить из широкого спектра углеродсодержащего сырья. Так много работ посвящено получению твердоуглеродных материалов из биомассы. Однако, такие варианты хотя и демонстрируют многообещающие результаты, зачастую, приводят к значительному удорожанию технологии (ввиду необходимости введения дополнительных стадий обработки биомассы с целью очистки и стандартизации) и невысокому выходу конечного продукта. К одним из перспективных вариантов можно отнести синтез твердого углерода с использованием коммерчески доступного сырья – углеродной бумаги или волокна; подобный подход отличается простотой масштабируемости и высокой повторяемостью характеристик материала. В связи с этим актуальным является получение твердого углерода из распространенного коммерческого вискозного волокна в качестве сырья. Помимо этого, модифицирование углеродного сырья различными металлами, как известно, может приводить к снижению температуры карбонизации, что важно с точки зрения энергозатрат производства твердоуглеродных материалов, синтез которых проводится обычно при высоких температурах (1300–1400 °C).

В настоящей работе предложен метод получения новых функциональных материалов для отрицательных электродов НИА на основе твердого углерода путем карбонизации (при различных температурах 630–1050 °C) химически модифицированной (легированной молибденом) технической вискозной нити. Выявлена взаимосвязь между электрохимическими показателями таких материалов и их структурными, морфологическими, текстурными характеристиками. Показано, что обратимая электрохимическая активность рассматриваемых углеродных материалов находится в прямой зависимости от температуры получения. При этом, достижение условий для возникновения локального упорядочения графитоподобных слоев с формированием доменных структур наблюдается в рассматриваемом ряду материалов при температуре отжига 1050 °C, что ниже общепризнанных значений для твердых углеродов. Это объясняется тем, что в присутствии молибдена термостимулированная структурная перестройка углеродного каркаса протекает более эффективно. Из исследуемого ряда образец, полученный при температуре 1050 °C, показал наилучшие электрохимические характеристики и способность к устойчивому циклированию с емкостью 290 мА·ч/г при 25 мА/г.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00455.

РАЗРАБОТКА ГРАФИЧЕСКОГО ИНТЕРФЕЙСА ПРОГРАММЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МИКРОСТРУКТУРЫ КОКСОВ

Пичугин М.Т.[1,2], **Бейлина Н.Ю.**[3], **Федюшкина А.Г.**[1,2]

[1] Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит», г. Москва
[2] Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», г. Москва
[3] РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), Москва

Dimlar2000@mail.ru

В отечественной практике для оценки микроструктуры применяется ГОСТ 26132-84 «Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры» [1]. Этот стандарт описывает способ оценки микроструктуры всех видов нефтяных и пековых коксов, введен в 1985 году и является действующим в настоящее время.

Сущность метода заключается в оценке микроструктуры коксов, основанной на сравнении микроструктур исследуемых образцов коксов с приведенными эталонными фотографиями микроструктур, которые характеризуются оценкой в баллах от 1 до 10 и контрольной шкалой размеров микроструктур и приведенной в обязательном приложении характеристикой морфологии сырья.

Метод анализа, используемый в государственном стандарте, не даёт высокой точности по сравнению с количественными и комплексными методами анализа, так как он основан на сравнении усредненных баллов с эталонной шкалой.

По результатам работы [2] была разработана автоматизированная методика определения балла микроструктуры. Однако она обладала рядом недостатков, а именно: сравнительно небольшим и узким набором исходных данных (всего 953 изображения от классифицированных микрофотографий), недостаточно высокой точностью распознавания (83,18 %) при текущей выбранной методике, положенной в основу алгоритма автоматизации, а также отсутствием взаимосвязанного функционала и его графического интерфейса. Решение этих проблем и стало главными задачами данной работы.

Основной целью и актуальной задачей автоматизации является сокращение времени, затрачиваемого человеком для выполнения анализа микроструктуры коксов. Одним из недостатков ранее разработанной методики являлась малая выборка исходных данных, представленных в виде фотографий полей зрения образца кокса. Затрачиваемое на съемку время зависит исключительно от аппаратурного оформления аналитического оборудования (металлографический микроскоп, микроскоп с автоматическим столиком), однако время, затрачиваемое на классификацию фотографий по баллам, может быть сокращено с помощью программных инструментов.

Под программными инструментами подразумеваются приложения, позволяющего проводить сортировку фотографий с меньшими временными затратами. Предыдущий вариант алгоритма автоматизации представлял из себя 2 отдельные программы на разных языках программирования (ЯП) (C++ - для обработки фотографий и GUI Octave – для обучения и тренировки нейронной сети). Поэтому приложение для сортировки фотографий должно было обладать следующими характеристиками: оно должно быть написано на ЯП, позволяющем создавать приложения с графическим интерфейсом, иметь возможность обрабатывать фотографии, иметь возможность легко реализовать код для уже существующего алгоритма, использующего нейронную сеть. Подходящим вариантом стал язык программирования C#.

Таким образом, было разработано приложение для быстрой сортировки фотографий оператором с простым графическим интерфейсом. С его помощью предыдущая база данных фотографий была расширена на 2067 отсортированных фотографий (не считая

неотсортированные). Данное приложение является отдельным окном большого проекта и, в дальнейшем, может быть использовано в качестве вспомогательного инструмента для автоматической сортировки.

Вторым окном проекта стала «форма», демонстрирующая процесс обработки фотографий с регулируемыми параметрами. С её помощью, по аналогии с программой на обработки на C++, можно подготовить фотографии для последующего формирования массива исходных данных, получаемых нейронной сетью на вход.

Общим результатом работы является полностью функциональный проект, содержащий в себе формы сортировки фотографий, форму подготовки фотографий, форму тренировки и обучения нейронной сети, а также другие вспомогательные функции: отлаженный импорт/экспорт файлов или параметризация отдельных форм (например, другой подход к определению балла микроструктуры в форме нейронной сети, сравнительные инструменты на форме сортировки). Все формы должны соответствовать стандартам разработки пользовательского интерфейса (UI Guidelines), уметь работать с большими данными и обладать налаженной взаимосвязью.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 26132-84. Коксы нефтяные и пековые. Метод оценки микроструктуры: Межгосударственный стандарт: дата введения 1985-07-01 / Государственный комитет СССР по стандартам. – Изд. официальное. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1985. – 14 с.
2. Пичугин М.Т., Бейлина Н.Ю. Автоматизация методики оценки микроструктуры коксов. // Материалы XV научно-практической конференции, Итогового заседания технологической платформы и I Научной школы молодых учёных. Москва. 2023. С. 149-150.

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ СОЗДАНИИ НАНОКОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОЧЕГО СЛОЯ ХЕМО-ЭЛЕКТРОННОГО КОНВЕРТОРА

Полякова О.Ю.[1], Дорошкевич А.С.[2], Прудченко А.П.[1], Протасевич Ю.С.[1]

[1] ГБУ «Институт физико – органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк
[2] Объединенный Институт Ядерных Исследований, г. Дубна

oksi-polyakova@mail.ru

Аннотация. По мере истощения и роста цен на традиционные природные ресурсы проблема поиска новых возобновляемых источников энергии становится с каждым годом все более актуальной [1, 2]. В данном аспекте особый интерес представляют методы отбора энергии, генерируемой гетерогенными экзотермическими процессами взаимодействия молекул атмосферной влаги с поверхностью оксидных наночастиц [3, 4]. На данный момент известны функциональные системы на основе нанопорошков диоксида циркония, способные осуществлять преобразование энергии атмосферной влаги в электрический вид [5], однако состав их функционального слоя требует оптимизации. **Актуальной научно-технологической проблемой** является низкая электропроводность среды в пространстве между частицами. Проблема может быть решена путем введения в межчастичное пространство дополнительной дисперсной фазы с высокой электропроводностью электронного типа, например, углеродных наноматериалов.

Углеродные нанотрубки, благодаря разнообразию своих физико-химических свойств, нашли широкое применение в различных областях науки и техники, в том числе, в качестве присадок к полимерным материалам с целью получения проводящих композитов [6] и являются подходящим кандидатом для повышения эффективности работы адсорбционных преобразователей энергии.

В работе представлены результаты исследований нанокомпозитов на основе порошков состава ZrO_2 + 3mol% Y_2O_3 (YSZ) с различными концентрациями углеродных нанотрубок (УНТ), обладающих улучшенными функциональными свойствами. Исследование влияния концентрации углеродных нанотрубок на эффективность работы хемоконвертора было **целью данной работы**

Углеродные нанотрубки были синтезированны методом химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) на поверхности металлооксидных катализаторов, синтезированных по методу полимеризованных комплексных предшественников (МОК – ПКП) [7].

В качестве контрольных образцов функционального слоя использовались полимерные пленки с наполнителем на основе порошков стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 + 3mol.% Y_2O_3 (YSZ) с концентрацией полимера (ПВС) 2 г к 250мг. В качестве опытных образцов функционального слоя использовались порошки стабилизированного диоксида циркония ZrO_2 + 3mol.% Y_2O_3 (YSZ) с концентрацией полимера ПВС 2 г к 250мг с добавкой углеродных нанотрубок в количестве: 0,25% (состав №1), 0,5% (состав №2), 0,75% (состав №3) и 1% (состав №4).

Определены оптимальные концентрации УНТ для рабочего слоя хемоконвертора. Установлены временные зависимости напряжения хемо-электронного конвертора от концентрации УНТ в полимерном нанокомпозите.

Показано, что введение добавки УНТ в количестве 0,25-1 % мас. (состав №2 и состав №3) приводит к количественному увеличению выхода и эффективности (1,5 - 2 раза) гидроэлектрических преобразователей по сравнению с контрольной группой.

Работа выполнена при поддержке Serbia—JINR cooperation Projects No. 178 2021 items 7 and 8, Vietnam—the International Center ofPhysics at the Institute of Physics Grant ICP.2022.04.

ЛИТЕРАТУРА

1. Doroshkevich A.S., Lyubchyk A.I., Islamov A.Kh., Computer Design for New Drugs and Materials: Molecular Dynamics of Nanoscale Phenomena, 2017, Vol. 10, p. 139.
2. Kepić, D.P., Ristić, I.S., Marinović-Cincović, M.T., Peruško, D.B., Špitálsky, Z., Pavlović, V.B., Budimir, M.D., Šiffalovič, P., Dramićanin, M.D., Mičušík, M., Kleinová, A., Janigová, I., Marković, Z.M. and Todorović Marković, B.M. (2018), Simple route for the preparation of graphene/poly(styrene-b-butadiene-b-styrene) nanocomposite films with enhanced electrical conductivity and hydrophobicity. Polym. Int., 67: 1118-1127. https://doi.org/10.1002/pi.5620.
3. Kabansky A.Y., Styrov V.V. A new means of chemical energy conversion by semiconductor // Advanced Materials for Energy Conversion II / Eds. D. Chandra, R.G. Bautista, L. Shlapbach. – Charlotte, USA: Publ. TMS, 2004. P. 43–52.
4. Kabansky A.E., Styrov V.V., Tyurin Yu.I., On the possibility of direct conversion of chemical energy to electric energy on semiconductors // Письма в ЖТФ. 1979. Т.5, № 14. С. 833–836.
5. Doroshkevich A.S., Askerov E.B., Lyubchyk A.I., Shylo A.V., Zelenyak T.Yu., Logunov A.I., Glazunova V.A., Burkhovetskiy V.V., Islamov A.H., Nabiev A.A., Turchenko V.A., Almasan V., Lazar D., Balasoiu M., Doroshkevich V.S., Madadzada A.I., Beskrovny A.I., Bodnarchuk V.I., Bacherikov Yu.Yu., Oksengendler B.I., Direct transformation of the energy of adsorption of water molecules in electricity on the surface of zirconia nanoparticles, Applied Nanoscience. 9(8), 2019, p. 1603-1609 DOI 10.1007/s13204-019-00979-6.
6. Елецкий А.В., Книжник А.А., Потапкин Б.В., Kenne J.M. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащие углеродные нанотрубки // УФН.2015. Т. 185. №3. С. 225270
7. Прудченко А.П. Закономерности процесса темплатного синтеза пористых углеродных материалов методом CVD / А.П. Прудченко [и др] // Вестник Луганского национального университета имени Владимира Даля. 2018, №5(11), С. 299–303.

РАСЧЕТ КОНСТАНТ УПРУГОСТИ ДИАМАНА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Полякова П.В.[1,2], **Галиахметова Л.Х.**[2], **Мурзаев Р.Т.**[2], **Баимова Ю.А.**[2]

[1]Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа
[2]Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

polina.polyakowa@yandex.ru

Диаман представляет собой новый сверхтонкий материал с уникальными физическими и механическими свойствами. Диаман состоит из двух кристаллических слоев графена, где одна половина атомов углерода покрыта водородом, а другая связывает эти два слоя друг с другом ковалентной связью. Ранее показано, что диаман является полупроводником с широкой зоной проводимости и может быть эффективно использован в наноэлектронике и нанооптике [1]. Диаман может быть функционализирован не только атомами водорода, но также атомами фтора и хлора. В данной работе проводятся молекулярно-динамические расчеты констант упругости диамана с водородом.

В качестве начальных структур выбраны две базовых конфигурации диамана: D-AA и D-AB (рис. 1, показана только часть структуры). Размер ячейки моделирования 265 □ вдоль направления кресло и 262 □ вдоль направления зигзаг. Периодические граничные условия применяются во всех направлениях. Поскольку диаман является двумерным материалом, ячейка моделирования в направлении *z* увеличена до 20 □, для того чтобы исключить Ван-дер-Ваальсовое взаимодействие между соседними слоями диамана, при этом толщина диамана с водородом составляет 6.8 □, без водорода – 4.6 □. Для сравнения также рассматриваются структуры, увеличенные в размерах в 2 и 4 раза. Расчеты констант жесткости проводятся с использованием программного пакета LAMMPS и межатомного потенциала AIREBO [2]. Температура близко к 0 К поддерживается с помощью термостата Носе-Хувера.

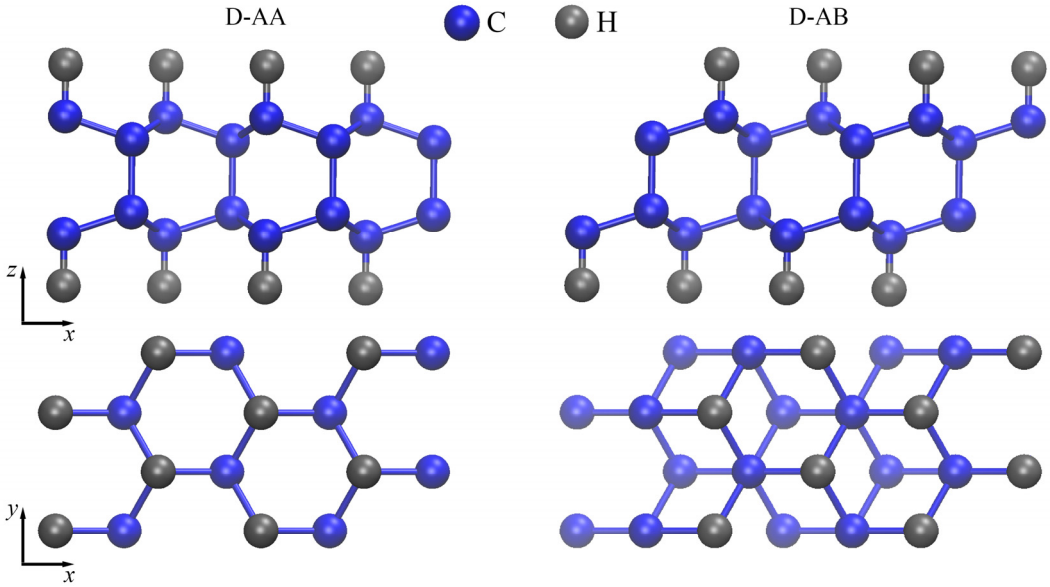


Рис. 1. Начальная структура диамана двух конфигураций: D-AA и D-AB. Синим показаны атомы углерода, серым – водорода.

Константы упругости для всех рассматриваемых структур приведены в таблице. Установлено, что размер ячейки моделирования не влияет на значения констант жесткости и податливости, поэтому представлены результаты для диамана размером 265 □ на 262 □ с

водородом и без него. Критерии стабильности Борна для гексагональных кристаллов выполняются. Коэффициент Пуассона для всех рассматриваемых структур равен 0.05.

Таблица

Константы упругости диамана

Структура	c_{11}, ГПа	c_{12}, ГПа	c_{44}, ГПа	E, ГПа	s_{11}, ТПа$^{-1}$	s_{12}, ТПа$^{-1}$	s_{44}, ТПа$^{-1}$
D-AA+H	808.5	47.6	381	805	1.25	-0.069	2.6
D-AB+H	804.5	47.6	378	805	1.25	-0.069	2.6
D-AA	1225	65	589.8	1220	0.8	-0.041	1.7
D-AB	1209	82.6	563.3	1203	0.8	-0.053	1.7

Методом молекулярной динамики были получены константы упругости диамана двух морфологий D-AA и D-AB с водородом. Для сравнения также рассматривался диаман без водорода. Установлено, что наличие водорода уменьшает жесткость диамана, что связано с изменением его гибридизации. Для всех структур получены достаточно высокие значения констант жесткости, что хорошо согласуется с результатами из литературы [3,4]. Следует отметить, что ранее расчет констант упругости проводился с помощью моделирования из первых принципов, а следовательно, невозможно было рассмотреть достаточно большие структуры. Предложенная методология может в дальнейшем применяться к различным двумерным структурам для расчета констант упругости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernozatonskii L.A., Sorokin P.B., Kvashnin A.G., Kvashnin D.G. Diamond-Like C2H Nanolayer, Diamane: Simulation of the Structure and Properties // JETP Letters. 2010. V. 90. P. 134-138.
2. Stuart S.J., Tutein A.B., Harrison J.A. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472–6486.
3. Pakornchote T., Ektarawong A., Alling B., Pinsook U., Tancharakorn S., Busayaporn W., Bovornratanaraks T. Phase stabilities and vibrational analysis of hydrogenated diamondized bilayer graphenes: A first principles investigation // Carbon. V. 146. P. 468–475.
4. Cellini F., Lavini F., Cao T., Heer W., Berger C., Bongiorno A., Riedo E. Epitaxial two-layer graphene under pressure: Diamene stiffer than diamond // FlatChem. V. 10. P. 8–13.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МОРФОЛОГИИ НАНО-CeO_2 В ЧИСТОМ ВИДЕ И В КОМПОЗИТАХ С ГРАФЕНОМ, ПОЛУЧЕННЫХ РАЗЛИЧНЫМИ СПОСОБАМИ

Пономарев И.В.[1], **Коновалов А.А.**[1], **Артемова А.Д.**[1,2], **Трусова Е.А.**[1]

[1]Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
[2]Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

IvanGforce@mail.ru

Для усовершенствования эксплуатационных характеристик новых материалов, используемых в различных областях промышленности, от химической и медико-биологической до космической, в последнее десятилетие исследователи обратились к наноструктурированным композитам на основе графена и CeO_2, которые имеют широкую область практического применения [1]. Особый интерес композиты графен-CeO_2 для исследователей и разработчиков представляют в качестве материала при производстве электродов суперконденсаторов [1,2]. Однако в настоящее время не решены проблемы, препятствующие созданию технологии синтеза композитов графен-CeO_2. Главными из них являются трудности обеспечения равномерного распределения графена в объеме материала, а также получение бескислородного (неокисленного) графена.

Настоящая работа посвящена сравнению удельной поверхности и пористости наноструктурированных композитов графен-CeO_2, полученных разными способами, и чистого нано-CeO_2. Исходные образцы были синтезированы разработанными в ИМЕТ РАН способами, основанными на сочетании золь-гель и сонохимического методов. Первый способ заключается в нанесении листов графена, полученных с использованием ультразвука, на нанокристаллический CeO_2 путем соединения соответствующих суспензий [3]. Второй – в кристаллизации нано-CeO_2 непосредственно на листах графена в результате смешивания суспензии графена и Ce-содержащего золя [4]. В обоих случаях кристаллизацию CeO_2 проводили при термообработке при 500°C в течение 1 ч. Исследование поверхности и пористости порошков проводили на установке TriStar 3000 фирмы Micromeritics по кривым адсорбции-десорбции N_2. Удельную поверхность определяли методом Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), и распределение пор по размерам – методом Баррета-Джойнера-Халенда (БДХ) при температуре -196°C. Содержание графена в композитах составляло: 1,12(± 0,01) масс.% при получении из двух суспензий и 1,16(± 0,02) масс.% − из суспензии графена и Ce-содержащего золя.

По данным адсорбции-десорбции азота, величина удельной поверхности для чистого нанокристаллического CeO_2 составляла 68 $м^2/г$ при среднем размере кристаллитов, по данным рентгеновской дифракции, равном 13 нм. Средний диаметр пор составлял 4,5 нм (Рис. 1*а*), что соответствует мезопористой системе, при этом микропоры обеспечивали менее 4% объема и около 13% поверхности порошка. Наличие обратимой капиллярной конденсации в мезопорах было подтверждено петлей гистерезиса IV типа по классификации Брунауэра (Рис.1*а*, вставка) [5].

В случае использования описанного выше нанокристаллического порошка CeO_2 со средним размером кристаллитов 13 нм для получения композита графен-CeO_2 по первому способу (смешиванием двух суспензий) удельная поверхность составляла 45 $м^2/г$. Порошок композита также можно отнести к микро-мезопористым со средним диаметром пор 4,7 нм (Рис. 1*б*), петля гистерезиса для которого, соответствует мезопористой системе (Рис. 1*б,* вставка). В этом случае микропоры обеспечивали менее 3% объема порового пространства синтезированного порошка композита и менее 13% поверхности порошка.

При синтезе композита по второму способу, когда кристаллизация CeO_2 из золя происходила на поверхности листов графена, величина удельной поверхности композита графен-CeO_2 составляла 30 $м^2/г$ при среднем размере кристаллитов 13 нм, по данным рентгеновской дифракции. Распределение пор по размеру свидетельствует о практически полностью

мезопористой (мономодальной) системе со средним размером пор 9,8 нм (Рис. 1*в*). При этом вид петли гистерезиса соответствовал V типу (Рис. 1*в*, вставка) [5].

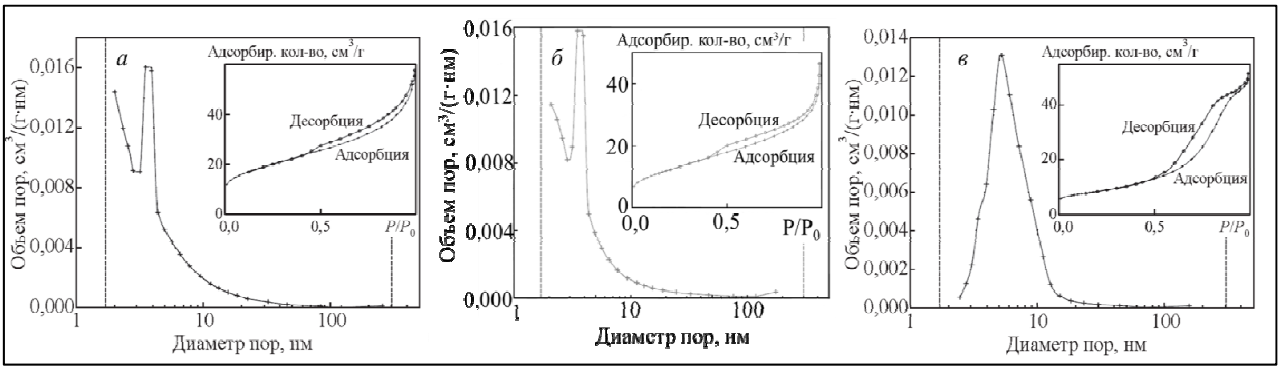


Рис. 1. Результаты адсорбции-десорбции N_2 для чистого нано-CeO_2 (*а*) и его композитов с графеном, полученных из суспензий графена и нано-CeO_2 (*б*) и Се-содержащего золя и суспензии графена (*в*). Во вставках представлены соответствующие петли гистерезиса адсорбции-десорбции N_2.

Сравнительный анализ полученных результатов показывает, что при нанесении графена на кристаллиты CeO_2 характер пористости практически не меняется, распределение пор по размерам сохраняется (Рис. 1*а* и *б*), форма кривых адсорбции-десорбции N_2 (петля гистерезиса) практически не меняется (ср. вставки на Рис. 1*а* и *б*). В обоих случаях – это мезопористые системы с близкими размерами пор (4,5 и 4,7 нм) и не превышающей 3% (по объему) долей микропор. Однако в композите наблюдаемая удельная поверхность (БЭТ-поверхность) имеет на треть меньшую величину, что можно объяснить частичной блокировкой пор листами графена, непроницаемыми для «крупных» молекул N_2, размер которых составляет 0,36 нм. Для сравнения: расстояния между слоями в листах графена 0,34 нм, размер углеродных циклов в графене не превышает 0,15 нм. Таким образом, адсорбцией-десорбцией N_2 (-196°C) возможно оценить только доступную для его молекул поверхность. В случае кристаллизации CeO_2 на листах графена сокращение удельной поверхности в 2,3 раза может быть связано с еще более плотной блокировкой пор CeO_2 листами графена. В этом случае мезопористость порошка также сохраняется, однако область распределения по размерам пор расширяется более чем в два раза по сравнению с чистым CeO_2 и композитом, полученным по первому способу.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-01176-23-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nemati F., Rezaie M., Tabesh H. et al. Cerium functionalized graphene nano-structures and their applications; A review // Environmental Research. 2022. 208. 12 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. Пономарев И.В. Синтез и морфология графен-содержащего композита на основе нано-CeO_2 // Сборник трудов XIX Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» 18-21 октября 2022. Москва. С. 135-136.

4. Пономарев И.В., Трусова Е.А., Афзал А.М. Синтез наноструктурированного композита графен-CeO_2 с использованием додециламина // Физика и химия обработки материалов. 2022. 5. С. 53-62.

5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. Пер. с англ. 2-е изд. М.: Мир. 1984. 306с.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВЧ-ОБРАБОТКИ НА УГЛЕРОДНУЮ СТРУКТУРУ, ПОЛУЧЕННУЮ ПИРОЛИЗОМ ПЛАСТИКОВЫХ ОТХОДОВ

Прокопьев А.Р.[1], Попов Д.Н.[1], Неустроев Е.П.[1]

[1] ФГАОУ ВО «Северо-восточный федеральный университет им. М. К. Аммосова», Якутск

dmiitryy09@gmail.com

Углеродные наноматериалы (УНМ) широко используются в различных областях жизнедеятельности человека за счет своих структурных особенностей и физико-химических свойств [1]. Одним из методов получения УНМ является пиролиз углеродосодержащего прекурсора, в качестве которого можно использовать пластик и его производные [1]. В результате пиролиза образуется твердая аморфная углеродная (a:C) структура [1]. В работе [2] представлен метод быстрого джоулева нагрева, который может быть адаптирован для массового производства УНМ. Полученный продукт, называемый «флэш-графеном», имеет относительную низкую концентрацию дефектов и кристаллическую решетку графена с аморфной составляющей. Преимуществом метода является простота и экономичность. Кроме того, из работы [3] известно, что при СВЧ-воздействии на a:C-пленки формируются наноструктурированные углеродные пленки с преимущественным содержанием sp^2-кристаллитов. Таким образом, целью работы стало исследование свойств упорядоченных углеродных структур, полученных из пластиковых отходов.

Реакция пиролиза полиэтилентерефтолата (ПЭТ) проводилась в герметичной стеклянной емкости объемом 3 л, с размещенными внутри двумя медными электродами, на которые подавалось напряжение 12 В. На электроды была намотана нихромовая проволока с сечением 1.5 мм. В качестве подложки для нагрева был использован керамический тигель, в которой помещался предварительно измельченный ПЭТ-отход. Процесс пиролиза был осуществлен в атмосфере аргона длительностью до 20 мин. После этого, полученные ПЭТ были обработаны СВЧ-волнами при различных мощностях и длительности излучения магнетрона.

Исследования полученных углеродных структур были проведены методами атомно-силовой микроскопии, рентгеноэнергодисперсионной спектроскопии, ИК- и УФ- спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света. Электрические сопротивления были измерены двухзондовым методом исследования вольтамперных характеристик. В докладе будут обсуждены полученные результаты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ren S. et al. Structure-oriented conversions of plastics to carbon nanomaterials //Carbon Research. – 2022. – Т. 1. – №. 1. – С. 15.
2. Luong D. X. et al. Gram-scale bottom-up flash graphene synthesis //Nature. – 2020. – Т. 577. – №. 7792. – С. 647-651.
3. Прокопьев А. Р., Неустроев Е. П. Воздействие тепловой и СВЧ-обработки на свойства аморфных алмазоподобных пленок, полученных осаждением в плазме метана //Вестник Северо-Восточного федерального университета им. МК Аммосова. – 2022. – №. 2 (88). – С. 41-46.

ВЛИЯНИЕ ТАММОВСКИХ СОСТОЯНИЙ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗОВ 2-5 нм

Попов М.Ю.[1], Хоробрых Ф.С.[1], Климин С.А.[2], Овсянников Д.А.[1], Квашнин А.Г.[3]

[1]ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, г. Троицк
[2]ФГБУН ИСАН, Москва, г. Троицк
[3]Сколковский институт науки и технологий, Москва

mikhail.yu.popov@mail.ru

Экспериментально обнаружены резонансные эффекты при исследовании КРС спектров наноалмазов 2-5 нм, возбуждаемых на длине волны 1064 нм (1.166 эВ). Резонансный спектр состоит из уширенных полос в диапазоне 1100-1720 $см^{-1}$, что соответствует результатам DFT моделирования фононного спектра наноалмазов. Присутствие высокочастотных (относительно частоты КРС 1333 $см^{-1}$ для монокристалла алмаза) мод в соответствии с динамикой решетки свидетельствует о наличии в наноалмазах 2-5 нм связей с силовыми константами более высокими, чем в монокристалле алмаза. Это также подтверждается экспериментом: модуль объемного сжатия наноалмазов 2-5 нм составляет 607 ГПа [1, 2], что превышает значение для монокристалла алмаза (443 ГПа). При возбуждении вдали от резонанса (405 нм, 3.1 эВ) спектр КРС состоит только из 3 полос на 1325 $см^{-1}$, 1500 $см^{-1}$, и 1600 $см^{-1}$. Существенно, что дополнительные линии (1500 $см^{-1}$ и 1600 $см^{-1}$) наблюдается для наноалмазов, не загрязненных примесями и относятся к sp^3 связям. В частности, полоса 1600 $см^{-1}$ наблюдается до давления как минимум 70 ГПа, хотя sp^2-связанный углерод не существует при давлениях выше 40 ГПа. Обнаруженные резонансные явления КРС и увеличение модуля объемного сжатия объясняются наличием Таммовских состояний с энергией электронных переходов около 1 эВ, ранее наблюдаемых на поверхности монокристаллов алмаза.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-12-00097, https://rscf.ru/project/20-12-00097/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popov, M.; Churkin, V.; Ovsyannikov, D.; Khabibrakhmanov, A.; Kirichenko, A.; Skryleva, E.; Parkhomenko, Y.; Kuznetsov, M.; Nosukhin, S.; Sorokin, P., et al. Ultrasmall diamond nanoparticles with unusual incompressibility. *Diamond and Related Materials* **2019**, *96*, 52–57, doi:10.1016/j.diamond.2019.04.033.
2. Popov, M.; Churkin, V.; Kirichenko, A.; Denisov, V.; Ovsyannikov, D.; Kulnitskiy, B.; Perezhogin, I.; Aksenenkov, V.; Blank, V. Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2-5 nm *Nanoscale Research Letters* **2017**, *12*, 561 (561-566).

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ КОКСОВ МЕТОДОМ МИКРОСКОПИИ

Созинов С.А., Попова А.Н.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии
Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ УУХ СО РАН), Кемерово, Россия

h991@yandex.ru

В работе проведены исследования двух серий образцов кокса разных производителей в ряду «сырой» – игольчатый кокс методом сканирующей электронной микроскопии. Данная работа является частью проводимого комплексного исследования структурных параметров и микроструктуры коксов совокупностью физико-химических методов, которое должно способствовать разработке обоснованного подхода к выбору сырья и подбору термических режимы для получения коксов с заданными технологическими параметрами, т.к. известно, что молекулярная структура исходного сырья оказывает существенное влияние на формирующуюся структуру коксов.

Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что частицы образцов «сырого» имеют, как правило, или оплавленную изотропную структуру или смешанную, в которой кроме оплавленной изотропной структуры наблюдаются включения с выраженной анизотропией.

После нагревания до температуры 1200 °С частиц образцов «сырого» кокса с гомогенной изотропной структурой их форма практически не меняется, в отличии от структуры поверхности. На отдельных участках были обнаружены сфероподобные наросты. Более того, на изначально оплавленной поверхности наблюдаются растрескивания, которые формируют слоистую структуру с образованием между ними щелевидных поровых пространств.

Другая картина выявлена после нагревания до 1200 °С образцов частиц кокса со смешанной микроструктурой. Форма таких частиц также не изменяется, однако на поверхности не обнаруживаются образования вспученных участков. Также было отмечено формирование тонкой структуры на поверхности по типу «рубца».

Для образцов игольчатых коксов характерна гетерогенная структура: изотропная и волокнистая. Волокнистая структура представлена ламелями с щелевидным поровым пространством между слоями. Изотропная часть имеет оплавленную вспученную поверхность, подобную описанной ранее для образцов «сырого» кокса нагретых до 1200 °С.

Дополнительно были проведены исследования влияния инертной среды на поверхность частиц игольчатых коксов при нагревании до 1200 °С. Было обнаружено, что в инертной атмосфере поверхность частиц обгорает с формированием микрогубчатой структуры.

Таким образом, микроструктуру игольчатых коксов можно описать следующей моделью. Тонкие протяженные ламеллярные слои упакованы в пачки. Ориентация ламелей наблюдается вдоль поровых пространств. Поры имеют щелевидную форму. Согласно результатам оптической микроскопии, структура игольчатых коксов выглядит как волокнистая, т.н. игольчатая. В результате нагревания образцов игольчатых коксов как в воздушной атмосфере, так и в токе азота происходит их деструкция.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-23-20153, https://rscf.ru/project/22-23-20153/, при финансовой поддержке Администрации Кемеровской области (Соглашение №6 от 23.03.2022 года).

ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО СОСТАВА БУРЫХ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ КАРБОНИЗАЦИИ

Попова А.Н., Фёдорова Н.И., Созинов С.А., Исмагилов З.Р.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии
Сибирского отделения Российской академии наук (ФИЦ УУХ СО РАН), Кемерово, Россия

h991@yandex.ru

Несмотря на развивающиеся высокие технологии в области углеродных материалов, уголь продолжает использоваться в качестве топлива для угольных электростанций и для производства кокса. Такой способ утилизация угля приводит к образованию большого количества золы. К тому же минеральный состав золы влияет на высокотемпературную коррозию лопаток газовых турбин при выработке тепловой энергии. С другой стороны зола-уноса может быть использована для извлечения отдельных компонентов с целью применения в качестве различных конструкционных или диэлектрических материалов.

В работе приведены результаты исследования минерального состава бурых углей в процессе их карбонизации. Установлено влияние температуры и газовой атмосферы процесса карбонизации на компонентный состав золы.

Исходные образцы бурых углей нагревали в атмосфере воздуха и смеси воздух/аргон в диапазоне температур 700–1000 °С. Минеральный состав исходных образцов бурых углей представлен кварцем (SiO_2), каолинитом [$Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$], кальцитом ($CaCO_3$) и пиритом (FeS_2). При нагревании до температуры 650 °С, помимо пирита регистрируется фаза гематита (Fe_2O_3). Дальнейшее повышение температуры приводит к изменению компонентного состава, кальцит переходит в известь (CaO), а пирит полностью в гематит. Фаза каолинита присутствовала в карбонизованных образцах при 900 °С и исчезала при 1000 °С. Фаза кварца существует при всех режимах термической обработки. Каолинит переходил в мулит при повышении температуры термообработки до 1000 °С.

Изменение воздушной атмосферы на смесь воздух/аргон при карбонизации практически не изменяет минеральный состав. Протекают трансформации компонент минерального состава углей аналогичные процессу карбонизации в среде воздуха. Основное отличие состоит в появлении при нагревании образцов углей до температуры 700 °С фазы магнетита (Fe_3O_4). Последующее повышение температуры приводит к трансформации магнетита в гематит (Fe_2O_3).

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00042, https://rscf.ru/project/22-13-00042/.

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЛЕГИРОВАННОГО БОРОМ АЛМАЗА С НИЗКИМ УРОВНЕМ КОМПЕНСАЦИИ АКЦЕПТОРНЫХ ЦЕНТРОВ

Приходько Д.Д.[1,2], Тарелкин С.А.[1,2,3], Тимошенко В.О.[1,2], Лупарев Н.В.[2,3], Кузнецов М.С.[1], Носухин С.А.[1], Галкин А.С.[1], Денисов В.Н.[1,2,4], Дроздова Т.Е.[1], Бланк В.Д.[1,2]

[1] ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Троицк, г. Москва
[2] Московский физико-технический институт (НИУ), г. Долгопрудный
[3] Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, г. Москва
[4] ФГБУН Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Троицк, г. Москва

dmitrii.prikhodko@phystech.edu

Легирование бором является одним из основных способ создания алмаза, обладающего значительной проводимостью. На данный момент развиты технологии легирования алмаза бором в широком диапазоне концентраций в процессе синтеза как методом CVD [1], так и методом HPHT [2].

