

СЕМНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



4 – 6 июня 2025 года. Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



4 – 6 июня 2025 года. Москва, г. Троицк, Октябрьский проспект, д. 12

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт»

Государственный научный центр Российской Федерации
НИЦ «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ» — ТИСНУМ

Группа компаний УНИХИМТЕК

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

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

ООО «ИНФРА Технологии»

ООО «ИУТ»

Объединенная редакция научных журналов ИГХТУ

Журнал «Наноиндустрия» (информационный партнер)



NANOINDUSTRY
НАНОИНДУСТРИЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

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

Сопредседатели

В.В. Авдеев (Профессор МГУ имени М.В.Ломоносова, председатель совета директоров ГК УНИХИМТЕК, Москва, Россия)

В.Д. Бланк (Директор НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Троицк, Москва, Россия, профессор МФТИ (НИУ))

А.А. Соколов (Заместитель директора НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

Члены Организационного комитета

П.А. Витязь (Академик НАН Беларуси, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь)

А.Р. Гареев (Заместитель директора по науке и инновациям АО «НИИграфит», к.т.н., Москва, Россия)

А.А. Голубев (Член Правления Общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Москва, Россия)

Е.Н. Грузинова (Департамент государственной научной и научно-технической политики, Минобрнауки России, Москва, Россия)

С.В. Зорин (Исполнительный директор ООО «ЗУКМ», Челябинск, Россия)

В.М. Каневский (Заведующий лабораторией роста тонких пленок и неорганических наноструктур Института кристаллографии им. А.В. Шубникова КК КиФ НИЦ «Курчатовский институт», Москва, Россия)

О.Н. Комисsar (Заместитель генерального директора по науке и развитию ОАО «ОНПП «Технология», Обнинск, Россия)

В.А. Лихолобов (Чл.-корр. РАН, научный руководитель ИППУ СО РАН, заместитель председателя Президиума СО РАН, Омск, Россия)

М.Р. Филонов (Проректор по науке и инновациям НИТУ МИСИС, Москва, Россия)

СОСТАВ

**Программного комитета по проведению 17-й Международной конференции
«Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»**

Сопредседатели

Н.Ю. Бейлина (Профессор, РТУ МИРЭА, Москва, Россия)

В.З. Мордкович (Заместитель директора по научной работе НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Троицк, Москва, Россия)

Члены Программного комитета

И.А. Бубненков (АО «НИИГрафит», Москва, Россия)

С.Г. Буга (НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Троицк, Москва, Россия)

В.А. Давыдов (ИФВД РАН, Москва, Россия)

А.В. Ножкина (ОАО «ВНИИАЛМАЗ» Москва, Россия)

Б.П. Сорокин (НИЦ «Курчатовский институт» — ТИСНУМ, Троицк, Москва, Россия)

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Алексеев Д.С.</u> , Орехов Н.Д. РАСЧЕТ СПЕКТРА ВОЗМУЩЕНИЙ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С МАШИННО-ОБУЧАЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ	14
<u>Антонова И.В.</u> , Иванов А.И., Бузмакова А.А., Шавелкина М.Б. СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СЕНСОРОВ ГЛЮКОЗЫ И НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ	16
<u>Асафьев Н.О.</u> , Сорокин Б.П., Яшин Д.В., Хасков М.А. ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ АКУСТОЭЛЕКТРОННОГО СЕНСОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ	18
<u>Баграмов Р.Х.</u> КОНТРОЛИРУЕМОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ	20
<u>Баграмов Р.Х.</u> СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДАМАНТАНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА	21
<u>Балабанов Р.Д.</u> , Дьячкова Т.П., Федюшкина А.Г., Стариценко Н.С., Поплавская А.С., Горина В.А. ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА НАПОЛНИТЕЛЯ АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	22
<u>Баранников А.А.</u> , Зверев Д.А., Лятун И.И., Астафьев А.Л., Снигирев А.А. ТЕСТИРОВАНИЕ АЛМАЗНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОФОКУСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА ИЗЛУЧЕНИЯ	24
<u>Бейлина Н.Ю.</u> , Озеренко А.А., Смирнов А.С., Фаворов В.О., Антонюк С.Н., Фоломеев В.Д. ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ НА ТЕКСТУРУ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНОГО КОКСА	26
<u>Береснев А.А.</u> , Бочаров С.Н. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СНИЖЕНИЮ МАКРОДЕФЕКТНОСТИ ОСОБО КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ВЫРАЩИВАЕМЫХ МЕТОДОМ TG ИРНТ	28
<u>Бехелева Ю.В.</u> , Шуплецова В.Э., Федюшкина А.Г., Строгонов Д.А., Стариценко Н.С., Балабанов Р.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОКСОВ	30
<u>Богданов А.В.</u> ВЛИЯНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ	32
<u>Бубненков И.А.</u> , Вербец Д.Б., Маркова И.Ю., Дуденок А.Д., Шитарева М.С., Волков В.В. ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОБЪЕМНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ	34

<u>Буга С.Г., Попов М.Ю., Овсянников Д.А., Квашнин А.Г.</u>	
АДМИТТАНС-СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ТАММОВСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОАЛМАЗОВ	36
<u>Васин Д.А., Кудинов И.В.</u>	
ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПОПУТНОГО НЕФТИНОГО ГАЗА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	38
<u>Винс В.Г., Елисеев А.П., Варлачев В.А., Инюшкин А.В., Урманцева З.Ф.</u>	
РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В АЛМАЗЕ	40
<u>Гайдамовичюте В.В., Школин А.В.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА ГРАФЕНОВОЙ СТРУКТУРОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	42
<u>Ганьжина Т.Ю., Сидорова Е.В., Строгонов Д.А., Стариченко Н.С., Пономарева Д.В. Тимошук Е.И.</u>	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СВОЙСТВА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА	44
<u>Гирина С.А., Шаповалова О.В., Иншаков Е.А., Рабчинский М.К., Шиянова К.А.</u>	
ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	47
<u>Голованов А.В., Юн М.И., Галкин А.С.</u>	
МЕМБРАНЫ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ТОЛЩИНОЙ ОТ 11 МКМ	48
<u>Голубев Е.А., Сокерин М.Ю., Исаенка С.И., Приходько А.С., Кабачков Е.Н.</u>	
ПРИРОДНЫЙ ПИРОУГЛЕРОД-НАНОАЛМАЗНЫЙ КОМПОЗИТ: СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ	50
<u>Голубев Е.А., Антонец И.В., Камашев Д.В.</u>	
ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТИ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА	52
<u>Гончаров А.С., Клеусов Б.С., Казаченкова С.С., Зубкова Ю.Б., Сапожников В.И., Синицын Д.Ю.</u>	
ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА	54
<u>Давыдов В.А.</u>	
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСНО-ВАКАНСИОННЫХ (SiV) ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АЛМАЗЕ	56
<u>Данилов Е.А., Романов Н.С., Богомолова Е.М.</u>	
ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА	58
<u>Данилов Е.А., Романов Н.С., Богомолова Е.М., Елисеева К.Ю., Самойлов В.М.</u>	
ЭКСФОЛИАЦИЯ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ	60

<u>Данилов Е.А.</u> , Самойлов В.М., Титов Е.Ю., Волкова М.Р., Карапетян В.К., Горина В.А., Клеусов Б.С.	
РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ	62
<u>Дмитриев А.В.</u> , Ахмедьянов Р.М., Лукъянов Н.С. ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФИТА В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ	64
<u>Дорогова В.А.</u> , Елшина Л.А. ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА	65
<u>Евменова С.А.</u> , Мохова А.И., Куржумбаев Д.Ж., Урванов С.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. МОДИФИКАЦИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАТКОВРЕМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	67
<u>Елшина Л.А.</u> , Мурадымов Р.В. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО ГРАФЕНОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫМ В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ <i>in situ</i>	69
<u>Ельчанинова В.А.</u> , Сидорова Е.В., Стариченко Н.С., Исаченков А.П., Строгонов Д.А., Ганьжина Т.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА	71
<u>Зайцева Э.А.</u> ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА КИНЕТИКУ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ	73
<u>Зеленина А.И.</u> , Орехов Н.Д., Кудряшов С.И. АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЗОТНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧАЕМОГО ПОТЕНЦИАЛА	75
<u>Зиатдинов А.М.</u> СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПЛОСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОТОВИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР	76
<u>Иванов А.И.</u> , Соотс Р.А., Пулик А.Д., Антонова И.В. РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ МЕМРИСТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА	78
<u>Инюшкин А.В.</u> , Талденков А.Н., Чернодубов Д.А., Елисеев А.П., Винс В.Г. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ АЛМАЗОВ ТИПА Ia И Ib	80
<u>Калашник А.В.</u> , Ионов С.Г. ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОПЛОТНЫХ НАНОСЛОЙСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ	82

<u>Клеусов Б.С.</u> , Самойлов В.М., Ельчанинова В.А. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «МАТРИЦА-НАПОЛНИТЕЛЬ» В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ	84
<u>Корчинский Н.А.</u> , Гареев А.Р. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ УУКМ ИЗГОТОВЛЕННЫХ, НА ОСНОВЕ УГЛЕПЛАСТИКОВЫХ СТЕРЖНЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ МЕЖФИЛАМЕНТАРНОЙ МАТРИЦЕЙ	86
<u>Костылев Д.А.</u> , Баграмов Р.Х. СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ ЦЕНТРАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МЕДИЦИНЫ	88
<u>Кузнецов В.Л.</u> , Мосеенков С.И., Голубцов Г.В., Заворин А.В., Скуратов А.Ю., Чебочаков Д.С., Чупин С.В. КОММЕРЧЕСКИЕ МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ	89
<u>Лебедев В.Ф.</u> , Васильев Е.А., Мисникова Т.С., Рывкина Я.А., Клепиков И.В., Колядин А.В., Винс В.Г. NV⁻, С: ИРНТ-АЛМАЗ КАК ЭФФЕКТИВНАЯ АКТИВНАЯ СРЕДА: СУПЕРЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ	91
<u>Лукина И.Н.</u> , Екимов Е.А., Сидоров В.А., Дроздова Е.И., Черногорова О.П. ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ НАНОАЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ	93
<u>Милюшина А.С.</u> , Коростина В.А., Чесноков В.В. УНМ-SiO₂ КОМПОЗИТ И СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ	94
<u>Михальченко А.П.</u> , Антонов Н.А., Ильин И.А., Подосинников А.А., Решетин В.Л. РЕАКТОРНЫЙ ГРАФИТ. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ	96
<u>Мордкович В.З.</u> УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В БУДУЩИХ ТЕХНОЛОГИЯХ	98
<u>Мохова А.И.</u> , Евменова С.А., Куржумбаев Д.Ж., Урванов С.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. АСПЕКТЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ	99
<u>Муханов В.А.</u> , Муравьёв А.Д., Ефимов Д.В., Дивицкая Д.А., Иванов А.В., Авдеев В.В. МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ К АНАЛИЗУ СТАНДАРТНЫМИ МЕТОДАМИ ПРОБ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	101
<u>Никитин Н.Ю.</u> , Степашкин А.А. ГИБРИДНЫЕ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО-ПОЛИСУЛЬФОН НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМОВ СЛУЧАЙНОГО ЛЕСА, СВЕРТОЧНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ И ПЕРЕДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ	103

<u>Паращук А.В.</u> , Шешин Е.П. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ И ЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТОДОВ	105
<u>Полывянова М.Р.</u> , Соболева О.И., Ильина М.В., Ильин О.И. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВА ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАНОГЕНЕРАТОРА	107
<u>Полякова О.Ю.</u> , Прудченко А.П., Протасевич Ю.С., Глазунова В.А., Волкова Г.К., Бурховецкий В.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ	109
<u>Пономарев И.В.</u> , Загайнов И.В., Трусова Е.А. РОЛЬ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА В ПОВЫШЕНИИ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА Ce-Mn-ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ	111
<u>Попова А.Н.</u> , Захаров Н.С., Сименюк Г.Ю. ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КАРБОНИЗАТОВ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ НА ИХ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ	113
<u>Созинов С.А.</u> , <u>Попова А.Н.</u> , Захаров Н.С., Голумбевская Н.А. ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА РЯДОВЫХ И ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ	115
<u>Коробенко В.Н.</u> , <u>Савватимский А.И.</u> ЖИДКИЙ УГЛЕРОД В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ (ДО ~ 400 кбар) И ТЕМПЕРАТУР (ДО ~ 20·10³ К) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ВЗРЫВНОЙ» МЕТОДИКИ С.В. Лебедева	116
<u>Сай Тхвин Наинг Зо</u> , Шешин Е.П. ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	118
<u>Сивенкова Е.В.</u> , Дмитриченко С.Н., Суслова Е.В. СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ N-, P-ДОПИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ	120
<u>Синицын Д.Ю.</u> , Аникин В.Н., Бубненков И.А., Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Волков В.В., Дуденок А.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖАРОСТОЙКИХ УГЛЕРОДКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ	121
<u>Смирнов А.В.</u> , Терентьев А.А., Баласанян С.А., Егоров Е.Н., Кольцов Н.И., Столбов Д.О., Петров Д.В., Тюнтеров Е.С., Иваницкий А.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФЕНОМ	123