Легированный бором алмаз является полупроводником с p-типом проводимости и может быть использован в качестве активной проводящей подложки при создании алмазных диодов Шоттки, p-i-n диодов и транзисторов с вертикальной геометрией. Такая геометрия позволяет достигать максимальной площади электрических контактов и обеспечивать максимальные интегральные токи через устройство. При таком использовании подложка из легированного бором алмаза должна обладать как можно меньшим электрическим сопротивлением для того, чтобы не создавать существенного падения напряжения при токах более 1 А. Поиск баланса между уровнем легирования, кристаллическим качеством подложки и удельным сопротивлением материала является важным аспектом разработки элементов алмазной электроники.

В данной работе были исследованы образцы легированного бором алмаза, выращенного методом температурного градиента в условиях высокого давления и температуры (TG-HPHT). За счет наличия разных ростовых секторов в выращенных кристаллов было проведено сравнение концентраций бора, электропроводности, уровня компенсации и структурного совершенства в зависимости от добавки бора в ростовую среду и ростового сектора кристалла.

Образцы исследовались следующими методами: эффект Холла и электропроводность в геометрии ван-дер-Пау, спектроскопия поглощения в видимом и ИК диапазоне, спектроскопия КРС и рентгенография.

В результате было показано, что уровень компенсации оказывает значительное влияние на электропроводность материала за счет вклада дополнительных энергетических уровней электронов в распределение Ферми. В частности, оказалось, что в рамках одного кристалла электропроводность секторов (001) и (311) выше, чем (111) сектора при том, что концентрация бора в секторе (111) примерно в 10 раз выше по сравнению с (001). Такой эффект обусловлен значительной разницей в уровне компенсации акцепторных центров. В секторах роста (001) и (311) количество донорных компенсирующих центров не превышает 10^{14} $см^{-3}$, что дает компенсацию ~0,05%. В секторе (111) компенсация составляет ~1-10% при концентрации бора ~10^{18} $см^{-3}$. На основании этих данных можно сделать вывод о том, что для максимизации электропроводности в идеальном случае необходимо повышать уровень легирования, но при этом сохранять кубооктаэдрический габитус кристалла и использовать только сектора роста (001) и (311).

Разумно предположить, что основной вклад в компенсацию дает фоновая концентрация азота, который при замещении атома углерода в алмазе образует глубокий донорный центр. В таком случае, оценивая уровень компенсации, мы фактически оцениваем фоновую концентрацию азота. Следовательно, мы можем сделать вывод о том, что в присутствии бора коэффициент встраивания азота в HPHT процессе различается для (001) и (111) секторов более чем 1000 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Barjon J. et al. Homoepitaxial boron-doped diamond with very low compensation // physica status solidi (a). 2012. Vol. 209, № 9. P. 1750–1753.
2. Bormashov V.S. et al. Electrical properties of the high quality boron-doped synthetic single-crystal diamonds grown by the temperature gradient method // Diamond and Related Materials. 2013. Vol. 35. P. 19–23.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ОБРАБОТКА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ

Просекова А.А., Юлдашева П.В., Фазлитдинова А.Г.

Челябинский государственный университет, Челябинск

prosekova00.00@mail.ru

Углеродные волокна на основе полиакрилонитрила (ПАН) обладают уникальными эксплуатационными характеристиками, определяющие их применение в авиа- и машиностроение. Процесс производства углеродных волокон многостадиен, конечная структура формируется на каждом этапе получения материала. Термостабилизация ПАН волокна является одной из важнейших стадий в формировании структуры высококачественных углеродных волокон [1,2]. Протекающие химические реакции (циклизация, окисление) сопровождаются значительным экзоэффектом, приводящим к дополнительному перегреву нити в процессе низкотемпературной обработки. Для формирования однородной структуры термостабилизированной нити необходимо подобрать температурные режимы по экзоэффекту. В данной работе методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), дилатометрии и рамановской микроскопии рассмотрены изменения линейных размеров и структуры ПАН нитей, отличающихся технологией изготовления.

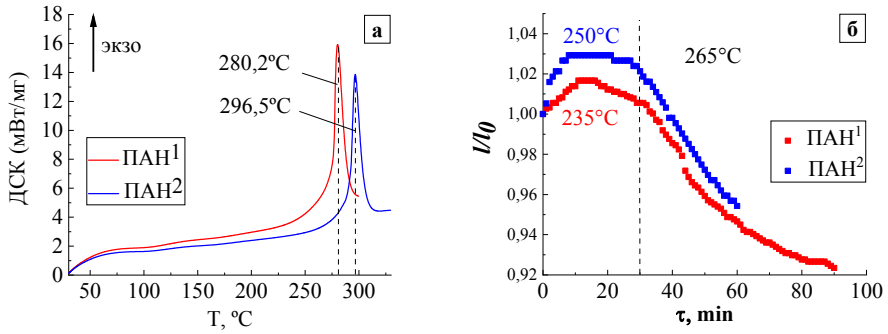
Исследования выполнены на ПАН нитях (содержание метилакрилата 5 вес.%), изготовленных с применением диметилсульфоксида ($ПАН^1$) и диметилформамида ($ПАН^2$). Основываясь на ДСК кривых исследуемых образцов, были выбраны режимы двухстадийной термостабилизации (рис.1а). Первая стадия термообработки проводилась при температуре начала экзоэффекта (для $ПАН^1$ – 235°С, для $ПАН^2$ – 250°С) в течение 30 минут, последующая термостабилизация осуществлялась при 265°С. В процессе термомеханической обработки контролировали длину нити.

На рис.1а представлены ДСК кривые материалов $ПАН^1$ и $ПАН^2$, нагреваемых в атмосфере воздуха со скоростью 10 град/мин. На приведенных зависимостях отчетливо наблюдается характерный для полиакрилонитрила экзотермический максимум в диапазоне температур 200 – 330°С. Для волокна $ПАН^1$ максимум экзоэффекта наблюдается при температуре ~280,2°С и составляет ~16 мВт/мг. При этом теплой эффект начинает проявляться уже при температуре 230°С и завершается при достижении температуры 300°С. Максимум экзоэффекта циклизации и окисления для материала $ПАН^2$, согласно данным ДСК, наблюдается при более высокой температуре ~296,5°С. Также происходит смещение в область более высоких температур начало и завершение процессов сшивки молекул и окисления полиакрилонитрила. Так процесс сшивания молекул начинается при ~250°С и завершается при ~330°С. Тепловой эффект данных реакций материала $ПАН^2$ равен ~13,5 мВт/мг. Это может быть обусловлено более глубоким протеканием реакций в материале нити $ПАН^1$.

Во время изотермической обработки ПАН волокна наблюдается первоначально пластическое течение материала, которое сменяется усадкой (рис.1б). Вытяжка материала нити $ПАН^2$ в первые 10 минут термообработки в 2 раза больше таковой, чем для нити $ПАН^1$ и составляет 3 и 1,5% соответственно. Дальнейшее продолжение термообработки до 10 минут приводит к уменьшению длины нити $ПАН^1$, в то время как длина нити $ПАН^2$ почти не меняется. По окончанию первой стадии термостабилизации длина нити $ПАН^2$ остается на 2,5% увеличенной по отношению к первоначальным размерам, в то время как нить $ПАН^1$ усаживается до исходных размеров. Повышение температуры обработки до 265°С приводит к дальнейшей усадке материала нити.

На спектрах комбинационного рассеяния (КР) исследуемых волокнах наблюдаются две характерные линии в области ~1340 и ~1580 $см^{-1}$ (рис.2). Первую линию обозначают как D (disorder, defects), вторую – G (graphite). Разупорядочение углеродных материалов сопровождается появлением в спектре D линии. Степень разупорядоченности характеризуется отношением интенсивностей I_D/I_G. Так для волокна $ПАН^1$, прошедшего первую стадию термообработки, величина I_D/I_G ~2,56, при дополнительной обработке в течение 30 мин при 265°С, степень

разупорядоченности составляет ~1,2. В то время как для волокна ПАН^2 степень разупорядоченности при схожих режимах (30 мин 250°С+30 мин 265°С) I_D/I_G ~ 1,31.



а б

Рис. 1. ДСК кривые исследуемых волокон ПАН^1 и ПАН^2 (а);
Изменение линейных размеров (l/l_0) в процессе двухстадийной термообработки(б)

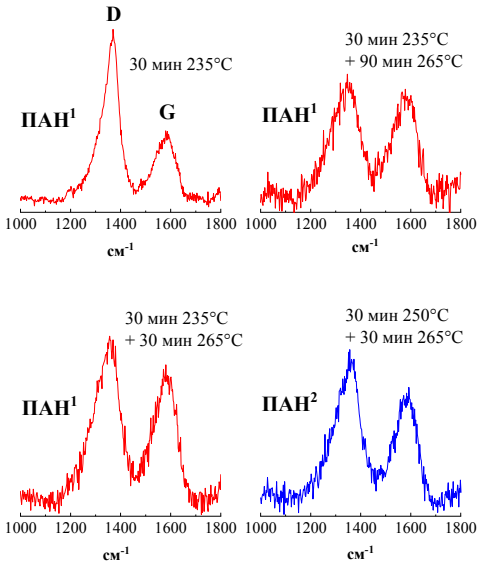


Рис. 2. Спектры КР исследуемых волокон ПАН^1 и ПАН^2

Процессы циклизации в материале нити ПАН^1 протекают более активнее, о чем свидетельствует смещение максимума на ДСК кривой в область меньших температур, а также величина экзоэффекта. В результате на дилатометрических кривых фиксируется незначительное увеличение дины нити ПАН^1, в процессе активной циклизации молекул наблюдается стремительное сокращение размеров волокна. Одновременно происходит и уменьшение степени разупорядоченности материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dalton S, Heatley F, Budd B.M. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibers // Polymer. 1999. V.40. P. 5531-5543.
2. He D.X., Wang C.G. et al. Microstructural evolution during thermal stabilization of PAN fibers // J Mater Sci. 2007. V.42(17). P. 7402-7407.

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ИОНАМИ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ХИМИЧЕСКИЕ СВЯЗИ И СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Пуха В.Е.[1], Бельмесов А.А.[1], Кабачков Е.Н.[1,3], Нечаев Г.В.[1], Лукина И.Н.[2], Дроздова Е.И.[2], Черногорова О.П.[2]

[1]ФИЦ ПХФ и МХ РАН Черноголовка, Россия
[2]ИМЕТ РАН, Москва, Россия
[3]ИФТТ РАН Черноголовка, Россия

pve@icp.ac.ru

Покрытия из алмазоподобного углерода (АПУ) широко применяются для уменьшения трения и износа деталей машин и механизмов в промышлености. Это поршни, плунжеры, шестерни, механические уплотнения, поршневые пальцы, рокеры. Кроме того, АПУ покрытия являются отличным кандидатом для использования в качестве износостойких покрытий на биомедицинских имплантатах благодаря чрезвычайно высокой механической твердости, низкому коэффициенту трения и превосходной биосовместимости [1-2]. Несмотря на то, что широко применяются АПУ покрытия, состоящие только из углерода, используется также введение других элементов, таких как Si, F, N и металлы [2]. По сравнению с другими упомянутыми элементами фтор имеет особые химические свойства. Фтор обладает большим количеством валентных электронов, проявляет чрезвычайно высокую реакционную способность и самую высокую электроотрицательность среди всех элементов периодической таблицы. Фтор может образовывать только одинарную связь с углеродом, поэтому введение фтора в углеродную матрицу может существенно повлиять на структуру и свойства АПУ покрытий. В частности, АПУ покрытия, легированные фтором, можно рассматривать как фактически сверхтвердый фторопласт, и он может стать оптимальным материалом покрытий на основе углерода для трибологических сопряжений во многих областях техники, включая автомобильную, аэрокосмическую и медицинскую [3, 4].

Осаждение покрытий производилось в вакуумной установке с гетероионной откачкой и базовым давлением $5*10^{-6}$ Па. Для формирования ионных пучков использовался ионный источник с седловидным электрическим полем. Пары фуллерена C_{60} из двух испарителей типа эффузионных ячеек подавались через отверстия в аноде непосредственно в седловидную область электрического поля. В парах фуллерена, при подаче напряжения 6 кВ на электроды источника, поджигался электрический разряд, из которого формировались два противоположно направленных пучка ионов. Энергетическое распределение ионов и состав пучка для источника с седловидным полем этого типа приведены авторами в работе [5]. Для получения моноэнергетического пучка ионов C_{60} с энергией 5 кэВ использовался магнитный масс-сепаратор. Фторсодержащие покрытия формировались двумя способами: путем облучения ионами C_{60}^{+} с энергией 5 кэВ растущей пленки фторопласта, которая осаждалась при испарении фторопласта марки «Флуралит» (ООО Флуралит синтез, Россия) из эффузионной ячейки и непосредственной загрузкой соединения $C_{60}(CF_3)_{12}$ в испарители ионного источника вместо C_{60}. В первом способе соотношение фтора и углерода в покрытии контролировалось кварцевыми микровесами и током ионов C_{60} на подложку. Для $C_{60}(CF_3)_{12}$ формировались покрытия из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}^{+}$ с энергией 5 кэВ при прохождении ионов через масс-сепаратор. Кроме того, покрытия осаждались из пучка, выходящего непосредственно из ионного источника, где присутствовали ионы $C_{60}(CF_3)_{12}^{+}$ и $C_{60}(CF_3)_{12}^{++}$ со средней энергией 5 и 10 кэВ, соответственно, а также небольшое количество ионов остаточных газов (<1%). Все осаждения производились при комнатной температуре подложек в вакууме не хуже $5\cdot10^{-5}$ Па.

Состав покрытий и структура химических связей определялись рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС) на приборе Specs PHOIBOS 150 MCD (MgK_{α} - излучение, энергия 1253,6 эВ). Измерение спектров комбинационного рассеяния (КР) углеродных фаз проводили на спектрометре inVia Reflex "Renishaw" обьектив - 50x,Nd:YAG DPSS лазер

532nm, мощность менее 0,3мВт, диаметр пятна около 2мкм. Механические характеристики определяли с помощью динамического ультрамикротвердомера DUH-211S (Shimadzu) в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011 с использованием индентора Виккерса. Трибологические испытания образцов проводили на машине трения TRIBOMETER фирмы CSM Instruments (Швейцария) при возвратно-поступательном движении по схеме «стержень-пластина». Объем износа материала покрытия определялся профилометрией образовавшегося трека с помощью лазерного оптического профилометра (WYKO 1100NT, Veeco). Для определения характеристик смачивания дистиллированной водой использовали метод лежащей капли [5].

Исследование структуры и химических связей методами РФЭС и КР показало, что в общем случае присутствие фтора, приводит к снижению содержания sp^3 связей в покрытии и образованию графитоподобных sp^2 структур. Это приводит к снижению твердости покрытия (H_{IT}) с 36 до 18 ГПа и модуля индентирования (E_{IT}) с 245 до 133 ГПа для покрытий с ~4% ат. фтора, полученных из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}$. Отношение H/E при этом практически осталось тем же (~0,14) Твердость покрытий, полученные при облучении ионами C_{60}^+ растущей пленки фторопласта даже при высоком содержании фтора (8 ат. %), практически не изменилась и составила 32 ГПа. С другой стороны, модуль E_{IT} уменьшился до 210 ГПа и соотношение H/E несколько повысилось (0,16). Трибологические испытания показали для всех покрытий коэффициент трения, близкий к 0,1. Также для всех покрытий характерен очень низкий износ, менее 10^{-7}·мм^3/Н·м.

Измерения характеристик смачивания показало, что контактные углы существенно различаются для покрытий разных типов, полученных в данной работе. Для покрытий, полученных из ионов $C_{60}(CF_3)_{12}$, контактный угол равен ~76-78°. При отсутствии фтора, в покрытии, полученном из C_{60} ионов он составляет ~90°, а для фторопластовой пленки, облученной ионами C_{60} (8 ат. % фтора) контактный угол равен 98°. Следует отметить, что необлученное фторопластовое покрытие имело контактный угол 144°. Таким образом, облучение ионами C_{60}^+ растущей пленки фторопласта позволяет получить высокий контактный угол смачивания при приемлемых для трибологических применений механических свойствах покрытия.

Исследования выполнены по теме Государственного задания, № государственной регистрации АААА-А19-119061890019-5, темкарта 00892019-007 и Государственного задания 075-00715-22-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rajak D. K. et al. Diamond-like carbon (DLC) coatings: Classification, properties, and applications //Applied Sciences. – 2021. – Т. 11. – №. 10. – С. 4445.
2. Schultrich B. Tetrahedrally Bonded Amorphous Carbon Films I: Basics, Structure and Preparation. – Springer, 2018. – Т. 263.
3. Zhang L. et al. Recent advances in the mechanical and tribological properties of fluorine-containing DLC films //RSC Advances. – 2015. – Т. 5. – №. 13. – С. 9635-9649.
4. Wang J. et al. Influence of structure evolution on tribological properties of fluorine-containing diamond-like carbon films: From fullerene-like to amorphous structures //Applied Surface Science. – 2018. – Т. 457. – С. 388-395.
5. А. А. Бельмесов, и др. Влияние ионов С60 высоких энергий на структуру и связи углеродных покрытий//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования № 4 2022, с. 3–10

АПРОБИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОТЕНЦИАЛА МОРЗЕ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ГРАФЕН/АЛЮМИНИЙ

Рожнова Е.А.[1], Сафина Л.Р.[2], Баимова Ю.А.[1,2]

[1] Уфимский университет науки и технологий, Уфа
[2] Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, Уфа

rozhnova.elizavetaa@mail.ru

Среди различных металлов алюминий – наиболее доступный и изученный металл, обладающий высокой пластичностью и ковкостью, но в отличие от других металлов довольно низкой прочностью. В целях повышения прочности алюминия создаются композиты на основе графена, за счет чего ожидается повышение прочности металла. Композиты графен/металл активно исследуются методом молекулярно-динамического моделирования [1, 2]. Однако для моделирования таких структур важно выбрать наиболее точный и эффективный потенциал, который будет достоверно описывать происходящее в системе и при этом вычислительные ресурсы компьютера будут сведены к минимуму. Например, в работе [3] для системы графен/Ni показано, что парный потенциал Морзе и более сложный, точный потенциал ReaxFF приводят к одинаковому результату, однако потенциал ReaxFF одно и то же структурное состояние позволяет получить за значительно большее число шагов. Данная работа направлена на выбор параметров потенциала Морзе для описания взаимодействия в системе графен/Al с целью дальнейшего исследования получения и механических свойств композита графен/Al. Моделирование взаимодействия в системе графен/Al проводится на примере предшественника композита, состоящего из скомканного графена и наночастиц алюминия.

Для анализа влияния и выбора параметров потенциала Морзе, структура скомканного графена, заполненная наночастицами Al, выдерживается при комнатной температуре 300 К. Моделирование проводится с использованием пакета LAMMPS. Для описания взаимодействия в системе графен/Al применяются два потенциала – потенциал AIREBO, для взаимодействия C-C, и потенциал Морзе, для описания взаимодействий Al-Al и Al-C. В данной работе рассматриваются два набора параметров потенциала Морзе для описания взаимодействия Al-C: I набор параметров (D = 0,469 эВ, r_e = 1.738 Å и β = 2.243 1/Å) [4] и II набор параметров (D = 0.196 эВ, r_e = 4.017 Å и β = 3.450 1/Å) [5]. Для описания взаимодействия атомов Al-Al используются параметры, предложенные в работе [6]: D_e = 0.2703 эВ, r_e = 1.1646 Å и β = 3.253 1/Å.

На рис. 1 представлена структура скомканного графена с наночастицами Al после выдержки при 300 К. При использовании I набора параметров наблюдается сильно взаимодействие между наночастицами Al и чешуйками графена: наночастицы Al прикрепляются к чешуйкам графена (см. рис. 1а). Использование II набора параметров дает совершенно иной результат (см. рис. 1б): наночастицы Al и чешуйки графена практически не взаимодействуют друг с другом. Под влиянием температуры графен и наночастицы металла колеблются. Отдельные чешуйки графена легче соединяются друг с другом, поскольку практически не заняты взаимодействием с наночастицами алюминия. Наночастицы Al также стремятся образовать кластеры большего размера.

Экспериментальные данные свидетельствуют от том, что связь между наночастицами Al и графеном должна быть слабой, и следовательно, результаты, полученные с помощью II набора параметров, гораздо реалистичнее описывают поведение структуры Al/графен.

В работе рассмотрены два набора параметров потенциала Морзе. По итогам анализа полученных данных показано, что II набор параметров, наилучшим образом отображает взаимодействие в системе Al-C, в то время как I набор параметров неправильно воспроизводит взаимодействие в системе графен/Al. Параметры потенциала отображают силу взаимодействия между атомами металла и чешуйками графена, поэтому их правильный выбор играет ключевую роль в получении реалистичных результатов. В дальнейшим планируется изучить процесс

получения и механические свойства композита графен/Al с использованием II набора параметров потенциала Морзе.

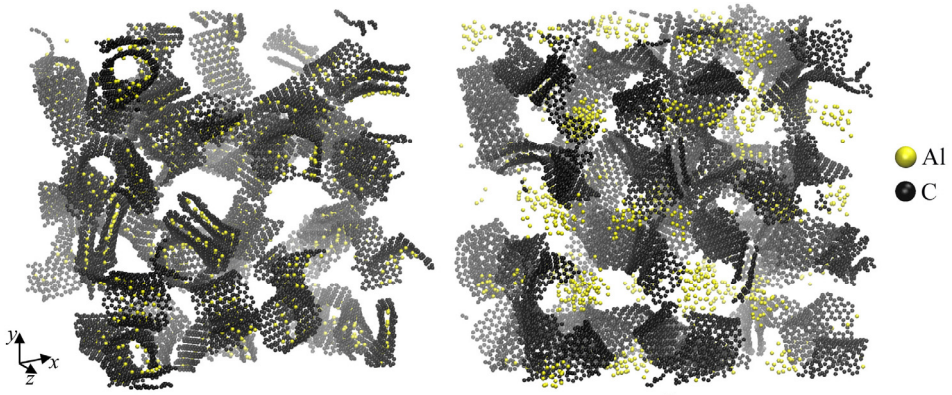


Рис. 1. Структура скомканного графена с наночастицами Al после выдержки при 300 K, полученная с использованием (а) I набора и (б) II набора параметров потенциала Морзе.

Работа Сафиной Л.Р. и Баимовой Ю.А. выполнена при поддержке гранта РНФ № 20-72-10112. Работа Рожновой Е.А. поддержана госзаданием молодежной лаборатории ИПСМ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X., Xiao W., Wang J. et all. Enhanced interfacial strength of graphene reinforced aluminum composites via X (Cu, Ni, Ti)-coating: Molecular-dynamics insights // Adv. Powder Technol. 2021. V. 32. P. 2585–2590.
2. Safina L.R., Baimova J.A., Krylova K.A. et all. Ni–Graphene Composite Obtained by Pressure–Temperature Treatment: Atomistic Simulations. // Phys. Status Solidi (RRL)–Rapid Res. Lett. 2021. V. 15. P. 2100429.
3. Сафина Л.Р., Баимова Ю.А. Выбор потенциала межатомного взаимодействия для моделирования системы никель-углерод // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2019. Т. 16 (1). С. 30-36.
4. Caihao Q., Yishi S., Jingyu Y. et all. Microstructural characteristics and mechanical behavior of SiC(CNT)/Al multiphase interfacial micro-zones via molecular dynamics simulations. // Compos. B: Eng. 2021. V. 220. P. 108996.
5. Katin K.P., Kaya S., Maslov M.M. Graphene nanoflakes and fullerenes doped with aluminum: features of Al-C interaction and adsorption characteristics for application to drug delivery // Lett. Mater. 2022. V. 12 (2). P. 148-152.
6. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse Potential Function to Cubic Metals // Phys. Rev. 1959. V. 114 (3). P. 687.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ГРАФИТОНАПОЛНЕННЫХ ПЛЁНОК

Романов Н.С.[1,2], **Гурова Е.М.**[1,3], **Данилов Е.А.**[1], **Гареев А.Р.**[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 наблюдается высокий интерес к разработке новых решений, связанных с повышением эффективности управления температурными режимами в электронных устройствах на основе термоинтерфейсных материалов в виде композиционных плёнок, снижающих термическое сопротивление путем заполнения воздушных зазоров между контактными поверхностями и обладающих высокой теплопроводностью, что необходимо для эффективного отвода тепла и устранения локальных перегревов [1].

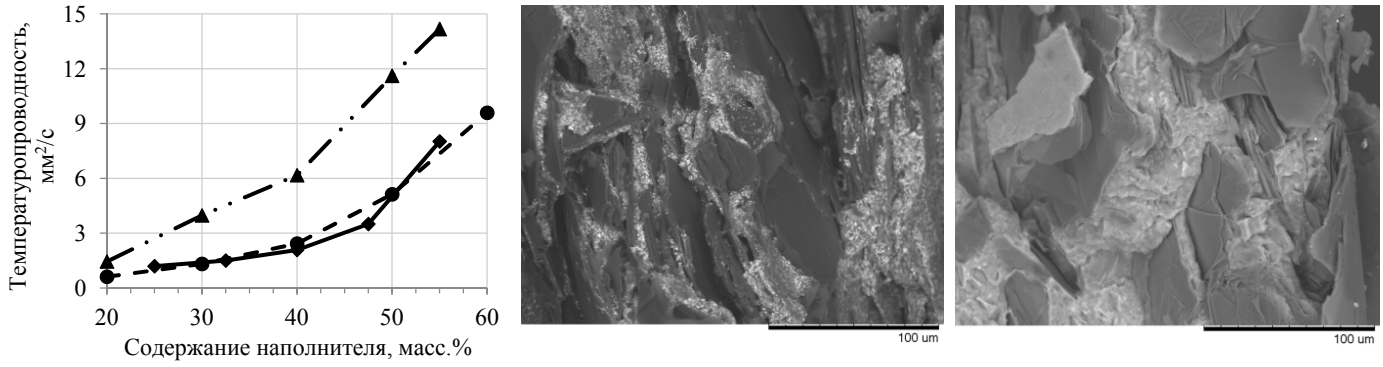
Перспективным наполнителем для создания термоинтерфейсов является природный графит, обладающий высокой теплопроводностью, относительно низкими значениями порогов перколяции при введении в полимеры, термостойкостью. Кроме того, он является легкодоступным материалом, а его слоистая структура позволяет получать теплорассеивающие материалы с контролируемой анизотропией свойств [2]. Широкое распространение при создании термоинтерфейсных материалов получили кремнийорганические каучуки и фторполимеры, так как они малотоксичны, термически и химически стабильны, легки в обработке, а также обладают высокой деформируемостью и термостойкостью [3, 4].

В качестве связующего для плёнок на основе кремнийорганического полимера использовали силиконовый компаунд Пентэласт 711-А и силиконовый герметик Пентэласт 1130 (ООО «Пента Юниор»). Для получения образцов силиконовый компаунд после дегазации смешивали с графитом (ГСМ-2, ГОСТ 18191); смесь отливали в форму и прессовали при температуре 100 ºС.

Для получения образцов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) использовали фторопласт марки Ф2М в виде 50 масс.% раствора диметилформамиде (ДМФА). В раствор вводили графит и бутанол-1 (пеногаситель); смешивание проводили на высокоскоростном диспергаторе (IKA UltraTurrax, 13 500 об./мин.). После дегазации смесь отливали в стеклянную форму, растворитель удаляли ступенчато (60 минут 100 ºС, 135 ºС до постоянной массы).

Коэффициент температуропроводности полученных пленок измеряли методом лазерной вспышки (LFA 467 HyperFlash, Netzsch), твердость - методом вдавливания по Шору (ТВР). Снимки сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены на приборе Hitachi TM3000.

Из данных рис. 1а видно, что средняя температуропроводность образцов на основе силиконового герметика оказалась стабильно выше по сравнению с другими связующими. Это можно объяснить его более высоким сродством к поверхности графита, что способствует более равномерному распределению частиц в полимерной матрице (рис. 1б), в то время как при использовании силиконового компаунда наблюдается агломерация частиц наполнителя с образованием протяженных прослоек полимера между частицами, что снижает общую температуропроводность материала (рис. 1в). Повышенные смачивающие характеристики силиконового герметика (по данным дополнительно проведенного исследования методом ИК-спектроскопии), могут быть связаны с повышенной степени его кристалличности и более высокой интенсивностью межмолекулярных водородных связей. Снижение значений температуропроводности образцов на основе ПВДФ можно объяснить значительной релаксацией напряжений и миграцией частиц наполнителя в процессе сушки, что способствует случайной укладке частиц.



а б в

Рис.1. Свойства композиционных териопрокладок: а) зависимость средней температуропроводности образцов от содержания наполнителя: ▲ – Пентэласт 1130; ● – Пентэласт 711-А; ♦ – ПВДФ; б) снимок СЭМ пленки на основе Пентэласт 1130; в) Пентэласт 711-А (содержание графита 55 масс. %)

Из данных рис. 2 видно, что для образцов с силиконовой матрицей концентрационная зависимость твердости носит возрастающий характер, в то время как для ПВДФ – убывающий, что можно связать в первом случае с простым влиянием введения добавки с повышенной твердостью относительно базовой матрицы, а во втором – с осложнением кристаллизации полукристаллического полимера ПВДФ в присутствии наполнителя. Стоит также отметить, что материалы на основе ПВДФ обладают принципиально более высоким уровнем твердости.

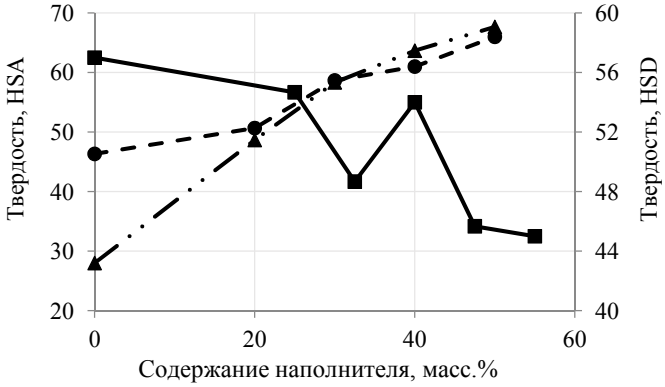


Рис.2. Зависимость значений твердости образцов по Шору от содержания наполнителя: ▲ – Пентэласт 1130, HSA; ● – Пентэласт 711-А, HSA; ♦ – ПВДФ, HSD

Таким образом, однокомпонентный кремнийорганический герметик с повышенной кристалличностью оказался наиболее перспективной матрицей для создания новых теплорассеивающих пленок как обеспечивающий наиболее высокие значения температуропроводности и низкой твердости, что должно привести как к повышению коэффициента теплопередачи внутри самого термоинтерфейса, так и снизить термические сопротивления на границе с основным изделием за счет пониженной твердости материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Han J. et al. An anisotropically high thermal conductive boron nitride/epoxy composite based on nacre□mimetic 3D network // Advanced Functional Materials. – 2019. – Vol. 29. – No. 13. – 9p.
2. Wang Z. Vertically aligned and interconnected graphite and graphene oxide networks leading to enhanced thermal conductivity of polymer composites // Polymers. – 2020. – Vol. 12. – No. 5. – 15p.
3. Zhu Q. Effects of graphene on various properties and applications of silicone rubber and silicone resin // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. – 2021. – Vol. 142. – 16p.
4. He F., Fan J., Lau S. Thermal, mechanical, and dielectric properties of graphite reinforced poly (vinylidene fluoride) composites // Polymer Testing. – 2008. – Vol. 27. – No. 8. – P. 964-970.

ЭЛЕКТРОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УНТ ВОЛОКОН

Савичев И.А., Неуймин Г.Г., Анохин Е.М., Шешин Е.П.

МФТИ (НИУ), Долгопрудный

ilya.savichev@phystech.edu

Углеродные материалы, в особенности те, что состоят из углеродных нанотрубок, обладают структурой с большим числом нановыступов. Благодаря высокому аспектному отношению (отношению высоты к диаметру) нановыступов напряженность электрического поля вблизи их края значительно превосходит среднюю напряженность поля между катодом и анодом.

Обладая низким порогом автоэлектронной эмиссии, катоды на основе углеродные материалы находят свое применение в различных, например, в космической [1] и в медицинской [2], областях.

Наибольшей проблемой для применения УНТ волокон и пленок в качестве автоэлектронных катодов является нестабильность тока эмиссии во времени, которая связана с изменением морфологии поверхности эмиттера в процессе эмиссии. Однако в последнее время появились сообщения о достижении высокой стабильности и высокой плотности тока эмиссии для катодов из углеродных нанотрубок [3].

В данной работе были исследованы электроэмиссионные свойства продольного катода из УНТ волокна (толщиной 30-40 мкм), которое было плотно намотано на вольфрамовую проволоку диаметром 0,15 мм.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Ohkawa Y. et al. Operation of a carbon nanotube field-emission cathode in low Earth orbit //Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. – 2019. – Т. 37. – №. 2. – С. 022203.

[2] Gidcumb E. et al. Carbon nanotube electron field emitters for x-ray imaging of human breast cancer //Nanotechnology. – 2014. – Т. 25. – №. 24. – С. 245704.

[3] Shin D. H. et al. High performance field emission of carbon nanotube film emitters with a triangular shape //Carbon. – 2015. – Т. 89. – С. 404-410.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ УГЛЕРОДОВ ЛЕГИРОВАННЫХ МОЛИБДЕНОМ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ

Саенко Н.С., Железнов В.В., Опра Д.П., Майоров В.Ю., Устинов А.Ю., Курявый В.Г., Шлык Д.Х., Полякова Н.В.

Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук, г. Владивосток

saenko@ich.dvo.ru

Предложен метод синтеза твердого углерода путем карбонизации вискозы, химически модифицированной солями молибдена. Изучено влияние на карбонизацию исходной морфологии вискозы (микроволокно, техническая нить), температуры и соотношения Mo/C. Показано, что при отжиге образцов в аргоне в диапазоне температур от 810ºC до 1050 ºC потери веса не зависят от температуры и морфологии исходного волокна, а коррелируют с содержанием молибдена. Проведено сравнение потерь веса в зависимости от атмосферы отжига (аргон, азот). Показано увеличение потерь углерода при отжиге в атмосфере азота. Чем больше температура отжига в азоте, тем больше потери веса, при одинаковой скорости подъема температуры.

На основании изучения рентгеновских дифрактограмм сделаны выводы о структурных особенностях синтезированных твердоуглеродных материалов. Обнаружена взаимосвязь структуры с температурой карбонизации и содержанием вводимого молибденсодержащего допанта. Характерной особенностью рентгеновских дифрактограмм как исходных, так и легированных молибденом образцов, полученных при различных температурах, являются три широких пика при ~ 24°, 43° и 80° (Рис 1). Одновременное наличие этих пиков в дифракционных профилях углеродных материалов является свидетельством наличия в них упакованных углеродных слоев нанометрического размера [1, 2]. Кроме того, в некоторых образцах, широкий пик при 2θ ~ 24° имеет асимметрию (Рис 1), что можно объяснить наличием дополнительной компоненты с максимумом при 2θ ~ 19° – так называемый γ-пик, который отвечает рассеянию на алифатических боковых цепочках и/или алициклических кольцах на краях углеродных слоев и/или малоугловому рассеянию на близкорасположенных частицах [3].

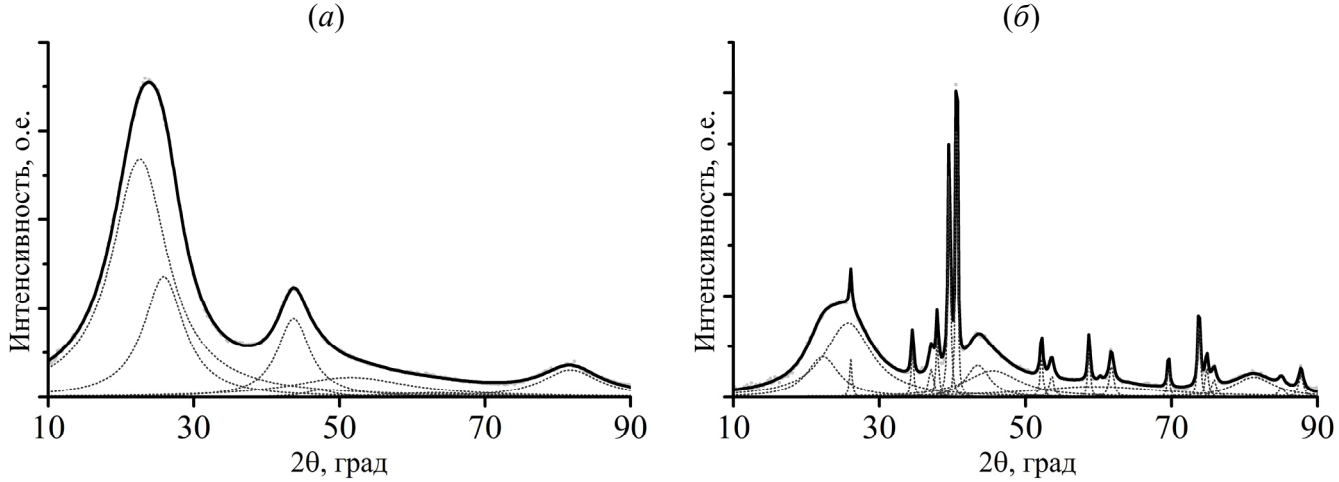


Рис. 1 Результат аппроксимации рентгеновских дифрактограмм образцов полученных пиролизом при температуре 1050°C из исходной вискозной нити (*а*) и вискозной нити, пропитанной солями Mo (*б*). Вклад фонового рассеяния был вычтен из дифрактограмм для удобства восприятия.

Дифрактограммы легированных образцов содержат линии, отвечающие соединениям молибдена (Рис 1, *б*), в частности оксиду молибдена MoO_2 и карбиду молибдена (Mo_2C). Профили рентгеновской дифракции аппроксимировали суммой лоренцианов и полинома четвертой степени от 1/2θ, отражающего вклад в спектр фонового рассеяния (за счет малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха и других факторов) [4].

Структурные параметры упорядоченных областей в углеродном каркасе определяли с помощью уравнений Брэгга и формулы Шеррера по параметрам лоренцианов в аппроксимациях [3]. В работе обсуждаются зависимости средних значений числа слоев, межслоевого расстояния и латерального размера, упорядоченных областей в углеродном каркасе образцов в зависимости от атмосферы отжига (аргон, азот), морфологии исходного волокна, содержания молибдена, а также температуры отжига.

Показана возможность использования полученных композитов в роли анодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 23-23-00455.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fujimoto H., Shiraishi M. Characterization of unordered carbon using Warren–Bodenstein's equation // Carbon. 2001. V. 39. P. 1753.
2. Fujimoto H. Theoretical X-ray scattering intensity of carbons with turbostratic stacking and AB stacking structures // Carbon. 2003. V. 41. P. 1585.
3. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. The small-angle γ-band of the X-ray diffraction for nanographite powder and its approximation by full-profile analysis // Mater. Today Proc. 2018. V. 5. № 12. P. 26052.
4. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V. et al. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // Dig. J. Nanomater. Biostructures. 2016. V. 11. № 2. P. 435.

УПРОЧНЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МЕТАЛЛА С ПОМОЩЬЮ КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ ГРАФЕН/Ni: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА

Сафина Л.Р., Баимова Ю.А.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

saflia@mail.ru

Благодаря превосходным механическим свойствам, графен в последние годы стал важным армирующим элементом в производстве композитов. Ранее было показано, что композиты на основе графена и наночастиц металлов (Ni и Cu) показывают повышенные механические свойства [1,2]. За счет сочетания повышенной прочности и пластичности, такие композитные структуры могут быть использованы в качестве упрочняющих нанопокрытий поверхностей металлов. В данной работе методом молекулярной динамики (МД) рассматривается возможность упрочнения поверхности Ni композитным нанопокрытием графен/Ni.

Для получения начальной структуры Ni/композит графен/Ni, в программе молекулярно-динамического моделирования LAMMPS, создается образец ГЦК Ni(111) с размерами 15.5×15.2×5.1 нм. Далее с использованием самодельного программного кода, образец Ni объединяется с композитным нанопокрытием графен/Ni. Получение композита графен/Ni и его механические свойства более подробно описаны в работах [1,2]. В работе рассматриваются несколько толщин композитного нанопокрытия: 1.0, 1.5, 1.8, 2.3, 3.5 и 5.1 нм. Следующим этапом структура Ni/композит графен/Ni релаксируется до достижения статистического равновесия в системе. Для оценки влияния композита графен/Ni на упрочнение поверхности металла, структура подвергается 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 потенциала предложены в работах [3-4].

В табл. 1 представлены значения приведенного предела прочности σ/σ_0 (σ_0 –прочность чистого Ni) и относительное удлинение структур после одноосного растяжения.

Таблица 1

Предел прочности и относительное удлинение соединения Ni/композит графен/Ni с разной толщиной нанопокрытия

Толщина нанопокрытия, нм	σ/σ_0	δ, %
1.0	2.6	58
1.5	3.4	51
1.8	3.7	46
2.3	5.2	40
3.5	6.7	41
5.1	11.2	42

Получено, что чем больше толщина нанопокрытия, тем выше прочность соединения. Однако с повышением прочности уменьшается пластичность структуры. Результаты моделирования показывают, что композит графен/Ni является перспективным материалом для дальнейшего использования в качестве упрочняющих нанопокрытий поверхностей металлов.

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. L.R. Safina, K.A. Krylova, J.A. Baimova. Molecular dynamics study of the mechanical properties and deformation behavior of graphene/metal composites. Mater. Today Phys. 2022. V. 28. P. 100851.
3. Girifalco L. A., Weizer V. G. Application of the Morse potential function to cubic metals. // Phys. Rev. 1959. V. 114. P. 687-690.
4. 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.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сафиуллина А.Р.[1], Бобылёва З.В.[2], Дрожжин О.А.[2]

[1] Студентка, 2 курс бакалавриата
Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
[2] Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

alls25.11.03@gmail.com

Натрий-ионные аккумуляторы являются перспективной заменой литий-ионным. Предполагается, что переход на натрий-ионные аккумуляторы решит множество проблем, связанных с дорогой стоимостью лития. Для переноса заряда между анодом и катодом используется ещё один ключевой компонент – электролит, в состав которого входят соль сильной кислоты и растворитель [1]. Основные требования к электролитам – высокая проводимость, низкая стоимость, химическая и термическая стабильность [2]. Целью исследования является изучение электролитных систем, удовлетворяющих данным условиям, для аккумуляторов.

В ходе работы были приготовлены электролиты разных составов и концентраций: 1 М – 3 М растворы соли NaPF6 в таких растворителях, как пропиленкарбонат (PC), этиленкарбонат (EC), диэтилкарбонат (DEC). Для сравнения при приготовлении электролита использовалась соль NaPF6 разных производителей – Kishida Chem и Alpha Aesar. Особое внимание уделялось осушке соли, растворителей и других элементов электрохимической ячейки. Содержание влаги в растворителях определялось с помощью титрования по методу Карла Фишера. Электрохимическая стабильность электролитов исследовалась методом циклической вольтамперометрии на «холостых» электродах (ацетиленовая сажа в смеси в поливинилендифторидом). Приготовленные электролиты использовались в полных ячейках, где в качестве катодного материала выступил Na3V2(PO4)3, а анодного материала – неграфитизируемый углерод. Полные ячейки исследовали методом гальваностатического циклирования, были определены разрядная емкость и кулоновская эффективность.

Показано, что при работе с электролитами осушка основных компонентов представляет собой важную задачу, так как присутствие влаги ухудшает электрохимическую стабильность электролита. Электролиты, в состав которых входит диэтилкарбонат, менее электрохимически стабильны в сравнении с электролитами, в составе которых растворители с циклическим строением. Также лишь в электролите, где использовалась смесь растворителей EC:PC:DEC (1:1:1), было заметно влияние изменения концентрации NaPF6 на изменение значений удельного тока окисления – с 10 мА/г для 1 М до 6 мА/г для 3 М. Тем не менее, в полных ячейках лучшая работоспособность наблюдается в электролитах, содержащих EC:DEC (1:1) – в 1 М электролите на 1 цикле разрядная емкость составила 86,8 мАч/г, а на 80-м цикле – 78 мАч/г . Далее планируется изучить влияние состава соли на электрохимическую и термическую стабильность электролита.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 17-73-30006-П).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hijazi H., Desai P., Mariyappan S. Non□Aqueous Electrolytes for Sodium□Ion Batteries: Challenges and Prospects Towards Commercialization //Batteries & Supercaps. – 2021. – Т. 4. – №. 6. – С. 881-896.

2. Chayambuka K. et al. Sodium□ion battery materials and electrochemical properties reviewed //Advanced Energy Materials. – 2018. – Т. 8. – №. 16. – С. 1800079.

СТРУКТУРА КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ПАЛЛАДИЙ НА ВОССТАНОВЛЕННОМ ОКСИДЕ ГРАФЕНА И ЕГО ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Свалова А.В., Димиев А.М.

Казанский Федеральный Университет, Химический Институт им. А.М. Бутлерова, 420008, г. Казань, ул. Кремлёвская д. 29/1

AVSvalova@stud.kpfu.ru

В настоящее время большое внимание уделяется развитию топливных элементов, как одному из перспективных направлений по замене традиционной энергетики [1]. Однако распространение данной технологии ограничено ввиду использования дорогостоящего катализатора из благородных металлов для получения такого экологичного энергоносителя, как водород. Решением данной проблемы может стать частичная замена платины, палладия на менее дорогостоящий никель, а также создание носителя для активного металлического компонента катализатора [2]. Среди всех углеродных материалов особое место занимает оксид графена. Его использование в качестве носителя обусловлено наличием большой площади поверхности, которую равномерно покрывают кислородные функциональные группы. С такими группами металлы могут образовывать химические связи, которые способствуют лучшему закреплению и распределению металлического компонента по углеродной подложке [3].

Целями настоящего исследования стали синтез композита никель-палладий на восстановленном оксиде графена (Pd-Ni/rGO), изучение его структурных и морфологических особенностей, а также тестирование полученного материала в качестве катализатора в электрохимической реакции выделения водорода.

Результаты сканирующей электронной микроскопии показывают, что на углеродной подложке находятся наночастицы. Изображения просвечивающей электронной микроскопии в светлом поле демонстрируют, что такие наночастицы с размерами от 5 до 10 нм равномерно располагаются на углеродной подложке. Качественный состав образовавшихся наночастиц был изучен с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Полученные индивидуальные и смешанные ЭДС карты показывают, что никель может как равномерно покрывать углеродную подложку, так и находится на поверхности наночастиц, которые преимущественно образованы палладием. Дополнительные исследования структуры наночастиц с помощью метода электронной дифракции и построения FFT-изображений позволили сделать вывод о том, что кристаллическая решётка палладия выступает в качестве матрицы для роста оксида никеля (II); при этом никель способен замещать палладий, тем самым увеличивается параметр элементарной ячейки, максимум которого приходится на поверхность наночастицы, где присутствует чистый оксид никеля (II).

Тестирование полученного композита в качестве катализатора для электрохимической реакции выделения водорода было проведено в сравнении с его монометаллическими аналогами, содержащими только никель или палладий (Ni/rGO и Pd/rGO). В результате было установлено, что Ni/rGO инертен по отношению к реакции выделения водорода. На протяжении всего интервала изменения потенциала плотность тока (j) принимала нулевые значения. В то же время электрокаталитическая активность возрастает от Pd/rGO к Pd-Ni/rGO. Так при j=10 mA/cm^2 Pd-Ni/rGO обеспечивает более низкое перенапряжение 63 mV, а Pd/rGO 116 mV.

Таким образом, каталитическая активность в реакции выделения водорода композита Pd-Ni/rGO существенно выше по сравнению с его монометаллическими аналогами. Такие результаты могут быть объяснены синергетическим эффектом между подложкой из восстановленного оксида графена и образовавшимися наночастицами, а также особенностями структуры самих наночастиц композита Pd-Ni/rGO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 21-73-20024

ЛИТЕРАТУРА

1. Edwards, P.P. Hydrogen and fuel cells: Towards a sustainable energy future / P.P. Edwards, V.L. Kuznetsov, W.I.F. David, N.P. Brandon // Energy Policy. – 2008. – P.4356-4362.
2. Kaya, D. Electrocatalytic hydrogen evolution on metallic and bimetallic PdeCo alloy nanoparticles / D. Kaya, H.H. Isik, I.B. Isik [et al.] // Hydrogen energy. – 2023.
3. Amirov, R. R. Chemistry of graphene oxide. Reactions with transition metal cations / R. R. Amirov, J. Shayimova, Z. Nasirova, A. M. Dimiev // Carbon. – 2017. – V. 116. – P. 356-365.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ПОКРЫТИЙ $ZrB_2 – MoSi_2 – SiC$ НА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Синицын Д.Ю.[1], Аникин В.Н.[2], Бубненков И.А.[1], Маркова И.Ю.[1], Вербец Д.Б.[1], Волков В.В.[1]

[1] АО «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва
[2] ФГУП «ВНИИТС», Москва

DYSinitsyn@rosatom.ru

Благодаря развитию инженерной мысли с каждым годом создаются ракетные двигатели нового поколения со всё возрастающими эксплуатационными и экономическими показателями для уменьшения времени стыковки космических орбитальных станций («Прогресс», «МИР» и др.). Элементы конструкций, как правило, работают в окислительной атмосфере при температурах 2000 °С и выше [1].

Также немаловажным требованием к современным материалам наряду с жаростойкостью является наличие высоких удельных (главным образом прочностных) характеристик.

Именно высокими удельными характеристиками, которые способны повышаться с ростом температуры, обладают углеродные материалы (УМ). Данный класс материалов обладает высокой термомеханической стойкостью, низким коэффициентом термического расширения (КТР) в продольном и поперечном направлениях, низкой плотностью, что снижает конечный вес аэрокосмического аппарата и/или отдельных его элементов и расходы на топливо.

При всех достоинствах УМ подвержены окислению кислородом при температурах выше 400 °С с образованием оксидов углерода CO и CO_2 [2].

В этой связи одной из актуальных задач аэрокосмической отрасли (АКО) является создание новых антиокислительных покрытий. Наиболее перспективны покрытия из ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе $ZrB_2 – SiC$ [3]. Такими покрытиями являются квазитройные системы $ZrB_2 – MoSi_2 – SiC$, где содержание SiC постоянно (20 масс. %), а содержание ZrB_2 и $MoSi_2$ меняется.

В работе изучен диапазон составов с содержанием ZrB_2 (40 – 80) масс. % и $MoSi_2$ (0 – 40) масс. %, нанесенных из суспензии на поверхность УМ и далее просилицированных.

Проведены испытания на жаростойкость с помощью плазменного пистолета «мульиплаз 2500 м» при 2000 °С в течение не менее 20 с при угле воздействия 45º; в высокотемпературной печи в интервале температур 1100 – 1500 °С в среде стоячего воздуха, а также на стенде в условиях, приближенных к реальным.

По результатам испытаний выяснено, что наименьшими показателями изменения массы на единицу площади ($\Delta m/S$, мг/мм^2) характеризуются образцы с содержанием 20 и 25 масс. % $MoSi_2$ в покрытии ($MoSi_2/ZrB_2 = 0,33 – 0,45$) ($\Delta m/S = 0,0114$ мг/мм^2 и 0,0108 мг/мм^2 для составов с 20 и 25 масс. % $MoSi_2$ соответственно). Скорость окисления для образца с 20 масс. % $MoSi_2$ составила 0,0011 (мг/(мм^2·с) в диапазоне температур 1100 – 1500 °С.

По результатам стендовых испытаний в ИПМех имени Ишлинского предложен многоуровневый механизм защиты от окисления, заключающийся в образовании плёнки диоксида кремния на поверхности и двухслойной плёнки $ZrSiO_4/SiO_2$ и тугоплавкого каркаса из $MoSi_2$ в глубине материала.

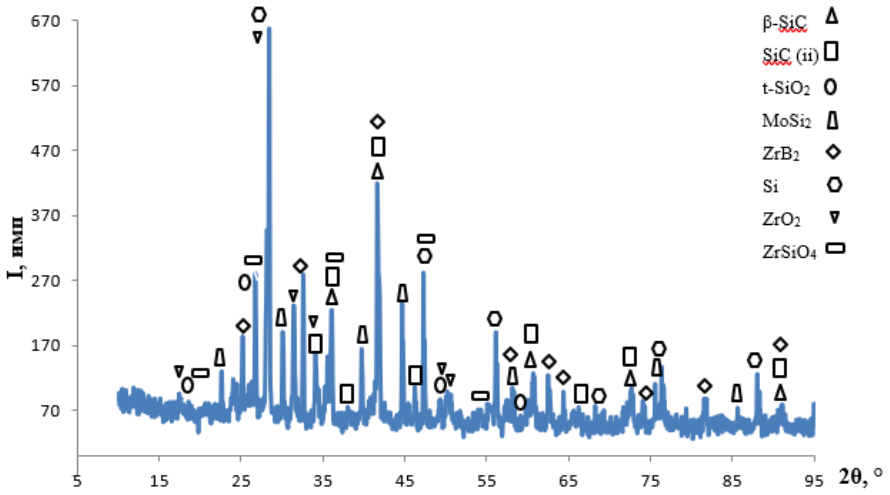
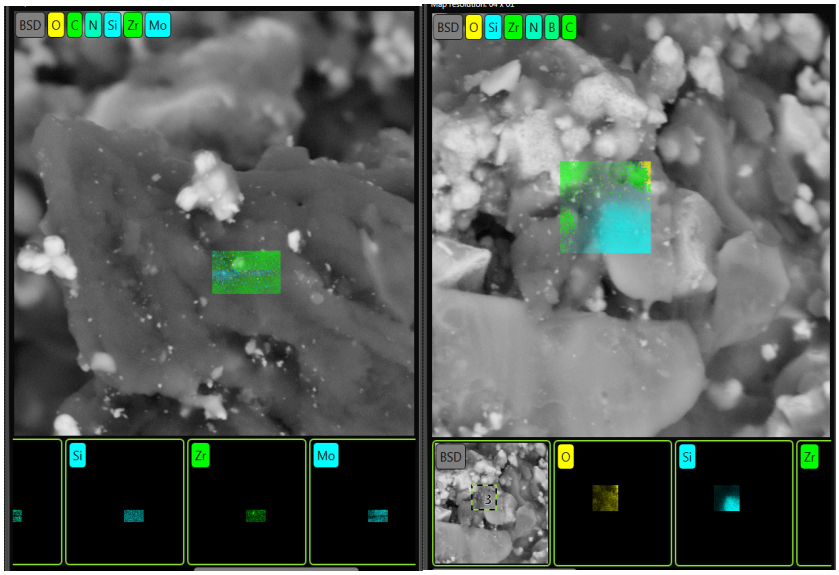


Рис. 1. Дифрактограмма подповерхностного слоя материала (глубина приблизительно 40 мкм) после испытаний на жаростойкость (область температур приблизительно 1800 – 2000 °С по данным термовизора)



а б

Рис. 2. Карта ЭДС области 1 (а); карта ЭДС области 2 (б). СЭМ структуры и ЭДС области поверхности покрытия в области температур 1800 – 2000 °С

ЛИТЕРАТУРА

1. Opeka M.M., Talmy I.G. Zaykoski J. A. Oxidation-based materials selection for 2000 °C+hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience // Journal of Material Science. – 2004. Vol. 39. P. 5887–5904.
2. Zmij V., Rudenkyi S., Shepelev A. et. al. Complex Protective Coatings for Graphite and Carbon-Carbon Composite Materials // Materials Sciences and Applications. 2015. Vol. 6. P. 879–888.
3. Hu P., Gui K., Yang Ya. et. al. Effect of SiC Content on the Ablation and Oxidation Behavior of ZrB_2-Based Ultra High Temperature Ceramic Composites // Materials. 2013. Vol. 6. P. 1730–1744.

ПОЛУЧЕНИЕ ДВУСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ПО ДИАМЕТРАМ

Смолко Ф.В.[1,2], Арутюнян Н.Р.[1], Тонких А.А.[1], Образцова Е.Д.[1]

[1]Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
[2]Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», Москва

smolkofedor@yandex.ru

Для получения одномерных наноматериалов, нестабильных в условиях окружающей среды, часто используется наноконтейнер – наноструктура с узким каналом или полостью. Таким образом можно задать пространственные параметры для внутренней структуры и предотвратить ее взаимодействие с другими молекулами. Для такого материала, как карбин (одномерная *sp*-гибридизованная цепочка атомов углерода), единственный эффективный метод создания достаточно длинных углеродных цепочек — это высокотемпературный отжиг углеродных наноструктур до 1400 – 1500С [1]. При этом диаметр наноструктуры, ограничивающей зону реакции, должен быть менее 1 нм. Одностенные углеродные нанотрубки (ОУН) малых диаметров нестабильны при таких высоких температурах, нагрев приводит к образованию одной нанотрубки большого диаметра из двух соседних малого. Поэтому требуется подобрать более устойчивую к высоким температурам структуру, например, двустенную углеродную нанотрубку (ДУН) с диаметрами внутренних нанотрубок менее 1 нм. Коммерчески доступные двустенные нанотрубки обладают широким распределением по диаметрам, доля внутренних нанотрубок нужного диаметра мала. Поэтому целью данной работы являлся синтез ДУН, направленный на получение материала с внутренними нанотрубками диаметром менее 1 нм.

Для получения ДУН был использован метод заполнения фуллеренами с их последующей полимеризацией [2]. Одностенные углеродные нанотрубки Tuball со средним диаметром 1.6 нм и шириной распределения по диаметрам 0.4 нм были заполнены фуллеренами C_{60}. Заполнение происходило при 450С в течение 24 часов в вакууме. Внутренние нанотрубки малых диаметров были сформированы за счет высокотемпературной полимеризации фуллеренов внутри ОУН при температурах 1000-1400С в инертной атмосфере. При таком способе формирования внутренних трубок диаметр внешней трубки оказывается связан с диаметром внутренней трубки, благодаря чему распределение по диаметрам внутренних трубок повторяет узких характер распределения по диаметрам внешних трубок.

Спектры КР материалов, полученных в результате нагрева до температур в диапазоне 900 – 1400С представлены на рис.1. Видно, что при нагреве происходило образование внутренних нанотрубок. В исходных образцах ОУН наблюдались дыхательные моды в области 150 $см^{-1}$, отвечающие за нанотрубки диаметра 1.67 нм. Новая дыхательная мода, появляющаяся в результате нагрева C_{60}@ОУН, расположена на частоте 268 $см^{-1}$, и отвечает за нанотрубки диаметра 0.9 нм. Одновременно с этим происходило расщепление 2D моды, свидетельствующее о формировании внутренней нанотрубки.

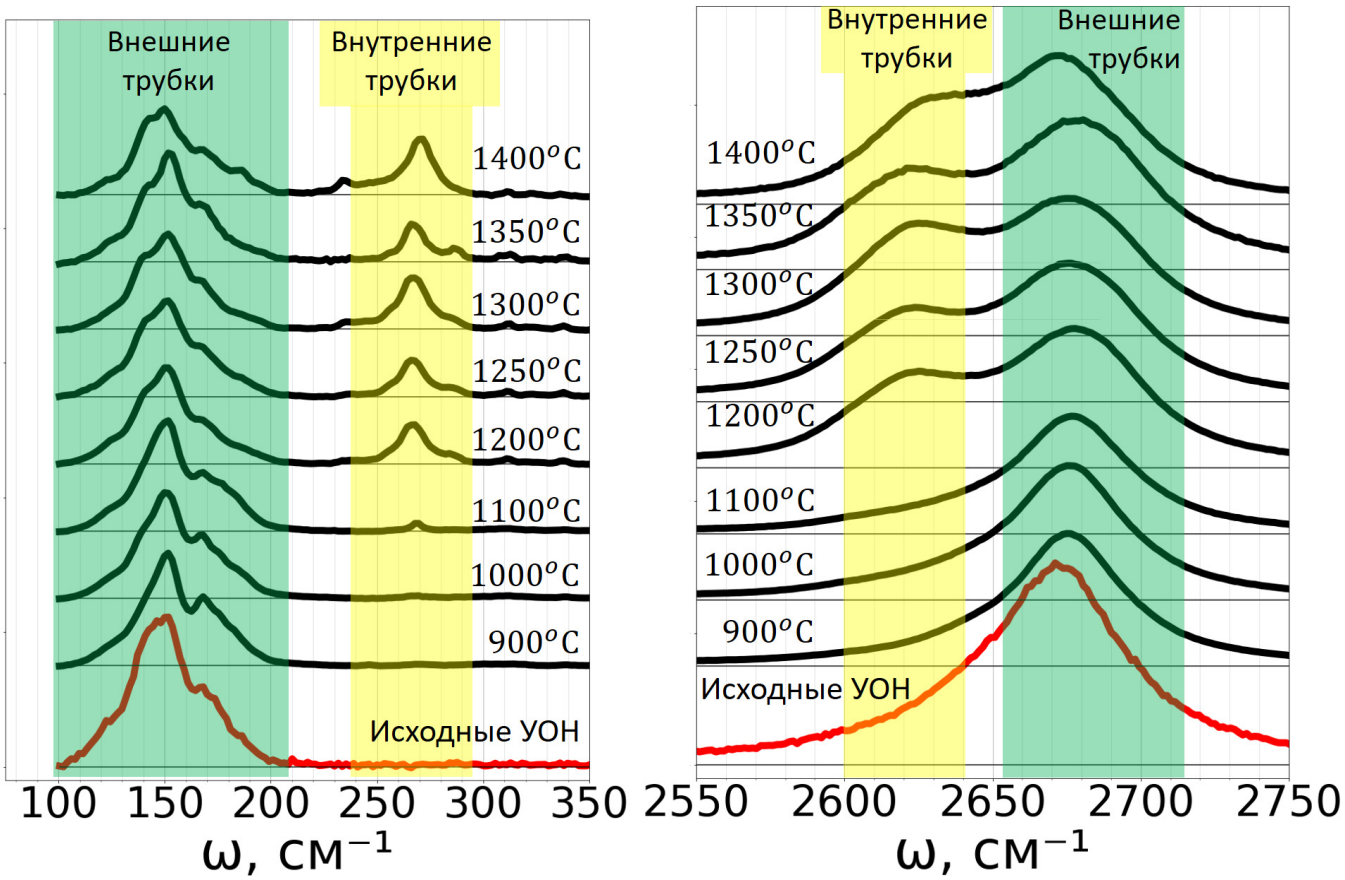


Рис.1. Спектры КР ДУН, полученных в результате нагрева C_{60}@ОУН до температур в диапазоне 1000-1400 С. Длина волны лазерного возбуждения 532 нм.

Таким образом, методом высокотемпературной полимеризации C_{60} внутри ОУН были синтезированы двустенные углеродные нанотрубки с диаметрами внутренних каналов менее 1 нм, имеющие узкое распределение по диаметрам внутренних трубок. Получена зависимость эффективности образования внутренних нанотрубок и пространственной однородности образцов от температуры на последнем этапе нагрева. Установлено, что наиболее эффективная температура синтеза ДУН составляет 1300С. При этом образуются внутренние НТ с диаметром преимущественно 0.9 нм.

В перспективе предлагается использовать полученные ДУН с узким распределением по диаметрам в качестве наноконтейнеров для роста карбина.

Благодарности. *Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-22-00554.*

ЛИТЕРАТУРА

[1] L. Shi, P. Rohringer, K. Suenaga, Y. Niimi, J. Kotakoski, J. C Meyer, H. Peterlik, M. Wanko, S. Cahangirov, A. Rubio, Z. J. Lapin, L. Novotny, P. Ayala, T. Pichler, «Confined linear carbon chains as a route to bulk carbyne,» *Nature Materials,* p. 634–639, 4 April 2016.

[2] F. Hasi, F. Simon, H. Kuzmany, «Thin films of C60 peapods and double wall carbon nanotubes,» *AIP Conference Proceedings 723,* p. 273, 11 November 2004.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛУЧЕВОЙ СТОЙКОСТИ АЛМАЗНЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ НАНОСЕКУНДНОМ ЛАЗЕРНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Совык Д.Н.[1], Одинцов К.А.[2,3], Комленок М.С.[1], Большаков А.П.[1], Савин С.С.[1,3], Юров В.Ю.[1], Федорова И.А.[1], Кудрявцев О.С.[1], Крылов Ю.С.[1,2], Ральченко В.Г.[1]

[1] Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук, Москва
[2] Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва
[3] МИРЭА – Российский технологический университет, Москва

sovyk@nsc.gpi.ru

Фотонные кристаллы (материалы с пространственно модулированной диэлектрической проницаемостью) со структурой опала важны для задач фотоники, т.к. позволяют управлять световыми потоками благодаря наличию стоп-зон в определённых направлениях. Для создания фотонных кристаллов (ФК) необходимы материалы с высоким диэлектрическим контрастом (материал-воздух), среди которых очень интересен алмаз, обладающий прозрачностью в широком спектральном диапазоне. Алмазные ФК возможно получать эпитаксией из газовой фазы на подложке, проращивая алмаз сквозь поры в тонких опаловых слоях (маске), состоящих из субмикронных сфер SiO_2 [1]. Далее, путем химического удаления компоненты SiO_2, сформированный композит алмаз-SiO_2 (который также является вариантом ФК), превращается в инвертированный алмазный опал. В настоящей работе экспериментально исследована лучевая стойкость опалоподобных композитных структур опал-алмаз при воздействии импульсов эксимерного лазера на KrF «CL7100» (длительность импульса 20 нс, волны 248 нм).

Композитные ФК выращивали на темплатах – опаловых плёнках (число монослоёв менее 10) на монокристаллах HPHT алмаза в смесях H_2-CH_4 в СВЧ-плазмохимическом реакторе «ARDIS-100» (2,45 ГГц). Лазерный луч фокусировали на поверхность образца в пятно размером 50×50 мкм^2. Плотность энергии E варьировали от 7 до 39 Дж/см^2, число импульсов N в пятно – от 1 до 300. Получены зависимости скорости абляции (толщина слоя удаленного в одном импульсе) от плотности энергии в импульсе при *многоимпульсном* воздействии на композит, и, для сравнения, с подложками из монокристаллов HPHT и CVD алмаза (Рис. 1).

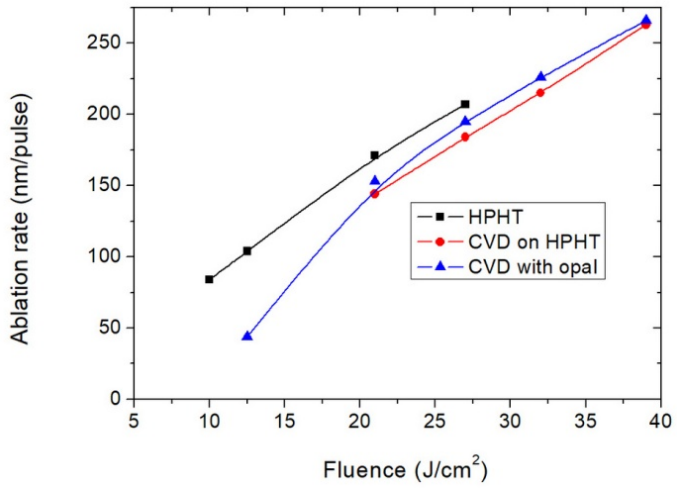


Рис. 1. Зависимости скорости абляции от плотности энергии лазерного излучения (λ=248 нм, 20 нс) при облучении подложки HPHT алмаза (квадраты), пленки CVD-алмаза на HPHT подложке (кружки), и композита алмаз-опал (треугольники). *Многоимпульсный* режим. Композит состоит из 4-х монослоёв опала, прикрытых сверху слоем алмаза толщиной около 300 нм.

При значениях E > 25 Дж/см^2 скорости абляции достаточно близки для всех облученных образцов, для E < 20 Дж/см^2 расхождение связано с разницей пороговых значений *одноимпульсной*

абляции. Пороговые значения в *одноимпульсном* режиме составили следующие величины: 17 Дж/см^2 для HPHT; 26,5 Дж/см^2 для алмазной пленки без подслоя опала; 35 Дж/см^2 для CVD пленки с подслоем опала. Высокий порог абляции композита алмаз-опал в *одноимпульсном* режиме E_{th} = 35 Дж/см^2 указывает на отсутствие взрывной абляции (например, из-за поглощения сфер) в объеме.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ, грант № 21-12-00403.

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Dai, G. Shu, V. Ralchenko, et al. 2D inverse periodic opal structures in single crystal diamond with incorporated silicon-vacancy color centers // Diam. Relat. Mater. – 2017. – Vol. 73. – P. 204-209.

РАЗРАБОТКА ОСНОВ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ВЫСОКОЕМКИХ СИСТЕМ АККУМУЛИРОВАНИЯ ГАЗОВ В ДОКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Соловцова О.В., Гринченко А.Е., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, 119071, Москва, Ленинский проспект, 31

o.solovtsova@phyche.ac.ru

Использование природного газа в качестве топлива является более экологичной альтернативой ископаемому топливу. Одним из наиболее эффективных методов хранения и транспортировки природного газа, вследствие большой энергетической плотности, является сжижение природного газа (СПГ). Нельзя не отметить, что образование паровой фазы в процессе хранения СПГ не только снижает безопасность эксплуатации подобных систем, но и приводит к потере энергетического ресурса. Применение технологии адсорбционного улавливания паров сжиженного природного газа (АСПГ) может стать решением вышеописанных проблем [1].

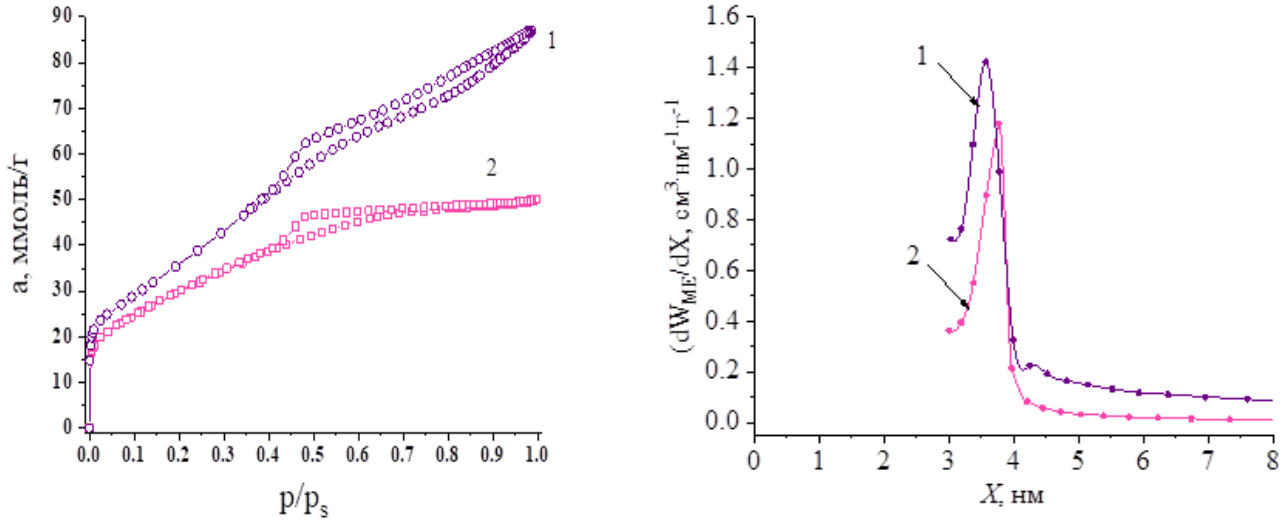
Вследствие специфичных условий хранения СПГ, а именно при температурах 111,7-120 К, наиболее перспективными адсорбентами представляются активные угли с развитой мезопористой структурой. Системы АСПГ на основе мезопористых материалов потенциально могут иметь повышенные емкостные характеристики в сравнении с системами на основе микропористых адсорбентов, за счет эффекта капиллярной конденсации.

Углеродные материалы получают из различных источников: древесина различных пород, торф, торфяной кокс, ископаемые угли (бурые угли, битумные угли, антрациты), отходы сельского хозяйства и других материалов, содержащие углерод [2]. Технология термохимического синтеза активных углей также позволяет перерабатывать промышленные углеродосодержащие отходы в ценные химические продукты, тем самым сокращая их количество, что положительно влияет на окружающую среду. Угли на основе древесины обладают потенциалом для применения в системах АСПГ, благодаря широкому распространению сырья и возможностям варьирования структурно-энергетических параметров в широких пределах.

При выборе метода термообработки прекурсора следует учитывать, что развитие мезопористой структуры углеродных адсорбентов в условиях физической активации водяным паром или CO_2, как правило, ограничено количеством и размерами образующихся графит-подобных нано-кристаллитов на первых этапах карбонизации [3]. При этом развитие пористой структуры происходит преимущественно внутри них, за счет последовательного выгорания слоев углерода [3]. В этом смысле термохимический метод синтеза АУ в присутствии кислот или щелочей имеет большие перспективы, так как развитие пор происходит не только внутри графит-подобных нано-кристаллитов, но и в пространстве между ними, при этом химический агент способствует образованию фазы сильно разупорядоченного углерода. Данная работа была посвящена синтезу и исследованию адсорбционных свойств мезопористых углей из отходов древесины, получаемых термохимическим способом.