<u>Смирнов С.А.</u> , Орехов Н.Д. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ АРГОНОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН	125
<u>Соболева О.И.</u> , Ильин О.И., Ильина М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	126
<u>Соловцова О.В.</u> , Меньщиков И.Е., Гринченко А.Е., Тихонов С.А., Чебров Д.В., Школин А.В., Фомкин А.А. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ ИЗ КАМЕНОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ КАМЧАТСКОГО КРАЯ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	128
<u>Суслова Е.В.</u> , Яковлев С.В., Каримова М.О., Савилов С.В. ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП И ГЕТЕРОАТОМОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ	130
<u>Теплова А.Ю.</u> , Афзал А.М., Трусова Е.А., Сафоненко М.Г. ВАКУУМНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ГРАФЕН-ZrO₂	131
<u>Тимошук Е.И.</u> , Пономарева Д.В., Гареев А.Р., Федюшкина А.Г., Шуплецова В.Э. ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЁМНОЙ УСАДКИ КОКСОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ	133
<u>Титов Е.Ю.</u> , Самойлов В.М., Бодриков И.В., Кознов П.А., Широков Д.А., Гончарова Н.Н., Данилов Е.А. ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА И ПЕРСПЕКТИВЫ	135
<u>Торкунов М.К.</u> , Рабчинский М.К., Рывкина Н.Г., Чмутин И.А., Иншаков Е.А., Мельников В.П., Шиянова К.А. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, НАПОЛНЕННЫЕ АМИНИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ	137
<u>Тхет Хму Маунг</u> , <u>Шешин Е.П.</u> АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ФОЛЬГ	138
<u>Фазлитдинова А.Г.</u> , Тюменцев В.А., Карих И.П. ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПЕКОВОГО КОКСА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ	140
<u>Федотов А.Д.</u> , Логинов П.А., Левашов Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ <i>in situ</i> ПЭМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АЛМАЗОМ И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМ СПЛАВОМ CoCrCuFeNi С ВЫСOKИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ	142
<u>Федюшкина А.Г.</u> , Бехелева Ю.В., Исаченков А.П., Носарев Д.С., Строгонов Д.А., Пономарева Д.В., Тимошук Е.И. ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ПРЕСС-ПОРОШКА НА ПЛОТНОСТЬ И УСАДКУ ОБОЖЖЕННЫХ ЗАГОТОВОВОК	144

<u>Феткуллова А.Р.</u> , Афзал А.М., Трусова Е.А., Сафоненко М.Г. РОЛЬ ГРАФЕНОВЫХ ЛИСТОВ В ФОРМИРОВАНИИ АЛЮМИНИЙ-ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ	146
<u>Филимоненков И.С.</u> , Мохова А.И., Урванов С.А., Куржумбаев Д.Ж. ГИБКИЙ ГРАФИТОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО MnO₂ ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ	148
<u>Филоненко В.П.</u> , Волкова З.Н., Зибров И.П., Баграмов Р.Х., Щелкачев Н.М., Рыбалов Г.Д. К ВОПРОСУ О ЛОКАЛЬНОМ ОКРУЖЕНИИ БОРА В РЕШЕТКЕ ГРАФИТА И АЛМАЗА	150
<u>Хасков М.А.</u> , Караева А.Р., Мордкович В.З. АСПЕКТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОКРЫМ ФОРМОВАНИЕМ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА	152
<u>Хасков М.А.</u> , Наумова В.А., Максимкин А.А., Кулова Т.Л., Караева А.Р., Мордкович В.З. ПОСЛОЙНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА НА СФЕРОЛИЗОВАННЫЙ ГРАФИТ	154
<u>Хасков М.А.</u> , Караева А.Р., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З. ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДЛИННОМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	156
<u>Хомленко Д.Н.</u> , Ильин О.И., Ильина М.В. ВЛИЯНИЕ ВЕКТОРА НАПРЯЖЁННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОРИЕНТАЦИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	158
<u>Чит Фон Паинг</u> , Шешин Е.П. МАЛОМОЩНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУШКИ С АВТОКАТОДАМИ	160
<u>Чугаев С.С.</u> , Меньщиков И.Е., Гринченко А.Е., Шелякин И.Д., Школин А.В. ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА	162
<u>Антонова И.В.</u> , <u>Шавелкина М.Б.</u> , Иванов А.И., Бузмакова А.А. ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ГРАФЕНОВОГО СЛОЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕНСОРА НА ЛЕСКЕ	164
<u>Шеляг А.Г.</u> , Польвянова М.Р., Ильина М.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТИВНЫХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	165
<u>Шелякин И.Д.</u> , Меньщиков И.Е., Школин А.В., Чугаев С.С., Курбатов Н.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАПРАВКИ ОХЛАЖДЕННЫМ ГАЗОМ БОРТОВОЙ ПОЛНОРАЗМЕРНОЙ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО АКТИВНОГО УГЛЯ ПРИ ПОМОЩИ CFD МОДЕЛИРОВАНИЯ	167
<u>Шешин Е.П.</u> , Кундикова Н.Д., Киреев В.Б., Белов А.С., Бердников К.Н. ВЛИЯНИЕ АВТОЭМИССИИ НА НАПРЯЖЕНИЕ СЖАТИЯ В УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ КАТОДАХ	170

<u>Шипков А.Н.</u> , Филоненко В.П., Ткаченко В.В., Анохин А.С., Бондарь И.В. АЛМАЗНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ	172
Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е., Яковлев В.Ю. ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ	174
Khabashesku V.N. FUNCTIONALIZED NANODIAMONDS: PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION PROSPECTS	176

РАСЧЕТ СПЕКТРА ВОЗМУЩЕНИЙ ЖИДКОГО УГЛЕРОДА МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ С МАШИННО-ОБУЧАЕМЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ

Алексеев Д.С.¹, Орехов Н.Д.¹

¹ МФТИ, Физтех

alekseev.ds@phystech.edu

Жидкий углерод вызывает вопросы о своей структуре и термодинамической стабильности в области высоких температур. В статье [1] обсуждались его структурные и термодинамические свойства методом молекулярной динамики; показано, что он имеет цепочечную структуру, но ограничения потенциала GAP-20 не позволили исследовать коллективные свойства, такие как скорость звука, которая увеличивается при снижении плотности [2].

В рамках данной работы проведено высокотемпературное молекулярно-динамическое исследование с использованием потенциала MLIP-2 [3] (см. рис. 1 (а)). Анализ спектра возбуждения с помощью потоков скоростей [4] показал, что в отличие от простых жидкостей, у жидкого углерода есть второй пик, связанный с полимерной сеткой в составе его структуры, который можно сравнить с карбоном, известным своими высокими скоростями звука до 30 км/с [5]. Различия в поведении пиков можно объяснить вращением и сгибанием цепей в жидким углероде, что влияет на скорость звука в полимерах [6]. Также в данной работе исследуются структурные свойства, такие как распределение длин цепей и среднее время жизни цепей с связями в зависимости от плотности.

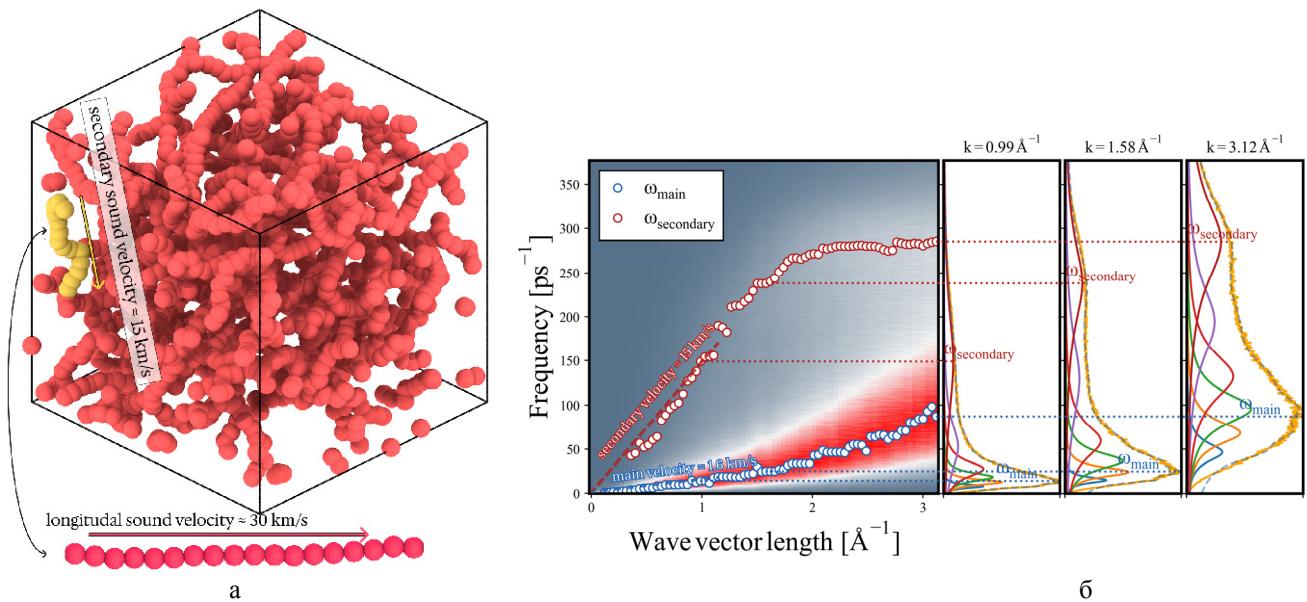


Рис. 1. Визуализация жидкого углерода при $T = 5000$ К, $\rho = 0,5$ г/см³ (а); цветная 2D-тепловая карта спектров возбуждения жидкого углерода при $T=6000$ К, $\rho = 0,5$ г/см³ с точками, обозначающими пики. Справа приведены подробные спектры возбуждения $CL(\omega)$ (в условных единицах) для различных длин волнового вектора (б)

После начального моделирования был проведен анализ траекторий путем расчета продольных (параллельных волновому вектору) потоков скоростей J_L и спектров потоков скоростей C_L (которые мы считаем зависящими только от длины вектора из-за изотропии жидкости):

$$J_L(\vec{k}, t) = N_{atoms}^{-1} \sum_f^{N_{atoms}} \frac{(\vec{k}\vec{v})}{|\vec{k}|^2} \cdot e^{i(\vec{k}\vec{r}_f(t))} \quad (1)$$

$$C_L(\vec{k}, \omega) = \int e^{i\omega t} \langle J_L(\vec{k}, t) J_L(-\vec{k}, 0) \rangle dt \quad (2)$$

$$C_L(k, \omega) = N_k^{-1} \sum_{|\vec{k}|=k} C_L(\vec{k}, \omega) \quad (3)$$

Выполнив анализ полученных спектров (см. рис. 1 (б)), мы обнаружили, что при низких плотностях эти спектры имеют выраженный второй пик, для которого может быть рассчитана «вторая скорость» в пределе длинных волн (где мы предполагаем $\omega = v k$) вместе с «основной скоростью». Результаты для этих скоростей показаны на рис. 2. Появление данной второй скорости величиной ~ 15 км/с мы приписываем полимероподобной структуре жидкого углерода. Для отдельных цепей карбина как расчеты из первых принципов[5], так и расчеты МТР показывают скорость звука ~ 30 км/с.

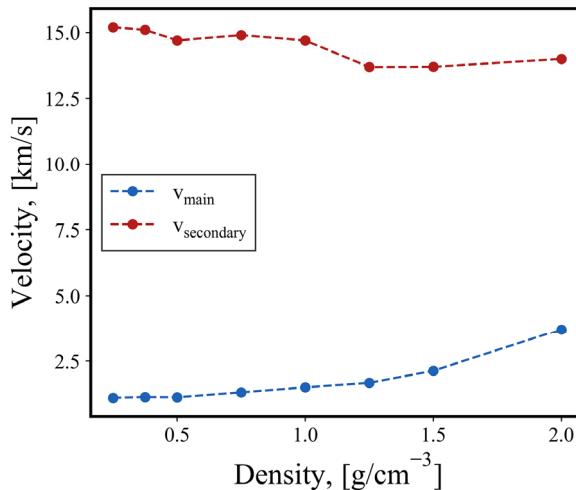


Рис. 2. Зависимость скоростей от плотности при $T=5000\text{K}$

ЛИТЕРАТУРА

1. Orekhov N., Logunov M. Atomistic structure and anomalous heat capacity of low-density liquid carbon: Molecular dynamics study with machine learning potential // Carbon. 2022. V. 192. P. 179–186.
2. Kondratyev A., Rakhel A. Melting line of graphite // Physical Review Letters 2019. V. 122: 175702.
3. Novikov I. et al. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // Machine Learning: Science and Technology 2021. V. 2(2): 025002.
4. Hansen J., McDonald I. R., Henderson D. Theory of Simple Liquids. 1976.
5. Castelli I. E., Salvestrini P., Manini N. Mechanical properties of carbynes investigated by ab initio total-energy calculations // Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics 2012. V. 85: 214110.
6. Ma H., Tian Z. Chain rotation significantly reduces thermal conductivity of single-chain polymers // Journal of Materials Research 2019. V. 34(1). P. 126–133.

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ СЕНСОРОВ ГЛЮКОЗЫ И НЕРВНОЙ СИСТЕМЫ

Антонова И.В.^{1,2}, Иванов А.И.¹, Бузмакова А.А.^{1,2}, Шавелкина М.Б.³

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск,

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск,

³ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

antonova@isp.nsc.ru

Чернила из композита на основе частиц графена, синтезированных в плазме, с добавлением проводящего полимера PEDOT:PSS позволяют создавать высокочувствительные сенсоры для широкого спектра приложений. Проведено тестирование сверхтонких напечатанных структур в качестве неинвазивных сенсоров глюкозы на основе анализа пота человека, сенсоров влажности, для анализа выдыхаемого человеком воздуха, сенсоров касания и др. Особый интерес вызывает возможность простой и доступной диагностики нервной системы человека и выявления избыточной реакции на разные внешние стрессы. Проводимость сенсора резко возрастает при адсорбции тех или иных молекул на частицах графена и зависит от химических реакций, протекающих в каждом конкретном случае. Особо следует отметить найденное сочетание простоты в изготовлении и дешевизны сенсоров с их высокой чувствительностью [1,2].