Уголь ES-1M был синтезирован в две стадии. Первая из них включала активацию древесной щепы в присутствии ортофосфорной кислоты при температуре 450 °С в муфельной печи. Вторую стадию активации для развития мезопористой структуры проводили, выдерживая образец при температуре 900 °С в течение 1 часа, в качестве активатора использовали KOH в соотношении 6:1. В свою очередь уголь S-1M был синтезирован из древесного карбонизата. Первым этапом была активация KOH в соотношении активатор : уголь 3:1 в течение часа при температуре 900 °С, вторым этапом была активация KOH в соотношении активатор: АУ 6:1 при 900 °С в течение 1 часа. Далее следовала стадия промывки, включающая выдержку 24 часа в 1% HCl и кипячение 1 час, и сушка.

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции азота при температуре 77 К на полученных образцах активных углей, а также график распределения пор по размерам, рассчитанного по методу BJH.



(а) (б)

Рис. 1. (а) Изотермы адсорбции паров азота синтезированными образцами углей; (б) Распределение мезопор по размерам 1– ES-1M, 2 – S-1M.

Характерная форма изотерм с петлей гистерезиса указывает на наличие мезопор, средний диаметр которых составил 3,5 нм, согласно распределению пор по размерам, полученному по методу BJH. Наличие мезопор подтверждают и структурно-энергетические параметры, рассчитанные с помощью уравнений теории объемного заполнения Дубинина, уравнения Кельвина и стандартного метода БЭТ, приведённые в таблице 1.

Таблица 1

Структурные характеристики синтезированных мезопористых углей

	W_0, см^3/г	W_{me}, см^3/г	W_s, см^3/г	$S_{БЭТ}$, м^2/г
ES-1M	1,00	2,00	3,0	2860
S-1M	0,80	0,90	1,7	2380

W_0 – удельный объем микропор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; X_0 – диаметр микропор; S_{BET} –удельная поверхность по БЭТ; W_S – суммарный объем пор; W_{ME} – удельный объем мезопор; S_{ME} – поверхность мезопор.

Расчеты объемных характеристик систем АСПГ на основе представленных в работе мезопористых АУ показали что удельная объемная емкость систем на основе ES-1M достигает значений в 450 м^3 НТД/ м^3.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 22-73-00184.

ЛИТЕРАТУРА

1. E.A. Roszak, M. Chorowski // Fuel Volume 111, September 2013, Pages 755-762
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России — М.: Металлургия, 2000. — 352 с.
3. Men’shchikov I.E., Fomkin A.A., Romanov Yu A., Kiselev M.R., Pulin A.L., Chugaev S.S., Shkolin A.V. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2020. Vol. 56. № 6. с. 1122-1133.

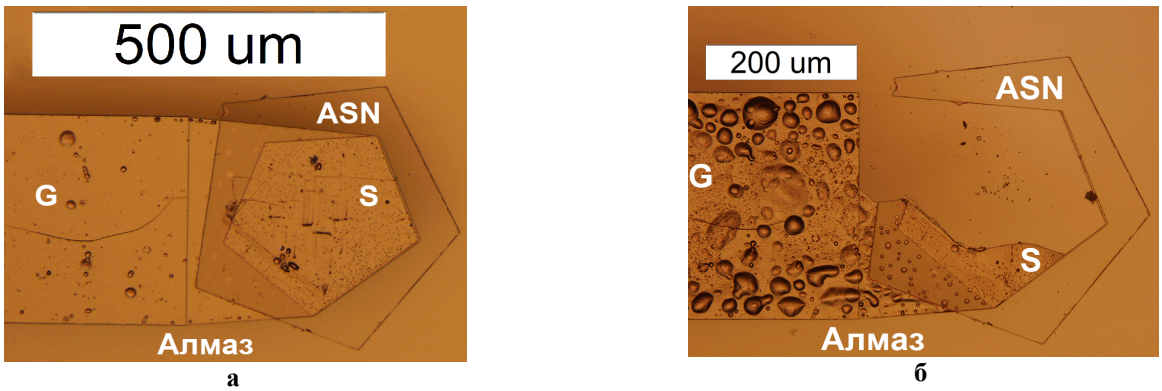
ТЕМПЕРАТУРНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОМПОЗИТНЫХ СВЧ АКУСТИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ И СЕНСОРОВ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ

Сорокин Б.П.[1,2], **Асафьев Н.О.**[1,2], **Яшин Д.В.**[1,2], **Кульницкий Б.А.**[1], **Аксёненков В.В.**[1], **Батова Н.И.**[1]

[1] Государственный научный центр РФ "Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов" (ГНЦ ТИСНУМ), г. Москва, г. о. Троицк, Российская Федерация
[2] Московский физико-технический институт (НИУ), Московская область, г. Долгопрудный, Российская Федерация

bpsorokin1953@yandex.ru, asafev.no@phystech.edu, iashin.dv@phystech.edu, n.batova@tisnum.ru, vvaks@rambler.ru, boris@tisnum.ru

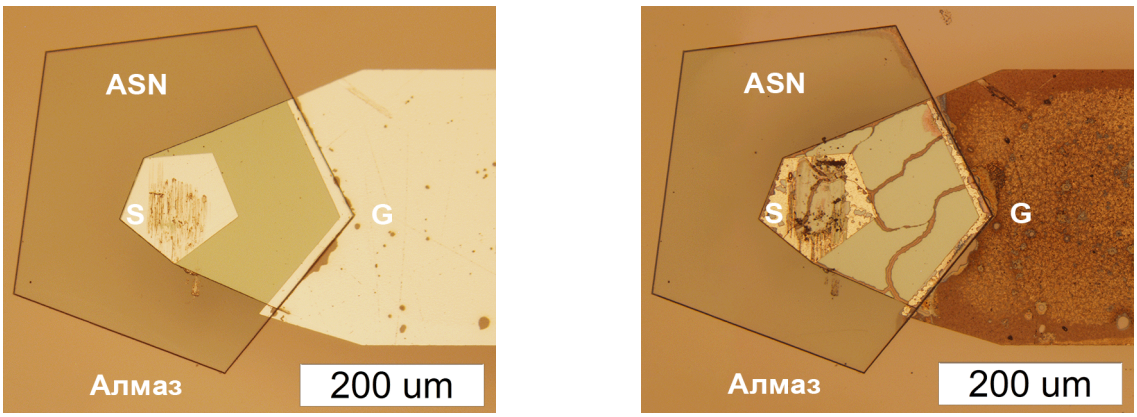
Исследовано влияние отжига при высоких температурах вплоть до 650 °C на работоспособность композитных СВЧ акустических резонаторов на алмазных подложках с мультислойными пьезоэлектрическими структурами МПС-А "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" и МПС-Б "Pt/ASN/Pt/(100) алмаз" как тестовыми устройствами. В качестве операционной моды использовали продольную объёмную акустическую волну (ОАВ) в алмазе. В процессе эксперимента был выполнен ряд последовательных отжигов обоих тестовых устройств на воздухе при различных температурах: 300 °C×1 час; 350 °C×1 час; 400 °C×1 час; 450 °C×1 час; 500 °C×1 час; 550 °C×1 час; 600 °C×1 час; 650 °C×1 час. Максимальная температура отжига была выбрана несколько менее температуры плавления Al. Изучена деградация Mo, Pt и Al электродов. Показано, что плёнка Mo на алмазе заметно окисляется при температурах выше 400 °C, а при 500 °C улетучивается. Однако Mo, изолированный от воздействия кислорода воздуха плёнкой нитрида алюминия-скандия, сохраняет достаточную для работы композитного СВЧ акустического резонатора проводимость вплоть до 600 °C. Pt электроды в составе акустического резонатора оказались наименее стойкими: при 600 °C происходит полная деградация с образованием крупных каверн как для случая Pt на алмазе, так и при покрытии платины плёнкой нитрида алюминия-скандия (ASN). В последнем случае также происходило локальное разрушение плёнки ASN. Данный эффект объясняется образованием крупных агломераций частиц Pt вследствие укрупнения зёрен (рис. 1).



а б

Рис. 1. Вид МПС-А "Pt/$Al_{0,87}Sc_{0,13}N$/Pt/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 часа при 400 °C (а) и 600 °C (б). Сигнальный S- и общий G-электроды изготовлены из платины.

Нитрид алюминия-скандия оказался работоспособным в составе резонатора "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" даже при 600 °C и без изменений выдерживал отжиг 650 °C×1 час. При отжиге 600 °C в плёнке Mo под ASN возникли трещины, которые приобрели развитие при 650 °C (рис. 2).



а **б**

Рис. 2. Вид МПС-Б "Al/$Al_{0,75}Sc_{0,25}N$/Mo/(100) алмаз" после отжига на воздухе в течение 1 часа при 300 °С (а), 650 °С (б). S-электрод изготовлен из алюминия, G-электрод имеет структуру Al/Mo.

Применение алюминия в качестве верхнего электрода на плёнке ASN и токоведущих дорожек, напылённых на алмаз, показало, что резонатор на основе структуры "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" сохраняет свои функциональные акустические и электромеханические свойства даже при 600 °С (рис. 3). Вплоть до 500 – 550 °С МПС-Б не претерпевает существенных изменений, включая удовлетворительные результаты измерений СВЧ-сигнала. Так, уменьшение добротности ОАВ-резонатора становится заметным при $T > 550$ °С, а при $T = 600$ °С добротность в области ~1 ГГц сохраняет высокое значение и существенно падает на операционных частотах 4 – 6 ГГц.

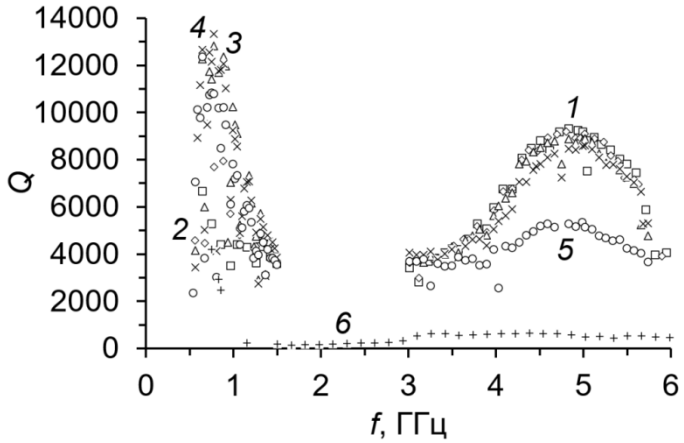


Рис. 2. Зависимость добротности Q ОАВ-резонатора в составе МПС-Б "Al/$Al_{0,75}Sc_{0,25}N$/Mo/(100) алмаз" от частоты для различных температур отжига. *1* – 350 °С; *2* – 400 °С; *3* – 450 °С; *4* – 500 °С; *5* – 550 °С; *6* – 600 °С. СВЧ-исследования проведены с помощью векторного анализатора цепей Agilent E5071C ENA.

Исследования кристаллических фаз в составе тестового образца Al/Si, отожжённого при 650 °С, проведённые на просвечивающем электронном микроскопе JEM-2010, оборудованном приставкой для элементного анализа (EDS), показали, что в образце содержится 47,3 ат.% алюминия и ~35 ат.% кислорода. При анализе кристаллической структуры образца обнаружено, что, помимо металлического алюминия, имеется кубическая оксидная фаза алюминия σ-Al_2O_3. Других оксидных фаз методами электронной микроскопии высокого разрешения и рентгеновского дифракционного анализа не обнаружено.

Полученные результаты по высокотемпературной стойкости металлов в качестве материалов электродов для композитных СВЧ акустических резонаторов и сенсоров на алмазных подложках показали, что выбор *a priori* платины в этих устройствах не является оптимальным.

Результаты будут полезны для исследователей, студентов и аспирантов в области физической акустики, химии и технологий тонких плёнок.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № ...). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ БИОМАССЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ

Степачёва А.А., Луговой Ю.В., Маркова М.Е., Сульман М.Г.

Тверской государственный технический универсиетет, Тверь

a.a.stepacheva@mail.ru

Углеродные материалы, такие как графит, графен, активированный уголь, углеродные нанотрубки (УНТ), нанолисты (УНЛ), нановолокна (УНВ) и т.д., широко используются в катализе. Такие материалы считаются перспективными носителями для катализаторов за счет их высокой удельной поверхности, стойкости к кислотным или щелочным средам, амфотерного характера, стабильности при высоких температурах, распределения пор по размерам, способности к модификации и дешевизны [1]. Углеродные носители могут быть получены из угля, органических прекурсоров, биомассы и отходов с помощью различных технологий, которые основаны на методах термохимического разложения. В последние годы углеродсодержащие материалы, полученные из биомассы, привлекают большое внимание из-за их дешевизны, простоты получения и широкого спектра сырья.

Для получения углеродных материалов из биомассы могут быть использованы различные термохимические методы. Среди них можно выделить четыре основных метода: сжигание, торрефикацию, карбонизацию и пиролиз. Несмотря на простоту метода сжигания, получаемые материалы имеют низкую удельную поверхность, плохую пористость и низкое содержание углерода и находят ограниченное применение в катализе [2]. Методы пиролиза, торрефикации и карбонизации, в свою очередь, позволяют получить биоуголь, характеризующийся высокой пористостью и иерархической структурой [3].

В независимости от способа получения, углеродные материалы, полученные из биомассы, находят широкое применение в катализе. Можно выделить четыре основных направления: производство биодизельного топлива, органические реакции, электрокатализ и фотокатализ [4]. Модификация полученных углей проводится химическими, физическими и физико-химическими методами. Так, поверхность углей может быть сульфирована с использованием таких агентов, как серная кислота или алкилсульфонаты, что позволяет сформировать кислотные центры на поверхности [5]. Пропитка углеродных матриалов растворами щелочей с последующей кальцинацией приводит к формированию основных центров [6]. Нанесение благородных и переходных металлов методами пропитки с последующей кальцинацией позволяет получать нанесенные металлические катализаторы [7].

В данной работе были изучены структура, состав и морфология биоуглей, полученных методами торрефикации и гидротермальной карбонизации древесных опилок. В качестве сырья для получения биоуглей использовались опилки сосны и березы (основные характеристики сырья представлены в таблице 1). Торрефикация проводилась в трубчатом реакторе в атмосфере азота при 200-300 °С в течение 5 часов. Гидротермальная карбонизация проводилась в стальном реакторе высокого давления в атмосфере азота с использованием воды в качестве окислительной среды в диапазоне температур 200-300 °С при давлении азота 4-6 МПа в течение 5 часов. Для того, чтобы получить модифицированный биоуголь, характеризующийся жесткой структурой и наличием кислотных центров, в качестве модификаторов использовались тетраэтоксисилан и 3-аминопропилтриэтоксисилан. Сырье для получения биоугля предварительно пропитывали спиртовым раствором модификатора с последующей сушкой при 90 °С. Формирование модифицированного биоугля проводили согласно методикам, описанным выше.

Таблица

Основные характеристики используемого сырья

Показатель	Опилки сосны	Опилки березы
Размер частиц, мкм	1-2	1-2
Зольность, масс. %	1,4	0,2
Влажность, масс. %	4,3	3,2
C, масс. %	50,1	48,8
H, масс. %	6,0	6,1
N, масс. %	0,6	0,1
O, масс. %	42,2	44,6
Гемицеллюлозы, масс. %	18,2	29,7
Целлюлоза, масс. %	51,1	45,6
Лигнин, масс. %	26,8	22,3

Анализ полученных биоуглей проводился методами низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, элементного анализа, термогравиметрического анализа, хемосорбции аммиака. Возможность применения полученных биоуглей в катализе оценивалась в реакциях гидрирования фенольных соединений (анизола и гваякола).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-10096.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lam E., Luong J.H.T. Carbon Materials as Catalyst Supports and Catalysts in the Transformation of Biomass to Fuels and Chemicals // ACS Catalysis. 2014. Vol. 4. P. 3393−3410.
2. Pang S. Advances in thermochemical conversion of woody biomass to energy, fuels and chemicals // Biotechnology Advances. 2019. Vol. 37. P. 589-597.
3. Yaashikaa P.R., Senthil Kumar P., Varjani S., Saravanan A. A critical review on the biochar production techniques, characterization, stability and applications for circular bioeconomy // Biotechnology Reports. 2020. Vol. 28. Article e00570.
4. Titirici M.-M., White R.J., Brun N. et al. Sustainable carbon materials // Chemical Society Reviews. 2015. Vol. 44. P. 250 – 290.
5. Lokman I.M., Rashid U., Yunus R., Taufiq-Yap Y. H. Carbohydrate-derived Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production from Low-Cost Feedstocks: A Review // Catalysis Reviews: Science and Engineering. 2014. Vol. 56. P. 187–219.
6. Abdullah R.F., Rashid U., Hazmi B. et al. Potential heterogeneous nano-catalyst via integrating hydrothermal carbonization for biodiesel production using waste cooking oil // Chemosphere. 2022. Vol. 286. Article 131913.
7. Sahoo B., Formenti D., Topf C. et al. Sustainable Biomass-Derived Catalysts for Selective Hydrogenation of Nitroarenes // ChemSusChem. 2017. Vol. 10 (15). P. 3035-3039.

ПРОЧНОСТНЫЕ И ДЕФОРМАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО – ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ПОЛИМЕР ПОЛУЧЕННЫХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ

Степашкин А.А., Мохаммад Хуссом, Олифиров Л.К., Макарова Е.Д., Чуков Д.И.

Университет науки и технологий МИСИС, Москва

a.stepashkin@misis.ru

Одним из проблем традиционных композиционных материалов углеродное волокно - термореактивная матрица является недостаточная ударная вязкость и трещиностойкость. Увеличение этих крайне важных характеристик возможно при переходе к термопластичным матрицам, обладающим большей пластичностью. В настоящий момент в мире активно ведутся работы по созданию композиционных материалов с матрицами на основе полиэфирэфиркетонов, полифениленсульфидов, полиэфирсульфонов, полисульфонов и других высокотехнологичных теплостойких термопластов. Углепластики на их основе уже используются при создании ответственных конструкций авиационной техники. Деформационное поведение таких композиционных материалов должно отличаться от материалов с термореактивной матрицей и его закономерности в зависимости от применяемых технологий требуют всестороннего изучения.

Основной технологией производства композитов на основе непрерывных углеродных волокон в данный момент является пропитка расплавом полимера. Для большинства применяемых термопластов для эффективной пропитки преформы требуются температуры выше 250 ^{o}C и давления порядка 10-30 атм. При таких режимах наблюдаются локальные искажения в структуре как преформы в целом так в структуре отдельных нитей, происходит частичное окисление полимера, повреждается часть филаментов. Это приводит к тому, что прочность композиционных материалов с термопластичной матрицей как правило, ниже, чем аналогичных эпоксидных.

На наш взгляд перспективным является использование при производстве углепластиков растворной технологии получения препрегов и изделий из композиционных материалов. Растворная технология предполагает растворение полимера в соответствующем растворителе и дальнейшую пропитку углеродных волокон и тканей при температурах не выше 50-80 ^{o}C и малых избыточных давлениях. Полученные термопластичные препреги после удаления растворителя могут в дальнейшем перерабатываться по стандартным технологиям.

В работе исследовались особенности микроструктуры и деформационное поведение модельных образцов – микропластиков «углеродное волокно – полисульфон» полученные по растворной технологии.

Для получения образцов углеродные нити Toray T700SC – 12K (Toray Industries, Inc., Tokyo, Japan), пропитывали полисульфоном марки Ultrason S 2010 растворенным в n–метилпирролидоне, с последующим удалением растворителя. Пропиточные растворы с концентрациями 20, 30, 40 масс.%, получены путем перемешивания полимера с растворителем в кварцевых колбах при температуре 50 ^{o}C в течение 24 часов с использованием магнитной мешалки. Образцы микропластика содержали от 10 до 50 масс.% полисульфона.

Образцы для испытаний представляли собой стержни микропластиков с концами заклеенвми в картонные накладки толщиной 2 мм., с фрезерованными каналами глубиной 0,4 мм. шириной 1 мм с использованием эпоксидного связующего Sicomin SR1710 и отвердителем марки SD 7820.

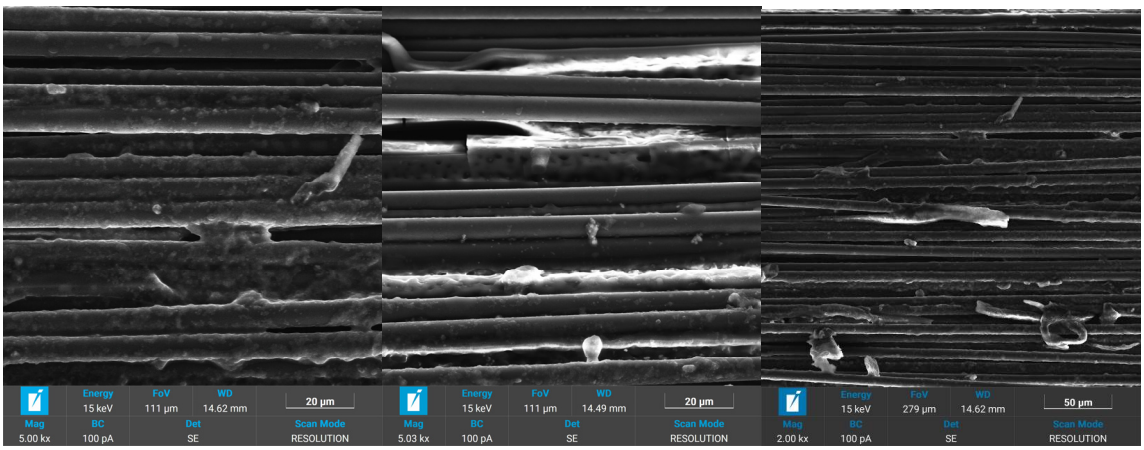
Определение прочностных и деформационных характеристик проводили на универсальной разрывной машине Zwick/Roell Z020, оборудованной системой контактного измерения деформации MultiXtens. Измерение деформации выполнено контактным датчиком на базе 70 мм, скорость активного захвата в процессе испытания изменялась от 1 до 100 мм/мин. Исследование микроструктуры образцов до и после испытаний проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA Compact.

Формирование структуры микропластиков при использовании растворных технологий имеет определенные особенности. Полимер в начальный момент формирует рубашку толщиной 2-3 мкм вокруг отдельных филаментов, в дальнейшем происходит его оседание концентрическими слоями на отдельных филаментах и группах филаментов (рисунок 1а). В дальнейшем происходит заполнение промежутков между отдельными пучками филаментов, при этом могут образовываться прослойки полимера толщиной до 5-7 мкм. В процессе удаления остатков растворителя в прослойках полимера возникает пористая структура (рисунок 1б).

Протекание деформации микропластиков пропитанных полисульфоном отличается от характерного поведения микропластиков с эпоксидными матрицами. На диаграммах «нагрузка-деформация» присутствуют две нелинейные области. Нелинейность начального участка связана со скольжением пучков филаментов в нити относительно друг друга приводящая к повышению степени ориентации филаментов в направлении приложения нагрузки, сопровождающееся ростом модуля упругости со 110-120 до 220-230 ГПа при переходе к средней, линейной части диаграммы.

Второй не линейный участок, появляющийся при напряжениях выше 1200-1500 МПа., связан с началом интенсивного течения полимера в перенапряженных областях, что приводит к дальнейшему повышению степени ориентации филаментов и росту модуля упругости до 250 и более ГПа к моменту разрушения образцов.

Разрушение образцов происходило мгновенно, в рабочей части, на поверхности разрушения наблюдаются растянутые прослойки полимера (рисунок 1в). Установлено, что скорость испытания практически не влияет на прочность микропластиков с термопластичной матрицей при растяжении. Прочность микропластиков снижается на 30-35 % при уменьшении доли полимера ниже 20-25 масс.%. Снижение прочности при росте содержания волокна связано с появлением в структуре большого количества протяженных пор между отдельными пучками филаментов в нити, что приводит уменьшению связности микрокомпозита и затрудняет перераспределение нагрузки при разрушении отдельных перегруженных элементов.



а б в

Рис. 1. Поверхность разрушения композиционных материалов углеродное волокно – полисульфон
Содержание полисульфона 30 масс.% (а), разрушение в полимерной матрице (б), деформация прослоек полимера в композиционном материале

Исследование выполняется при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-43-02081.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ MnO_2/УНТ, ПОЛУЧЕННЫХ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫМ СПОСОБОМ

Столбов Д.Н., Осипов Н.И., Архипова Е.А., Иванов А.С.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Москва

stolbovdn@my.msu.ru

Современный рост энергетической потребности стимулирует разработку емких и энергоэффективных химических источников энергии. Суперконденсаторы (СК), обладающие высокой мощностью, быстрыми зарядом и разрядом и длительным сроком службы, представляют собой одно из возможных решений. Механизм накопления заряда в СК основан на образовании двойного электрического слоя и протекании обратимых окислительно-восстановительных реакций. Оксиды переходных металлов, в частности оксид марганца (IV), рассматриваются как перспективные материалы для создания электродов СК [1]. Однако, низкая электропроводность MnO_2 ограничивает его практическое применение. Введение углеродных структур, таких как углеродные нанотрубки (УНТ), позволяет значительно улучшить электропроводность композитного материала [2].

В данной работе изучены физико-химические свойства композитных материалов на основе оксида марганца (MnO_2) и многостенных углеродных нанотрубок (УНТ), полученных методом гидротермального синтеза в автоклаве. Исследование включает анализ влияния продолжительности (4-24 часа) и температуры синтеза (100-160°C) на морфологию и фазовый состав образцов. С целью модификации поверхности проведена восстановительная обработка образцов 3М раствором $NaBH_4$ в течение 1, 2, 6 и 12 часов. Характеризацию композитов MnO_2/УНТ проводили с использованием порошковой рентгеновской дифракции, сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Результаты рентгенофазового анализа показывают, что основным компонентом является оксид марганца (IV) со структурой бирнессита.

Электрохимические свойства композитов MnO_2/УНТ изучены с использованием методов циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряд-разряда. Удельная емкость образцов после восстановительной обработки составила 207 $Ф \cdot г^{-1}$ при скорости сканирования 0,1 А/г в интервале потенциалов 0-0,8 В (отн. Ag/AgCl) в 1 М водном растворе Na_2SO_4. Результаты исследования могут быть использованы для дальнейшего развития и оптимизации процесса синтеза композитных материалов на основе оксидов переходных металлов и углеродных нанотрубок, а также для создания высокоэффективных электродов суперконденсаторов. Возможные направления для дальнейших исследований включают оптимизацию состава композитов и параметров гидротермального синтеза, изучение влияния различных типов углеродных структур на электрохимические характеристики, анализ долговечности и стабильности композитных электродов и разработку новых материалов на основе других оксидов переходных металлов для использования в суперконденсаторах и других приложениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-43-00023).

ЛИТЕРАТУРА

1. Karnan M., Nanda O.P., Durai L., Badhulika S. One-step hydrothermal synthesis of Bi_2CuO_4 nanoflakes: An excellent electrode material for symmetric supercapacitors // Journal of Energy Storage, V.63, 2023, P. 106993
2. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Isaikina O.Ya., Novotortsev R.Yu., Stolbov D.N., Xia H., Savilov S.V. Application of MnO_2/MWCNT composite in supercapacitors // Materials Today: Proceedings, V.60, N.2, 2022, P. 1008-1011.

РАСЧЕТ КРИТИЧЕСКИХ ОТКЛОНЕНИЙ ГЕОМЕТРИИ ДВУСТОРОННЕГО ИНДЕНТОРА-ОБЪЕКТИВА ОТ СТАНДАРТНОЙ ПИРАМИДЫ БЕРКОВИЧА ПРИ КОМБИНИРОВАННЫХ IN-SITU ИССЛЕДОВАНИЯХ МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ И ОПТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Султанова Г.Х.[1, 2], Усеинов А.С.[1]

[1] Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк
[2] Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный

sultanova.gkh@phystech.edu

Комбинирование различных методов исследования материалов позволяет получить более широкое представление об их свойствах. Последнее десятилетие интерес исследователей привлекает in-situ изучение материалов оптическими методами при локальном нагружении. Такие эксперименты обеспечиваются при сочетании инструментального индентирования с оптическими методами исследования.

Испытания на оптически прозрачных материалах проводятся при помещении образца между нагружающим элементом – индентором – и спектрометром, микроскопом. Для исследования непрозрачных материалов существует методика, предполагающая наблюдение деформированной области под углом со стороны индентирующей головки [1-2].

Индентор-объектив [3] обладает рядом преимуществ, позволяющих проводить комбинированные in-situ исследования непрозрачных материалов методами инструментального индентирования и оптическими методами, в том числе оптической микроскопии и спектроскопии. Такая методика исследования стала возможна благодаря особой геометрии индентора. Две пирамиды Берковича располагаются на торцах алмазной заготовки, таким образом, что ребра одной из них повернуты на 60□ относительно ребер второй пирамиды вокруг их общей оси.

Изготовление индентора-объектива – сложный и кропотливый технологический процесс. На каждом этапе изготовления возникают малые отклонения от геометрии стандартного индентора Берковича, которые можно рассматривать с точки зрения различных аспектов, а именно методического, метрологического и технологического. Каждый из аспектов накладывает свои ограничения. Данная работа посвящена в большей степени метрологическому аспекту.

Соответствие методическим допускам определяется из соответствующего стандарта на индентор типа Берковича. Обеспечение метрологических возможностей осуществляется при беспрепятственном оптическом наблюдении поверхности исследуемого материала. Этот аспект предполагает допустимое искажение видимого через индентор-объектив изображения. Технология огранки также накладывает ограничения на точность получаемой геометрии инденторов, связанные с техническими характеристиками устройства для огранки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gerbig Y. B. et al. Indentation device for in situ Raman spectroscopic and optical studies //Review of Scientific Instruments. 2012. V. 83. N. 12. P. 125106.
2. Manimunda P. et al. Mechanical anisotropy and pressure induced structural changes in piroxicam crystals probed by in situ indentation and Raman spectroscopy //JOM. 2017. V. 69. P. 57-63.
3. Патент RU 2680853 C1 Россия, МПК G01N 3/42, G01N 21/01. Индентор-объектив : №2018118400 : заявл. 18.05.2018 : опубл. 28.02.2019 / Маслеников И. И., Решетов В. Н., Усеинов А. С., Доронин М. А. ; заявитель ФГБНУ ТИСНУМ. – 23 с.

НЕГРАФИТИЗИРУЕМЫЙ УГЛЕРОД НА ОСНОВЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО ЖМЫХА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Султанова Я.В.[1], Бобылёва З.В.[2], Дрожжин О.А.[2], Антипов Е.В.[2,3]

[1]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, факультет наук о материалах, Москва, Россия
[2]Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, Москва, Россия
[3]Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, Москва, Россия

yana.sultanova2016@yandex.ru

Неграфитизируемый «твёрдый» углерод является основным анодным материалом для натрий-ионных аккумуляторов. Данный материал отличается высокой ёмкостью и стабильной циклируемостью, простотой синтеза и широким выбором прекурсоров. Источником неграфитизируемого углерода может служить первичная (растения) и вторичная (побочные продукты и отходы производств) биомасса. В настоящее время использование биоотходов в энергетических целях достаточно перспективно, так как оно способствует развитию экономики замкнутого цикла и является одним из решений устойчивого развития планеты.

В данной работе в качестве источника неграфитизируемого углерода использовали подсолнечный жмых, являющийся биоотходом масложировой промышленности. В работе были рассмотрены методы предварительной обработки исходного сырья на воздухе в разном температурном диапазоне с последующим отжигом в инертной атмосфере при температуре 1300 ˚С. Кроме того, часть образцов была промыта 1N раствором соляной кислоты для удаления неорганических примесей. Было изучено влияние предобработки сырья на состав, микроструктуру и электрохимические свойства неграфитизируемого углерода как анодного материала в полуячейках с металлическим натрием.

Наибольшую разрядную ёмкость демонстрирует образец, полученный путём предварительной обработки при 150˚С и с последующим отжигом при 1300˚ (222 мАч/г). При этом образец, полученный при 250˚С, демонстрирует ёмкость 54 мАч/г. Такое низкое значение удельной ёмкости материала может быть объяснено повышенным содержанием неорганических примесей в исходном сырье.

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФОР-ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧЕШУЕК

Суслова Е.В., Биккулов Д.У., Савилов С.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

suslova@kge.msu.ru

Углеродные наноматериалы, допированные атомами фосфора, находят широкое применение в качестве материалов электродов устройств накопления и хранения энергии [1]. Как правило, синтез осуществляют постдопированием: обработкой различных углеродных наноматериалов фосфорсодержащими веществами. Общее содержание фосфора в полученных структурах не превышает 1-2 ат. %, а часть атомов P связана с кислородом.

Цель настоящей работы заключалась в получении поверхностно и объемно допированных атомами фосфора углеродных наночешуек (УНЧ), исследование и сравнение их физико-химических свойств.

Синтез УНЧ осуществляли пиролитическим разложением гексана при 850 ^{o}C в течение 30 мин в присутствии темплата MgO ($S_{БЭТ}$ 140 $м^2 \cdot г^{-1}$). Темплат удаляли растворением в соляной кислоте и последующем промывании водой до нейтрального значения pH промывных вод. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, полученные УНЧ представляли собой собранные в стопки по 8-15 графитовые листы размером ~20*20 $нм^2$.

Пост-допирование осуществляли сольвотермально при обработке УНЧ раствором PPh_3 в ДМФА при 260 ^{o}C в течение 72 ч, согласно [2]. Объемно допированные P-УНЧ впервые получали пиролитическим разложением 0.6 М раствора PPh_3 в толуоле при 850-950 ^{o}C в течение 30 мин в присутствии темплата MgO. В зависимости от способа получения образцы P-УНЧ содержали различное количество фосфора в своем составе, что существенно влияло на морфологию, структуру и энергетические характеристики полученных материалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект 22-15-00072).

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhao Q., Meng Y., Yang L., et al. Facile synthesis of phosphorus-doped carbon under tuned temperature with high lithium and sodium anodic performances // J. Coll. Interface Sci. 2019. V. 551. P. 61-71.
2. Yang S., et. al. Triphenylphosphine modified graphene quantum dots: Spectral modulation for full spectrum of visible light with high quantum yield // RSC Advances. 2015. V. 5(42). P. 33347-33350.

ОЦЕНКА ФОНОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИМЕСЕЙ НЕЛЕГИРОВАННОГО CVD АЛМАЗА ПРИ ПОМОЩИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Тимошенко В.О.[1,2], **Приходько Д.Д.**[1,2], **Тарелкин С.А.**[1,3], **Лупарев Н.В.**[1,3], **Корнилов Н.В.**[1], **Дроздова Т.Е.**[1]

[1]ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов
[2]Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)
[3]Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений

timoshenko.vo@phystech.edu

Алмаз является одним из общепринятых материалов для изготовления детекторов ионизирующего излучения. За счет большой ширины запрещенной зоны (5,5 эВ) объемный детектор из алмаза может работать при высоком напряжении (>500 В), которое вместе с высокой подвижностью свободных носителей обеспечивает высокую чувствительность детектора и высокую скорость отклика.

Например, алмазные детекторы используются в большом адронном коллайдере для определения координаты и момента пролета минимально ионизирующей частицы [1]. Для повышения временного разрешения важно максимизировать время отклика детектора за счет увеличения напряжения на детекторе и минимизировать темновой ток детектора. В связи с этим полупроводниковый материал должен быть максимально чистым, так как примесные центры могут служить ловушками генерируемых носителей заряда или, наоборот, источником свободных носителей, которые обеспечат темновой ток. Наименьший уровень примесей в синтетическом алмазе достигается при росте алмаза методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) за счет высокой чистоты реагентов.

В данной работе было показано наличие полупроводниковой проводимости в нелегированном CVD алмазе, содержание примесей в котором ниже порога обнаружения всех оптических методов (спектроскопия поглощения, КРС и люминесценции). При помощи эффекта Холла была определена концентрация примесей бора и, предположительно, азота.

Исследование электрофизических свойств алмаза проводилось при помощи установки LakeShore HMS 7700 в геометрии Ван-дер-Пау в диапазоне температур 150 – 700 К. Подвижность свободных носителей заряда при комнатной температуре достигает 2030 ± 300 $см^2\backslash В \cdot с$, что говорит о высоком кристаллическом качестве материала. По температурной зависимости концентрации носителей были определены энергия активации и тип примесных центров: акцепторы с энергией активации ≈0,37 эВ, что говорит о том, что данной примесью является бор в позиции замещения. Концентрация основных примесных центров составила $(1,3\pm0,2)\cdot10^{13}$ $см^{-3}$ (~0,076 ppb). Согласно работе [2] степень компенсации основной примеси в легированном полупроводнике может быть оценена из температурной зависимости концентрации свободных носителей заряда по моменту изменения энергии активации с E_a на $E_a/2$. Определенная таким методом степень компенсации акцепторов в исследуемом материале составила 10-30%. Мы предполагаем, что компенсирующей донорной примесью является азот в позиции замещения (С-центр). Вне зависимости от природы компенсирующих центров, мы можем сделать вывод о том, что концентрация азота в исследуемом материале не выше полученного уровня компенсации, т.е. $\sim10^{12}$.

Благодаря наличию проводимости в нелегированном CVD-алмазе, выращенном в ФГБНУ ТИСНУМ, при помощи электрофизических измерений удалось оценить фоновые концентрации основных примесей алмаза: бора и азота. Обнаруженные концентрации находятся за пределами порога обнаружения большинства общепринятых методов элементного анализа. С практической точки зрения, наличие дырочной проводимости в исследуемом материала осложняет его

использование в качестве детектора высокоэнергетических частиц. Одним из способов подавления проводимости может стать контролируемое легирование материала азотом до уровня ~10^{14} $см^{-3}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antchev G. et al. Diamond detectors for the TOTEM timing upgrade // J. Instrum. 2017. Vol. 12, № 03. P. P03007–P03007.
2. Barjon J. et al. Homoepitaxial boron-doped diamond with very low compensation // Phys Sat Sol A. 2012. Vol. 209, № 9. P. 1750–1753.

СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОМ ПИРОЛИЗЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

Титов Е.Ю.[1], Бодриков И.В.[1], Васильев А.Л.[2], Гончарова Н.Н.[3], Самойлов В.М.[3], Широков Д.А.[1], Ельчанинова В.А.[3], Михайлова Е.Н.[3], Поплавская А.С.[3]

[1] Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород
[2] ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва
[3] АО «НИИГрафит», Москва

e.titov@nntu.ru

Среди большого количества методов синтеза наноразмерных углеродных материалов методы, основанные на трансформации углеводородов индуцированной нетермической плазмой в жидкости, являются относительно новыми. Имеется несколько способов генерирования плазмы в жидкости: микроволновые разряды, электродуговой разряд в жидкостях, взаимодействие плазмы с жидкостью при атмосферном давлении и другие [1-3].

В настоящей работе исследованы углеродные структуры, образующиеся при плазмохимическом пиролизе углеводородного сырья в жидкой фазе. В качестве объекта исследования использовался мазут с характеристиками: плотность при 20℃ - 0,955 г/см^3, кинематическая вязкость при 100℃ – 31,169 мм^2/с, содержание серы – 2,675 %. Установка плазмохимического пиролиза (рисунок 1) включает реактор, систему управления и регистрирования параметров электрических разрядов, блок отбора и улавливания отходящих газов. В реакторе расположены графитовые электроды. Процесс плазмохимического пиролиза проводился при напряжении источника постоянного тока 700 В. Выход твердых продуктов плазмохимического пиролиза составил 58,9 %масс при времени эксперимента 114 минут.



Рис. 1. Плазмохимическая установка

Твердые продукты плазмохимического пиролиза мазута являются конгломератами наноуглеродных частиц (рис. 2а). Видно, что присутствуют структурные составляющие из сросшихся глобул округлой формы. Размер частиц колеблется от одного до десятков нанометров. Кроме этого, в твердофазных продуктах обнаружены многослойные нанотрубки. Электронно-микроскопические и электронно-дифракционные исследования показали, что по степени совершенства кристаллической структуры, исследуемые материалы соответствуют разупорядоченным графитоподобным структурам.

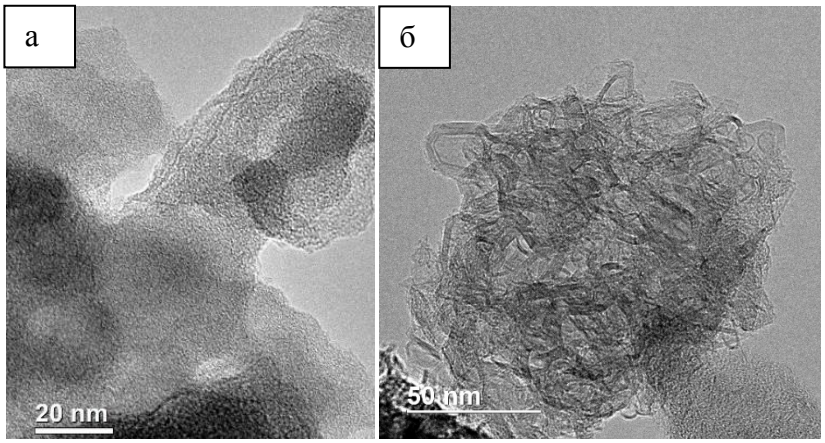


Рис. 2. ВР ПЭМ изображения частиц: твердый продукт пиролиза мазута до обработки (а); углеродные нановолокна после высокотемпературной обработки (б).

Для удаления летучих продуктов конгломерат частиц был термообработан до 900^0 С в лабораторной ретортной печи в атмосфере аргона. Высокотемпературную термообработку (ВТО) карбонизованных образцов проводили в лабораторной печи Таммана при температуре обработки 2800 ^{0} С и времени выдержки 20 мин атмосфере аргона. Высокотемпературная обработка приводит к упорядочиванию кристаллической структуры частиц с образованием графитовых волокон, нанохорнов и других углеродных наноструктур.

Результаты определения удельной поверхности, параметров рентгеноструктурного анализа (РСА) приведены в табл.1

Таблица 1

Характеристики углеродных частиц

Исследуемая характеристика материала	РСА		
	До ВТО	После ВТО	
		СК 1	СК 2
d_{002}	0,3372	0,3363	0,3459
g,%	79	90	-
L_C,нм	53	47	5
L_A,нм		46	14
C,%		20	80
Исследуемая характеристика материала	БЭТ		
	До ВТО		После ВТО
Удельная поверхность, $м^2/г$	1,18		0,60
Относительный объём пор диаметром до 500 Å	0,0046		0,0008
Средний диаметр пор по адсорбции, Å	327		212

Удельная поверхность, как после карбонизации, так и поле ВТО составляет порядка 1 $м^2/г$, что больше соответствует коксам, нежели сажам, имеющим значительно более развитую поверхность.

Параметры РСА карбонизованного остатка также близки к графитированным материалам, так как параметр d_{002} имеет достаточно низкие значения. После ВТО кристаллическая структура остатка в значительной степени упорядочивается, однако анализ дифракционного максимума 002 указывает на существование двух фаз (Фаза 1 и Фаза 2), отличающихся по степени совершенства кристаллической структуры (см. табл.1)

На рис.3 приведены рамановские спектры исследуемых образцов. Очевидно, что образец после плазмохимического пиролиза, и тот же образец после карбонизации, мало отличаются друг

от друга. По соотношению пиков D и G можно сделать вывод, что образец соответствует карбонизованным углеродным материалам с температурами обработки порядка 1000 ^{0}C (рис.3 а и б). После высокотемпературной обработки образец имеет типичный спектр графита (рис.3,в), что подтверждают данные РСА.

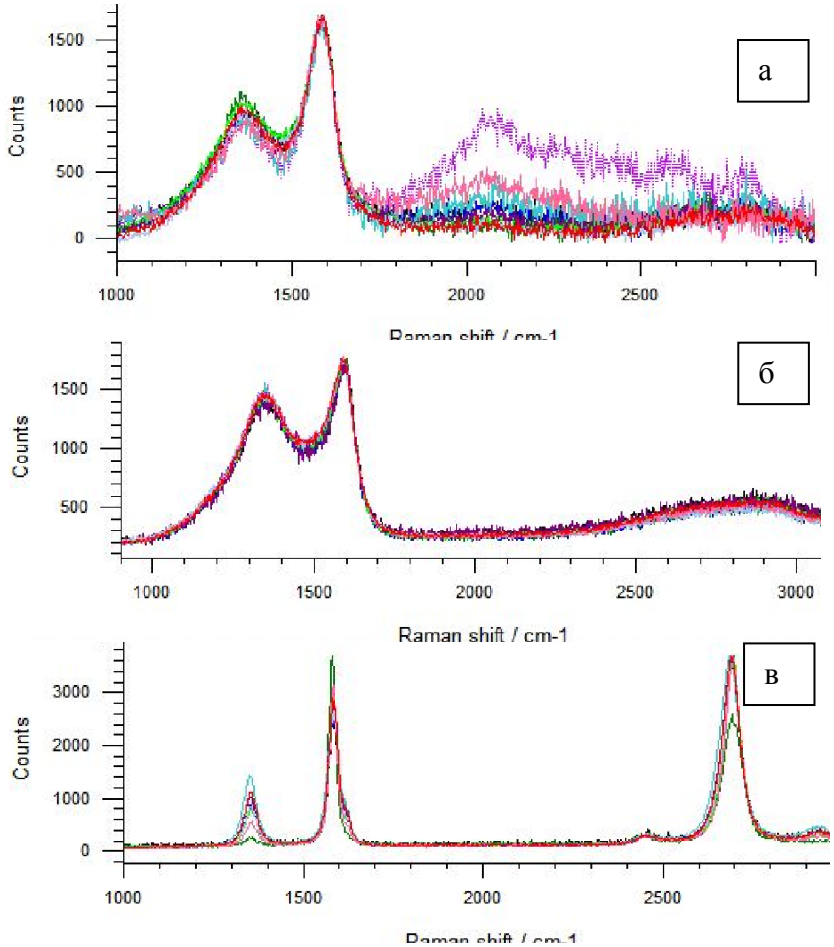


Рисунок 3. Рамановские спектры углеродных частиц: до ВТО (а); после карбонизации (б); после графитизации (в).

В результате проведённых исследований установлено, что углеродный материал, полученный путём плазмохимического пиролиза мазута, отличается достаточно сложной структурой и содержит, как минимум, две структурных составляющих. Сочетание графитирующихся и неграфитирующихся компонентов в одном материале встречается редко и представляет интерес с точки зрения исследований физико-химических свойств подобных структур с целью использования их в качестве функциональных материалов с особыми свойствами.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-10119, https://rscf.ru/project/21-73-10119/

ЛИТЕРАТУРА

1. Levchenko I., Xu S., Teel G. et al. Recent Progress and Perspectives of Space Electric Propulsion Systems Based on Smart Nanomaterials. Nat. Commun. 2018. 9. 879.
2. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke, B. R. et al Plasma−Liquid Interactions: a Review and Roadmap. Plasma Sources Sci. Technol. 2016. 25, No. 053002.
3. Saito G., Akiyama T. Nanomaterial Synthesis Using Plasma Generation in Liquid. J. Nanomater. 2015. 123696.

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК С АЗОТНЫМ ЛЕГИРОВАНИЕМ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ОРГАНИЧЕСКИХ СВЕТОДИОДАХ (OLED)

Томская А.Е.[1,3,4], **Ващенко А.А.**[2], **Образцова Е.Д.**[1,3], **Смагулова С.А.**[4]

[1] Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук, Москва
[2] Физический институт имени П. Н. Лебедева Российской академии наук, Москва
[3] Московский физико-технический институт, Долгопрудный
[4] Северо-Восточный федеральный университет, Якутск

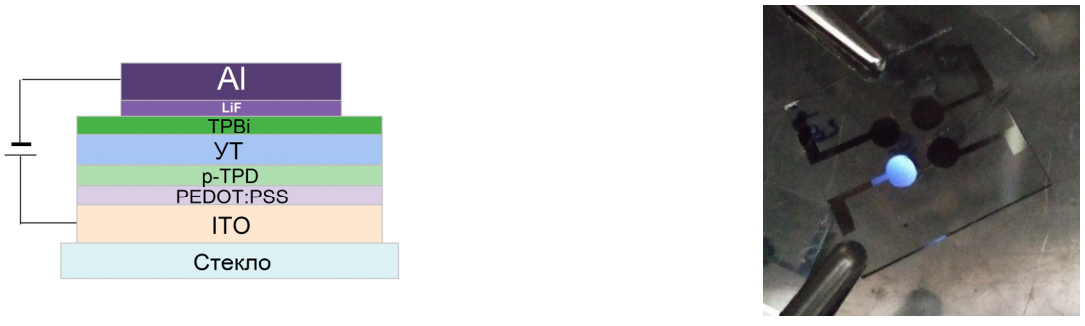
tsash23@gmail.com

Углеродные точки (УТ) это наночастицы с размерами <10 нм, которые обладают кристаллической или аморфно-кристаллической (гибридной) структурой в зависимости от метода синтеза. УТ обладают различными физическими и химическими свойствами, такими как фотолюминесценция (ФЛ) с высоким квантовым выходом, перестраиваемая длина волны излучения, низкая цитотоксичность, хорошая биосовместимость, высокая фотостабильность, химическая инертность, возможность пассивации или функционализации поверхности и др. [1,2] УТ находят применение в различных областях, включая доставку лекарств, биологическую визуализацию и медицинскую диагностику, флуоресцентные чернила, химическое обнаружение органических веществ и ионов металлов, катализ и оптоэлектронику [1,3]. Благодаря простому методу синтеза из органических материалов УТ являются экологически чистой и недорогой альтернативой полупроводниковым квантовым точкам, состоящих из тяжелых металлов.

Цель работы заключается в изготовлении органического светодиода с использованием УТ в качестве эмиссионного материала. Научной проблемой, на решение которой ориентирована работа, является синтез и исследование новых органических материалов с высоким квантовым выходом люминесценции для использования в органических светодиодах (OLEDs) в качестве эмиссионного материала.

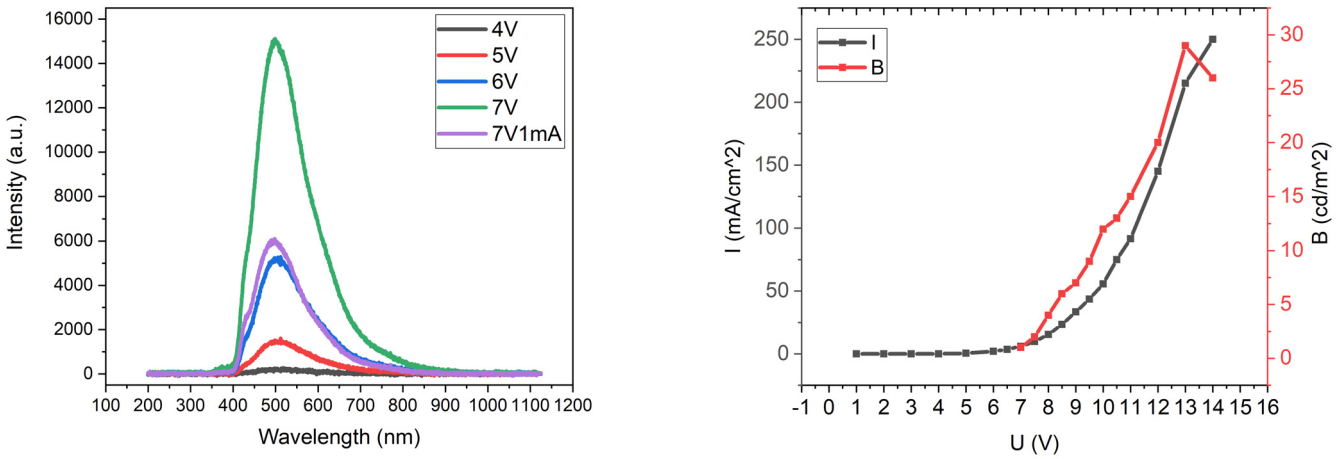
В работе были синтезированы УТ из лимонной кислоты и этилендиамина с помощью гидротермального метода в автоклаве. После синтеза УТ были дополнительно пассивированы азотом с помощью водного раствора аммиака и гидразина. Полученные УТ имеют ФЛ в синей области и квантовый выход выше 60%. Природа ФЛ объясняется наличием изолированных sp^2-доменов (в основном молекул флуорофора, которые ковалентно связаны с УТ и производными пиридина) и дефектными состояниями (оборванные углеродные связи).

На рис.1а представлена схема структуры OLED с использование УТ: ITO/PEDOT:PSS/p-TPD/УТ/TPBi/LiF/Al, где ITO – анод из сплава оксида индия-олова (indium tin oxide), PEDOT:PSS – электропроводящий полимер поли (3,4-этилендиокситиофен) полистиролсульфонат, p-TPD – дырочно-транспортный полимер поли(4,4'-бис[N-(3-метилфенил)-N-фениламино]бифенил), TPBi – электрон-проводящий полимер 2,2',2"-(1,3,5-Бензинетрил)-трис(1-фенил-1-H-бензимидазол), LiF/Al – катод. На рис. 1б показана фотография структуры OLED с использованием УТ при подключении.



а б

Рис. 1. Структура OLED ITO/PEDOT:PSS/p-TPD/УТ/TPBI/LiF/Al (а); фотография структуры при подключении (б).



а б

Рис. 2. Спектр электролюминесценции OLED с УТ при напряжениях 4-7 В (а); Вольт-амперная характеристика (ВАХ) и зависимость яркости от напряжения OLED с УТ (б)

На рис. 2а представлен спектр электролюминесценции структуры OLED с использованием УТ при напряжениях 4-7 В. При напряжении 7 В полоса электролюминесценции имеет максимум при 498 нм. На рис. 2б представлена ВАХ, которая соответствует характеристике диода, и зависимость яркости от напряжения в структуре OLED.

В последнее десятилетие активно развивается тема использования углеродных точек в органических светодиодах. В настоящий момент, оптические характеристики УТ уступают органическим полупроводникам, которые используются в органических светодиодах, но, несмотря на это УТ остаются перспективным флуоресцентным материалом из-за их модулируемых фотолюминесцентных свойств, высокой стабильности, низкой токсичности и простоты синтеза.

Авторы выражают благодарность РНФ в рамках научного проекта № 21-72-20050 и Минобрнауки России (гос. задание FSRG-2023-0026) за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang B.; Lu S. The light of carbon dots: From mechanism to applications // Matter (5). 2022. P. 110–149.
2. He C.; Xu P.; Zhang X.; Long W. The synthetic strategies, photoluminescence mechanisms and promising applications of carbon dots: Current state and future perspective // Carbon N. Y (186). 2022. P. 91–127.
3. Jorns M.; Pappas D. Chemical Characteristics, and Applications // Nanomaterials (11). 2021. P. 1–18.

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ КОМПОЗИТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ БУТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ ОКСИДА ГРАФЕНА

Торкунов М.К., Шиянова К.А., Гудков М.В., Гулин А.А., Рывкина Н.Г., Мельников В.П.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва

tmk19981207@yandex.ru

Области применения электропроводящих полимерных композитов весьма широки и включают в себя множество отраслей промышленности, напрямую влияющих на нашу жизнь. Это направление в современном материаловедении является одним из самых перспективных. Электропроводящие полимерные материалы обладают рядом полезных для различных практических применений свойств, такими как высокая электропроводность, прочность, устойчивость к коррозии и множеством других, что позволяет применять их в разнообразных областях науки и техники. Однако, чтобы полимеры, обычно являющиеся типичными изоляторами, приобрели электропроводящие свойства, требуется введение проводящего наполнителя, количество которого должно быть выше определенного значения, называемого порогом перколяции, при котором образуется проводящая сеть из частиц наполнителя.

Электропроводящие композиты со случайным распределением наполнителя требуют высоких концентраций последнего на переходе изолятор/проводник, что осложняет процессы их производства. Высокая концентрация наполнителя негативно сказывается на физико-механических свойствах композитов и их стоимости. В связи с чем перед исследователями ставится задача эффективного распределения небольшого количества наполнителя в полимерной матрице с целью получения достаточных значений электрофизических и физико-механических свойств для использования композита в практических целях. Одним из методов, позволяющих эффективно распределить проводящий наполнитель в полимерной матрице, является введение наполнителя в систему мономера с последующей его полимеризацией. Метод известный как полимеризация in situ.

Наиболее простым и распространенным методом полимеризации с высокой конверсией мономера является радикальная полимеризация в системах типа эмульсия, суспензия, миниэмульсия. Таким системам требуется наличие различных поверхностно-активных веществ, подбор которых несколько усложняет процесс и может оказывать влияние на распределение проводящих наполнителей при полимеризации in situ. Одним из перспективных материалов, обладающих потенциалом в области стабилизации систем масло/вода, является оксид графена – соединение, получаемое путем окисления графита, за счет своих амфифильных свойств.

В рамках проведенного исследования была изучена возможность получения электропроводящих полимерных композитов на основе полибутиметакрилата и восстановленного оксида графена методом in situ полимеризации бутилметакрилата в присутствии оксида графена с его последующим переводом в электропроводящую графеноподобную форму. Было рассмотрено влияние соотношения «масла» (мономера) к воде при фиксированном содержании оксида графена, а также влияние метода сушки образца (в шкафу и лиофильно) на морфологию и электрофизические свойства композитов. Полученные результаты лягут в основу развития новых методов формирования электропроводящих материалов с заданными свойствами методом радикальной эмульсионной полимеризации in situ с ОГ в качестве стабилизатора эмульсионной системы.

СВОЙСТВА НАНОАЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ УДАРНО-ВОЛНОВОГО СЖАТИЯ ГРАФИТА

Тудупова Б.Б., Швидченко А.В., Стовпяга Е.Ю.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

biligma0201@gmail.com

Алмаз, полученный методом ударно-волнового сжатия графита, так называемый алмаз динамического синтеза, является интересным объектом исследования ввиду его малой изученности по сравнению с другим классом синтетических наноалмазов, а именно детонационным наноалмазом. Поэтому немалый интерес представляет и изучение его структуры, оптических свойств и возможности его дезагрегации для применений в области техники и медицины.

В данной работе были исследованы микропорошки алмаза динамического синтеза, сепарированные по размерам. На основе данных рентгеновской дифракции, результатов измерения размеров и оптической плотности частиц, анализа адсорбции-десорбции азота данными частицами была определена структура частицы алмаза динамического синтеза. Методом рентгеновской дифракции показано, что данный материал имеет сложную кристаллическую структуру. Помимо основных рентгеновских пиков, связанных с дифракцией от кристаллических плоскостей (111), (220) и (311) алмаза в кубической сингонии, наблюдается ряд полос, относящихся к так называемому лонсдейлиту, или гексагональному алмазу. Расчет области когерентного рассеяния из ширины рефлекса, связанного с дифракцией от алмазной плоскости (111), с помощью уравнения Шеррера, а также расчет размеров кристаллитов с помощью уравнения Вильямсона-Холла, показывает, что характерный размер алмазных кристаллитов в микропорошках составляет 20-25 нм. Анализ частиц методом лазерной дифракции показал, что частицы динамического алмаза в воде имеют микрометровые размеры. Кроме того, проведенный анализ воздействия ультразвукового облучения показал отсутствие заметного влияния ультразвуковой обработки на распределение по размерам данных частиц в воде. Анализ адсорбции-десорбции азота показывает, что частицы динамического алмаза имеют удельную поверхность на порядок ниже, чем у детонационных наноалмазов. Данные результаты указывают на то, что частицы алмаза динамического синтеза являются малопористыми поликристаллами микронного размера, состоящими из алмазных кристаллитов размером около 20-25 нм, скрепленных дефектным слоем с нарушенной кристаллической решеткой алмаза (т.н. лонсдейлитом). Такая структура существенно отличается от структуры высокопористых агрегатов детонационного наноалмаза, в которых отсутствует дефектный слой лонсдейлита между частицами. Было обнаружено, что частицы алмаза динамического синтеза имеют широкую интенсивную полосу оптического поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой областях спектра, что также не типично для детонационных наноалмазов.

На данный момент микропорошки алмазных частиц динамического синтеза широко применяются в различных композициях для полировки твердых материалов. Изучение особенностей строения и физических свойств наноалмаза динамического синтеза поспособствует расширению областей его применения.

РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.

Челябинский государственный университет, Челябинск

fazlitdinovaag@mail.ru

Особенности графитации углеродных материалов, а также разрушения структуры графита в процессе нейтронного облучения или механического диспергирования исследованы в многочисленных работах. По мере повышения температуры высокотемпературной обработки углеродного материала, а также в процессе механического диспергирования или нейтронного облучения графита наблюдается существенное изменение межплоскостного расстояния d_{002} в интервале значений от ~3,36 до 3,55/3,68 ангстрем. Авторы ряда работ (например, [1-3]) полагают, что изменение d_{002} развивается ступенчато и может быть обусловлено последовательным формированием метастабильных углеродных состояний, отличающихся значением межплоскостного расстояния. Появление таких метастабильных состояний обуславливает асимметрию дифракционных максимумов. Новая информация о закономерностях структурных изменений углеродных материалов в процессе термического или механического воздействия может быть получена путем анализа профиля асимметричных дифракционных максимумов 002 или 004.

В работе методом рентгеноструктурного анализа изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродных материалов, прошедших термообработку при 1200-3000°С, а также в процессе диспергирования графита и углеродного волокна в планетарной мельнице в атмосфере воздуха. Информацию о тонкой структуре материала получали путем анализа профиля асимметричных дифракционных максимумов 002 и 004. Разделение таких максимумов проводили на минимальное количество компонент разложения, описываемых функцией Войта или Пирсона, с использованием программы, которая позволяет выделить перекрывающиеся максимумы, имеющие разные положения центров тяжести, интенсивность и интегральную ширину (коэффициент детерминации R^2 от 0,955 до 0,999).

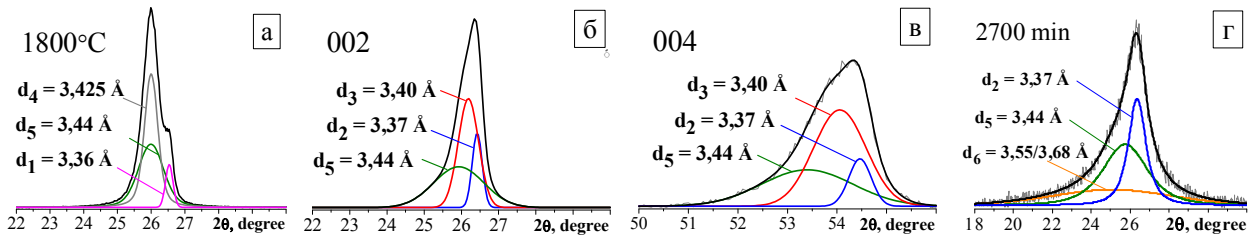


Рис. 1. Профили дифракционных максимумов 002 высокосернистого углеродного материала, полученного при 1800°С (а) и 002, 004 жгута углеродного волокна (б и в), полученного при 2600°С, и 002 природного графита (в), диспергированного в течение 2700 минут.

Так в хорошо графитирующемся углеродном материале в процессе термообработки могут реализоваться метастабильные состояния (рис.1 «а», табл.1), межслоевое расстояние которых достаточно хорошо совпадает с данными, приведенными в [2, 3]. Наблюдаемая зависимость компонентного состава от температуры термообработки позволяет предположить, что процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. Отметим, в образцах после термообработки в интервале температуры десульфуризации регистрируется фаза графит с межслоевым расстоянием d_{002} ~ 0,336 нм.

Результаты анализа профилей асимметричных дифракционных максимумов 002 и 004 образцов углеродных волокон, полученных при различных режимах термообработки, опубликованы в [4]. Показано, что в каждом случае формируются всего три компоненты, суммарный максимум которых совпадает с экспериментально наблюдаемым (коэффициент

детерминации R^2 достигает 0,9999), рис.1 «б, в». Материал исследованных углеродных волокон, полученных по существенно отличающимся режимам, гетерогенен, его компонентный состав определяется режимами термомеханической обработки.

Таблица 1

Компонентный состав, межплоскостное расстояние d_{002} и размеры ОКР L_{002} высокосернистого углеродного материала* (содержание серы ~1,3 масс.%,), *вычисленные по результатам анализа профиля максимума 002

№	T,°C	Межплоскостное расстояние, Å						Средние размеры ОКР, нм					
		d^1_{002}	d^2_{002}	d^3_{002}	d^4_{002}	d^5_{002}	d^6_{002}	L^1_{002}	L^2_{002}	L^3_{002}	L^4_{002}	L^5_{002}	L^6_{002}
1	1200	-	-	-	-	3,442	3,586	-	-	-	-	4	2
2	1400	-	-	-	-	3,433	3,571	-	-	-	-	6	4
3	1600	3,360	-	-	-	3,431	-	25	-	-	-	8	-
4	1800	3,360	-	-	3,426	3,443	-	30	-	-	17	10	-
5	2000	3,360	-	-	3,427	3,440	-	29	-	-	20	18	-
6	2200	-	3,378	3,395	-	-	-	-	24	21	-	-	-
7	2400	-	3,371	3,389	-	-	-	-	26	20	-	-	-
8	2600	-	3,370	3,387	-	-	-	-	29	20	-	-	-

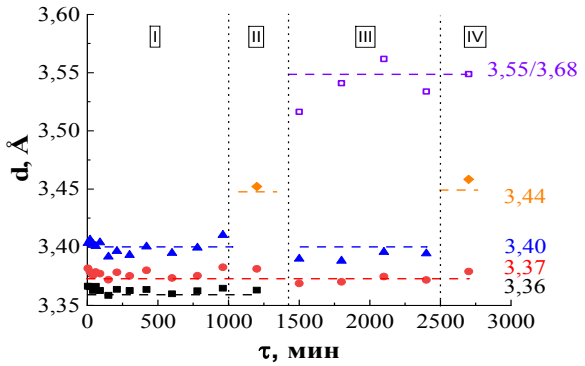


Рис. 2. Изменение значений d_{002} компонент разложения асимметричного максимума 002 природного графита в зависимости от продолжительности диспергирования

Результаты исследования изменения тонкой структуры природного графита в процессе диспергирования в атмосфере воздуха приведены на рис.1 «г» и рис.2. В интервале диспергирования графита до ~1000 мин межплоскостные расстояния компонент разложения близки к значениям 3,36, 3,37 и 3,40 Å. При дальнейшем диспергировании наблюдаются появления метастабильных состояний с увеличенными значениями d_{002}. Первоначально вместо компоненты d_{002} = 3,40 Å формируется компонента d_{002} = 3,44 Å. Затем, при продолжительности диспергирования графита от 1500 до 2500 мин, формируются компоненты со значениями d_{002} ~3,37, 3,40 и 3,55 Å. В следующем временном интервале диспергирования фазовый состав представлен компонентами со значениями межплоскостных расстояний ~3,37, 3,44 и 3,55 Å.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Liu F., Wang H., Xue L., et al. Effect of microstructure on the mechanical properties of PAN-based carbon fibers during high-temperature graphitization // J. Mater. Sci. 2008. V. 43(10). P. 4316-4322.

[2] Lachter J., Bragg R.M. Interstitials in graphite and disordered carbons // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N. 12. P. 8903-8905

[3] Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 X-ray diffraction line profiles // Carbon. 1990. Vol. 28. N. 6. P. 897- 906

[4] Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Взаимосвязь режимов получения и тонкой структуры углеродного волокна // ЖТФ. 2016. Т.86 (3). С. 62-69

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ СИСТЕМЫ ГРАФЕН-БЕНЗОЛ

Федоров И.А.

Кемеровский государственный университет, Кемерово

ifedorov@kemsu.ru

Ван-дер-ваальсовы гетероструктуры на основе графена [1] обладают уникальными характеристиками для практического применения. Представляет интерес выполнить исследование электронных свойств системы графен-бензол, использую арсенал методов квантовой химии. Данная система представляет собой простую структуру, что позволяет сосредоточиться на изучении базовых свойств, используя топологический анализ электронной плотности.

Ключевую роль в существовании ван-дер-ваальсовых гетероструктур играют дисперсионные силы. В данной работе для их учета использовалась схема DFT-D3(BJ) [2], которая позволяет корректно описывать свойства подобных структур [3]. Для определения равновесной конфигурации исследуемой системы использовался пакет CRYSTAL17. Полная энергия вычислена в рамках теории функционала плотности в параметризации PBE0 для обменно-корреляционной энергии с базисом POB-DZVP. Оптимизированные параметры использовались в дальнейшем для исследования электронного строения системы графен-бензол.

На основании расчетов было установлено, что система находится в равновесии, когда расстояние между графеном и молекулой бензола равно 3.3 Å. При этом ароматическое кольцо молекулы бензола смещено относительно углеродного кольца графена. Данное расположение, уменьшает перекрывание между *p*-орбиталями атомов углерода молекулы бензола и графена. Таким образом, это уменьшает отталкивание между компонентами системы графен-бензол и позволяет им сблизиться на меньшее расстояние. Данный результат согласуется с межплоскостным расстоянием между слоями графена в кристалле графита (3.35 Å). Это демонстрирует, что графен и молекула бензола удерживаются вместе благодаря ван-дер-ваальсовым силам.

Электронная плотность между графеном и молекулой бензола имеет малое значение, что связано со слабым ван-дер-ваальсовым взаимодействием между ними. Установлено, что графен и молекула бензола сохраняют свои исходные свойства, что объясняется слабым взаимодействием между ними. Топологический анализ на основе теории Бейдера позволил определить наличие критических точек между плоскостями графена и бензола. Для исследования перераспределения электронной плотности вызванного взаимодействием Ван-дер-Ваальса был выполнен анализ разности электронных плотностей между системой графен-бензол и ее компонентами.

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FZSR-2020-0007 в рамках государственного задания № 075-03-2020-097/1)

ЛИТЕРАТУРА

1. Novoselov K. S., Mishchenko A., Carvalho A., Castro Neto A. H. 2D materials and van der Waals heterostructures// Science, 2016, V. 353, N. 6298, P. 1-25.
2. Grimme S., Antony J., Ehrlich S., Krieg H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 154104.
3. Marsusi F., Fedorov I., Gerivani S. Graphene-induced band gap renormalization in polythiophene: a many-body perturbation study // Journal of Physics: Condensed Matter, 2018, V. 30, P. 035002.

АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЛИТИЙ- И НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ И КОНДЕНСАТОРОВ

Федосеева Ю.В.[1], Шляхова Е.В.[1], Ворфоломеева А.А.[1], Коцун А.А.[1], Гребёнкина М.А.[1], Попов К.М.[1], Окотруб А.В.[1], Булушева Л.Г.[1]

[1] Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения Российской академии наук, проспект Академика Лаврентьева 3, Новосибирск 630090, Россия

fedoseeva@niic.nsc.ru

Азотсодержащие пористые углеродные наноматериалы, обладающие хорошей электропроводностью и химической стабильностью, могут использоваться для хранения щелочных металлов и являются перспективными электродными материалами в электрохимических источниках тока аккумуляторного или конденсаторного типа. Внедрение азотных и структурных дефектов, наличие поверхностных функциональных групп, высокая удельная площадь поверхности и иерархическая структура нанопор способствуют накоплению ионов щелочных металлов и получению электродных материалов с улучшенными электрохимическими свойствами, а именно высокой емкостью, плотностью энергии, стабильной работой и долговременной циклируемостью.

В настоящей работе были синтезированы азотсодержащие пористые углеродные наноматериалы методом химического осаждение из газовой фазы из ацетонитрила на поверхности темплатных наночастицах $CaO/CaCO_3$, продуктах разложения тартрата или глутората кальция. Синтез темплатных наночастиц и углеродного материала проводился при разных температурах 650, 750 и 850 °C. Далее продукты синтеза подвергались очистке от темплатных наночастиц путем растворения в соляной кислоте. Углеродный материал в остатке имел губчатую структуру, состоял из тонких графитоподобных слоев, разделенных порами размером от 1 до 30 нм. Морфология образцов, размер пор и углеродных стенок определялся параметрами синтеза температурой синтеза и составом солей кальция. Для диагностики морфологии, структуры, состава и электронного строения образцов использовались методы электронной микроскопии, низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения. Было обнаружено, что с ростом температуры синтеза растет степень графитизации углеродных материалов и меняется соотношение между тремя основными формами азота в образце. Образцы были дополнительно модифицированы бромом, путем выдерживания в насыщенных парах молекулярного брома при комнатной температуре в течение 4 суток. В бромированных образцах обнаружено присутствие интеркалированного и ковалентно связанного брома.

Электрохимическое тестирование образцов проводилось в литий- (ЛИА) и натрий-ионных аккумуляторах (НИА) в конфигурации полуячеек с металлическими литиевыми и натриевыми противоэлектродами и соответствующими электролитами 1 M $LiPF_6$ и 1 M $NaClO_4$ в смеси EC:DMC (1:1). Образцы диагностировались в качестве анодных материалов в диапазоне напряжений от 0.01 до 2.5 В в ЛИА и НИА и в качестве катодов для литий- и натрий-ионных конденсаторов в диапазоне напряжения от 2 до 4.2 В при плотностях тока от 0.05 до 1 А $г^{-1}$. В заданных диапазонах напряжений было проведено измерение циклических вольтамперограмм и электрохимического импеданса при разных потенциалах на ячеке. Обнаружен адсорбционный характер накопления лития и натрия на поверхности исследуемых углеродных материалов. Была выявлена положительная роль структурных дефектов и функциональных групп в накоплении щелочных металлов.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-10068).

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Фефелов М.А.[1], Лакиенко Г.П.[1], Бобылёва З.В.[1], Дрожжин О.А.[2]

[1] Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия
2 Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова,
119991, Москва, Россия

fefelovm19@gmail.com

Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) являются одними из самых перспективных пост-литиевых аккумуляторов на сегодняшний день. Так, например, НИА более экологичные и менее дорогие, за счет большей распространенности натрия в земной коре, чем литиевые аккумуляторы. Для коммерциализации технологии необходимы анодные материалы с высокой кулоновской эффективностью, большой удельной емкостью и хорошей стабильностью. «Твердый» углерод (hard carbon) – является неграфитизируемой формой углерода, в структуре которой присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои. Разупорядоченность структуры «твердого» углерода позволяет катионам натрия внедряться в увеличенное межплосткостное пространство углерода, а также занимать другие позиции (например, проникать внутрь микропор) [1].