Проведено сравнение откликов сенсора на основе нашего композита при тестировании напечатанных структур в качестве неинвазивных сенсоров глюкозы и анализа реакции человека на разные внешние стрессы (боль, страх, радость), которые проявляются через появление в поте различных гормонов (кортизол, адреналин и др. в случае стресса и дофамин или окситоцин при положительных эмоциях). В качестве примеров стрессовых ситуаций были использованы проколы пальца для измерения уровня глюкозы в крови, разговоры по телефону, езда на машине с препятствиями, ожидание некоторых событий и др.

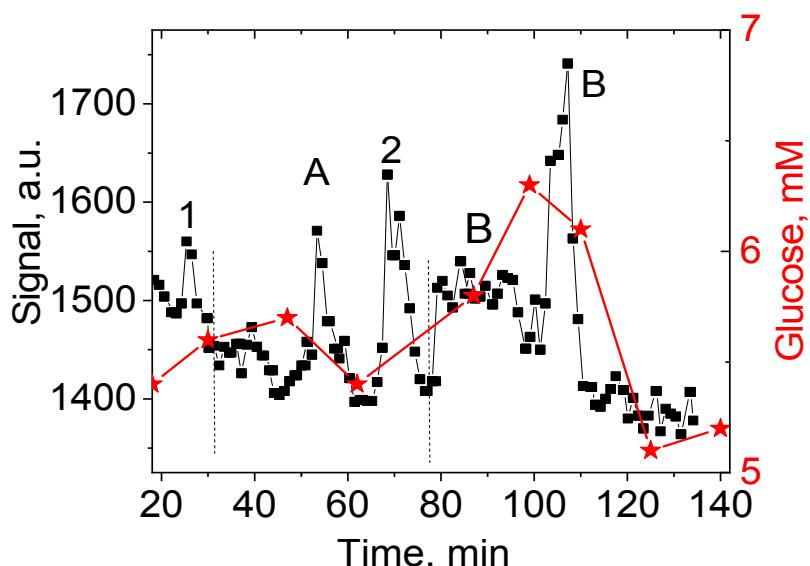


Рис. 1. Зависимости сигнала считающего устройства сенсора от времени и уровня глюкозы в крови от времени, по данным коммерчески доступным глюкометром (красные кривые). Пунктиром обозначено время двух приемов пищи. 1 – пик связанный с неудачным проколом пальца, 2 – разговор на повышенных тонах.

На рисунке 1 представлены зависимости сигнала считающего устройства сенсора от времени, полученные при непрерывной записи сигнала, и уровня глюкозы в крови, определенные коммерчески доступным глюкометром приведены на Рис.1. В процессе эксперимента тестируемые принимали небольшое количество пищи (время приема пищи отмечено вертикальной пунктирной

линией), в результате чего при непрерывной записи сигнала со считающим устройством наблюдался пик сигнала, связанный с увеличением глюкозы в поте, который следовал минут через 10 за пиком глюкозы в крови. Сложная структура пика В обусловлена составом принятой пищи. Кроме пиков А и В на Рис.1б видны два дополнительных пика 1 и 2, первый связан с неудачно проколотым пальцем, второй с разговором на повышенных тонах.

Отклики сенсоров на эти два типа воздействий различаются временными интервалами наблюдения пиков, появляющихся на зависимостях сигнала от времени в условиях непрерывного тестирования (А, В – 15-30 мин, 1, 2 - менее 12 мин). Динамика изменения уровня кортизола или других гормонов в поте в десятки раз более быстрая, чем динамика изменения уровня глюкозы в крови и, соответственно, в поте. В результате, пики с разными временными диапазонами, наблюдаемые при непрерывной записи отклика сенсора, позволяют одновременно тестировать и реакцию человека на разные внешние воздействия, и на изменение содержания глюкозы в поте. Сравнение зависимостей откликов сенсоров от их параметров позволяет оценить ряд характеристик химических процессов взаимодействия сенсора с компонентами пота.

Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке гранта РНФ в рамках научного проекта № 25-19-20035.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Antonova I.V., Ivanov A.I., Shavelkina M.B., Poteryaev D.A., Buzmakova A.A., Soots R.A., Engineering of graphene-based composites with hexagonal boron nitride and PEDOT:PSS for sensing applications // Phys. Chem. Chem. Phys., 2024, 26, 7844.
- 2 Antonova I.V., Ivanov A.I., Buzmakova A.A., Cherkasova O.P., Kumarbaev R.S., Shavelkina M.B., Nebogatikova N.A., 2D-Printed Graphene-Based Sensor for Testing Activity of Human Nervous System: A Pilot Study // J. Mat. Chem C, in press

ПРИМЕНЕНИЕ СВЧ АКУСТОЭЛЕКТРОННОГО СЕНСОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА РАСТВОРОВ И СУСПЕНЗИЙ

Асафьев Н.О.¹, Сорокин Б.П.^{1,2}, Яшин Д.В.^{1,2}, Хасков М.А.¹

¹ ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» г. Москва, г. о. Троицк,
Российская Федерация

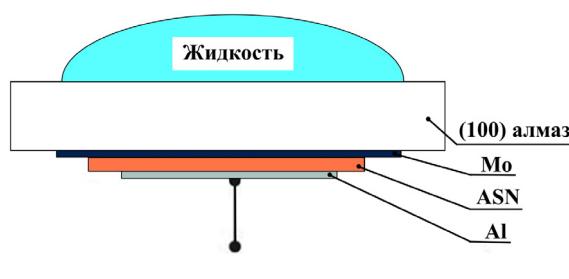
² Московский физико-технический институт (НИУ), Московская область, г. Долгопрудный,
Российская Федерация

asafev.no@phystech.edu

Был разработан корпусированный СВЧ акустоэлектронный сенсор со структурой "Al/ASN/Mo/(100) алмаз" (ASN – пьезоэлектрик $\text{Al}_{0,72}\text{Sc}_{0,28}\text{N}$) для исследований химического состава растворов и супензий (рис. 1а). Сенсор генерирует продольные объёмные акустические волны (ОАВ) в СВЧ диапазоне, что приводит к возникновению резонансов в системе. При нагружении сенсора образцами растворов и супензий (рис. 1б) меняются его информативные параметры: амплитуда, добротность, коэффициент отражения сигнала. Измерения проводились на операционных частотах 4,8, 5,6 и 9,3 ГГц.



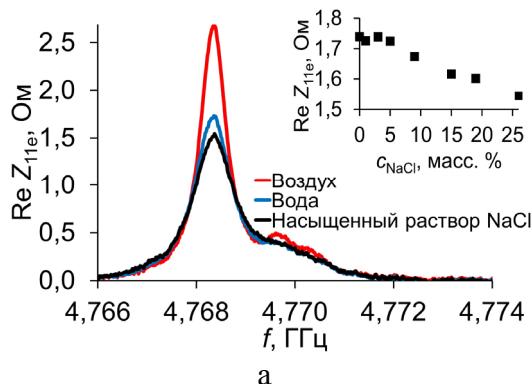
а



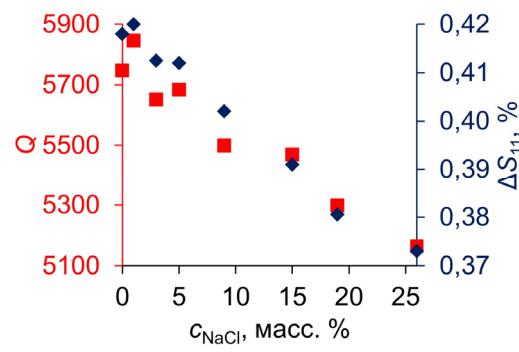
б

Рис. 1. Корпусированный СВЧ акустоэлектронный сенсор (а) и схема чувствительного элемента (б).

В качестве тестовых растворов для калибровки сенсора использовали дистиллированную воду, порошок NaCl (хч) и глицерин $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ (чда). Концентрации растворов NaCl составляли 0, 1, 3, 5, 19, 15, 19 масс.% и ~25 масс.% (насыщенный раствор). Концентрации растворов глицерина составляли 0, 3, 9, 19, 34, 49, 74, 88 и 100 масс.%. На рис. 2 представлены результаты изменения параметров ОАВ-сенсора на алмазной подложке вследствие нанесения растворов NaCl различной для обертона 4,8 ГГц. Значения амплитуды сигнала, добротности и коэффициента отражения закономерно уменьшаются с ростом концентрации соли в растворе.



а



б

Рис. 2. Изменение параметров сенсора вследствие нанесения водных растворов NaCl различной концентрации для обертона на частоте 4,8 ГГц: изменения амплитуды и формы сигнала (а); зависимости добротности и коэффициента отражения сенсора от концентрации раствора NaCl (б)

Аналогичные результаты получены для растворов глицерина (рис. 3). Результаты, полученные на обертоне 5,6 ГГц, качественно повторяют данные зависимости, что служит подтверждением надёжности данных.

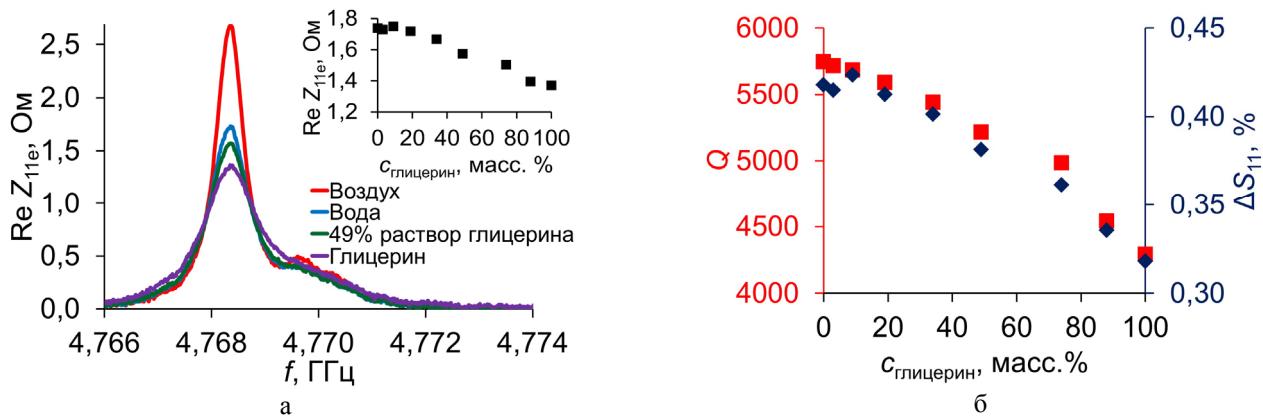


Рис. 3. Изменение параметров сенсора вследствие нанесения водных растворов глицерина различной концентрации для обертона на частоте 4,8 ГГц: изменения амплитуды и формы сигнала (а); зависимости добротности и коэффициента отражения сенсора от концентрации раствора глицерина (б)

Минимальная проба исследованных растворов, приводящая к изменению информативных параметров сенсора, оказалась равной ~0,8 мг. Точность измерения концентрации растворённого вещества на примере водных растворов NaCl и глицерина составила ~1 масс.%.

Также в качестве объекта исследований была использована суспензия, включающая в себя сверхдлинные углеродные нанотрубки (УНТ). Состав этой суспензии приведен в табл. 1.

Состав суспензии с УНТ

Компонент	Концентрация, масс. %
УНТ	3,36
Лаурилсульфат натрия	3,36
Поливиниловый спирт	8,51
Дистиллированная вода	84,77

В процессе приготовления суспензия подвергалась механическому перемешиванию ультразвуковым зондом SONICS/CV334 с введением суммарной энергии 50 Дж на 1 миллиграмм УНТ с целью диспергирования нанотрубок. В ходе эксперимента были измерены показания сенсора сразу после нанесения на него данной суспензии и после ее сушки, в результате которой на поверхности сенсора образовывался упругий слой. Результаты представлены на рис. 4.

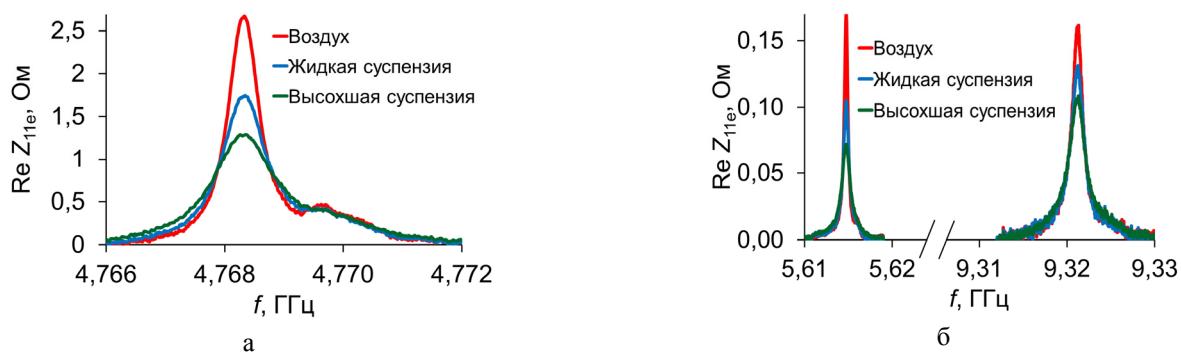


Рис. 4. Изменение амплитуды и формы сигнала сенсора в результате нанесения суспензии с УНТ для обертонов, близких к 4,8 ГГц (а), 5,6 ГГц и 9,3 ГГц (б).

Изменения всех параметров сенсора хорошо заметны и состояли в последовательном уменьшении при сравнении ненагруженного, жидкого и сухого состояний образца суспензии.

Применение монокристаллического алмаза в качестве подложки сенсора обеспечивает высокую химическую и биологическую инертность рабочей поверхности, стойкость к температурным нагрузкам и абразивному износу, и возможность многократного применения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 25-19-00483 от 26 декабря 2024 г.). Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ.

КОНТРОЛИРУЕМОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ

Баграмов Р.Х.

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

bagramov@hppi.troitsk.ru

В настоящее время существует необходимость в нанокристаллах как гексагонального, так и кубического нитрида бора. Эти кристаллы могут быть использованы в бор-нейтронозахватной терапии поверхностных злокачественных опухолей.

Для синтеза кристаллического кубического нитрида бора традиционно используется метод высоких давлений, однако для получения гексагонального (графитоподобного) нитрида бора он практически не применяется. Следует отметить, что количество исследований, посвященных синтезу нанокристаллов гексагонального и кубического нитрида бора при высоких статических давлениях, сравнительно невелико.

В данной работе для синтеза нитрида бора используется относительно новый подход, который ранее применялся в основном для синтезаnanoалмазов. Этот подход предполагает использовать в качестве исходных материалов неорганические соединения, содержащие водород. Таким исходным веществом был borane-ammonia complex (95%, Sigma-Aldrich), с химической формулой $H_3N\cdot BH_3$. Для создания высоких статических давлений до 8 ГПа использовалась оснастка типа «тороид». Нагрев осуществлялся путем пропускания электрического тока через графитовый нагреватель, который служил внешней оболочкой рабочей зоны контейнера.

Подход оказался весьма эффективным. В результате были синтезированы частицы гексагонального нитрида бора (gBN) с широким диапазоном размеров — от единиц нанометров до десятков нанометров (Рис.1). Отличительная особенность полученных частиц — их «чистые» спектры ИК-люминесценции, с минимальным количеством или без признаков люминесценции от поверхностных радикалов.

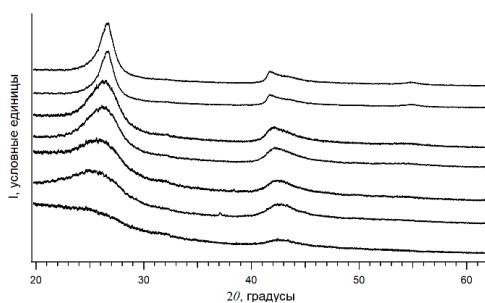


Рис. 1. Дифрактограммы образцов гексагонального нитрида демонстрируют, что полученные частицы имеют различный размер.

В ходе проведённого исследования выявлена корреляция между параметрами синтеза и характеристиками структуры получаемых частиц. Установлено, что пики рентгеновской дифракции и линии комбинационного рассеяния смещаются в зависимости от размера частиц gBN. Полученные результаты могут прояснить причины такого смещения, которые в настоящее время обсуждаются в научной литературе.

Работа выполнена в рамках программы Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FFUW-2021-0003

СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ АДАМАНТАНА И ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА

Баграмов Р.Х.

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

bagramov@hppi.troitsk.ru

Значительный интерес к разработке методов получения наноалмазов связан с тем, что они находят широкое применение в различных областях, включая оптику, квантовую электронику и биологию. Наноалмазы признаны одними из перспективных носителей лекарственных препаратов. Кроме того, они могут быть использованы для создания биосенсоров и контрастных веществ.

В настоящей работе для синтеза мы используем метод, основанный на применении высоких статических давлений [1]. Этот метод позволяет получать наноалмазы, содержащие люминесцентные центры, такие как N-V, Si-V, Ge-V и другие [2-3]. Наша цель заключалась в создании подхода, который позволил бы контролировать средний размер получаемых частиц, их разброс по размерам, а также уровень легирования кремнием.

В качестве исходных материалов применялись адамантан $C_{10}H_{16}$ (99%, Sigma-Aldrich), тетракис(триметилсилил)силан $C_{12}H_{36}Si_5$ (>97%, Sigma-Aldrich), детонационные наноалмазы размером 3-4 нм (Adamas Nanotechnologies Inc., USA). Синтез проводился с использованием оснастки типа «тороид» по известным методикам [4]. Синтезированные образцы исследовались методами рентгеновской дифракции, комбинационного рассеяния и фотолюминесценции. Для получения изображений применялась электронная микроскопия.

При давлении 7,5 ГПа и температурах до 1500 °C, были получены образцы из двойных и тройных смесей адамантана, тетракис(триметилсилил)силана и детонационных наноалмазов (ДНА). Проведенные исследования показали, что соотношение исходных компонентов и параметры процесса (давление и температура) влияют на конечный продукт [4]. Эти зависимости могут быть использованы в дальнейших разработках. Показано, что применение наноалмазов в качестве прекурсора позволяет регулировать средний размер и разброс размеров синтезируемых алмазов, а также увеличить выход желаемой фракции. Продемонстрирована возможность контроля Si-V центров во время синтеза наноалмазах.

Благодарность: В.П. Фионенко, И.П. Зибров, И.И. Власов, Д.Г. Пастернак, А.М. Ромшин, О.С. Кудрявцев. Работа выполнена в рамках программы Министерства науки и высшего образования Российской Федерации FFUW-2021-0003

ЛИТЕРАТУРА

1. Wentorf, R. H. The Behavior of Some Carbonaceous Materials at Very High Pressures and High Temperatures // J. Phys. Chem. 1965, Vol. 69. P. 3063-3069.
2. Ekimov E.A. et al. Vacancy–impurity centers in diamond: prospects for synthesis and applications // Physics–Uspekhi, 2017. Vol. 60, P. 539–558.
3. Davydov V.A., et al. On the nature of simultaneous formation of nano- and micron-size diamond fractions under pressure–temperature-induced transformations of binary mixtures of hydrocarbon and fluorocarbon compounds // Carbon. 2015. Vol. 90. P. 231-233.
4. Pasternak D.G. et al. Controlled formation of Si-V centers in high-pressure nanodiamonds produced from “adamantane + detonation nanodiamond” mixture // Nanomaterials. 2024. Vol. 14. P. 1843(12).

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ГРАФЕНА НА СВОЙСТВА НАПОЛНИТЕЛЯ АНТИФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

**Балабанов Р.Д.^{1,2}, Дьячкова Т.П.², Федюшкина А.Г.¹, Стариценко Н.С.¹,
Поплавская А.С.¹, Горина В.А.¹**

¹ АО «НИИграфит», Москва

² ФГБОУ ВО "ТГТУ", Тамбов

balabanovrd@rosatom.ru

В машиностроении, авиации и энергетике весьма востребованы антифрикционные материалы на основе графита [1], обладающего термостабильностью, высокими значениями тепло- и электропроводности и низким коэффициентом трения. Отмеченные характеристики способствуют его использованию в качестве основного материала в подшипниках, уплотнениях и других узлах, где критически важна минимизация процессов трения и износа [2].

Однако графит как компонент антифрикционных композитов имеет и недостатки, наиболее существенным из которых является ограниченная эффективность в вакууме, где в условиях отсутствия атмосферы происходит ухудшение смазывающих свойств и увеличение износа. В связи с этим в состав композитов триботехнического назначения вводят антифрикционные добавки h-BN, MoS₂, WS₂, способствующие увеличению работоспособности материала в вакууме и в осущеных газах [3, 4]. В ряде работ показана эффективность использования с аналогичной целью углеродныхnanoструктур. Так, в [5, 6] отмечается благоприятное действие углеродных нанотрубок на прочностные показатели композитов. Результаты исследований подтверждают положительное влияние добавок оксида графена (ОГ) и восстановленного ОГ на триботехнические свойства цементированного карбида WC-6Co [7], каучуков [8] и целого ряда других материалов [9].

Целью данной работы является исследование влияния добавок ОГ на свойства наполнителя антифрикционного материала на основе графита и гексагонального нитрида бора. В качестве исходных компонентов использовали мелкозернистый графит марки МПГ-7 и h-BN. Связующим являлся высокотемпературный каменноугольный пек, произведенный ООО «Мини-Макс». Для наномодифицирования наполнителя применяли оксид графена, полученный модифицированным методом Хаммерса-Оффермана [10], в виде 1 %-ной (масс.) водной суспензии.

Известно, что физико-механические свойства углеграфитовых материалов как правило коррелируют с адсорбционной способностью наполнителя по отношению к связующему [11]. Поэтому на первом этапе проводилась оценка влияния добавок ОГ на адсорбционную емкость модифицированного наполнителя по отношению к каменноугольному пеку. Для этого измеряли светопоглощение раствора пека в толуоле до и после контакта с наполнителем на фотоэлектрическом колориметре ФЭК-56 (ПО «ЗОМЗ») при длине волны светофильтра 540 нм. Удельную поверхность материалов оценивали методом БЭТ по адсорбции азота при 77 К на приборе ASAP 2020 (Micromeritic). Гранулометрический состав образцов наполнителя определяли на лазерном анализаторе размеров частиц Mastersizer 3000 (Malvern Instruments Ltd.). Добавление ОГ в наполнитель осуществляли совместным помолом исходных компонентов, варьируя только содержание суспензии ОГ от 0 до 3,66 масс. %.

Результаты определения адсорбционной емкости и удельной поверхности представлены в таблице 1. Экстремальный характер зависимости адсорбционной способности наполнителя от содержания в его составе суспензии ОГ может быть связан с изменением химического состава поверхности и степени ее развитости. Действительно, максимальное значение адсорбционной емкости демонстрирует образец, обладающий наибольшей удельной поверхностью ($10,53 \text{ м}^2/\text{г}$). Это наблюдается при введении в наполнитель 1,2 масс.% ОГ (1,20 %). Механизм влияния наномодификатора еще предстоит выяснить. В первом приближении, ОГ усиливает взаимодействие между компонентами наполнителя, однако при более высоких концентрациях

оксид графена может блокировать активные центры адсорбции, способствуя снижению сорбционного взаимодействия наполнителя со связующим. С другой стороны, усиление взаимодействия между частицами наполнителя может способствовать их агломерации. Однако несущественное изменение величины удельной поверхности и практически неизменный гранулометрический состав наполнителя позволяет исключить этот фактор.

Таблица 1

Свойства наполнителей

Содержание ОГ, %	0	0,50	1,20	1,64	2,80	3,66
Адсорбционная емкость, мг/г	36,4	35,4	39,8	35,2	25,0	21,9
Удельная поверхность, м ² /г	9,57	9,04	10,53	8,73	9,33	9,47

Таким образом, использование оксида графена в качестве компонента антифрикционных углеррафитовых композитов может быть перспективным. Для достижения дополнительного увеличения адсорбционной способности наполнителя, а также высоких физико-механических показателей необходимо определить состав компонентов и установить эффективные режимы их измельчения, смешивания при формировании композита, а также параметры термической обработки формованных заготовок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багров Г. Н. и др. Способ получения антифрикционного углеррафитового материала. – 1971.
2. Уббелоде А.Р., Льюис Ф. А. Графит и его кристаллические соединения. – 1965.
3. Самсонов Г. В. Нитриды. – 1969.
4. Самсонов Г.В., Дроздова С. В. Сульфиды. – 1972.
5. Van Trinh P. et al. Calculation of the friction coefficient of Cu matrix composite reinforced by carbon nanotubes //Computational Materials Science. – 2010. – Т. 49. – №. 4. – С. 239-241. DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.01.035.
6. Lai C. et al. Influences of B4C and carbon nanotubes on friction and wear performance of Cu base self-lubricating composite //Tribology International. – 2023. – Т. 187. – С. 108-726. DOI: 10.1016/j.triboint.2023.108726
7. Tian X. et al. Reduced graphene oxide and alumina synergistically enhance the mechanical and wear properties of WC-8Co cemented carbide //International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2023. – Т. 113. – С. 106-184. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2023.106184
8. Yang J. et al. Surface One-Step Modification of Graphene Oxide with N-Cyclohexylbenzothiazole-2-Sulfonamide to Enhance the Wear Resistance of Natural Rubber/Butadiene Rubber Composites //Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2024. – С. 135-314.
9. Suresh R., Muthukrishnaraj A., Kumar S. P. Green magnetic nanoparticles for tribological application //Green Magnetic Nanoparticles (GMNPs). – Elsevier, 2024. – С. 301-320. DOI: 10.1016/B978-0-443-21895-8.00012-6
10. Patent Russia, no. RU2709594C1, 26.09.2018
11. Терентьев А. А. Влияние структуры коксов на качество коксолековых композиций на их основе. – 2001.

ТЕСТИРОВАНИЕ АЛМАЗНОЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ОПТИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОФОКУСНОГО РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА ИЗЛУЧЕНИЯ

Баранников А.А., Зверев Д.А., Лятун И.И., Астафьев А.Л., Снигирев А.А.

Балтийский Федеральный Университет имени Иммануила Канта, г.Калининград

abarannikov95@gmail.com

Повсеместный переход мирового научного сообщества к синхротронным источникам 4-го поколения сопровождается увеличением плотности потока фотонов и когерентности излучения, генерируемого данными Мегасайенс-установками. Однако это неизбежно приводит к увеличению тепловой и радиационной нагрузки на используемую оптику, оказывающей влияние на их функциональные свойства. Алмаз, благодаря относительно низкому поглощению рентгеновского излучения, а также высокой температурной и радиационной стабильности является перспективным материалом для создания широкого спектра оптических элементов для высокоинтенсивного синхротронного излучения.

Несмотря на это разработка и изготовление новых элементов рентгеновской оптики требует неоднократных повторных исследований большого количества опытных образцов с целью достижения необходимых характеристик. Проведение таких испытаний на базе синхротронных источников не всегда возможно и целесообразно ввиду строгих ограничений на выделяемое экспериментальное время из-за высокой конкуренции между пользователями. В настоящей работе представлены результаты тестирования алмазной рентгеновской оптики на базе лабораторного рентгенооптического комплекса «SynchrotronLike», включающие исследования преломляющих линз и монохроматоров [1-3].

Комплекс позволяет экономить время и ресурсы, затрачиваемые на проведение экспериментов на источниках синхротронного излучения, перенимая на себя ряд задач, не требующих высокого временного и энергетического разрешения.