Существует множество методов синтеза неграфитизируемого углерода, часть из которых направлена на увеличение удельной емкости «твердого» углерода. Одним из подходов является синтез материала с большим количеством микропор, что способствует образованию нанокластеров металлического натрия внутри микропор при заряде электрохимической ячейки. Для создания материала с большим количеством микропор используют темплатный метод синтеза, в котором, например, в качестве темплата может использоваться глюконат или цитрат магния. Такой подход позволяет получить материалы с очень большой удельной емкостью до 480 мАч/г [2]. Целью данной работы является осуществление темплатного синтеза «твердого» углерода с большой удельной емкостью с использованием источников диоксида кремния, после удаления которого в структуре «твердого» углерода способны образовываться микропоры.

Для получения «твердого» углерода была использована гидротермальная карбонизация раствора глюкозы с последующим высокотемпературным отжигом. Для увеличения микропористости в систему вводили тетраэтоксисилан (ТЭОС) или водный золь диоксида кремния. После первого отжига темплат удаляли в плавиковой кислоте, затем материал подвергался повторному отжигу. Образцы были проанализированы с помощью методов низкотемпературной адсорбции азота, рентгеновской дифракции и растровой электронной микроскопии. Также были проведены электрохимические испытания полученных материалов в натриевой полуячейке. Полученные образцы показывают разрядную емкость 251 мАч/г и кулоновскую эффективность на первом цикле 56% для материала на основе ТЭОСа и разрядную емкость 204 мАч/г кулоновскую эффективность на первом цикле 63% для материала на основе водного золя диоксида кремния.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-73-30006-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dou X. et al. Hard carbons for sodium-ion batteries: structure, analysis, sustainability, and electrochemistry //Materials Today. – 2019. – Т. 23. – С. 87-104.
2. Kamiyama A. et al. MgO□Template Synthesis of Extremely High Capacity Hard Carbon for Na□Ion Battery //Angewandte Chemie International Edition. – 2021. – Т. 60. – №. 10. – С. 5114-5120.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АКТИВАЦИИ ДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА НА ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОТЕКАНИЯ ПРОЦЕССА

Филимонов А.С., Пешнев Б.В.

РТУ МИРЭА, ИТХТ имени М.В. Ломоносова, Москва

filimonov999@mail.ru

Окислительная активация широко применяется в процессах получения углеродных сорбентов. Авторы предлагают рассматривать этот процесс с позиций топохимических реакций, предполагая адсорбцию окислителя на активных центрах, которыми могут являться ненасыщенные углерод-углеродные связи или функциональные группы, локализующиеся на границах контактов кристаллитов. Варьируя количество таких центров можно регулировать характеристики получающегося материала.

На рис. 1 показано изменение массы образца технического углерода (ТУ) N234 при окислении его диоксидом углерода (T=900 ^{o}C, расход газа 30 мл/мин). Окислению подвергался исходный образец, а также образцы, предварительно активированные воздухом (T=600 ^{o}C, расход газа 30 мл/мин, до степеней окисления) 3, 5 и 9 %. Если допустить, что количество активных кислородсодержащих центров пропорционально предварительной степени активации образца, прослеживается прямая связь со скоростью реакции окисления (определяемой по тангенсу наклона).

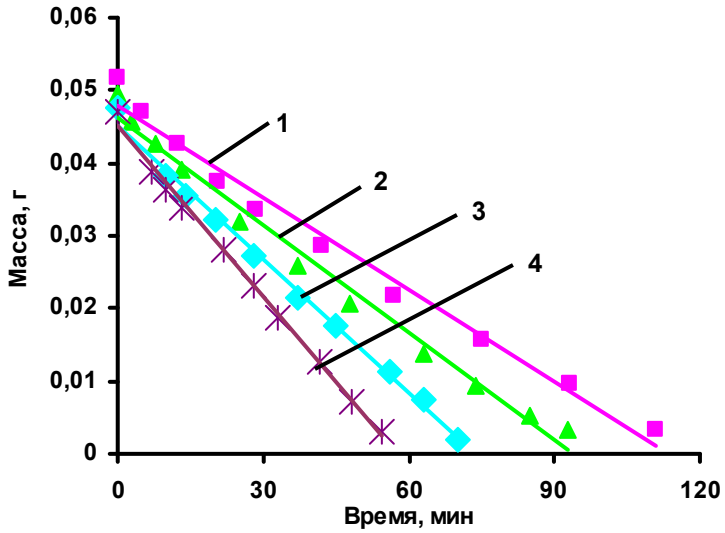
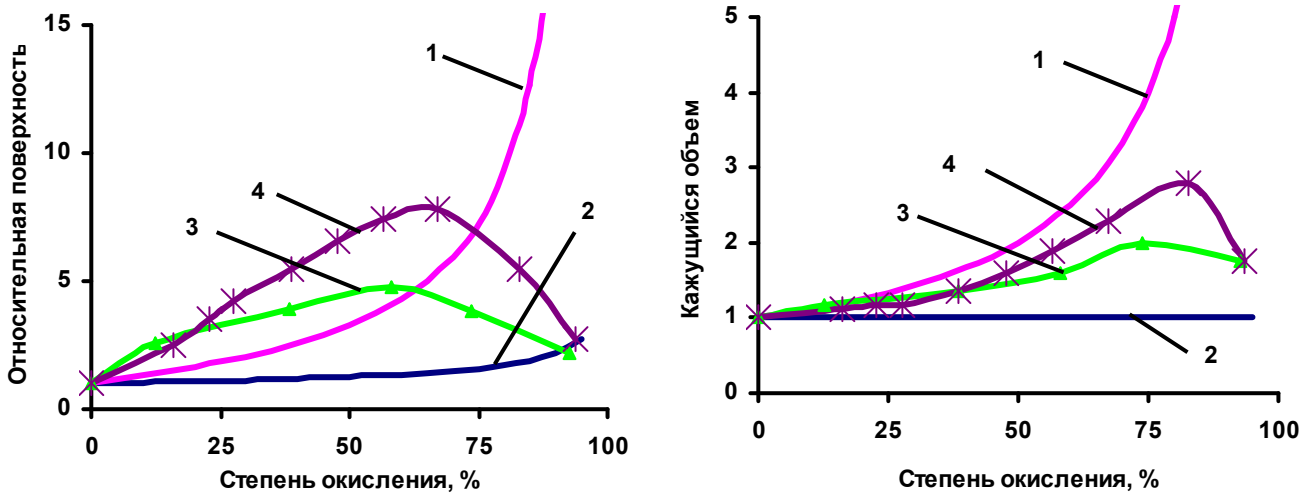


Рис.1. Изменение массы при окислении диоксидом углерода исходного образца сажи N234 (1) и предварительно окисленного воздухом до степеней окисления 3 % (2), 5 % (3) и 9 % (4)

Окисление образца может проходить с обгаром по поверхности или с порообразованием. Сопоставление моделей [1] с экспериментальными результатами (рис. 2) показывает, что процессы протекают одновременно. При окислении воздухом преобладают реакции обгара.

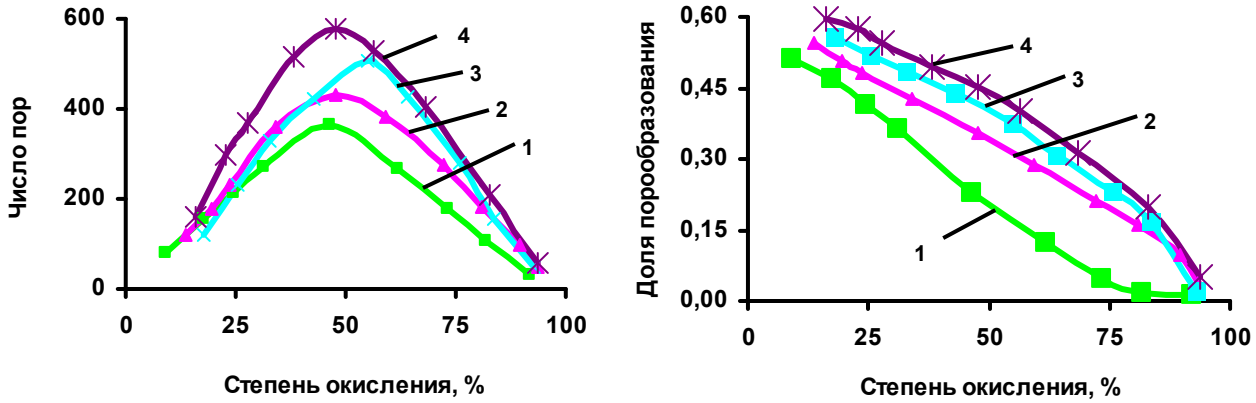
Более важно то, что после предварительной активации образца воздухом при последующем окислении CO_2 число образующихся пор и доля реакций порообразования, оценённая по формулам [2] увеличивались (рис. 3).

Увеличение количества пор можно объяснить, допустив образование их возникновение на дополнительных активных центрах (поверхностных оксидах), возникших в процессе предварительной активации образца кислородом воздуха. В подтверждение этому следует указать на то, что с увеличением степени предварительной активации возрастает, как количество пор, так и доля реакций порообразования.



а б

Рис.2. Изменение относительной поверхности (а) и кажущегося объема (б) в процессе окисления рассчитанное по моделям (1 – окисление с порообразованием, 2 – окисление по поверхности) и определенное экспериментально для исходного ТУ N234 (3) и предварительно окисленного до степени окисления 9 % (4)



а б

Рис. 3. Изменение количества пор (а) и доли реакций порообразования (б) в процессе окисления технического углерода N234 диоксидом углерода: 1 – исходный образец, предварительно окисленный воздухом на 3 % (2), на 5 % (3), на 9 % (4)

Представленные результаты позволяют рассматривать процессы окисления углеродных материалов как топохимические реакции и свидетельствуют о возможности варьировать число активных центров, на которых происходит реакция. Это, в свою очередь, позволяет управлять пористым пространством получаемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пешнев Б., Филимонов А., Гаврилова Н. и др. Получение углеродных материалов с заданной пористостью // Химия твёрдого топлива. №4. 2018. С. 35-40. DOI: 10.1134/S0023117718040084
2. Пешнев Б., Нгуен В., Гаврилова Н. и др. Влияние поверхности углеродного материала на порообразование при его окислении // Химия твёрдого топлива. №1. 2022. С.43-48. DOI: 10.3185/S0023117722010066

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ БОРИРОВАННОГО ГРАФИТА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОГРАФИИ, КРС, РФЭС И ЯМР

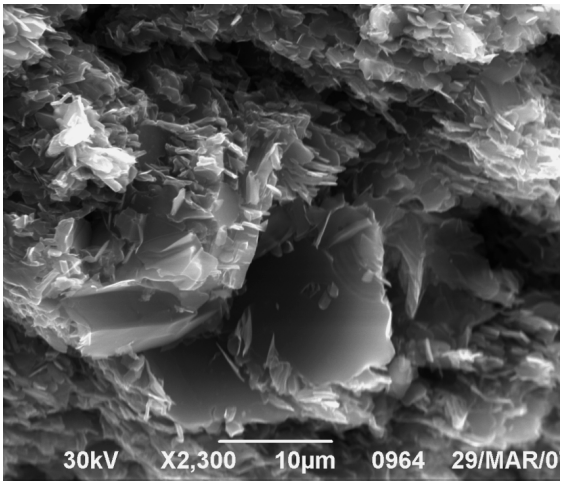
Филоненко В.П.[1], Зибров И.П.[1], Баграмов Р.Х.[1], Волкова З.Н.[1,2]

[1] Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Москва, г. Троицк
[2] Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, г. Екатеринбург

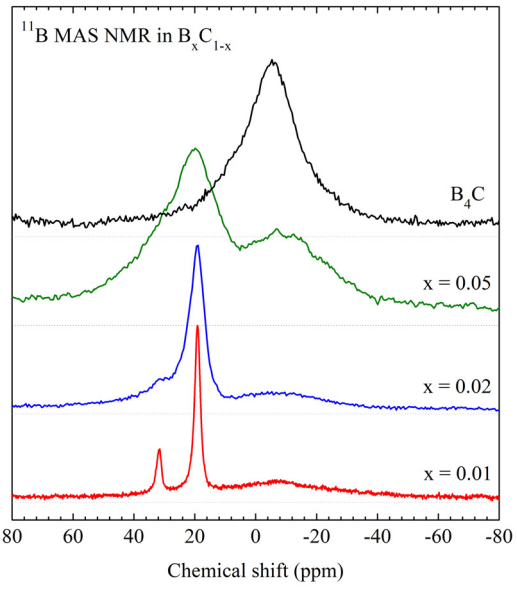
filv@hppi.troitsk.ru

При анализе диаграммы состояния углерод-бор было показано, что максимальная растворимость бора 2.35 ат.% достигается при температуре 2350 °С [1], но при нормальном давлении для этого требуется несколько часов. Также была выявлена каталитическая активность бора при графитизации углерода и его влияние на структуру графита [2,3]. Изучение особенностей формирования борированного графита в условиях высоких давлений и температур также имеет важное значение, поскольку его прямой фазовый переход в алмаз происходит при давлениях от 7.5 ГПа [4], что в два раза ниже, чем у чистого графита [5].

Борированный графит синтезировали в интервале давлений 5-7 ГПа и температур 800-1700 °С. В качестве источников углерода использовали адамантан, каменноугольный пек, фуллерены и сажу. Эти материалы смешивались с субмикронным порошком аморфного бора или карборанами. Количество бора в исходных смесях меняли от 1 до 10 ат.%. Было показано, что формирование трехмерно упорядоченного графита происходит при температурах выше 1200 °С. Содержание бора в решетке графита увеличивается при повышении температуры синтеза и при 1700 °С достигает 2 ат. %. Причем для завершения процесса графитизации достаточно нескольких секунд. Морфология частиц борированного графита дана на рисунке 1а. Рентгенофазовый анализ показал, что в образцах из смесей с содержанием бора более 2% присутствует карбид B_4C.



а



б

Рис. 1. Борированный графит, синтезированный из смеси фуллерена с бором ($B_{0.05}C_{0.95}$) при 7 ГПа и 1600 °С (а); ЯМР спектры борированных графитов B_xC_{1-x} и карбида B_4C, записанные на ядрах ^{11}B в магнитном поле H = 11.747 Т при вращении с частотой 15 кГц (б)

Бор замещает углерод с увеличением параметра решетки графенового слоя. Дифрактограммы борированного графита, синтезированного при температурах выше 1500 °С, демонстрируют совершенство кристаллической структуры, а их спектры комбинационного рассеяния света (КРС) соответствуют материалу с очень высокой концентрацией дефектов. Такой

противоречивый результат связан со стремлением бора к равноудаленному распределению в слое, что подтверждается экспериментально и теоретическими расчетами [6]. Анализ порошков борированного графита методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) показал, что основная часть бора замещает атомы углерода в его позициях. Но, присутствует и небольшое количество бора с низкой энергией связи. Эти атомы бора могут находиться между графеновыми слоями.

Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) позволил получить очень важную дополнительную информацию о позициях бора в графите. Для исследования использовался статический ЯМР на ядрах ^{11}B и ЯМР с вращением под магическим углом. Показано, что во всех изученных образцах проявляются три различные окружения бора, которые характеризуются линиями с химическими сдвигами -6, 19 и 31 ppm (Рис. 1б).

Из рисунка 1б видно, что пик с химическим сдвигом -6 ppm является сигналом от карбида бора, который имеет очень длинное время спин-решеточной релаксации T_1. Пики на 19 и 31ppm с существенно меньшими значениями T_1 отражают наличие двух позиций бора в графите. Ширина этих пиков увеличивается при росте концентрации бора, которая зависит от исходного состава смесей и температуры синтеза. В отличие от КРС и рентгеновского анализа метод ЯМР позволяет оценить количество бора и его распределение как в хорошо закристаллизованных графитах, так в графитоподобных материалах с неупорядоченной структурой.

ЛИТЕРАТУРА

[1] Lowell C.E.. Solid Solution of Boron in Graphite // J. Amer. Ceram. Society. 1967, 50, 3, 142-144.

[2] Hagio T., Nakamizo M., and Kobayashi K. Studies on X-ray diffraction and Raman spectra of B-doped natural graphite // Carbon. 1989, 27, 259-263.

[3] Hishiyama Y., Irumano H., Kaburagi Y., Soneda Y. Structure, Raman scattering, and transport properties of boron-doped graphite // Phys. Rev. B. 2001, 63, 245406.

[4] Bagramov R., Filonenko V., Zibrov I. et al. Direct evidence of catalytic role of boron in graphite-to-diamond solid-phase conversion under high pressure // Phys. Status Solidi RRL. 2020, 2000247-4.

[5] Irifune T., Kurio A., Sakamoto S. et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite // Nature. 2003, 421, 599-600.

[6] Bagramov R.H., Filonenko V.P., Zibrov I.P. et al. Highly boron-doped graphite and diamond synthesized from adamantane and ortho-carborane under high pressure // Materialia. 2022, 21, 101274.

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ ПРОНИЦАЕМОСТЬ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Хамидуллин Т.Л., Димиев А.М.

Казанский Федеральный Университет, Казань.

Lastember64@gmail.com

Разработка и изготовление композитов на основе эпоксидных смол и углеродных материалов является перспективным направлением. Особый интерес вызывают одностенные углеродные нанотрубки ввиду их высоких электрических и механических характеристик. Известно, что на характеристики композитного материала влияют не только свойства исходных компонентов, но и технология изготовления композита. Это особенно важно при использовании наноразмерного наполнителя. В данной работе мы определили влияние степени распределения углеродных нанотрубок (УНТ) на диэлектрическую проницаемость композитов с эпоксидной матрицей.

В качестве наполнителя мы использовали наиболее перспективные углеродные нанотрубки марки Tuball, которые предварительно модифицировали для повышения родства к эпоксидной матрице.С помощью ультразвуковой обработки нам удалось добиться практически идеального распределения УНТ в матрице. Снимки с оптического микроскопа жидких композитов с содержанием УНТ 0,1% по массе при различном распределении представлены на рисунке 1.

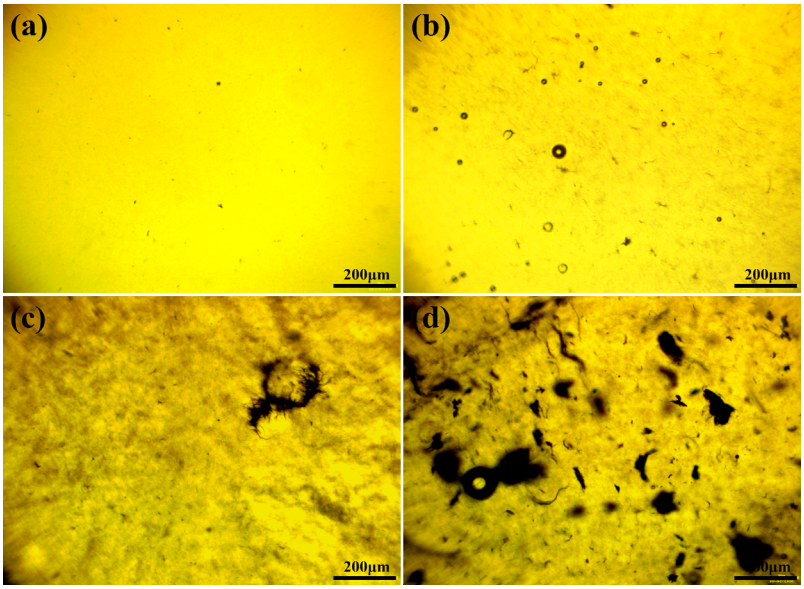


Рис. 1. Оптические снимки жидких образцов эпоксидных композитов с содержанием УНТ 0,1% по массе при различном распределении наполнителя. (a) Наилудшее распределение наполнителя. (b) Хорошее распределение. (c) плохое распределение. (d) Наихудшее распределение

Свойства отвержденных композитов оценивались путем измерения их диэлектрической проницаемости (рис. 2). Нами было выявлено и показано, что степень распределения частиц УНТ в матрице радикально влияет на диэлектрическую прониемость композитов. Различия в реальной части диэлектрической проницаемости образцов с одинаковой концентрацией УНТ при различном распределении составили более 50 крат. Мы обнаружили, что наибольшие значения диэлектрической проницаемости обладали образцы с наихудшим распредлелением УНТ в матрице.

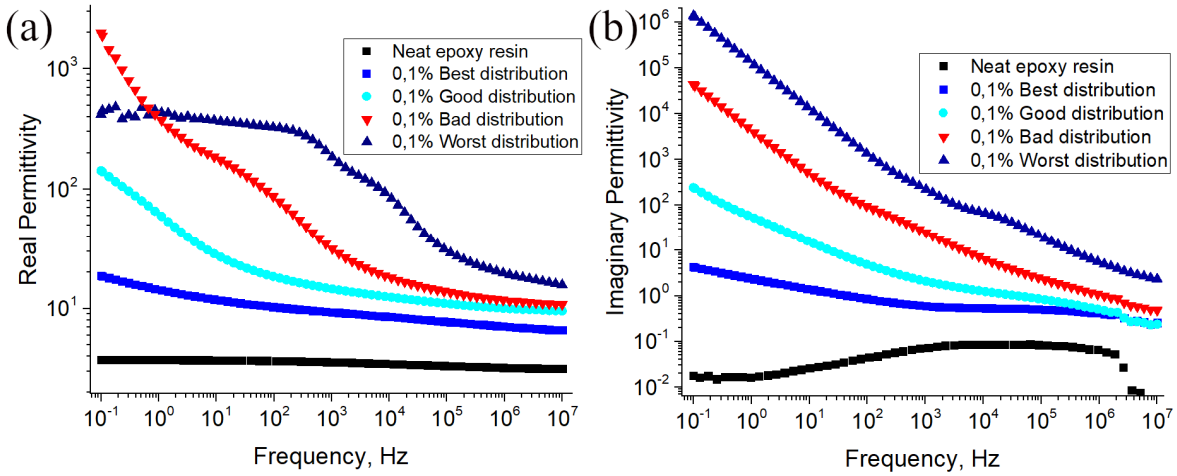


Рис. 2. Значения диэлектрической проницаемости твёрдых композитов с различным распределением УНТ. (a) реальная часть проницаемости. (b) Мнимая часть проницаемости.

ТЕРМОПОРОМЕТРИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТРИЦ

Хасков М.А.

Государственный Научный Центр Российской Федерации
«Технологический Институт Сверхтвердых и Новых Углеродных Материалов», Троицк, Москва

khaskov@tisnum.ru

Углеродные материалы находят широчайшее применение в различных отраслях науки, техники и технологии, что обусловлено их уникальным спектром физико-химических свойств. Уникальные свойства углеродных материалов определяются в первую очередь их структурой, многообразие которой обусловлена возможностью атомов углерода образовывать кратные химические связи, разветвленные и неразветвленные цепи, поэтому методы физико-химического анализа, чувствительные к структуре углеродных матриц, являются важнейшим инструментом в руках материаловедов при разработке новых материалов и технологий на основе элементного углерода.

Термический анализ, который основан на измерении свойств исследуемого образца при строго контролируемой температурной программе и атмосфере, при специальной пробоподготовке, может быть эффективным и относительно простым в экспериментальном плане методом сравнительной оценки структуры углеродных матриц, что делает его чрезвычайно привлекательным, а подчас и незаменимым инструментом при разработке новых углеродных материалов. Например, при получении керамоматричных материалов методом реактивной инфильтрации расплавом [1] или при пиронасыщении углеродных структур для пироуплотнения углерод-углеродных композиционных материалов, углеродная матрица должна обладать заданной пористой структурой для обеспечения необходимого массопереноса, при этом термопорометрия с использованием распространённых дифференциально-сканирующих калориметров позволяет относительно быстро проводить сравнительную оценку пористой структуры различных мезо- и микроструктурированных материалов [2], включая углеродные [3]. Метод термического анализа в окислительной атмосфере при использовании дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГ) или дифференциального термогравиметрического анализа (ДТГ) широко используется в качестве инструмента при исследовании различных макроструктурированных углеродных материалов [4], оценки дефектности углеродных матриц и полуколичественном дифференцировании различных форм углерода, включая наноструктурированные [5].

В работе рассматривается использование термопорометрии и окислительного термического анализа для оценки структуры углеродных матриц на примере пористых пиролизатов фенолформальдегидных смол, используемых в качестве матриц-прекурсоров для получения керамоматричных и углерод-углеродных композиционных материалов [1], и длинномерных углеродных нанотрубок, которые могут быть использованы в качестве наполнителя в различных нанокомпозитах [6].

Рассматривается постановка и проведение эксперимента термопорометрии при исследовании углеродных материалов, а также обработка экспериментальных данных с построением дифференциальных и интегральных кривых распределения пор по размерам.

Рассматривается использование окислительного термического анализа для оценки степени дефектности пористых пиролизатов фенформальдегидных смол (Рис.1), полученных методом микрофазового разделения индуцируемого поликонденсацией (МРИП), и продуктов синтеза длинномерных углеродных нанотрубок (УНТ) на различных этапах очистки с использованием метода мягкого окисления в среде увлажнённого синтетического воздуха (Рис.2) [6].

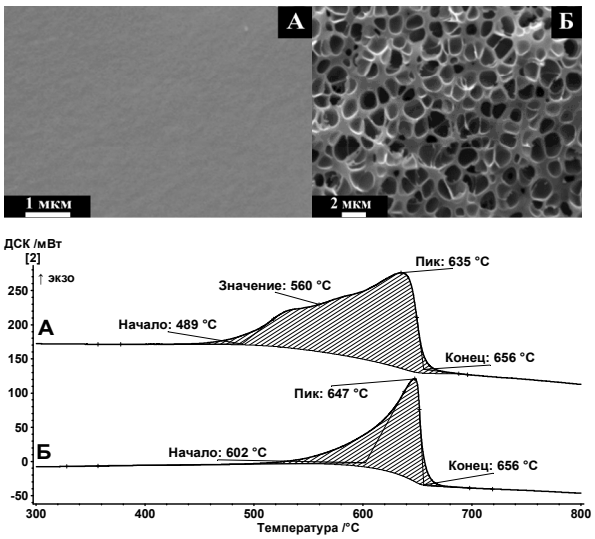


Рис. 1. Результаты растровой электронной микроскопии и окислительного термического анализа (ДСК) пиролизатов на основе резольных фенолформальдегидных смол без (А) и с использованием МРИП (Б)

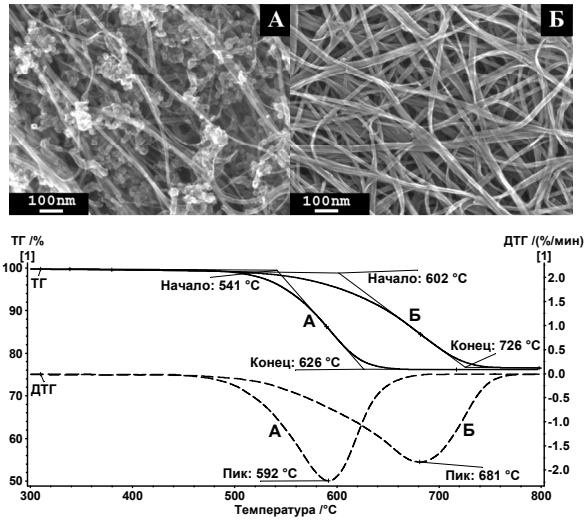


Рис. 2. Результаты растровой электронной микроскопии [6] и окислительного термического анализа (ТГ и ДТГ) продуктов синтеза длинномерных УНТ до (А) и после очистки (Б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Khaskov M.A., Shestakov A.M., Sorokin O.Y. et al. Synthesis of carbon matrix with tunable carbide formation ability for reactive infiltration techniques // Ceramics International. 2020. V.46(13). P. 21632–21637.
2. Riikonen J., Salonen J., Lehto V.-P. Utilising thermoporometry to obtain new insights into nanostructured materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2011. V. 10. P.811–821.
3. Хасков М.А. Исследование открытой пористости углеродных материалов методом термопорометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2020. Т. 86(11). С. 28-35.
4. Cebulak S., Smieja-Król B., Duber S. et al. Oxyreactive thermal analysis. A good tool for the investigation of carbon materials // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2004. V.77. P.201–206.
5. Karaeva A.R., Khaskov M.A., Mitberg E.B.et al. Longer carbon nanotubes by controlled catalytic growth in the presence of water vapor // Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2012. V.20. P.411–418.
6. Mordkovich V.Z., Khaskov M.A., Naumova V.A. et al. The importance of water for purification of longer carbon nanotubes for nanocomposite applications // Journal of Composites Science. 2023. V.7(2). P.79–89.

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТОЧЕК

Хмелева М.Ю.[1], Корепанова А.А.[1], Лаптинский К.А[2], Власов И.И.[1], Доленко Т.А.[1]

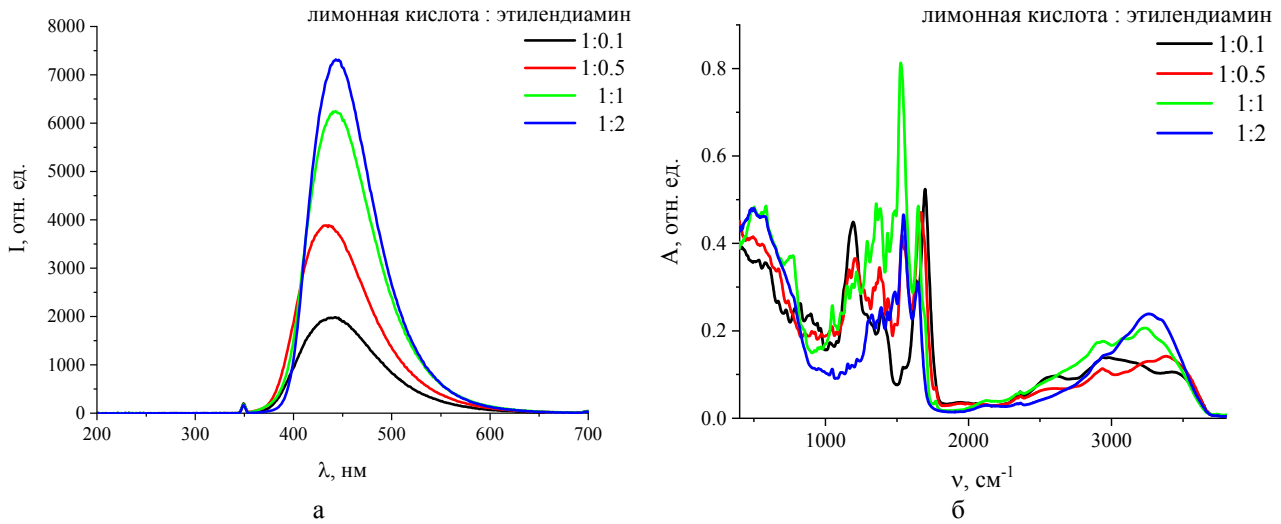
[1] Московский Государственный Университет имени М.В.Ломоносова, физический факультет, Москва
[2] Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына, Москва, Россия

khmeliova.maria@gmail.com

В настоящее время активно развиваются исследования в области наномедицины. Одними из перспективных флуоресцентных биомедицинских наноагентов являются углеродные точки (УТ), благодаря сочетанию их оптических и химических свойств, таких как стабильная флуоресценция, биосовместимость, нетоксичность, простота синтеза и др. [1]. Многие исследования показали, что УТ могут применяться для флуоресцентной биовизуализации тканей, наносенсорики различных параметров среды, для доставки лекарств в раковые опухоли [2]. Однако эффективное использование УТ в биомедицинских задачах невозможно без их качественного и целенаправленного синтеза, так как именно в результате поиска и определения наборов оптимальных параметров и способов синтеза можно создать наиболее эффективные для конкретной задачи оптические наноагенты.

Согласно литературным данным, одним из наиболее распространенных методов синтеза УТ «снизу вверх» является гидротермальный метод благодаря своей дешевизне, экологичности и разнообразию возможных прекурсоров [3]. В гидротермальном методе водный раствор органических соединений помещают в автоклав и нагревают от 2 до 12 часов при постоянной температуре от 120 до 240^{o}C и высоком давлении [3,4]. При нагревании исходного раствора разрываются связи между молекулами, которые в процессе полимеризации и карбонизации превращаются в графитовое ядро, имеющее возможность объемно и поверхностно пассивироваться другими гетероатомами из исходных прекурсоров. Стоит отметить, что различные параметры синтеза, такие как время и температура реакции, используемые прекурсоры и растворители, влияют на размеры синтезируемых УТ, степень карбонизации и кристалличность структуры УТ, а также на их фотолюминесцентные свойства [4]. Однако в большинстве исследований зависимости оптических свойств и структуры УТ от параметров их синтеза изучены чрезвычайно слабо. Возможно, именно поэтому до сих пор не существует достоверной теории о механизмах флуоресценции УТ, которые обусловлены структурой и состояние поверхностных дефектов частиц, флуоресценцией углеродного ядра, составом поверхностных групп наночастиц [5]. Таким образом, изучение влияния параметров гидротермального синтеза УТ на структуру и оптические свойства УТ является актуальной задачей. В случае ее успешного решения, будет возможно разработать метод создания углеродных наночастиц с настраиваемыми оптическими свойствами для их эффективного использования в различных конкретных областях.

В данной работе были исследованы водные суспензии УТ, синтезированных гидротермальным методом из лимонной кислоты и этилендиамина. При синтезе УТ варьировались его основные параметры, а именно – соотношение этилендиамина и лимонной кислоты в диапазоне от 0.1 до 20, время и температура синтеза в диапазонах 0.5 - 6 ч и 80 - 200 ^{o}C, соответственно. Были изучены зависимости таких оптических свойств УТ, как флуоресценция, оптическое и ИК поглощение, от варьируемых указанных параметров синтеза. На Рис.1 в качестве примера представлены спектры флуоресценции водных суспензий УТ при возбуждении излучением с длиной волны 350 нм (а) и спектры ИК поглощения порошков УТ (б), синтезированных при фиксированной температуре 190^{o}C, времени синтеза 2 ч и различных соотношениях используемых прекурсоров.



а б

Рис. 1. Спектры флуоресценции водных суспензий УТ, синтезированных гидротермальным методом при различных соотношениях лимонной кислоты и этилендиамина (а);
спектры ИК поглощения порошков УТ, синтезированных гидротермальным методом при различных соотношениях лимонной кислоты и этилендиамина (б).

Как видно из представленных спектров, изменение соотношения используемых для синтеза УТ прекурсоров существенно влияет на их спектр флуоресценции: при увеличении концентрации этилендиамина (источника азота) интенсивность флуоресценции наночастиц растет и сдвигается максимум спектра (Рис.1а). Кроме того, изменение соотношения прекурсоров изменяет качественный и количественный состав поверхностных групп УТ (Рис.1б). Авторами работы было выявлено, что существенное влияние на флуоресцентные свойства УТ и на спектры ИК поглощения также оказывают изменения температуры и времени гидротермального синтеза. Таким образом, с помощью оптической, флуоресцентной спектроскопии и спектроскопии ИК поглощения была установлена связь между изменением оптических и структурных свойств УТ и изменением параметров гидротермального синтеза УТ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-12-00138 https://rscf.ru/project/22-12-00138/ (К.А.Л., Т.А.Д. – проведение синтеза УТ, обработка и анализ результатов оптической спектроскопии). Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС» в рамках научного проекта № 22-2-9-23-1 (М.Ю.Х. – проведение экспериментов по оптической спектроскопии суспензий УТ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Jorns M., et. al. A Review of Fluorescent Carbon Dots, Their Synthesis, Physical and Chemical Characteristics, and Applications // Nanomaterials. 2021. V. 11(6), P. 1448.
2. Koutsogiannis P. et. al. Advances in fluorescent carbon dots for biomedical applications // Advances in Physics: X. 2020. V. 5(1), P. 1758592.
3. Chahal S. et al. Green synthesis of carbon dots and their applications // RSC Advances. 2021. V. 11(4), P. 25354–25363.
4. Hasan M.R. et al. Formation of Carbon Quantum Dots via Hydrothermal Carbonization: Investigate the Effect of Precursors // Energies. 2021. V. 14(4), P. 986.
5. Yan F., et. al. The fluorescence mechanism of carbon dots, and methods for tuning their emission color: a review // Microchimica Acta. 2019, V. 186(8).

ИССЛЕДОВАНИЕ КЛАСТЕРНОЙ СТРУКТУРЫ 3D ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО ФУЛЛЕРИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Хоробрых Ф.С.[1], Кульницкий Б.А.[1], Климин С.А.[2], Квашнин А.Г.[3], Попов М.Ю.[1]

[1] ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк, Москва
[2] ИСАН, Троицк, Москва
[3] Сколковский институт науки и технологий, Москва

fedor.khorobrykh@rambler.ru

Ультратвердый фуллерит обладает высокими значениями механических характеристик (объемный модуль упругости и твердость), которые превышают твердость и объемный модуль упругости алмаза [1]. Поэтому есть интерес в получении и исследовании свойств 3D полимеров C_{60}.