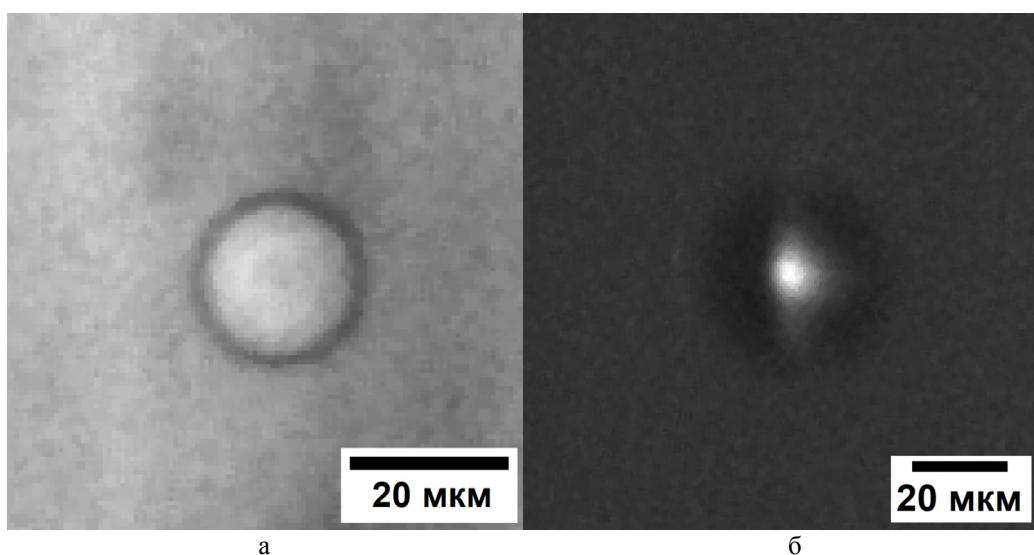


Рис. 1. Проекционное изображение апертуры алмазной параболической плосковогнутой линзы с радиусом кривизны 3 мкм и диаметром апертуры 20 мкм, полученное на расстоянии 18 мм (а). Изображение фокального пятна размером 7x9 мкм² (ГxB), сформированного линзой на расстоянии 0.5 м ($\lambda=1.34 \text{ \AA}$ GaK α 1) (б) [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Barannikov A. A. et al. Testing of X-ray Optics for Synchrotron Studies using a Laboratory Microfocus X-ray Source //Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – Т. 18. – №. Suppl 1. – С. S24-S33.
2. Shevyrtalov S. et al. Towards high-quality nitrogen-doped diamond single crystals for X-ray optics //Synchrotron Radiation. – 2021. – Т. 28. – №. 1. – С. 104-110.
3. Barannikov A. et al. X-ray diffraction imaging of diamond x-ray optics in the laboratory //Advances in X-Ray/EUV Optics and Components XVI. – SPIE, 2021. – Т. 11837. – С. 54-58.
4. Medvedskaya P. et al. Diamond refractive micro-lenses for full-field X-ray imaging and microscopy produced with ion beam lithography //Optics Express. – 2020. – Т. 28. – №. 4. – С. 4773-4785.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ НА ТЕКСТУРУ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭЛЕКТРОДНОГО КОКСА

**Бейлина Н.Ю.^{1,2}, Озеренко А.А.¹, Смирнов А.С.¹, Фаворов В.О.¹,
Антонюк С.Н.², Фоломеев В.Д.²**

¹НИИУ Московский институт стали и сплавов, г. Москва

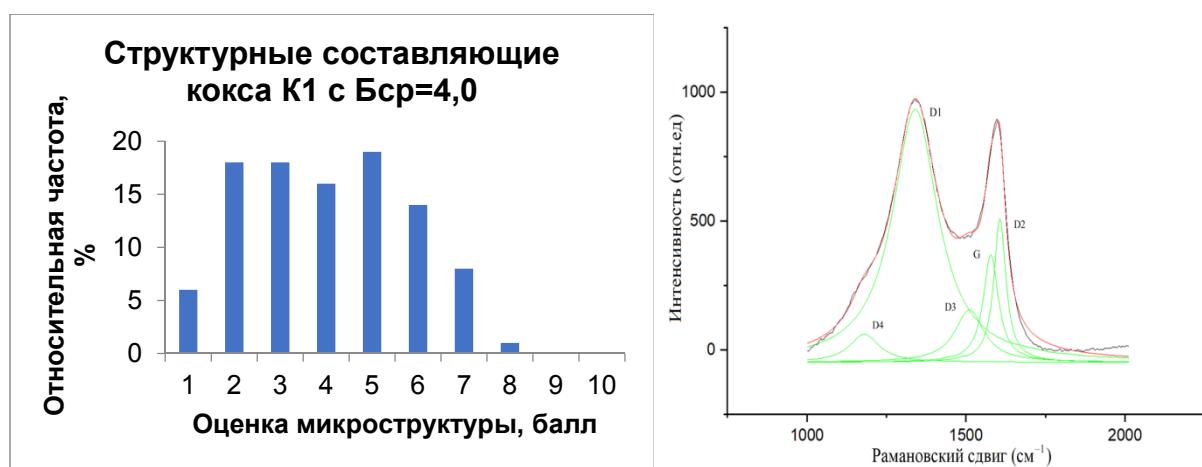
² РТУ МИРЭА (Институт тонких химических технологий им. М. В. Ломоносова), г. Москва

beilinan@mail.ru

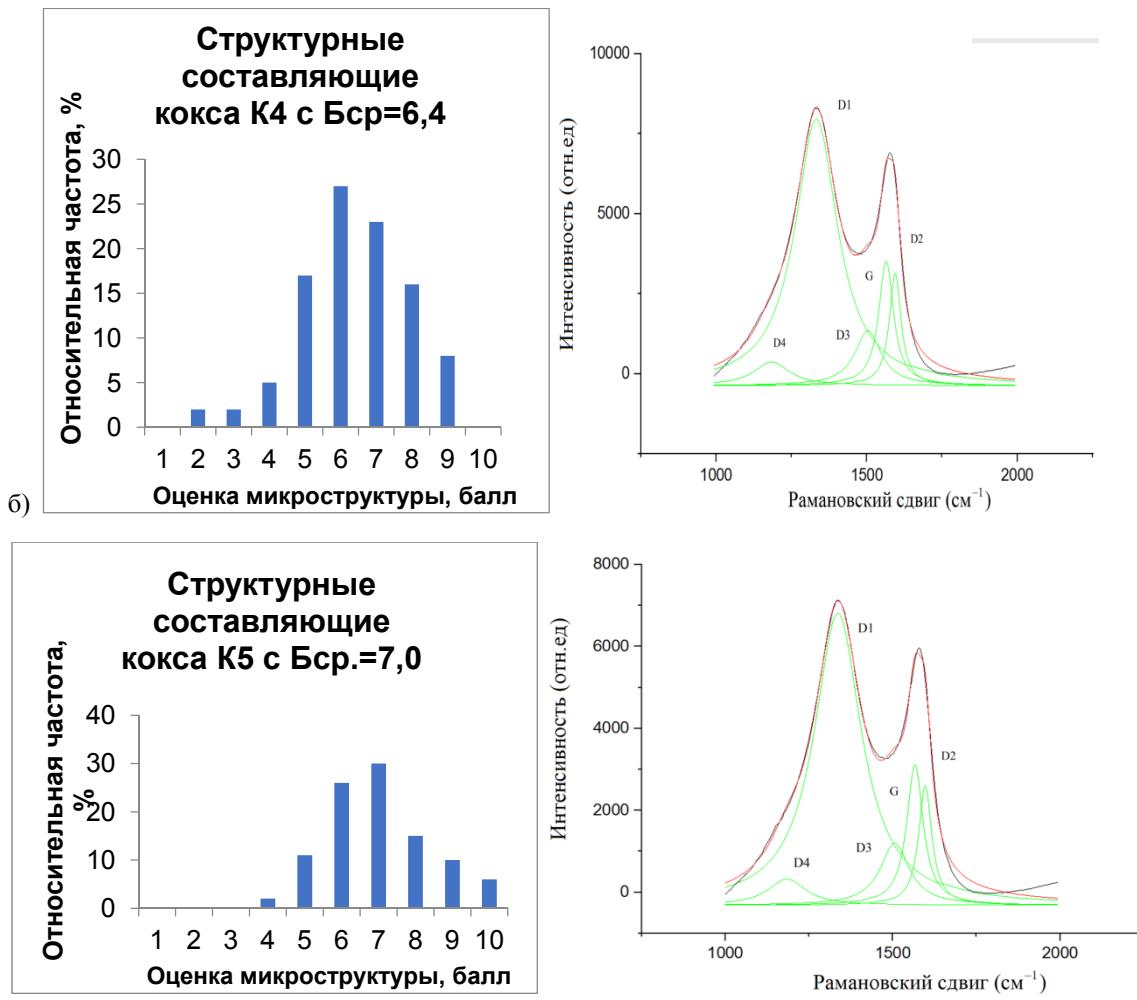
Настоящая работа является продолжением цикла исследований, связанных с глубокой переработкой каменноугольной смолы с целью получения коксов рядовой, изотропной и игольчатой структуры, предназначенных для получения обожженных анодов, конструкционных графитов и графитированных электродов различного габарита и назначения. При проведении исследования по переработке каменноугольной смолы методом каталитической гидрогенизации [1,2,3] было отмечено влияние условий, в частности, температуры и давления процесса на выход легких компонентов с температурой кипения до 275°C и тяжелых фракций, кипящих выше 275°C, а главное, на выход кокса, получаемого из тяжелой фракции гидрогенизации.

В наших предшествующих исследованиях [3] была продемонстрирована возможность получения высокотекстурированного анизотропного кокса, по своей структуре не уступающего нефтяному игольчатому коксу, получаемому из тяжелого газоилья процесса каталитического крекинга. В результате для переработки коксохимических смол пяти различных коксохимических предприятий (КХП) Российской Федерации выбраны условия гидрирования (давление, температурно-временной режим), а также составы и концентрации добавок, позволяющие влиять на структуру и свойства коксов.

В данном исследовании на примере коксов, полученных из гидрированных смол различных КХП при 900°C, методами ГОСТ 26132-84 и Раман-спектроскопии показана взаимосвязь оценки их микроструктуры в баллах и распределения изотропных, мелко- и средневолокнистых – лепестковых и игольчатых структурных составляющих с размером площади пиков в Раман-спектре, характеризующих упорядоченные и неупорядоченные структуры кокса (рисунок 1). На рисунке представлено разложение профиля общего спектра на отдельные составляющие, площади которых представлены в таблице.



a)



в)

Рисунок – спектры и распределение структурных составляющих в коксах из гидрированной смолы КХП

Таблица. Относительные значения площади пиков на Раман-спектрах электродных коксов.

Коксы	G	D2	D3	D4	D1
K1	9,51	10,1	8,9	4,8	66,77
K4	10,86	7,86	8,58	4,85	67,85
K5	11,26	7,69	8,83	4,75	67,46

Согласно полученным экспериментальным данным увеличению игольчатых структур с баллами 6 -10 соответствует относительное увеличение на спектре коксов суммарного содержания упорядоченной составляющей G и снижение суммарной площади всех D -полос.

ЛИТЕРАТУРА

- 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.
- 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.
- Бейлина Н.Ю., Озеренко А.А. и др. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе// Сб. тезисов 16-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» . 2024 г .- с.264, Москва. Углеродное общество

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К СНИЖЕНИЮ МАКРОДЕФЕКТНОСТИ ОСОБО КРУПНЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ВЫРАЩИВАЕМЫХ МЕТОДОМ ТГ НРНТ

Береснев А.А., Бочаров С.Н.

ООО «НИЦ Передовые синтетические исследования», Санкт-Петербург

brsnvndrw@gmail.com

Развитие оборудования и ростовых технологий, в последние годы, сделало получение кристаллов алмаза размером более 10 карат рутинной процедурой. В то же время, получение кристаллов с минимальным количеством макродефектов и размером более 20 карат, а тем более больше 50 карат пока ограничено резким падением качества при увеличении размера кристаллов. Часть таких дефектов как диффузионные включения или включения, связанные с морфологическими переходами, могут быть подавлены оптимизацией технологических параметров (скорость роста кристалла, температурный диапазона ростового процесса, состав металла-растворителя), то такие дефекты как скелетонизированные монокристаллические нарастания («шуба») требуют изменений в самих принципах построения ростовой сборки и проведения ростового процесса. Ранее [1] было показано, что формирование подобных дефектов определяется соотношением ростового объема и объема кристалла и связано с переходом контроля теплового поля от нагревательной цепи к растущему кристаллу. Этот вывод косвенно подтверждается увеличением размера кристаллов не имеющих подобных дефектов при переходе к большим ростовым объемам. Так, если на 560ом кубическом прессе формирование «шубы» начиналось у кристаллов размером более 2 карат, то на 1000ом кубическом прессе «шуба» не формируется вплоть до кристаллов размером 15 карат. В то же время, подавление таких дефектов путем прямого увеличения объема не является экономически целесообразным т.к. ростовой объем доступный в 1000ом кубическом прессе более чем достаточен для выращивания одиночных кристаллов размером до 250 карат. Таким образом, поиск технологических подходов к снижению такого типа дефектности при выращивании особо крупных монокристаллов алмаза является принципиально важным.

Для решения этой проблемы нами был изучен характер изменения тепловыделения различных элементов нагревательной цепи во времени, а также характер изменения во времени температуры непосредственно под растущим кристаллом для оценки изменения теплового поля вокруг кристалла по мере его роста. Для оценки изменения во времени тепловыделения элемента нагревательной цепи нами, в точки входа и выхода электрического тока, вводилась вольфрамовая проволока, с которой записывались показания напряжения. Тепловыделение рассчитывалось нами как произведение величины падения напряжения на элементе нагревательной цепи умноженное на силу тока в нагревательной цепи. Оценка изменения температуры нами проводилась с использованием термопары WRh5/WRh20, спай которой размещался под затравочным кристаллом на глубине 1 мм.

В результате исследований было установлено, что и характер тепловыделения и температура под растущим кристаллом во времени изменяются. При этом характер этих изменений односторонне направлен по отношению к интегральной температуре в ростовой зоне. Перенос тепла растущим кристаллом, по мере увеличения его размеров, возрастает, что выравнивает температуру в ростовой зоне, повышая средние значения. Также возрастает тепловыделение торцевых подогревателей, при этом тепловыделение верхнего торцевого подогревателя растет существенно быстрее, чем тепловыделение нижнего торцевого подогревателя, что, с одной стороны, позволяет увеличивать скорость роста кристалла со временем (за счет увеличения температурного градиента), но, с другой стороны, ограничивает возможный размер бездефектного кристалла. Разница в поведении тепловыделения верхнего и нижнего торцевых подогревателей, при их одинаковых геометрических параметрах, была связана нами с разным соотношением химических компонентов (графит и оксид-диэлектрик) в их составе. Для проверки этого предположения была

изучена временная зависимость тепловыделения от доли оксида-диэлектрика в торцевом подогревателе. Поскольку тепловыделение есть функция удельного сопротивления, геометрических параметров и рабочей мощности, то полученные данные позволяют выработать технологический подход, обеспечивающий нивелирование условий, приводящих к формированию скелетонизированных монокристаллических наростов. В рамках этого подхода, температурный градиент формируется за счет разности геометрических параметров торцевых подогревателей, при одинаковом соотношении графита и оксида в их составе (или несколько большей доли оксида в верхнем подогревателе), а температура на фронте роста кристалла поддерживается постоянной за счет понижения рабочей мощности.

С использование предложенного подхода нам удалось увеличить размер кристаллов не имеющих скелетонизированных монокристаллических наростов до 30 каратов, при этом в некоторых случаях были получены кристаллы размером более 50 карат, также не имеющие подобных дефектов. В то же время, на кристаллах большего размера (до 92 карат) их склонность к образованию наростов также уменьшилась. Дальнейшее уменьшение степени образования наростов (вплоть до полного отсутствия) возможно за счет оптимизации технологических параметров в треугольнике состав торцевых подогревателей - геометрические параметры торцевых подогревателей - режим изменения рабочей мощности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lysakovskiy V.V. et al. Features of morphogenesis of diamond single crystals more than 2 carats grown by temperature gradient method // Journal of Crystal Growth. V550. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125890>

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ КОКСОВ

**Бехелева Ю.В.^{1,2}, Шуплецова В.Э.^{1,3}, Федюшкина А.Г.¹, Строгонов Д.А.^{1,4},
Стариченко Н.С.¹, Балабанов Р.Д.^{1,5}**

¹ АО «НИИграфит», Москва

² ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва

³ ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва

⁴ ФГБУ ИФВД РАН, Троицк

⁵ ФГБОУ ВО «ТГТУ», Тамбов

YVBekheleva@rosatom.ru

Кокс, нефтяной, каменноугольный и сланцевый, применяется в качестве наполнителя в производстве искусственных углеродных материалов различного назначения. Смешение со связующим (пеком) и многостадийная высокотемпературная обработка до 1300 и 2800 °C позволяет получить твердый консолидированный материал, представляющий собой искусственный графит, с необходимыми эксплуатационными характеристиками. Процесс взаимодействия связующего с наполнителем на стадии смешения происходит на поверхности раздела наполнитель-связующее. В связи с этим, свойства поверхности кокса наполнителя могут существенно влиять на протекание этого процесса. Адсорбционная способность кокса является мерой его поверхностной активности, которая обуславливается наличием поверхностных групп.

На стадии обжига формованных заготовок при 900-1300 °C решающим фактором, совместно с коксусемостью пека-связующего, является его спекаемость с наполнителем. Связующее при обжиге претерпевает существенные изменения в составе и структуре, вязкость понижается, и текучий пек растекается на поверхности наполнителя, образуя пленку. Толщина и равномерность пленки обуславливает интенсивность перераспределения молекул с большей молекулярной массой в объеме пленки под влиянием адсорбционных сил поверхности наполнителя и, как следствие, отвечает за образование припека – кокса из пека на границе раздела фаз наполнитель-связующее. Наполнитель в композиции выступает в роли подложки и адсорбента компонентов связующего вещества. При спекании прессованная композиция переходит в новое качество: увеличивается ее механическая прочность, уменьшается электрическое сопротивление, повышается износостойкость [1].

Адсорбция способствует смачиванию частиц кокса пеком, то есть распределению пека по поверхности кокса. Одновременно снижается и поверхностное натяжение на границе раздела фаз. Адсорбированные компоненты пека на поверхности кокса являются основой для образования «припека» – кокса, сформированного из связующего на границе раздела фаз кокс-пек. Припек обеспечивает прочное сцепление между частицами кокса.

Целью исследований в научно-исследовательском институте АО «НИИграфит» поставлена оценка адсорбционной емкости коксов различной природы – каменноугольных, сланцевых и нефтяных анизотропных. Для этого навеску кокса помещали в колбу и заливали раствором каменноугольного пека в толуоле (таблица 1). Кокс выдерживали в таком растворе при комнатной температуре в течение суток. Затем раствор отфильтровывали и определяли оптическую плотность на фотоколориметре, сравнивая тем самым оптические плотности раствора пека до и после взаимодействия с фракцией кокса (-250 мкм).

Согласно проведенным ранее исследованиям, процесс взаимодействия пека с наполнителем можно условно разделить на два этапа. Вначале избирательная адсорбция некоторых соединений пека (влияющих на его вязкость) на поверхности частиц кокса [2], преимущественно γ -фракция. После адсорбции или одновременно с ней может происходить растворение в пеке соединений (масла, смолы, асфальтены), находящихся на поверхности кокса. Второй этап характеризуется диффузионной пропиткой частиц кокса соединениями пека.

В соответствии с полученными результатами (таблица 1), адсорбционная сила к раствору пека в толуоле тем больше, чем изотропнее микроструктура кокса. В ряду «Пековый кокс производства АО «Евраз НТМК» → Пековый кокс производства ООО «Мечел-Кокс» → Пековый кокс производства «НИИграфит» растет степень разупорядочения углеродных сеток и величина межплоскостного расстояния с одновременным снижением высоты кристаллитов [3].

Таблица 1

Характеристика адсорбционной емкости коксов различной природы

Наименование	Удельная поверхность, м ² /г	Адсорбционная способность, мг/г	Балл микроструктуры	Выход летучих, % мас.
Нефтяной игольчатый кокс производства АО «Газпромнефть-ОНПЗ»	5,96	21,93	5,6	1,39
Пековый кокс производства АО «Евраз НТМК»	8,29	29,59	2,8	0,94
Пековый кокс производства ООО «Мечел-Кокс»	6,05	36,24	2,6	1,45
Пековый кокс производства АО «НИИграфит»	6,48	37,25	2,4	3,24
Пековый кокс производства АО «НИИграфит» (побочный продукт)	6,49	28,53	2,6	1,16
Сланцевый смоляной кокс	-	50,0	3,5	10,55

Более высокая адсорбционная способность (в мг/г) сланцевого смоляного кокса обусловлена, главным образом наличием на его поверхности большего количества адсорбированных дистиллятных фракций и нестойких углеводородных комплексов, что взаимосвязанно с выходом летучих веществ [4].

Таким образом, исследование адсорбционной способности кокса по отношению к компонентам пека необходимо для понимания и оптимизации процессов производства графитовых материалов. Адсорбция пека коксом играет ключевую роль в смачивании, перераспределении компонентов пека, образовании припека и формировании конечных свойств материала. Однако, для получения высококачественных углеродных материалов с заданными свойствами, необходим комплексный подход – с оценкой адсорбционной способности, критерия спекаемости, реологических свойств, особенностей микроструктуры, технологических параметров и экономических факторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Островский В.С., Стариченко Н.С. Каменноугольные пеки как связующие для углеродных материалов // Кокс и химия. 2016. № 4. С. 30-33.
2. Багров Г.Н., Конева К.М. Взаимодействие каменноугольного пека с нефтяным коксом при смешении // Конструкционные материалы на основе графита. 1966. № 2. С. 5-11.
3. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 264 с.
4. Бейлина Н.Ю., Мизитов Е.Л., Бубненков И.А. Влияние природы и степени анизометрии коксов на их взаимодействие с каменноугольным пеком и его компонентами // Химия твердого топлива. 2006. № 1. С. 31-38.

ВЛИЯНИЕ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ВКЛЮЧЕНИЙ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ МАТЕРИАЛОВ

Богданов А.В.

ООО «Опытное производство электронных приборов», г. Новороссийск, Краснодарский край

bogdanov50@gmail.com

Впервые обнаружили и исследовали влияние ферромагнитных включений в синтетическом алмазе на его механическую прочность в ИСМ АН УССР (г. Киев) [1, с. 85-99]. Магнитную чувствительность (температуру Кюри T_C), возникающую в диамагнитном алмазе авторы поясняют тонкодисперсными включениями ферромагнитных металлов-растворителей: никеля, кобальта, железа, используемых при синтезе. С ростом их содержания термическая и механическая прочность уменьшалась в (1,5...2,0) раза, что объяснялось более слабым кулоновским взаимодействием между зарядами на границе включений с алмазом по сравнении с химической связью в алмазной матрице.

Незначительные количества включений (порядка 1 процента) уменьшают электрическое сопротивления диэлектрического алмаза на несколько порядков, делая его полупроводниковым [2]. Недостаточный контроль размеров и расположений включений в кристалле не позволяют до настоящего времени наладить серийное производство полупроводниковых приборов, использующих низкоомный алмаз. Диэлектрический алмаз можно использовать в МДП структурах или в полупроводниковой алмазной керамике, электропроводность которой понижается за счёт контролируемого введения зёрен низкоомного дисилицида титана, карбида кремния и других материалов.

Нами предложена [3] модель электропроводности и ферромагнитных свойств углеродсодержащих материалов с кристаллической и некристаллической (мазут) структурой. Модель учитывает рекомбинацию неравновесных носителей заряда в донорно-акцепторных парах (ДАП) на границе включений. Концентрация ДАП на границе между разнородными молекулами в материале с p -типа проводимости определяется концентрацией нейтральных доноров N_{d0} а **наиболее вероятный их размер R** , выражением $R = (2\pi N_{d0})^{-1/3}$. Из равенства скоростей захвата дырок на акцептор и их рекомбинации в ДАП определим концентрацию N_{d0} (N_0), и R для алмаза, железа и мазута

$$N_{d0} = \left(\frac{4k \cdot s_o}{q^2 (2\pi)^{\frac{1}{3}}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \left(\frac{s \cdot T_C}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}} = 1,05 \cdot 10^6 \cdot \left(\frac{s \cdot T_C}{a_B} \right)^{\frac{3}{2}}$$

Таблица 1. Рассчитанные значения концентрации ДАП N_{d0} и R

Вещество	Алмаз	Железо		Мазут	
		Кюри	Дебая	Кюри	Дебая
s	5,7		1		2,4
a_B , нм	0,077		0,156		0,077
T_D (T_C), К	483	464	1043	343	1043
N_{d0} (N_0), $10^{18}, \text{см}^{-3}$	224	5,39	18,2	27,9	195
R , нм	0,89	3,09	2,06	1,66	0,93

Признаком эффективной донорно-акцепторной рекомбинации носителей заряда в низкоомном синтетическом алмазе [4] является микроплазменная электролюминесценция на границе включений, наблюдаемая с помощью микроскопа на участке падения тока при отрицательном дифференциальном сопротивлении (ОДС) N -типа при размере ДАП $R < 1,2$ нм.

В высокоомных алмазах количество включений меньше и ОДС N – типа не наблюдается. Наличие микроплазм свидетельствует о выпрямляющем электрическом переходе на границе включений.

Механическая прочность, электропроводность синтетических алмазов, железа (стали) и вязкость неньютоновских жидкостей ограничена температурой Дебая (T_D). При температуре Дебая, как в квантовом переходе второго рода, происходит резкое изменение большинства электрофизических характеристик материала. При температуре ниже температуры Кюри (T_C) эффективна рекомбинация в ДАП ($R < 1,2 \text{ нм}$). При T_C атомы в ДАП обладают электронами со спиновым моментом, а при T_D – нет. Отсюда появление ферромагнитных свойств в синтетическом алмазе и зависимость T_C и механической прочности от количества, дисперсности и состава включений

В железе с увеличением углерода от нуля до 5 процентов механическая прочность изменяется от очень пластической до хрупкой (в чугуне). Обработка стали в магнитном поле приводит к изменению её прочности на несколько десятков часов [5].

Уменьшение вязкости мазута (нефти) с одновременным увеличением электропроводности на срок до нескольких десятков часов в результате его обработки в магнитном поле также объясняются влиянием ферромагнитных включений [6; 7]. Температура Дебая **343 К** соответствует температуре, при которой резко уменьшается вязкость и появляется ОДС N – типа. Получаемый наиболее вероятный размер ДАП в мазуте достаточно большой и не обеспечивает эффективную ДАР носителей заряда. Это обуславливает уменьшение его электропроводности с ростом температуры (металлическая проводимость).