Синтезировать 3D полимеризованные ультратвердые фазы C_{60} можно при следующих условиях (высокие давления и температуры): при 18 ГПа с приложением сдвиговых деформаций [2]; около 25 ГПа в условиях гидростатического нагружения [3]; около 7 ГПа с применением катализатора (сероуглерода) и сдвига [1]; при 13 ГПа и 1100 К [4]. При этом твердость ультратвердых образцов варьируется в диапазоне от 200 до 300 ГПа, а объемный модуль упругости от 600 до 1000 ГПа [1, 4, 5]. Помимо отличных механических свойств, ультратвердый фуллерит обладает еще одной особенностью: уширенный пик в высокочастотной области Рамановского спектра около 1550 $см^{-1}$ на длине волны 532 нм смещается в зависимости от длины волны лазерного излучения [1, 4]. Такое смещение наблюдается также и в некоторых других углеродных структурах, например, в наноалмазах [6, 7]. В Рамановских спектрах 3D C_{60} моду в районе 1560 $см^{-1}$ можно отнести к sp^3 гибридизованным связям, как экспериментально показано в работе [6].

В данной работе порошок чистого фуллерена нагружался до давления ~ 80 ГПа в условиях близким к гидростатическим (образец помещался между двумя пластинами из MgO). Исследовано влияние длины волны лазера (использовались длины волн 1064 нм, 785 нм, 633 нм, 532 нм, 405 нм, 325 нм и 257 нм), при котором производится съемка Рамановских спектров, на значения объемного модуля упругости ультратвердых образцов. По наклону линейных зависимостей частоты Рамановского рассеяния света от давления были определены объемные модули упругости ультратвердых полимеров 3D C_{60}. Так, для образцов 3D C_{60} на длинах волн 405 нм и 532 нм значения объемного модуля упругости имеют следующие значения: B_0(405 нм)=730±15 ГПа B_0(532 нм)=570±10 ГПа. Такое проявление смещения в зависимости от изменения возбуждающей и различия в объемных модулях упругости может быть связано со структурой образца. Образец 3D полимеризованного фуллерита может состоять из различного набора кластеров с разными силовыми константами, и при изменении длины волны в спектре проявляются разные виды кластеров. Структуру 3D C_{60} можно изобразить различными многогранниками, из которых будет состоять случайная плотная упаковка твердых сфер [8]. Разные типы кластеров, в свою очередь, будут давать различие в сечениях Рамановского рассеяния света, что будет влиять на значения объемных модулей упругости. Дополнительно на длине волны 1064 нм с использованием Фурье Рамановской спектроскопии спектр кардинально отличается от спектров, зафиксированных на других длинах волн. В данном случае присутствует вклад в спектр от каждого типа кластерной структуры ультратвердого фуллерита.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-12-00097, https://rscf.ru/project/20-12-00097/.

ЛИТЕРАТУРА

1. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S. et al. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C_{60} // Carbon. 2014. V. 76. P. 250–256.
2. Blank V., Popov M., Buga S. et al. Is C_{60} fullerite harder than diamond? // Phys. Lett. A. 1994. V. 188. P. 281–286.
3. Yoo C.S., Nellis W.J. Phase transition from C60 molecules to strongly interacting C_{60} agglomerates at hydrostatic high pressures // Chemical Physics Letters. 1992. V. 198. P. 379–382.
4. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al. Phase transformations in solid C_{60} at high pressure-high temperature treatment and structure of 3D polymerized fullerites // Physics Letters A. 1996. V. 220. P. 149–157.
5. Kvashnina Y.A., Kvashnin A.G., Popov M.Yu. et al. Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation // J. Phys. Chem. Lett. 2015. V. 6. P. 2147–2152.
6. Popov M., Churkin V., Kirichenko A. et al. Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2-5 nm // Nanoscale Research Letters. 2017. V. 12. P. 561–566.
7. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Physical Review B 2001. V. 64. P. 075414.
8. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Металлургия. – 1987.

РАЗРАБОТКА СИЛИКОНОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ДОБАВЛЕНИЕМ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хробак А.В., Дьячкова Т.П., Чапаксов Н.А., Сухинин А.А.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Тамбовский государственный технический университет", г. Тамбов

nastiarx@yandex.ru

Применение полимерных материалов на основе силикона в технике обусловлено их высокой устойчивостью действию химически агрессивных веществ, хорошими герметизирующими свойствами, гидрофобностью. Актуальной является задача повышения рабочего диапазона температур для этого типа материалов, увеличение тепло- и электропроводности, а также придание дополнительных прочностных показателей. Один из путей решения данной проблемы – модифицирование силиконовой матрицы углеродными наноматериалами (УНМ), которые показали свою эффективность при использовании в составе композитов на основе эпоксидной смолы, полиэтилена, полипропилена, полиуретана и других полимеров.

Для адаптации УНМ к полимерным матрицам и снижения явлений агломерации применяются различные способы функционализации. В частности, углеродные нанотрубки (УНТ) подвергают окислению, амидированию, фторированию и т.п. Известны также способы модифицирования УНТ органосиланами. Силанизированные УНТ ранее успешно применялись в составе эпоксидных композитов и способствовали улучшению их механических свойств.

В рамках данной работы проведена оценка эффективности использования исходных и силанизированных многослойных УНТ при модифицировании силиконового связующего марки «Силагерм 2111». В работе использованы углеродные нанотрубки «Таунит-М» производства ООО «Нанотехцентр» (г. Тамбов). Для функционализации навеску УНТ смешивали с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) в заданных соотношениях в уксуснокислой среде при pH=5,2. Полученная смесь перемешивалась в течение 4 часов при температуре 80 °С. Затем продукт отмывали на фильтре и высушивали в термошкафу. Исходные и силанизированные УНТ вводили в силиконовую матрицу, при этом получены модифицированные связующие, содержащие 0.5 – 3 масс. % нанотрубок. Вулканизация композитов осуществлялась после вакуумирования при комнатной температуре в течение 24 часов.

Силанизированные УНТ и образцы композитов исследованы методами ИК- и КР-спектроскопии, рентгенофазового и ТГ/ДСК-анализа. Содержание кремния определялся на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектроментре ARL Quant ThermoScientific, 2019).

По данным ИК-спектроскопии (рис.1), в результате обработки АГМ-9 состав поверхности УНТ изменяется. Полосы при 2920 и 2850 $см^{-1}$, соответствующие колебаниям алкильных групп обнаруживаются в обоих случаях. Полоса при 1635 $см^{-1}$, отвечающая за колебания связей C=O после силанизации более выражена на спектре силанизированных УНТ. Интенсивная полоса при 1384 $см^{-1}$ и широкий пик в области 1100 $см^{-1}$ обусловлены с изгибными колебаниями гидроксильных групп и валентными колебаниями связей C-O соответственно. Аналогичные изменения и ранее наблюдались на спектрах силанизированных УНТ. Пики при 880, 950, 1110 и 1262 $см^{-1}$ соответствуют колебаниям Si-OH, Si-O-Si, Si-O-C и Si-CH_3 групп. Их наличие указывает на присутствие в составе обработанных 3-аминопропилтриэтоксисиланом нанотрубок силоксановых групп.

Рамановские спектры исходных и функционализированных УНТ существенно не различаются. На них обнаруживаются пики D, G, 2D и D+G, которые характерны для углеродных наноструктур. Соотношения интенсивностей этих пиков до и после фукционализации практически не различаются, т.к. при данном способе обработке новые дефекты на поверхности УНТ не формируются.

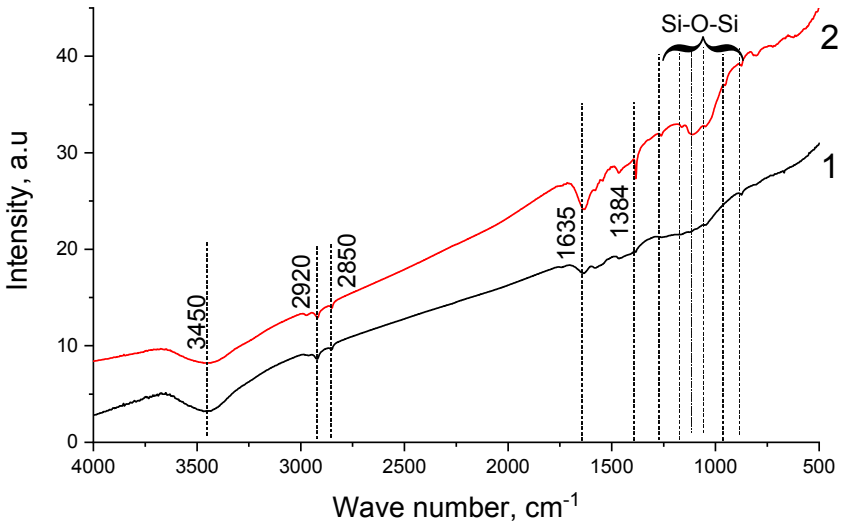


Рис. 1. ИК спектры исходных (1) и силанизированных (2) УНТ.

Существенные различия между силанизированными и исходными УНТ наблюдаются по данным ТГ/ДСК-анализа. Медленное снижение массы функционализированных нанотрубок начинается только при температуре выше 420°С, в то время как исходный материал начинает подвергаться деструкции, начиная с 200-250°С. Остаточная масса после разложения силанизированных УНТ при температуре выше 650°С составляет 20-25 масс%, что соответствует содержанию модифицирующего агента.

По данным рамановского картирования поверхности силиконовых композитов (рис. 2), функционализация способствует более равномерному распределению УНТ в поверхностном слое материала. Исходные УНТ сосредоточены главным образом в объеме композита в виде крупных агломератов. Силанизированные УНТ обнаруживаются в поверхностном слое в виде достаточно равномерно распределенных островков.

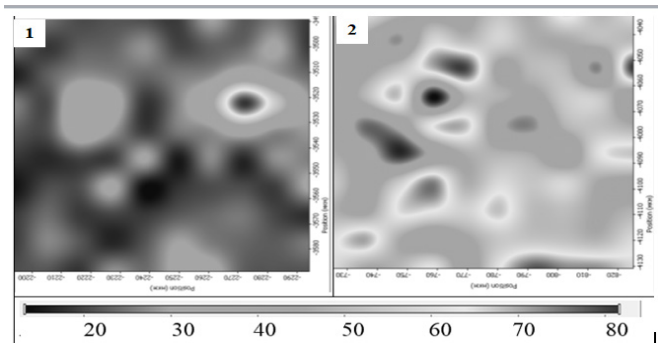


Рис. 2. Распределение интенсивности сигнала G-пика на поверхности силиконового композита, содержащего 1 масс.% исходных (1) и силанизированных (2) УНТ

Данный эффект положительно сказывается на физико-механических свойствах композитов. Функционализированные силаном УНТ в 1,5 раза более эффективно увеличивают электропроводность материала, чем исходные. Полученные композиты проявляют увеличенную термическую стабильность и прочностные характеристики.

В дальнейшем планируется исследовать влияние предварительного окисления УНТ различных морфологических типов на совместимость с аминосиланами и оценить влияние концентрации модификаторов в более широком концентрационном диапазоне на физико-механические характеристики, тепло- и электропроводность. Однако предварительные данные показывают, что силанизация УНТ способствует получению композитов с необходимыми эксплуатационными характеристиками.

ТЕПЛО- ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ВЫСОКОНАПОЛНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИСУЛЬФОНА

Мохаммад Хуссом, Степашкин А.А.

Университет науки и технологий МИСИС. г. Москва

Hussam.mhd22@gmail.com, a.stepashkin@misis.ru

Полимеры и другие материалы, такие как металлы и керамика, в настоящее время используются в широком спектре бытовых и промышленных применений, включая медицину, аэрокосмическую и авиационную отрасли, благодаря их легкому весу, простоте переработки, гибкости и низкой стоимости производства [1]. К сожалению, низкая электро- и теплопроводность ограничивает область применения полимерных материалов. Повышение характеристик полимерных материалов обеспечивается использованием упрочняющих и функциональных наполнителей. Для введения таких наполнителей широко используются технологии экструзионного смешения, но максимальная степень наполнения при этом ограничивается на уровне 20-30 масс %. Такие уровни наполнения часто лежат ниже порога перкаляции и не позволяют существенно повысить проводимость полимерного материала [2-3].

Нами предложено использование растворной технологии, в котором наполнитель сначала пропитывают раствором полимера, а после сушки и удаления растворителя с использованием термического прессования, получают образцы и изделия. Такой подход получения высоконаполненных композиций, позволяет получать материалы с высоким содержанием наполнителя вплоть до 70-80% масс [3-5].

В качестве матричного материала в данном исследовании был выбран полисульфон (ПСФ) Ultrason S 2010 (BASF) обладающий исключительно высокой теплостойкостью. Широкий спектр полезных свойств позволяет превращать полисульфон в высококачественные инженерные компоненты и высоконагруженные изделия массового производства.

Для создания тепло- электропроводящего композитов использовались порошки природного графита (ПГ) (с размером частиц ПГ около 200 мкм (ГЛ-1 ГОСТ 5279-74 — Тайгинский ГОК, г. Кыштым, Россия), искусственного графита (ИГ) марки ГМЗ со средним размером частиц около 50 мкм и терморасширенного графита. Терморасширенный графит получен методом интеркаляции природного графита серной кислотой.

Сканирующую электронную микроскопию (СЭМ, TESCAN VEGA, Брно, Чехия) использовали для исследования поверхности излома композита с целью оценки дисперсии частиц графита. Теплопроводность полученных образцов определяли на основе измерений температуропроводности определяемой методом лазерной вспышки (по ASTM E1461) на приборе Netzsch LFA447 nanoflash.

Термические характеристики полисульфоновых и углеродных наполнителей, такие как их температуры плавления и разложения, а также температура стеклования, были изучены качественно и количественно с помощью ДСК.

В соответствии со стандартом ISO 1183-1:2019 плотность образцов измеряли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде и этаноле с использованием аналитических весов AND GR 202, снабженных приставкой для гидростатических взвешиваний AD-1653. Образец взвешивали на воздухе с точностью до 0,001 г для измерения его плотности. При температуре 20 ± 2 °C в цилиндр наливали 150 мл этилового спирта или дистиллированной воды и после помещения образца в жидкость повторно взвешивали. Плотность образца в г/см3 рассчитывается по формуле

Исследование электропроводности предлагаемых материалов проводили на образцах прямоугольной формы размером 10 мм × 2 мм × 2 мм; на установке для измерения электропроводности и термоЭДС (АЛКГТ-1 (ООО «КРИОТЕЛ»), Москва, Россия).

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). На образцах прямоугольного сечения (80 ×10×3 мм) методом горячего прессования.

Высокий уровень наполнения позволил нам достичь теплопроводности 7,35 Вт/м·К при использовании 50 масс. % природного графита и электропроводности 52,9 См/см при использовании 50 масс. % природного графита.

По наполнению порог протекания полученных композитов продемонстрирован на уровне 50 %, а значительное увеличение тепло- и электропроводности связано с увеличением плотности прессованных образцов выше 1,5 г/см^3.

В результате механических испытаний, которые были представлены в виде испытаний на изгиб, растяжение и сжатие, установлено, что прочность изменяется по мере увеличения содержания наполнителя. Результаты механических испытания представлены в таблице 1.

Таблица 1. Механические свойства композитов на основе ПСФ с наполнителями ПГ, ИГ и ТРГ.

Содержание наполнителя, масс. %	Максимальная прочность на изгиб МПа			Максимальный предел прочности при растяжении, МПа			Максимальная прочность на сжатие, МПа		
	ПГ	ИГ	ТРГ	ПГ	ИГ	ТРГ	ПГ	ИГ	ТРГ
30	41.73±4.5	38.43±3.4	55.79±3.1	16.22±1.8	19.18±2.2	15.02±2.1	24.01±2.4	47.69±4.1	19.32±2.5
40	31.89±2.5	35.07±3.5	42.38±4.6	15.44±2.1	25.6±2.4	16.48±1.8	21.36±2.1	54.75±4.5	25.44±3.1
50	32.14±3.4	33.28±3.8	32.56±3.8	14.52±1.6	25.77±2.6	15.47±1.7	20.41±1.9	56.11±4.3	25.79±2.9
60	26.34±2.3	27.65±3.6	25.57±4.1	11.36±1.2	23.29±2.4	14.13±1.6	17.15±1.6	52.14±4.2	19.34±2.5
70	24.07±3.2	5.2±4.2	19.05±2.1	9.75±1.1	8.97±1.1	11.12±1.2	17.6±2.3	34.45±3.5	17.16±2.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Dhandapani, E.; Thangarasu, S.; Ramesh, S.; Ramesh, K.; Vasudevan, R.; Duraisamy, N. Recent development and prospective of carbonaceous material, conducting polymer and their composite electrode materials for supercapacitor—A review. *J. Energy Storage* **2022**, *52*, 104937.
2. Chen, J.; Huang, X.; Sun, B.; Jiang, P. Highly thermally conductive yet electrically insulating polymer/boron nitride nanosheets nanocomposite films for improved thermal management capability. *ACS Nano* **2019**, *13*, 337–345.
3. Yang, S.; Li, W.; Bai, S.; Wang, Q. Fabrication of morphologically controlled composites with high thermal conductivity and dielectric performance from aluminum nanoflake and recycled plastic package. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 3388–3399.
4. Xu, Y.; Wang, X.; Zhou, J.; Song, B.; Jiang, Z.; Emy, L.; Huberman, S.; Gleason, K.K.; Chen, G. Molecular engineered conjugated polymer with high thermal conductivity. *Sci. Adv.* **2018**, *4*, aar3031.
5. Sha, L.; Chen, Z.; Chen, Z.; Zhang, A.; Yang, Z. Polylactic Acid Based Nanocomposites: Promising Safe and Biodegradable Materials in Biomedical Field. *Int. J. Polym. Sci.* **2016**, *2016*, 6869154.

ВЛИЯНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ И ПРИМЕСЕЙ ЭТАНА НА ЦИКЛИЧЕСКОЕ ХРАНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ГАЗА В НАКОПИТЕЛЕ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ИЗ ТОРФА

Чугаев С.С., Стриженов Е.М., Школин А.В., Меньщиков И.Е.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

chugaev@phyche.ac.ru

Основными недостатками систем адсорбированного природного газа (АПГ) являются тепловые эффекты адсорбции/десорбции, снижающие эффективность заправки/выдачи газа [1, 2], а также накопление в адсорбционном материале в результате циклической работы системы высококипящих углеводородов C_{2+}, входящих в состав природного газа. Так в работе [3] показано, что накопление примесных углеводородов C_{2+} в адсорбенте при использовании природного газа с содержанием метана около 92,18 % приводит к снижению эффективности системы хранения на 50 % после 700 циклов заправки природным газом, что соответствует пробегу автомобиля около 250 000 км.

В работе [4] изучены свойства нанопористого активного угля АСРК, синтезированного из дешевого торфяного сырья, адсорбция двух основных компонентов природного газа метана и этана на данном адсорбенте и адсорбция их смесей методами теории идеального адсорбированного раствора (IAST) и молекулярного моделирования. В данной работе рассмотрен циклический режим заправки и выдачи природного газа из модельного хранилища, оснащенного синтезированным адсорбентом, показано влияние накопления этана и терморегулирования адсорбционной системы на высшую теплотворную способность (HHV) выдаваемого газа.

Для оценки влияния тепловых эффектов и наличия примесей этана в бинарной смеси с метаном было проведено моделирование циклических процессов заправки и выдачи газа методом идеального адсорбционного раствора. В исходном состоянии адсорбционное хранилище объемом 1 $м^3$ заполнено чистым метаном при давлении 0,1 МПа и температуре 293 К. Накопитель заправляется до 3,5 МПа. Подаваемый газ имеет давление 3,5 МПа и температуру 293 К. Газ выходит из хранилища при переменных условиях, соответствующих условиям в хранилище.

Для оценки влияния примесей в системах хранения топлива следует учитывать, что оба рассматриваемых газа являются горючими и целевыми. Поэтому влияние примесей следует оценивать с позиции потерь энергоемкости накопителя. Этот же подход позволяет учитывать тепловые эффекты адсорбции и десорбции, выражающиеся в меньшей активной емкости адсорбционной системы. Привычный подход к оценке активной емкости адсорбционного накопителя по объему ($м^3$ газа на $м^3$ объема) неверен, так как 1 $м^3$ этана при нормальных условиях (101 325 Па и 293,15 К) имеет теплоту сгорания на 76 % больше, чем 1 $м^3$ метана.

На рисунке 1 приведены зависимости высшей теплотворной способности выдаваемого газа из хранилища объемом 1 $м^3$ на основе нанопористого углеродного адсорбента АСРК от номера цикла для различных видов заправки до давления 3,5 МПа и выдачи до 0,1 МПа: «адиабатная», «изотермическая» и «терморегулируемая», т.е. с охлаждением при заправке до 293 К и нагревом при выдаче газа до 333 К.

Адиабатный режим существенно снижает активную энергоемкость накопителя: на 27–33% по сравнению с изотермическим процессом при том же составе подаваемого газа. Это влияние тепловых эффектов адсорбции и десорбции. В адиабатном режиме накопление этана практически не влияет на активную энергоемкость накопителя: потери метана со временем компенсируются большим количеством выделяющегося этана. «Вредное» накопление этана более заметно в изотермических и терморегулируемых режимах: с течением времени активная энергоемкость накопителя снижается до определенного стационарного значения. В изотермическом режиме концентрация этана в подаваемом газе равная 10 % приводит к потере эффективности на 16,6 % по

сравнению с работой на чистом метане. Накопление этана больше влияет на изотермический режим.

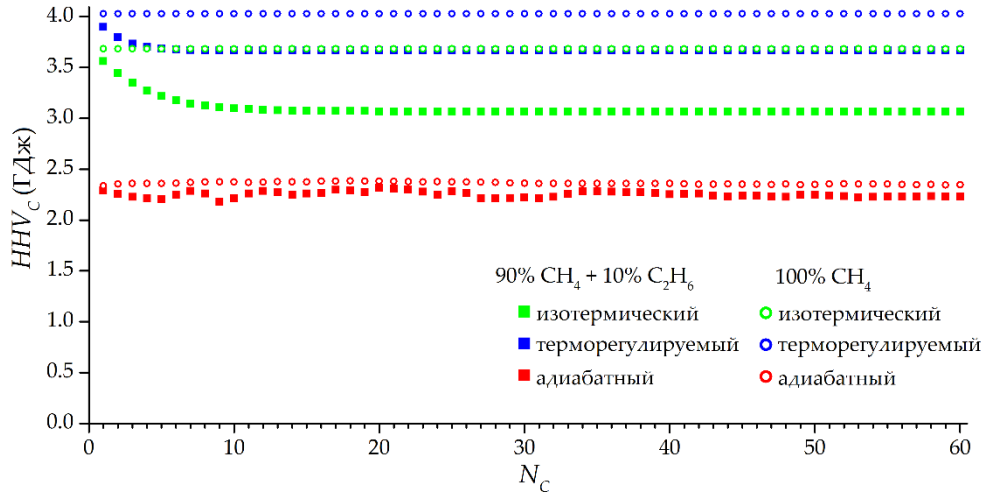


Рис. 1. Зависимость высшей теплотворной способности газовой смеси, выходящей за один цикл из хранилища объемом 1 м^3 на основе адсорбента АСРК, от номера цикла. Закрашенные точки соответствуют смеси 90 % метана и 10 % этана. Пустые точки соответствуют чистому метану

Преимущество в энергетической емкости терморегулируемого режима по сравнению с изотермическим зависит от состава подаваемого газа: при большом числе циклов преимущество составляет 9,4 % на чистом метане и 19,5 % на подаваемом в систему природном газе с 10 % этана. Т.е. терморегулируемый режим позволяет более эффективно удалять этан и способствует уменьшению его накопления. Из рисунка 1 также видно, что терморегулирование сокращает продолжительность выхода на устойчивый периодический режим по сравнению с изотермическим режимом, в то время как адиабатный режим может быть неустойчивым достаточно длительное время. В целом для достижения примерно установившегося значения энергии сгорания достаточно около 20 циклов во всех рассмотренных режимах, однако накопление этана в рассматриваемых процессах продолжается и после 20 циклов.

Результаты моделирования показывают, что область эффективного применения адсорбционных накопителей на реальном природном газе с примесями меньше, чем в случае анализа их работы на чистом метане. Игнорирование примесей на этапе проектирования адсорбционных хранилищ может привести к завышенным и нереалистичным ожиданиям и негативно отразится на их реальной работе.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 122011300053-8 «Поверхностные явления в коллоидно-дисперсных системах, физико-химическая механика, адсорбционные и хроматографические процессы»

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. et al. 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. Pupier O., Goetz V., Fiscal R. Effect of cycling operations on an adsorbed natural gas storage // Chemical Engineering and Processing: Process Intensification. 2005. 44. P. 71–79.

4. Shkolin A.V., Strizhenov E.M., Chugaev S.S. et al. Natural gas storage filled with peat-derived carbon adsorbent: influence of nonisothermal effects and ethane impurities on the storage cycle // Nanomaterials. 2022. 12. P. 1-23.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА ПАРАМЕТРЫ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ГРАФЕНА И ИЗМЕЛЬЧЕННОГО ГРАФИТА

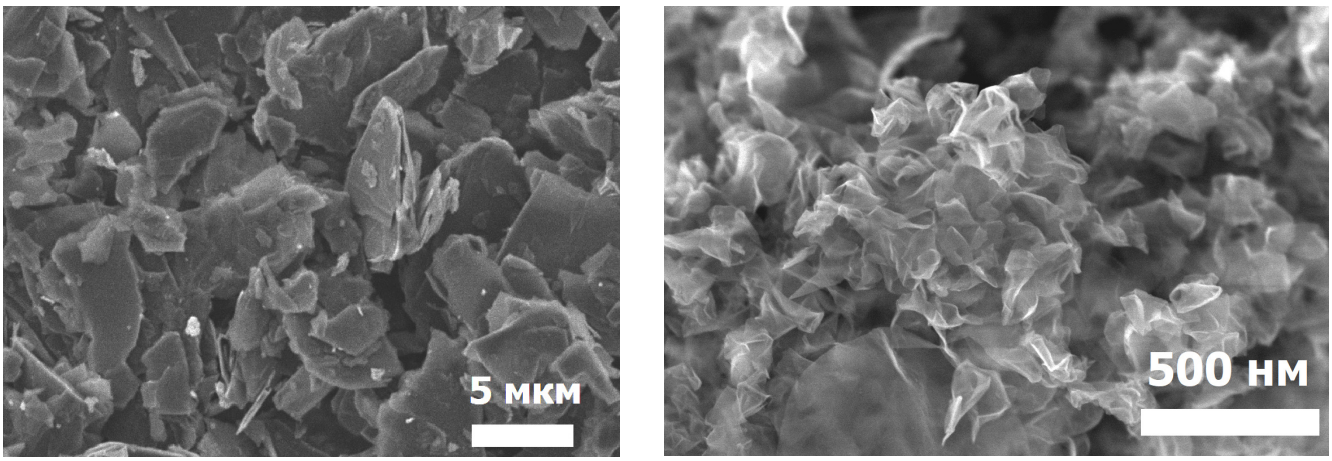
Шавелкина М.Б.[1], Сидорова М. А.[1], Школьников Е.И. [1], Братков И.О.[2]

[1] Объединенный институт высоких температур РАН, Москва
[2] Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

Mshavelkina@gmail.com

Графен, благодаря высокому аспектному отношению, обладает уникальными свойствами [1]. Он широко применяется в различных областях материаловедения, улучшая потребительские свойства исходных материалов. Солнечные элементы, батареи, суперконденсаторы, водородные элементы, топливные элементы, нагревательные панели на гибкой подложке — наиболее распространенные области применения графена в энергетике. В зависимости от способа получения свойства данной углеродной структуры варьируются в широких пределах [2]. Различают два подхода «сверху-вниз» и «снизу-вверх». В представленном исследовании использовались образцы, полученные при механической обработке графита с получением чешуйчатого графита («сверху-вниз»), и графена, состоящего из нескольких слоев Графен синтезирован при пиролизе углеводородов в плазмохимическом реакторе («снизу-вверх») [3].

Для описания свойств пористых материалов использовались: удельная поверхность, пористость и удельный объём пор. Размер пор в материалах с корпускулярной структурой определяется размерами исходных частиц, плотностью их упаковки и степенью их срастания, а форма пор в основном определяется морфологией частиц и плотностью их упаковки. Таким образом, для проведения корректного расчёта распределения пор по размерам необходимо обладать информацией о форме пор, что позволит сделать правильный выбор уравнения для расчётов. Такая информация была получена на основании данных электронной микроскопии (сканирующей и просвечивающей) и из предыстории получения материала. Из рисунка 1 видно, что графит состоит из плоских слоев (рис.1а), а графен представляет собой чешуйки из изогнутых слоев (рис. 1б), при этом оба материала обладают корпускулярной структурой.



а б

Рис. 1. Морфология чешуйчатого графита (а); морфология графена (б)

Процесс измерения адсорбции заключался в периодическом изменении давления адсорбата (гравиметрический метод). Для расчёта распределения объёма и поверхности пор по размерам использовалась модель, предложенная Уиллером для адсорбции/десорбции в цилиндрических порах [4], и метод Доллимора–Хилла [5]. Результаты сравнительного анализа пористой структуры на основе десорбционных изотерм приведены в Таблице.

Таблица

Результаты исследований

Образец	Удельный объем пор, $см^3/г$	Удельная поверхность, $м^2/г$
Чешуйчатый графит	0.2	40
Графен	5.6	450

В целом, охарактеризована текстура и закономерности структурообразования графена и чешуйчатого графита. Показано, что разработка композитов для энергетики на основе графена, синтезированного в плазменных условиях, более эффективно, чем механически расслоенного графита.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерством науки и высшего образования Российской федерации в рамках государственного задания № 075-01129-23-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Novoselov K. S., Falko V. I., Colombo L. et al. Roadmap for Graphene // Nature 2012. V. 490. P. 192–200.
2. Kumar S., Himanshi, Prakash J. et al. Review on Properties and Environmental Applications of Graphene and Its Derivative-Based Composites // Catalysts 2023. V. 13. P. 111.
3. Shavelkina M. B., Ivanov P. P., Bocharov A. N. et al. 1D modeling of the equilibrium plasma flow in the scope of direct current plasma torch assisted graphene synthesis // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. V.52. Issue 49. P. 495202.
4. Wheeler A. Reaction rates and selectivity in catalyst pores. In: Emmett, P.H. (eds.) Catalysis, 1955. V. 2, P. 105–165. Reinhold, New York.
5. Школьников Е.И., Вервикишко (Виткина) Д.Е. Особенности нанопористой структуры углеродных материалов. Метод Лимитированного Испарения // Теплофизика Высоких Температур. 2010. Т.48. №6. С. 854-861.

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОРОШКА ПОЛИАМИДА ДЛЯ 3D ПЕЧАТИ, НАПОЛНЕННОГО ОДНОСТЕННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Шиянова К.А.[1], Торкунов М.К. [1], Рывкина Н.Г. [1], Чмутин И.А.[2], Мельников В.П.[1]

[1] ФИЦ ХФ РАН, Москва
[2] РТУ МИРЭА, Москва

shiyanovakseniya@mail.ru

В последнее время большое внимание со стороны исследователей посвящается использованию углеродных наноматериалов в качестве наполнителей для создания электропроводящих композитов. Углеродные наноматериалы обладают уникальными свойствами, среди которых высокая механическая прочность, отличная электро- и теплопроводность, высокая удельная поверхность. Эти характеристики обуславливают большие перспективы использования углеродных наноматериалов для создания электропроводящих полимерных композитов. Электропроводящие полимерные нанокомпозиты широко используются для таких изделий, как экраны от электромагнитных помех, антистатические покрытия, гибкие устройства, датчики определения деформации.

Получение легких, многофункциональных, электропроводящих материалов с возможностью быть использованными в 3D печати является актуальной задачей для различных областей науки и техники. Использование аддитивных технологий способствует удешевлению и интенсификации производства различных, сложных изделий, за счет простоты и универсальности предлагаемых методов. Так, метод 3D печати SLS (селективное лазерное спекание) является одной из наиболее перспективных методик получения изделий так как позволяет использовать сырье на основе керамики, металлов и полимеров. SLS – это технология аддитивного производства изделий в которой порошок материала избирательно нагревается и спекается слой за слоем с помощью лазерного луча твердотельного (для небольших настольных принтеров) или CO_2 лазера.

Цель данной работы заключается в том, что для дальнейшего развития аддитивных технологии в целом, и в частности, метода селективного лазерного спекания, в настоящее время, требуется разработка новых материалов, главным образом функциональных и со специальными свойствами. Например, материал для 3D печати изделий, обладающий высокими значениями электропроводности.

В рамках работы был получен порошок полиамида-12, покрытый различным содержанием одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ). Количество ОУНТ варьировали от 0,01 до 2 мас.%. С помощью сканирующей электронной микроскопии было проанализировано качество и равномерность покрытия. Также полученный порошок с покрытием исследовали на соответствие требованиям, предъявляемым порошкам для 3D печати, а именно уплотняемость, сыпучесть, размер и формы частицу порошка, коэффициент поглощения и прохождения оптического излучения. Из полученного порошка полиамида-12/ОУНТ посредством горячего прессования были сформированы диски диаметром 12 мм для исследования значений электропроводности. Максимальное значение электропроводности достигается при 2 мас.% ОУНТ и составляет 3.25 См/м. Таким образом, полученные порошки полиамид-12/ОУНТ могут быть использованы как материал для 3D печати для создания антистатических материалов, а также экранов электромагнитных волн поглощающего типа.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСШИРЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А.

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

shkolin@phyche.ac.ru

Микропористое твердое тело проявляет заметные деформационные эффекты как с изменением температуры [1], так и в процессе адсорбции [2]. Эффект деформации, стимулированной температурой, особенно заметен для микропористых материалов. В адсорбционных процессах, протекающих в широких интервалах температур, два типа деформационных эффекта конкурируют между собой, что приводит к многообразию проявлений деформационных эффектов. Для развития фундаментальных основ теории деформации пористых тел необходимо исследовать эти эффекты по отдельности. При этом важной и актуальной представляется именно задача исследования деформации, стимулированной температурой, т.к. именно состояние твердого пористого тела в зависимости от температуры определяет уровень отсчета для развития эффектов адсорбционной деформации.

В работе проведены макроскопические дилатометрические измерения относительной линейной деформации нанопористых углеродных адсорбентов, синтезированных из торфа СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4, АРТ-1 и каменноугольного сырья АР-В, стимулированной температурой в интервале от 223 до 573 K в условиях вакуума. Измерения проводились на специализированном стенде [3] в вакууме: давление в дилатометре не превышало 1 Па. Эксперимент проводили в несколько серий. Перед проведением серий экспериментов адсорбент регенерировали при температуре 573 K в течение 24 часов. Перед каждой серией адсорбент регенерировали не менее 4 часов при температуре 573 K до остаточного давления менее 0,1 Па. Условия вакуума создавались для исключения влияния эффекта деформации, стимулированной адсорбцией, так как было показано в [4], даже малые величины адсорбции могут приводить к значительным деформационным эффектам. Результаты серий измерений были объединены в единый массив данных.

Результаты исследований выявили, что при температурах выше 293 K адсорбент расширяется с ростом температуры, что характерно для подавляющего большинства твердых тел. Значения термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) $<\alpha>$, измеренные в интервале температур от 293 до 573 K (20–300 ºС) для промышленных углеродных адсорбентов, произведенных из торфа (СКТ-3, Sorbonorit-4, Sorbonorit-KB4 и АРТ-1) и каменноугольного сырья (АР-В) составляют порядка $(30\text{-}50)\cdot10^{-6}$ 1/K существенно превышают ТКЛР графита в плоскостях, перпендикулярных $(25\cdot10^{-6}$ 1/K) и параллельных $(-1\cdot10^{-6}$ 1/K) углеродным слоям. По-видимому, превышение значений ТКЛР этих адсорбентов по сравнению с данными для графита обусловлено, с одной стороны, присутствием аморфной фазы в их составе, а, с другой, наличием развитой пористости, характеризуемой широким распределением пор по размерам.

В пользу этой гипотезы свидетельствуют результаты исследования ТКЛР графита [5], в которых было показано, что тепловое расширение графита определяется: тепловым расширением кристаллической решетки, проявляющим высокую степень анизотропии свойств, степенью преимущественной ориентации углеродных слоев и относительной пористостью. Как было показано в [4, 6] в отличие от кристаллического графита в 1 грамме гранул нанопористых углеродных адсорбентов содержится порядка 10^{16} графитоподобных нанокристаллитов размерами от 0.6 до 3 нм. При этом их ориентация хаотична. Число щелевидных микропор в нанокристаллитах может достигать порядка 10^{20}. Нанокристаллиты соединены между собой аморфным углеродом. Разупорядоченность кристаллов углерода с многочисленными дефектами структуры – микропорами, обеспечивает усиление температурной деформации углеродного адсорбента.