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков, Н.В. Физические свойства алмаза. Справочник. Под ред. Н.В. Новикова / Н.В. Новиков, Ю.А. Кочергинский, Л.А. Шульман и др. - Киев: Изд. «Наукова думка», 1987. – 192 с.
2. Богданов, А.В. Приборы на основе полупроводниковых алмазов: Министерство электронной промышленности СССР. Обзоры по электронной технике / А.В. Богданов, И.М. Викулин. - М.: ЦНИИ "Электроника". Сер.2. Полупроводниковые приборы, 1987. - Вып.3 (1274). - 56 с
3. Богданов, А.В. Модель магнитного гистерезиса ферромагнетиков на основе донорно-акцепторной рекомбинации неравновесных носителей заряда / А.В. Богданов // Вестник Дагестанского государственного университета, 2015. - Вып. 6. - С. 42-49.
4. Преснов, В.А. Отрицательное сопротивление в полупроводниковых искусственных алмазах / В.А. Преснов, А.В. Богданов, Ю.М. Ротнер // Физика и техника полупроводников, 1974. - Т. 8, вып.7. - С. 1389-1390.
5. Малыгин – с - 192, Б.В., Бень А.П. Магнитное упрочнение изделий (теория и практика) / Б.В. Малыгин, А.П. Бень. - Херсон: изд.: Херсонского государственного морского института, 2009. - 352 с.
6. Лесин, В.И. Природные и синтезированные наноразмерные окислы железа – нанороботы в процессах управления с помощью магнитного поля извлечением, транспортировкой, подготовкой и переработкой нефти / В.И. Лесин, Н.А. Еремин // Нефть. Газ. Новации, 2018. - № 1. - С. 18-22.
7. Богданов, А.В. Теоретическая модель электропроводности жидких продуктов переработки нефти // Магнитно-импульсная обработка (МИО) доменных структур / А.В. Богданов. - Saarbrucken, Deutschland (Германия), 2014. - Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014. – С. 13-24.

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ ПОРИСТОГО МЕЛКОЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА ДЛЯ ОБЪЕМНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ

Бубненков И.А., Вербец Д.Б., Маркова И.Ю., Дуденок А.Д., Шитарева М.С., Волков В.В.

АО «НИИГрафит»

i.bubnenkov@mail.ru, IABubnenkov@rosatom.ru

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

Ранее было показано, что степень графитации углеродного материала, определяемая по значению межплоскостного расстояния, не является достаточным условием при сравнении углеродных материалов, полученных из различных коксов [1]. Экспериментально установлено, что значительную роль при образовании карбида кремния играет высота областей когерентного рассеяния (о.к.р.) [1,2] и соотношение площадей призматических и базисных плоскостей углерода, а также значение микротекстурного параметра, определяющего выход на поверхность смачивания указанных плоскостей, кроме того, на карбидообразование влияет уровень микродеформаций кристаллической решетки.

В качестве объекта исследования выбран пористый мелкозернистый графит на основе кокса, прошедшего процесс пропитки и карбонизации под давлением (ПКД). Необходимо отметить, что требуемая пористая структура получена без использования порообразователя.

С ростом температуры обработки наблюдается немонотонное уменьшение межплоскостного расстояния (рис.1а). Начиная с температуры обработки 1200°C происходит интенсивный рост высоты и диаметра о.к.р. (рис.1б). Следует отметить, что при температурах обработки выше 2200°C значения данных параметров становятся достаточно близкими.

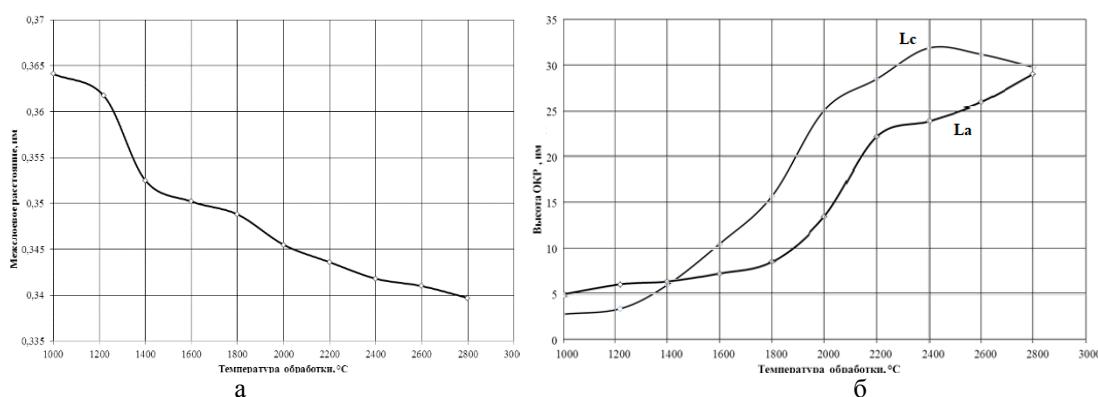


Рисунок 1 - Зависимость межслоевого расстояния пористого графита на коксе ПКД от температуры обработки (а); зависимость размеров высоты (Lc) и диаметра (La) О.К.Р. пористого графита на основе кокса ПКД от температуры обработки (б)

Несмотря на то, что вышеприведенные зависимости не содержат информации, подтверждающей образование переходных форм углерода, на зависимости микродеформации от температуры обработки наблюдается выраженный максимум (рис.2а) при температуре обработки 2000°C, появление которого, вероятно, вызвано разупорядочением углеродной структуры перед графитацией. Дополнительным подтверждением высказанного предположения являются наблюдающиеся минимумы на зависимостях кажущейся плотности и прочности от температуры обработки (рис.2б).

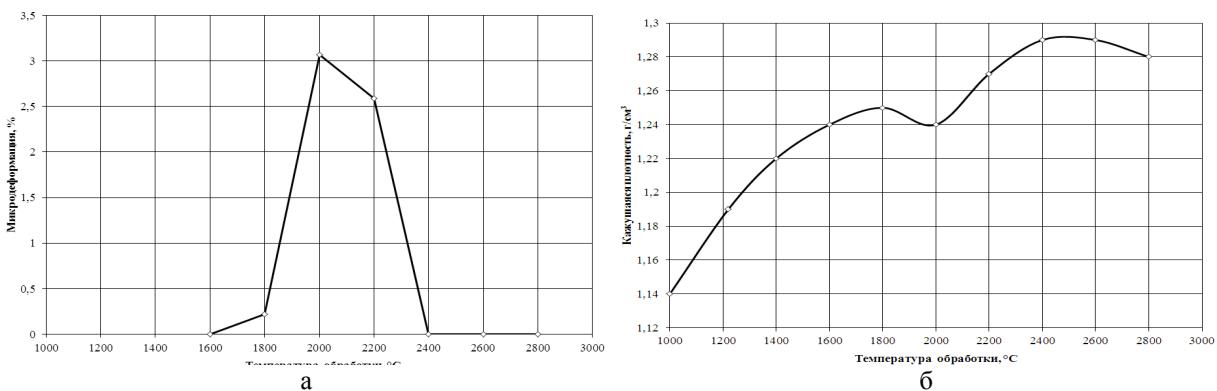


Рисунок 2 – Зависимость микродеформаций пористого графита на основе кокса ПКД от температуры обработки (а); зависимость кажущейся плотности пористого графита на основе кокса ПКД от температуры обработки (б)

Как правило, наилучшей силицируемостью обладают материалы, у которых значения общей и открытой пористости достаточно близки. В таблице 2 приведены значения данных параметров. Морфологической особенностью силицированного графита на основе кокса ПКД является более тонкозернистая структура.

Таблица 2
Сравнение величин общей и открытой пористости при различных температурах обработки

Температура обработки, °C	Общая пористость, %	Открытая пористость, %
1000	39,9	39,3
1200	40,1	40,0
1400	42,2	42,0
1600	40,7	40,7
1800	42,7	42,1
2000	42,2	42,1
2200	41,2	40,8
2400	40,4	39,8
2600	42,3	42,2

ЛИТЕРАТУРА

- Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н. и др. Степень влияния различных факторов на процесс силицирования среднезернистых графитов на основе пекового кокса //Сборник тезисов «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия». – 2020. – С. 140 – 154.
- Бубненков И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Волков В.В., Маркова И.Ю., Николаев Е.Д., Синицын Д.Ю., Чеблакова Е.Г. Структурные особенности углеродного материала на основе пекового кокса до и после силицирования //Сборник статей: Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит». – 2023. – М.: Научные технологии. – С. 24-33.

АДМИТТАНС-СПЕКТРОСКОПИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ТАММОВСКИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ НАНОАЛМАЗОВ

Буга С.Г.^{1,2}, Попов М.Ю.^{2,3}, Овсянников Д.А.¹, Квашнин А.Г.⁴

¹ НИЦ «Курчатовский институт»-ТИСНУМ, г.о. Троицк, Москва

² НИУ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный, Московская обл.

³ ИОФ РАН, Москва

⁴ Сколковский институт науки и технологий, Москва

buga@tisnum.ru

Электронные свойства наноалмазов (ND) зависят, главным образом, от находящихся на их поверхности адсорбированных радикалов различных химических соединений, как исходных, так и возникающих в процессе детонационного синтеза. Недавно на отдельных нанокристаллах ND размером <50 нм, покрытых карбонильными группами, с помощью туннельного зондового микроскопа исследовалась зонная структура и возможность их применения в конструкции мемристоров [1]. Известным способом исследования электрических свойств различных нанопорошков является метод измерения комплексного электрического сопротивления (импеданса), либо комплексной электрической проводимости (адmittанса) композиционных материалов на основе диэлектрического связующего (матрицы) и введенного в него равномерно по объему нанопорошка [2]. В этом случае удается проводить измерения электрических свойств нанопорошков несмотря на наличие энергетического барьера, обусловленного диэлектрической матрицей. Также метод admittans-спектроскопии широко применяется для исследования примесных и дефектных состояний в полупроводниках, как например, и в бор-содержащих природных и синтетических алмазах [3,].

С точки зрения изучения наноалмазов, значительный интерес представляет энергетический спектр электронов собственно самих нанокристаллов, а не только «шубы» адсорбированных на их поверхности соединений. Для «очистки» поверхности ND используется метод обработки порошком диэлектрика NaCl в шаровой мельнице. Нами были исследованы очищенные детонационные алмазы размером 2-10 нм производства компании "САНТА" (Республика Беларусь). Чтобы предотвратить загрязнение и адсорбцию воды на поверхности, наноалмазы были отожжены в вакууме при температуре 570 °C, а затем вместе с NaCl в различной концентрации обрабатывали в планетарной мельнице с керамическими стаканами и шарами из нитрида кремния. Режим обработки был выбран таким образом, чтобы остатки загрязнений на поверхности наноалмазов диффундировали в NaCl. После обработки порошки композитов ND с NaCl в концентрациях от 0 до 70 вес. % были спрессованы в таблетки диаметром 12 мм и толщиной в диапазоне от 1.6 до 2.2 мм в инертной атмосфере. Как отмечалось в [4,5], после такой обработки ни C-O связей, ни кислорода не наблюдалось по данными рентгенофазового анализа. 20-минутная обработка в планетарной мельнице позволила получить однородные нанокомпозиты без загрязнения материалом керамических шариков.

Электрические контакты Ø10 мм изготавливались серебряной токопроводящей пастой с отверждением при T=50°C. Измерения производились с помощью измерителя электрических свойств полупроводниковых материалов Kethley-4200 в режиме эквивалентной схемы параллельного подключения емкости C_p и резистора с проводимостью G и последовательно присоединенной большой емкостью тонкого слоя NaCl на поверхности наноалмазов.

На рис. 1а показаны характерные примеры частотных зависимостей емкости C_p и приведенной проводимости G/ω , измеренные при фиксированных значениях температуры 25°C, 50°C и 90°C на образце ND с NaCl в концентрации 70 вес. %. Эти зависимости демонстрируют эффект резонанса проводимости, положение максимума которого зависит от температуры и

позволяет определять энергию активации соответствующих энергетических уровней, как показано на рис. 1б. для 2-х образцов с 60 и 70 вес.% ND.

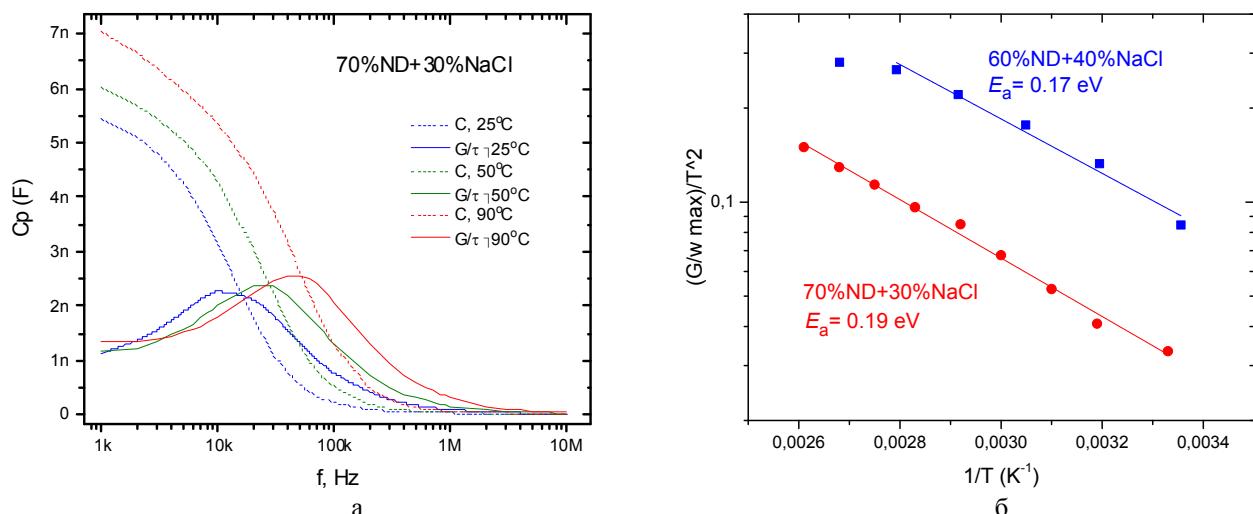


Рис. 1. (а) Частотные зависимости емкости C_p и приведенной проводимости G/ω образца 70% ND+30%NaCl при различных указанных значениях температуры; (б) зависимости параметра $(G/\omega \text{ max})/T^2$ от $1/T$ для образцов NaCl+60%ND и NaCl+70%ND для определения энергии активации носителей заряда.