При более низких температурах для исследованных адсорбентов может наблюдаться наблюдается минимум и изменение знака зависимости $\Delta l/l = f(T)$, т.е. появление отрицательного, или обратного коэффициента термического расширения [6], причина которого связана с анизотропией термической деформации. Как отмечалось, структура углеродных адсорбентов имеет общее со структурой графита, а именно для них характерно существенное различие сил между атомов углерода в слое (ковалентные связи) и между слоями углерода (Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия). Эти различия и объясняют появление отрицательного ТКЛР. Ковалентные связи атомов в слое столь велики, по сравнению с Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями, что каждый слой деформируется как жесткая пластина. Поэтому в области низких температур увеличение температуры приводит к расширению слоя, которое в свою очередь приводит к боковому сжатию слоя большего по величине расширения слоя. В результате наблюдается довольно широкий диапазон температур при котором наблюдается сжатие графита. Затем расширение в плоскости слоя становится сравнимым с боковым сжатием, ТКЛР обращается в ноль и становится положительным с увеличением температуры. В адсорбенте графитоподобные нанокристаллиты, содержащие микропоры ориентированы равновероятно по объему, поэтому в макроскопических измерениях во всех осях наблюдается наложение ТКЛР для графитоподобных структур в плоскости как параллельной, так и перпендикулярной слоям углерода [5]. Помимо этого, углеродные слои – стенки пор находятся на большем расстоянии, что приводит к смещению баланса сил и появлению положительного ТКЛР в области более высоких температур.

Помимо этого, на обратный коэффициент термического расширения может оказывать влияние наличия интеркалированных в углеродную матрицу примесных атомов, часть из которых имеют заряд, и дефектов углеродной структуры, что может также приводить к отрицательному ТКЛР. Перестроение интеркалированных атомов, как правило, имеющих заряд, в углеродной структуре повышает невибрационный – электростатический вклад в термодинамические функции состояния твердого тела и может приводить к уменьшению энтропии с ростом температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schelling P.K., Keblinski 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. Школин А.В., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. Метод измерения деформации нанопористых материалов, стимулированной адсорбцией газов и паров // Российские нанотехнологии. – 2022. – Т. 17, № 6, – С. 522–531.
4. Shkolin A.V., Men'shchikov I.E., Khozina E.V., Yakovlev V.Yu., Simonov V.N., Fomkin A.A.: Deformation of microporous carbon adsorbent Sorbonorit-4 during methane adsorption. Journal of Chemical & Engineering Data. 67, 1699–1714 (2022).
5. Shkolin, A.V., Men’shchikov, I.E., Khozina, E.V. et al. Isotropic and anisotropic properties of adsorption-induced deformation of porous carbon materials. Adsorption (2022). https://doi.org/10.1007/s10450-022-00370-y
6. Barrera G. D., Bruno J. A. O., Barron T. H. K., Allan N. L. Negative thermal expansion // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – V. 17. – №. 4. – P. R217.

КАК МЕНЯЮТСЯ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ПРИ ВВЕДЕНИИ ОКСИДА ГРАФЕНА (МЕНЕЕ 2 ВЕС. %)

Шульга Ю.М.

Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, пр. Академика Семенова 1, Черноголовка, Московская обл., 1142432 Россия

yshulga@gmail.com

Настоящее сообщение является миниобзором работ, выполненных нашей группой в последнее время (2020-2023 гг) по полимерным композитам с малым содержанием оксида графена (ОГ) [1-6]. В обзоре описываются регулируемые параметры оксида графена, простейшие способы контроля степени восстановления оксида графена, способы получения композитов полимера с малым содержанием оксида графена. Особое внимание уделено особенностям получения композитов с политетрафторэтиленом (ПТФЭ), когда в качестве источника ПТФЭ используется устойчивая водная суспензия Ф-4Д.

Далее описываются конкретные примеры как с помощью небольшой добавки оксида графена можно существенным образом изменить свойства полимера. Отметим сразу, что в настоящем сообщении мы не будем различать ОГ и восстановленный ОГ (ВОГ), потому что в настоящее время нет согласованного критерия границы, когда ОГ переходит в раздел ВОГ. Как известно, восстановление ОГ начинается сразу после его получения под действием таких факторов как нагрев, облучение ультрафиолетом, контакт с такими газами как аммиак. Для контроля за степенью восстановления используемого ОГ можно использовать такие методы как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс, ИК спектроскопию и, как простейший вариант, элементный анализ.

Пример 1. Введение 0.3 вес. % ОГ окрашивает парафин в черный цвет, но практически не влияет на ИК спектры и теплофизические параметры вблизи фазового перехода твердое-жидкое. Однако этой добавки достаточно, что существенным образом изменить поведение парафина в условиях микроволнового облучения.

Пример 2. Синтезированы и охарактеризованы нанокомпозиты на основе полиуретана на водной основе (WPU) и оксида графена (ОГ). Было обнаружено, что после введения ОГ пленки WPU стали механически более жесткими, а модуль Юнга увеличился почти в шесть раз. Показано, что поперечный размер листов ГО влияет на механические свойства композитов WPU/ГО. В частности, композиты с большим поперечным размером листов ГО имеют более высокие значения модуля Юнга. Кроме того, если механические свойства улучшаются при введении ОГ, то водопоглощение уменьшается для WPU, модифицированного небольшими листами ОГ, тогда как оно увеличивается для WPU, модифицированного большими листами ОГ. Обсуждаются возможные причины такого поведения. Пленки WPU/ГО также исследовались методами элементного анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, дифференциальной термогравиметрии и рамановской спектроскопии. Установлено, что введение ОГ в матрицу ПУ сопровождается частичным восстановлением нанолиста оксида графена и увеличением концентрации дефектов в структуре ОГ. Установлено также, что отношение [C/N]ат в приповерхностном слое композитных пленок WPU/ГО возрастает с увеличением содержания оксида графена в композитных пленка.

Пример 3. Синтезированы композитные аэрогели ПТФЭ/ГО при различных их соотношениях. Методом сидящей капли обнаружено, что наружная поверхность является высокогидрофобной с углами смачивания водой 166°–170°. Пористая структура гранул аэрогеля исследована методом эталонной контактной порометрии (МЭКП). Порометрические кривые для октана и воды пересекаются в области мелких пор, что соответствует тому, что удельная поверхность аэрогеля по отношению к воде намного выше, чем по отношению к октану, несмотря на то что, как известно, октан почти идеально смачивает все материалы. Это явление,

квалифицированное нами как супергидрофильность, объясняется набуханием образца в воде в области мезопор вследствие гидратации поверхностных групп –CO и –COH, идентифицированных методом ИК спектроскопии. Таким образом, высокогидрофобные снаружи гранулы композитного аэрогеля ПТФЭ/ГО оказываются супергидрофильными внутри в области мелких пор, что является уникальным явлением. Установлено также, что степень супергидрофильности уменьшается при увеличении доли ПТФЭ в аэрогеле. Рассмотрены причины высокой гидрофобности наружной поверхности частиц аэрогеля. Получены и описаны спектры комбинационного рассеяния (КР) композитных аэрогелей ПТФЭ/ГО. Для описания спектров в области 800–2100 см–1 использованы пять пиков: два гауссиана и три псевдо-фогтовские функции. Установлено, что восстановление гидразином и термическое восстановление по-разному влияют на положение отдельных компонент в спектрах КР. Любая из используемых обработок (восстановление в гидразине, последующий отжиг при 250°C, отжиг при 370°C) композитного аэрогеля ПТФЭ/ГО приводит к уменьшению среднего размера графеновых кристаллитов.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания (номер государственной регистрации AAAA-A19-119032690060-9).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shulga Y.M., Baskakov S.A., Kabachkov E.N. et al** “Preparation and Characterization of a Flexible Composite rGO-PTFE Film for a Supercapacitor Current Collector”, Langmuir 2020. V. 36. P. 8680.
2. **Shulga Y.M., Kabachkov E.N., Korepanov V.I. et al** “Concentration of C sp^3 Atoms and Other Properties of an Activated Carbon with over 3000 m^2/g BET Surface Area”, Nanomaterals. 2021. V. 11. P. 1324.
3. **Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N. et al** “Peculiarities and consequences of combustion of isopropanol sorbat from PTFE-rGO Aerogel”. Langmuir 2021. V. 37. P. 10233.
4. **Вольфкович Ю.М., Сосенкин В.Е., Баскаков С.А. и др.** “Композитные аэрогели “восстановленный оксид графена-политетрафторэтилен”, их высокогидрофобность и супергидрофильность”, Коллоидный журнал 2022. V. 84. P. 396.
5. **Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Dvoretskaya E.V. et al** “Waterborne polyurethane/graphene oxide composites: mechanical and water absorption properties”. Materials 2023. V. 16. P. 178.
6. **Baskakov S.A., Baskakova Y.V., Kabachkov E.N. et al** “Waterborne polyurethane/graphene oxide composites: mechanical and water absorption properties”. Nanomaterials 2023. V. 13. P. 553.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОАЛМАЗА С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТОДОМ ТЕРМОГРАВИМЕТРИИ

Ярыкин Д.И.[1], **Киселев М.Р.**[1], **Спицын Б.В.**[1], **Буряк А.К.**[1], **Бацанов С.С.**[2]

[1] Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва
[2] ФГУП «ВНИИФТРИ», Менделеево, Московская обл.

d.yarykin@rambler.ru

Хорошо известны две стратегии получения новых наноматериалов: диспергирование объемного материала и агрегация атомов, радикалов или ионов. Однако уже в случае наличия доступного наноматериала целесообразно прибегать к так называемой «фланговой» стратегии – то есть к изменению физикохимии поверхности путем дополнительной очистки или направленного модифицирования посредством газофазной или жидкофазной обработки [1].

Наноалмаз (НА) представляет собой ультрадисперсные алмазные частицы средним размером около 4 нм. На поверхности частиц находятся различные функциональные группы, позволяющие проводить направленное модифицирование [2]. В настоящей работе проведено сравнение свойств поверхности образцов НА после кипячения в хлорной кислоте и после высокотемпературной обработки газообразным водородом.

Установлено, что исходный образец детонационного НА содержит 6% зольного остатка, причем по данным рентгенофлуоресцентного анализа основной вклад в него вносят железо, кремний, кальций и титан. Была проведена процедура предварительной химической очистки исходного образца: на первой стадии для удаления оксидов кремния и титана проводилось сплавление со щелочью, а затем для очистки от железа и других металлов – кипячение в «царской водке». Согласно данным термогравиметрического анализа (ТГА) такая двухстадийная обработка позволила снизить содержание несгораемых примесей до 0.1%.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии установлено, что теплота, выделяющаяся при нагревании НА на воздухе до 700°С, составляет 13.4 кДж/г для образца НА после двухстадийной очистки, а для дополнительно гидрированного и окисленного образцов НА – 15.1 и 11.1 кДж/г соответственно. ТГА в токе аргона позволил определить массовую долю примесей, претерпевающих термодесорбцию, которая составила 5.5, 9.6 и 16,0% для восстановленного, исходного и окисленного образцов соответственно.

Спектры ИК, полученные в режиме диффузного отражения для образцов НА, существенно различаются по интенсивности сигнала, соответствующего карбонильной группе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spitsyn B.V. et al. // Diam. Relat. Mater. 2006. V. 15. P. 296.
2. Кулакова И.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 621.

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА (ШУНГИТА)

Яшина М.В., Маркова М.Е., Матвеева В.Г., Степачёва А.А.

Тверской государственный технический универсиетет, Тверь

Elena69lab@yandex.ru

Разработка катализаторов играет важную роль в химической технологии. Катализатор должен характеризоваться высокой активностью и проявлять высокую селективность по отношению к требуемым продуктам. Кроме того, важным фактором является стабильность катализатора [1]. Выбор носителя для стабилизации каталитически активных частиц является важным фактором при разработке новых катализаторов. Материалы, используемые в качестве носителя, должны обладать высокой пористостью и адсорбционной способностью, а также, в зависимости от реакции, кислотными центрами Льюиса или Брёнстеда.

Шунгит - природный фуллереноподобный материал является одной из аллотропных модификаций углерода. Шунгит обладает высокой сорбционной способностью и высокими восстановительными свойствами. Основными свойствами этого материала являются: плотность 2,1-2,4 г/см^3, прочность на сжатие 100-200 МПа, электропроводность 1500 см/м, теплопроводность 3,8 Вт/м, адсорбционная способность 20 м^2/г. Шунгит - дешевый материал, широко используемый для очистки воды в России. Поэтому этот материал хорошо подходит в качестве носителя для катализаторов [2]. В настоящей работе были разработаны катализаторы на основе шунгита для превращения кислородсодержащих соединений биомассы в углеводороды.

Синтез катализаторов проводили с использованием метода осаждения в субкритической воде [3]. В качестве предшественников активной фазы использовались нитраты никеля, палладия, платины и рутения. Для синтезированных катализаторов на основе шунгита было проведено исследование пористой структуры, элементного состава, состава поверхности. Было обнаружено, что при обработке шунгита в условиях синтеза катализатора площадь поверхности носителя увеличилась почти в 2 раза (Таблица 1). Это можно объяснить вымыванием некоторых соединений (например, оксидов щелочных металлов, кремнезема и оксида алюминия) из носителя при синтезе, что было подтверждено элементным анализом (Таблица 2). Следует отметить, что осаждение активной фазы не привело к изменениям пористой структуры по сравнению с обработанным шунгитом. Это указывает на то, что соль-предшественник металла не влияет на текстурные свойства катализатора, а гидротермальные условия играют важную роль в формировании пористости катализатора.

Таблица 1

Площадь поверхности исходного и обработанного в условиях синтеза шунгита

Образец	$S_{БЭТ}$, м^2/г	$S_{Ленгмюр}$, м^2/г	$S_{t\text{-график}}$, м^2/г	$V_{пор}$, см^3/г
Шунгит	22.24	20.96	24.56	0.049
Обработанный шунгит	39.58	36.02	44.90	0.061

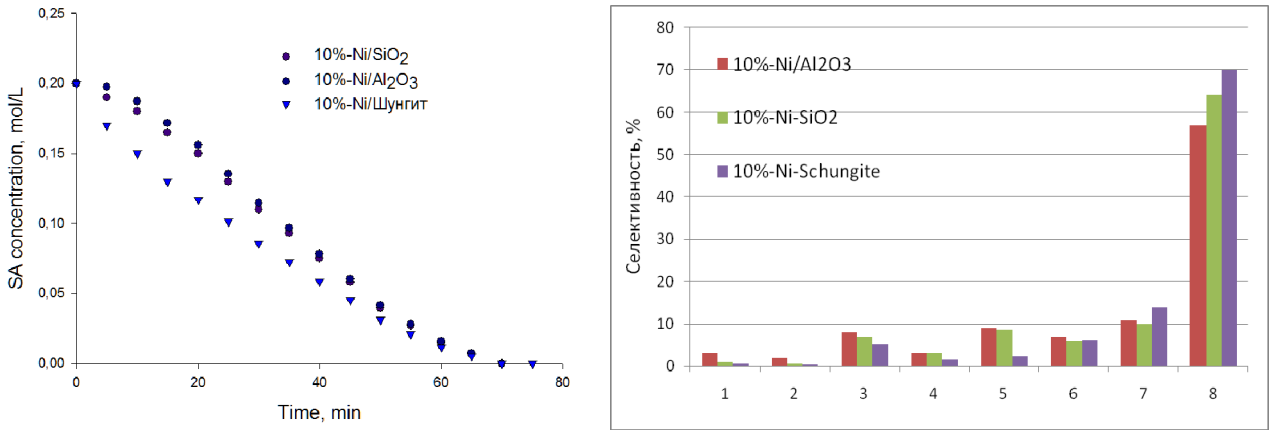
Таблица 2

Элементный состав исходного и обработанного в условиях синтеза шунгита

Образец	Содержание, масс. %							
	C	Si	Al	Fe	S	O	K	Mg
Шунгит	31.2	26.6	2.1	1.1	1.2	35.7	1.3	0.8
Обработанный шунгит	35.4	25.4	1.9	1.0	1.1	34.4	0.6	0.2

Синтезированные катализаторы были протестированы в реакции дезоксигенации стеариновой кислоты. Эксперименты по дезоксигенированию проводили в многореакторной системе Parr Series 5000 (Parr Instrument, США) согласно процедуре, описанной в [3]. Жидкую фазу анализировали с помощью газового хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония), оснащенного хроматографической колонкой HP-1MS длиной 30 м, диаметром 0,25 мм и толщиной пленки 0,25 мкм.

Чтобы сравнить каталитическую активность разработанного катализатора на основе шунгита, Ni-содержащие образцы, нанесенные на оксид кремния и оксид алюминия, были синтезированы с использованием того же метода [3] (Рис. 1). Видно, что относительная скорость процесса в присутствии 10%-Ni/шунгита в два раза выше, чем для 10%-Ni/Al_2O_3 и 10%-Ni/SiO_2. Катализатор на основе шунгита обеспечивает более высокую селективность в отношении образования гептадекана (около 70 мас. %) по сравнению с катализаторами на основе оксида кремния и оксида алюминия. Однако наблюдались некоторые продукты крекинга (C_{12}-C_{16}). Это может быть связано с более низкой кислотностью шунгита и присутствием щелочных металлов, которые могут играть роль промоторов Ni.



а б

Рис. 1. Кинетические кривые расходования стераиновой кислоты (а); селективность к образованию продуктов дезоксигенации (б)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-10096.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arun N., Sharma R.V., Dalai A.K. Green diesel synthesis by hydrodeoxygenation of bio-based feedstocks: strategies for catalyst design and development // Renewable & Sustainable Energy Reviews. 2015. Vol. 48. P. 240–255.
2. Mosin O.V., Ignatov I. Composition and structural properties of fullerene analogous mineral shungite // Journal of nano and microsystem technique. 2013. Vol. 1. P. 32–40.
3. Stepacheva A.A. Markova M.E. Matveeva V.G. et al. Novel catalyst synthesized by hydrothermal method for fatty acid conversion into hydrocarbons // Chemical Engineering Transactions. 2019. Vol. 74. P. 223-228.

ENHANCEMENT OF ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE AND LIFESPAN OF LITHIUM-SULFUR BATTERIES BY USE OF FLUORINATED MWCNT COATED CELL SEPARATOR

Salpekar D.[1], Dong C.[1], Oliveira E.F.[1,2,3], Khabashesku V.N.[1], Gao G.[1], Ojha V.[1], Vajtai R.[1], Galvao D.S.[2,3], Babu G.[1], Ajayan P.M.[1]

[1]Department of Material Science and Nanoengineering, Rice University, Houston, TX 77005, USA
[2]Group of Organic Solids and New Materials, Gleb Wataghin Institute of Physics, University of Campinas (UNICAMP), Campinas 13083-970, SP, Brazil
[3]Center for Computational Engineering & Sciences (CCES), University of Campinas (UNICAMP), Campinas 13083-970, SP, Brazil

khval@rice.edu

Lithium-sulfur battery (Li-S) is considered the next generation rechargeable energy storage device due to a high theoretical capacity of sulfur (1675 mAh g^{-1}) and its low-cost. [1]. However, the commercial progress of Li-S batteries is hindered by polysulfide (PS) shuttling, as polysulfides are charged species formed during discharge process and tend to escape from the cathode matrix and corrode the anode (metallic lithium) [2]. Therefore, cycle life and volumetric energy density need to be addressed before Li-S batteries become ready for mass electrification. Nevertheless, there is lot of interest in aviation sector and grid storage given their light weight and high energy density with combination of easily sourced materials. Particularly, this work addresses the key challenge of PS shuttling as modified separator inhibits the passage of polysulfides from cathode to anode side and thus improves the cycle life of Li-S battery.

Recently, there has been growing interest in developing permeable "bifunctional separator" membranes to alleviate PS shuttle. Carbon-based materials with good natural electrical conductivity, such as mesoporous carbon, MWCNTs, and microporous carbon paper, were shown to function as a "second current collector" and as a trap for polysulfides. Although these materials demonstrate an enhanced cell performance, they do not provide strong chemical interaction with polysulfide species. To compensate for this problem, the chemical interaction of PS and the interlayer have been significantly enhanced by incorporating oxygen, nitrogen, and fluorine moieties onto the separator surface [3].

In this work, a fluorinated multi-walled carbon nanotubes (F-MWCNTs) coating has been applied to a polypropylene Celgard separator as a modified interlayer to minimize polysulfide shuttle. MWCNTs were fluorinated [4] to obtain F-MWCNT samples with 15% and 27% atomic percentages of fluorine. They were designated as FMWCNT-15 and FMWCNT-27, respectively. Mild fluorination does not affect the inherent graphitic structure of carbon nanotubes as shown by transmission electron microscopy (TEM). FMWCNT-27 nanotubes show a diameter ranging from 15–20 nm (Figure 1a).

The separator coating slurry was made by mixing of F-MWCNT or MWCNT, and polyvinylidene difluoride (PVDF) (9:1 by weight) in N-Methyl-2-Pyrrolidone (NMP). Slurry was coated on a Celgard sheet to a thickness of 90 µm, dried overnight at 60 °C under vacuum and punched into a 16 mm diameter disks (Figure 1b). An average loading of 0.15 mg/cm^2 was obtained for F-MWCNT and MWCNT on the separator. Electrochemical cell was assembled by mixing a 7:3 by weight sulfur-graphene composite with PVDF in a ratio of 9:1 in NMP and coated onto stainless steel disks followed by overnight drying at 60 °C under vacuum. Three Li-S coin cells each were assembled with pristine and coated Celgard separators with FMWCNT-27, FMWCNT-15, and MWCNT. 60 µL of 1 M LiTFSI {Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide} and 0.2 M $LiNO_3$ in DOL:DME ether electrolyte, Li metal as the reference and the counter electrode, and S/C cathode were utilized in a CR2032 coin cells purchased from MTI Corporation.

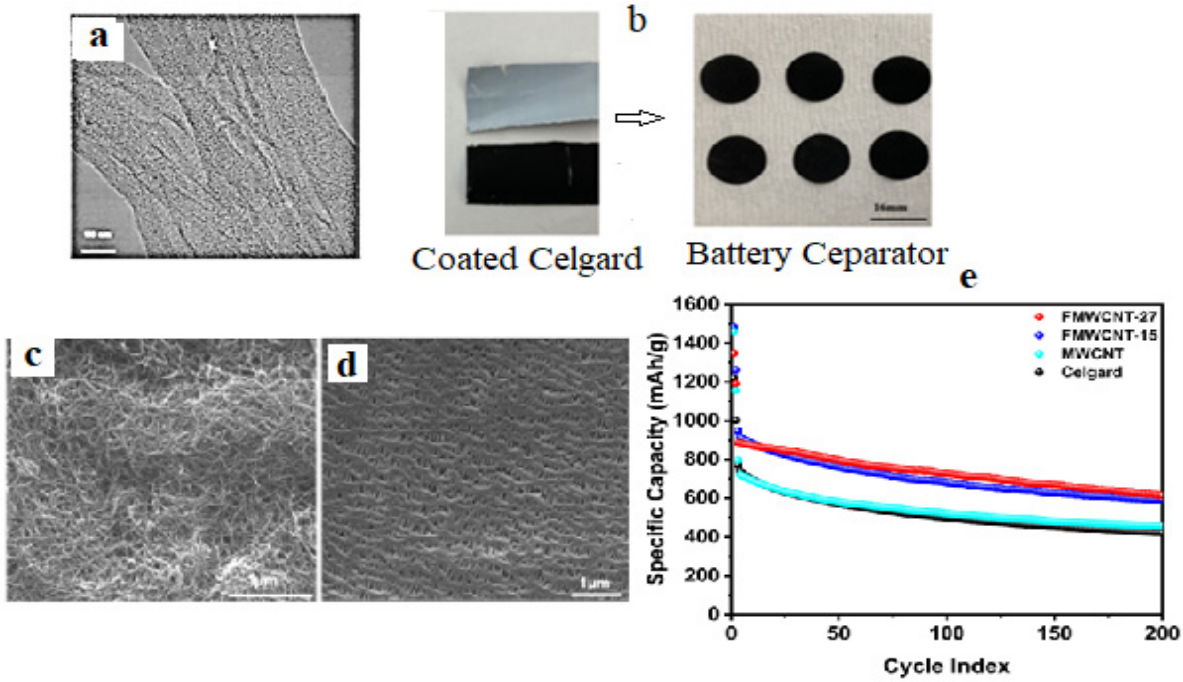


Figure 1. (**a**) High resolution TEM image of FMWCNT-27 sample. (b) Photographs of the front and back side of a coated separator. After drying, the bifunctional separators were cut into 16 mm diameter disks. SEM images of (c) coated and opposite side (**d**) of the FMWCNT-27 bifunctional separator. (e) Charge-discharge cycles in Li-S cells with FMWCNT-27 (red), FMWCNT-15 (blue) and MWCNT (cyan) coated Celgard separator compared to Li-S cell with pristine Celgard separator (black).

Scanning Electron Microscopy (SEM) images (Figure 1c) show that the F-MWCNTs create a homogeneous porosity network on the Celgard separator surface that serves as both a "second current collector" and a pathway for ions to move through. SEM image taken on the opposite side of the coated separator showed that the MWCNTs does not seep through the separator (Figure 1d).

Galvanostatic charge-discharge (GCD) studies performed at different current rates ranging from 0.1 C to 4 C to understand the rate performance of the FMWCNT-27 coated Celgard separator showed that during the first five cycles at 0.1 C, the capacity faded to 1142 mAh g^{-1}, while the cell retained 1030 mAh g^{-1} at 0.2 C, 950 mAh g^{-1} at 0.5 C and 900 mAh g^{-1} at 1 C. However, with the ever-increasing demand for fast charging in current electronic devices, lithium secondary batteries require charging time of less than an hour. Due to the presence of F-MWCNT on the separator, the Li-S system demonstrated an exceptionally high-rate performance with discharge capacities of 830 mAh g^{-1} at 2 C,754 mAh g^{-1} at 3 C and 676 mAh g^{-1} at 4 C. These results indicated that the cell can be charged in 15 min while providing 40% theoretical capacity of a Li-S system.

An improvement in capacity retention was detected when the Li-S cells with Celgard separators modified with F-MWCNTs were cycled using GCD and the results were compared with the pristine and MWCNT coated Celgard separator. All the cells were rested for 12 h prior to cycling, cycled at 0.1 C for two cycles to stabilize the reaction kinetics, and tested at 1 C for the remaining number of cycles. The cells with pristine Celgard showed a capacity of around 1200 mAh g^{-1} in the first cycle, achieving a capacity of 410 mAh g^{-1} after 200 cycles. The cells with Celgard coated with pristine MWCNT show a capacity of around 450 mAh g^{-1} while the FMWCNT-27 and FMWCNT-15 coated separators retained a higher value of 610 mAh g^{-1} and 590 mAh g^{-1}, respectively, after 200 cycles (Figure 1e).

As the result, the experimental and DFT modeling findings showed that fluorination successfully repelled the PS from the CNTs preventing PS diffusion towards the anode, allowing the recycling of PS that are maintained on the cathode side, and thus extending the lifespan of Li-S batteries.

REFERENCES

1. Seh Z.W., Sun Y., Zhang Q., Cui, Y. Designing high-energy lithium–sulfur batteries. Chem. Soc. Rev. 2016, 45, 5605–5634.

2. Manthiram A., Fu Y.; Chung S.-H.et al. Rechargeable Lithium–Sulfur Batteries. Chem. Rev. 2014, 114, 11751–11787.
3. Fan L., Li M., Li X., et al. Interlayer Material Selection for Lithium-Sulfur Batteries. Joule 2019, 3, 361–386.
4. Khabashesku V.N., BillupsW.E., Margrave J.L. Fluorination of Single-Wall Carbon Nanotubes and Subsequent Derivatization Reactions. Acc. Chem. Res. 2002, 35, 1087–1095
5. Khabashesku V.N. Covalent functionalization of carbon nanotubes: synthesis, properties and applications of fluorinated derivatives. Russ. Chem. Reviews. 2011, 80, 739-760 (Russ.); 2011, 80, 705 - 725 (Engl.)

UNLOCKING CARBON-BASED ELECTRONICS THROUGH LASER PROCESSING

Rodriguez R.D., Garcia A., Fatkullin M., Dogadina E., Lipovka A., Sheremet E.

Tomsk Polytechnic University, Tomsk

raul@tpu.ru

Carbon-based materials, such as graphene and carbon nanotubes, have excellent electrical conductivity, mechanical strength, and thermal stability, making them ideal for a range of electronic applications. These materials have the potential to replace traditional silicon-based materials in electronic devices, leading to smaller, more powerful, and more energy-efficient devices. However, it is challenging to spatially control the location of the electrically conductive carbon paths, ensure their biosafety, and low-cost processing. Here we show the combination of graphene-based films deposited on different dielectric materials and the use of laser processing to control the mechanical properties, chemistry, and conductivity. We showcase the impact of this technology in wearable, implantable, and glass electronics.

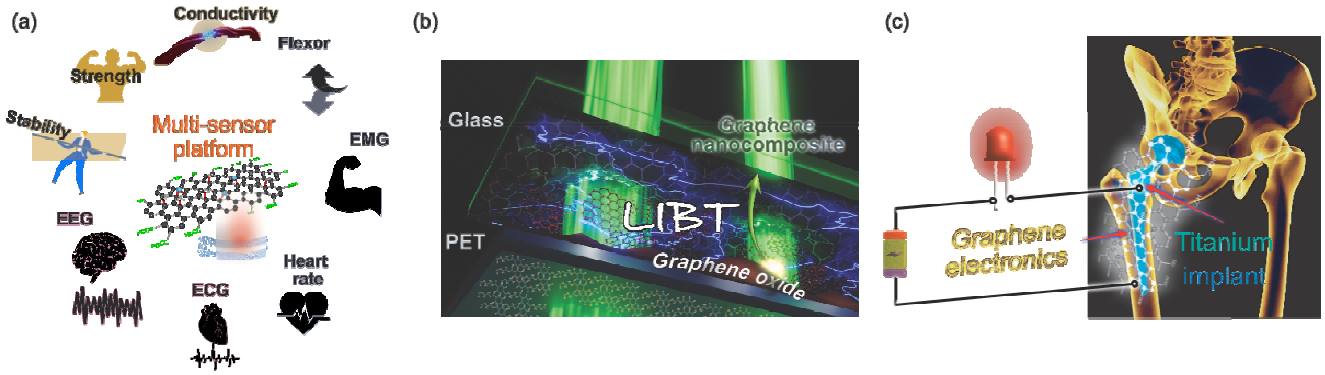


Figure 1: (a) Applications and properties of carbon electronics. (b) Laser integration of graphene into glass, and (c) and Ti implants.

Wearable electronics is a new generation of devices that allows one to monitor or stimulate the human body. Medical or performance purposes can require monitoring heart health, muscle activity, perspiration rate, etc. (Figure1a). Many currently available devices have very limited use due to skin irritation, lack of convenience for the user, and low signal quality. In this talk, we will discuss the requirements these devices have to meet and the challenges material science is facing. Further, we present our group's progress in developing laser-based approaches to fabricate materials for wearable applications. In particular, we tackle some of the key issues of creating a bioelectrode for long-term monitoring of electrical potentials [1]. The electrode is based on laser-reduced graphene oxide and shows crucial benefits:

- does not require an electrolytic gel that tends to cause adverse skin reactions and dry out, leading to signal loss,
- is suitable for long-term monitoring without signs of inflammation, clearly outperforming the commercial counterparts,
- signal quality is on par with the medical grade Ag/AgCl electrodes.
- Moreover, the latest results show how to apply this method for "smart clothes" applications opening new prospects in terms of convenience for the user.

Second, we investigated the use of a GO analog for the generation of implantable electronics. We have proposed a new method for integrating graphene into the calcium phosphate (CaP) coating of titanium alloy (Ti) substrates. By using laser processing on modified graphene (Mod-G) films, we created a nanocomposite material that overcomes challenges such as stability in physiological conditions, biocompatibility, and electrical and mechanical properties over time. The resulting graphene-CaP

nanocomposite demonstrates excellent mechanical and electrical properties, withstanding harsh treatments such as abrasion and maintaining its electrical properties over 12 weeks. It also showed excellent biocompatibility, as demonstrated by fibroblast cell proliferation over 24 hours. Overall, the development of graphene-based nanocomposites for medical applications, particularly in bone implants, holds great promise for revolutionizing the field of regenerative medicine. This research presents an innovative solution to overcome the limitations of graphene in physiological conditions, opening up new opportunities for creating more advanced medical devices in the future.

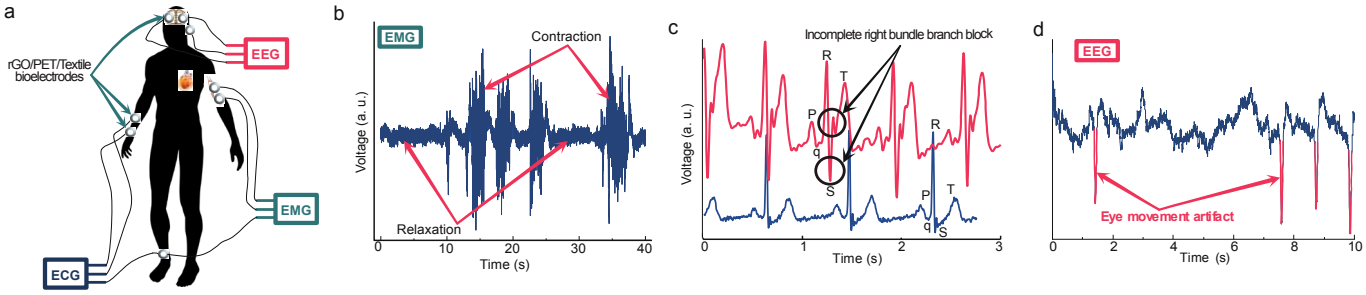


Figure 2: Tests for smart clothes application. a) Sketch of the EEG, EMG, and ECG measurements. b) EMG recorded using @602 mW rGO/PET/textile bioelectrodes. c) ECG recorded using @602 mW rGO/PET/textile bioelectrode: normal ECG (blue line) and ECG with incomplete right bundle branch block (red line). d) EEG signal with opened eyes.

Last, we developed a method to integrate graphene and silver nanostructures into glass, creating a multifunctional graphene-glass nanocomposite. This breakthrough allows for the use of glass in electronic applications. This approach involves the laser-induced backward transfer of graphene oxide (GO) films sandwiched between a polymer substrate and a glass slide on top. This process induces the formation of reduced GO (rGO) and its transport to the glass support, resulting in the formation of an optically absorbing and electrically conductive network on glass [2]. We also identified the formation of Si domains on the glass surface, contributing to the nanocomposite properties. The electrically conductive nanostructures were further functionalized by electrochemical growth or direct laser-induced integration of silver nanostructures. The resulting Ag-graphene/glass material allowed for dual plasmonic and electrochemical sensing with a detection limit down to the nanomolar range. Overall, this multifunctional graphene-glass nanocomposite opens up new possibilities for electronic applications of glass, such as electrical circuits, electrochemical sensing, and photocatalytic applications.

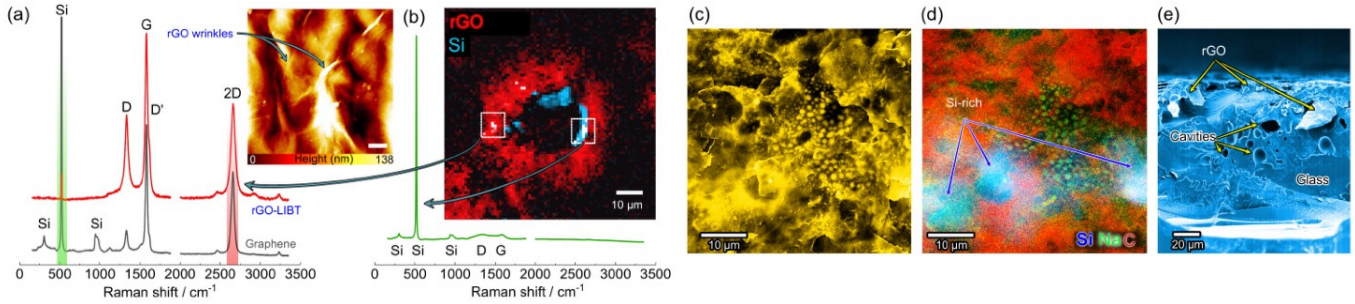


Figure 3: (a) Raman spectra of the rGO-glass and single-layer graphene reference for sp^2 carbon (measured on folded regions). The inset shows an AFM image of the rGO-LIBT sample (scale bar is 500 nm), showing the typical wrinkles of GO. (b) Raman image of the sample color-coded with red for the intensity of the 2D peak of graphene and blue for the intensity of the TO Si peak. The silicon region is characterized by the sharp peaks from Si. (c) SEM image and (d) EDX mapping.

The study was carried out with the financial support from TPU Priority 2030-NIP/IZ-007-375-2023.

1. Murastov, et al. Flexible and Water-Stable Graphene-Based Electrodes for Long-Term Use in Bioelectronics. *Biosens Bioelectron* **2020**, *166*, 112426.
2. Rodriguez, R. D.; et al. Laser□Engineered Multifunctional Graphene–Glass Electronics. *Advanced Materials* **2022**, *34* (43), 2206877.