Полученные значения энергии активации носителей заряда $E_a = 0.17 - 0.19$ эВ близки к величине 0.21 эВ определенной для ультрананокристаллических алмазных пленок (UNCD), выращенных методом CVD [6]. Расчеты методом теории функционала электронной плотности для нанокластеров алмаза размером менее 1 нм показали ширину запрещенной зоны около 0.15 эВ, что коррелирует с определенными экспериментально значениями энергии активации проводимости больших по размеру кластеров. Увеличение размера кластера > 1 нм приводит к увеличению запрещенной зоны, при этом электроны поверхностных атомов имеют такие же энергетические состояния, как и в 1 нм кластерах. Поскольку в процессах синтеза не происходит объемное легирование детонационных наноалмазов и UNCD бором с достаточно высокой концентрацией, соответствующей такому уровню энергии активации дырочной проводимости, можно предположить, что этот энергетический уровень соответствует Таммовским поверхностным состояниям [7].

ЛИТЕРАТУРА

- Thomas A., Parvathy M.S., Jinesh K.B. Synthesis of nanodiamonds using liquid-phase laser ablation of graphene and its application in resistive random access memory. Carbon Trends. 2021, 3, 100023.
- Поклонский Н.А, Горбачук Н.И. Основы импедансной спектроскопии композитов. Минск: БГУ, 2005. 130 с.
- В.И. Зубков, А.В. Соломникова, А.В. Соломонов, А.В. Колядин, J.E. Butler. Характеризация электрофизическими методами монокристаллического алмаза, легированного бором. Журнал технической физики, 93, вып. 1, 2023, 5
- Popov, M., Churkin, V.; Ovsyannikov, D., et al. Ultrasmall Diamond Nanoparticles with Unusual Incompressibility. Diam. Relat. Mater. 2019, 96, 52.
- Popov, M.; Churkin, V. Kirichenko, A., et al. Raman Spectra and Bulk Modulus of Nanodiamond in a Size Interval of 2-5 nm. Nanoscale Res. Lett. 2017, 12, 561.
- M.C. Feliciangeli, M.C. Rossi, G. Conte, V. Ralchenko. Nitrogen-doped ultrananocrystalline carbon: Response to small amplitude AC signals. Physica E 40 (2008) 2583.
- M. Popov, F. Khorobrykh, S. Klimin, V. Churkin, D. Ovsyannikov, A. Kvashnin, Surface Tamm States of 2-5 nm Nanodiamond via Raman Spectroscopy. Nanomaterials, 13 (2023) 696.

ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ ПОПУТНОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Васин Д.А.¹, Кудинов И.В.¹

¹ Самарский государственный технический университет, Самара

denis_vasin_23@mail.ru

Проведено исследование углерода полученного термокаталитическим разложением попутного нефтяного газа на никелевых катализаторах. Получен продукт с содержанием наноструктур углерода до 48,7%.

Один из применяемых в промышленности способов получения углерода, это метод бескислородного пиролиза углеводородов [1-4]. В данной работе исследуется термокаталитическое разложение имитации очищенного попутного нефтяного газа на никелевых катализаторах 90Ni/10Al₂O₃, 85Ni/15Al₂O₃, 82Ni/8Cu/10Al₂O₃ без доступа кислорода. Паразиуемая смесь углеводородов, это метан 5%, этан 17%, пропан 71%, бутан 6,5%, изобутан 0,5%.

Исходная смесь подается снизу вверх в реактор при давлении 3,4 атм. и расходе смеси 5 л/ч, попадает в нагреваемую зону реактора. В середине рабочей зоны находится перфорированный столик для катализатора, именно в этой части реактора происходит термокаталитическое разложение углеводородов на пиролитический углерод и водород. Далее полученная смесь газов удаляется из реактора, а углерод осаждается на стенках и перфорированном диске. Исследования проводятся при разных температурах в рабочей зоне реактора: 550, 650 и 750°C. Переход на следующий температурный режим осуществляется при достижении постоянных значений концентрации газовых продуктов процесса. Измерения осуществляются при помощи газового хроматографа. Значения давления и расхода газовой смеси поддерживаются постоянными на протяжении всего эксперимента.

Проведена серия из трёх экспериментов в идентичных условиях с разными катализаторами 90Ni/10Al₂O₃, 85Ni/15Al₂O₃, 82Ni/8Cu/10Al₂O₃, приготовленными золь-гель методом. После чего был проведен анализ качественного состава полученного углерода и изучены его физико-химические свойства, а также изучены исходные катализаторы.

Структура образцов была исследована на сканирующем электронном микроскопе при ускоряющем напряжении 20kV и увеличениях 1000 крат. Локальный элементный состав и построение карт распределения химических элементов проводились методом электронно-зондового рентгеноспектрального микроанализа на сканирующем электронном микроскопе. Фазовый состав материала образцов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА). При помощи анализатора газовой сорбции были измерены физико-химические свойства изучаемых образцов. Полученные данные сведены в таблицы 1 и 2.

Состав полученного углерода

Аллотропные модификации	Содержание, %		
	90Ni/10Al ₂ O ₃	85Ni/15Al ₂ O ₃	82Ni/8Cu/10Al ₂ O ₃
Сажа	49,17	3,01	1,72
α-графит	-	47,28	32,97
β-графи	-	-	31,69
Нанотрубки	46,69	48,79	33,62
Фуллерен C60	4,14	0,91	-

Таблица 1

Таблица 2**Физико-химические свойства поверхности углерода**

Измеряемый параметр углерода	Углерод с катализатором		
	90Ni/10Al ₂ O ₃	85Ni/15Al ₂ O ₃	82Ni/8Cu/10Al ₂ O ₃
Площадь поверхности, м ² /г	86,927	130,792	130,228
Объём пор, см ³ /г	0,148	0,179	0,263
Диаметр пор, нм	4,303	4,484	3,111

Таким образом, в ходе исследования установлена возможность получении наноуглеродного материала термокаталитическим разложением очищенного попутного нефтяного газа на никелевых катализаторах. Наилучшие результаты показал катализатор 85Ni/15Al₂O₃; при его использовании получили максимальное содержание нанотрубок в исследуемых образцах (48,28%) и максимальное значение площади поверхности углерода (130,792 м²/г).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема № FSSE-2024-0014) в рамках государственного задания Самарского государственного технического университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лемеш Н.В., Стрижак П.Е., Трипольский А.И. Влияние природы носителя никельсодержащих катализаторов синтеза углеродных нанотрубок на их внутренний и внешний диаметры // Теоретическая и экспериментальная химия, 49-2-2013, с. 110-114
2. Раков Э.Г. Получение тонких углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом на носителе // Успехи химии, 76-1-2007, с.3-26.
3. Раков Э.Г. Пиролитический синтез углеродных нанотрубок и нановолокон // Российский химический журнал, 48-5-2004, с. 12-20.
4. Kudinov I.V., Kosareva E.A., Dolgikh V.D., Vinogradov N.A., Pimenov A.A. Hydrogen Production by Thermocatalytic Decomposition of Methane: Modern Achievements (A Review) // Petroleum Chemistry. 2025.

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В АЛМАЗЕ

Винс В.Г.¹, Елисеев А.П.², Варлачев В.А.³, Инюшкин А.В.⁴, Урманцева З.Ф.¹

¹ ООО ВЕЛМАН, г. Новосибирск

² ИГМ СО РАН им. В.С..Соболева, г. Новосибирск

³ ТПУ, г. Томск

⁴ НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва

vgvins@gmail.com

Комплексом методов оптической спектроскопии проведено сравнительное исследование радиационных дефектов, образовавшихся при облучении монокристаллов НРНТ и CVD лабораторно-выращенного алмаза нейтронами и электронами. Алмазы содержали один примесный атомный дефект – донорный азот с концентрацией Nc от 0.1 до 200 ppm.

Облучение электронами с энергией 3 МэВ осуществлялось на линейном ускорителе в ИХКиГ СО РАН и происходило в специальном реакторе с диаметром входного окна 12 мм, расположенным на расстоянии 20 см от выходной фольги ускорителя перпендикулярно пучку. Образцы располагались равномерно в плоскости реактора и фиксировались. Реактор охлаждается проточной водой комнатной температуры. Конструкция реактора обеспечивала скорость набора дозы до 10^{18} эл./см²×час. Электроны с энергией 3 МэВ проникают в алмаз на глубину около 4 мм, образуя зону первичных радиационных нарушений, состоящую из изолированных вакансий, интерстиций и их комплексов. В столкновениях, приводящих к смещению атомов, средняя передаваемая энергия оценивается от 150 до 200 эВ, а количество созданных вакансий 5÷6. Часть образовавшихся вакансий тут же аннигилирует с ближайшими интерстициями. Остальные ваканси, если в решётке нет донорного азота, оказывается либо в виде одиночной изолированной вакансии V^o, проявляющейся в поглощении системой GR1; либо за счет диффузии - в составе вакансационных цепочек (или даже кластеров) в которые собирается до 75% вакансий. По-видимому, в алмазах типа IIa первая и возможно вторая образовавшиеся ваканси, оказываются в одиночном изолированном и нейтральном состоянии V^o; а все последующие, в силу незначительности переданной им остаточной энергии, находясь вблизи друг от друга, диффундируют в состав вакансационных цепочек/кластеров. Концентрация нейтральных вакансий определяется как: [V^o] (ppm) = 0.1 × I₇₄₁ (см⁻¹) (I₇₄₁ (см⁻¹) – пиковая интенсивность поглощения линии 741 нм при 80К) и при дозе (5×10^{18} е⁻/см²) составляет ≈ 9,4 ppm. Появление в структуре донорного азота приводит к тому, что при облучении у части атомов донорного азота пятый валентный электрон переходит на вакансию, вызывая перезарядки: Nc – e⁻ → N⁺ и V^o + e⁻ → V⁻ - в ИК спектрах это сопровождается появлением острого пика поглощения на рамановской частоте 1332 см⁻¹, с одновременным уменьшением поглощения полос донорного азота 1130 и 1344 см⁻¹, а в УФ – появлением V⁻ - системы ND1. Концентрация N⁺ - дефектов определяется из коэффициента поглощения μ на рамановской частоте 1332 см⁻¹ по формуле: N⁺ (ppm) = (5,5 ± 1) × μ₁₃₃₂. При этом количество отрицательных изолированных вакансий равно количеству перезарядившихся атомов донорного азота [V⁻] = [N⁺]. В кристаллах с Nc ≤ 15 ppm, ваканси V^o и V⁻ образуются в сравнимых концентрациях. По мере увеличения Nc и дозы облучения их отношение [V^o]/[V⁻] неуклонно уменьшается и при Nc ≥ 36 ppm и дозах облучения β ≥ (2×10^{18} е⁻/см²) практически все изолированные одиночные ваканси находятся в отрицательном зарядовом состоянии, достигая при Nc ≈ 70 ppm и дозе (5×10^{18} е⁻/см²) концентрации [V⁻] = 40 ppm. В отличие от нейтральных, отрицательные ваканси не могут образовывать цепочки вакансий из-за кулоновского расталкивания. В итоге, структура облученных алмазов типа Ib оказывается более упорядоченной и менее напряженной, чем облученных типа IIa, что отражается: а) в меньших значениях FWHM -фактора пика 1332 см⁻¹ (4.6 и 5.1 см⁻¹, соотв.); б) более высокой теплопроводностью при T<50 K, свидетельствующей о меньшей скорости рассеяния тепловых фононов на дефектах решетки в

алмазах типа Ib – а именно на отрицательно заряженных вакансиях по сравнению с нейтральными вакансиями

Последующий за облучением электронами отжиг в вакууме в диапазоне 800÷1200°C приводит к образованию центров NV°/NV⁻ и H1a. Центр H1a (линия 1450 см⁻¹ и сопутствующие линии меньшей интенсивности 1438, 1358 и 1355 см⁻¹) связывается с двумя азотными интерстициями (N₂₁). При [Nc] ≤ 20 ppm центры NV° и NV⁻ образуются в сравнимых количествах. По мере увеличения [Nc] и дозы облучения: а) отношение [NV°]/[NV⁻] уменьшается, и при [Nc] ≥ 36 ppm и β ≥ (2×10¹⁸ e⁻/cm²) доминируют центры NV⁻; б) FWHM-факторы линий 575 nm (NV°) и 637 nm (NV⁻) увеличиваются: от 1.70 до 3.6 мэВ и от 1.02 до 7.6 мэВ, соответственно. Пиковое поглощение линии 637 nm возрастает линейно до дозы (2×10¹⁸ e⁻/cm²), насыщаясь при больших дозах – возможно из-за образования комплексов NVV; а интегральная интенсивность, из-за уширения линии, продолжает возрастать. Судя по системе поглощения ND1 (393 nm), вакансию V⁻ полностью не отжигаются даже при T = 1400°C, при этом система ND1 находится на склоне более широкой полосы простирающейся в видимую часть спектра и обуславливающей желтоватую окраску кристаллов. Отметим, что при T > 1200°C активируется трансформация NV→H3(NVN), а при T > 1500°C трансформация H3(NVN) →N3(NVNN).

Облучение нейtronами происходило в заполненных водой ("мокрых") вертикальных экспериментальных каналах (ВЭК-11 и ВЭК-4) исследовательского ядерного реактора ИРТ-Т Томского политехнического университета. Образцы облучались в запаянных кварцевых ампулах. Температура воды в каналах не превышала 50°C. Интегральные потоки нейtronов с E_N>0,1 МэВ составляли: а) 1,84×10¹⁷ н/cm² и б) 3,24×10¹⁷ н/cm². При этом средняя передаваемая при столкновениях энергия в 15 – 20 раз больше средних значений энергии первично выбитых атомов при бомбардировке электронами с энергией 3 МэВ. Соответственно, первично выбитые атомы, обладая такой энергией, способны привести к дальнейшему смещению десятков атомов углерода. В результате, возникают вакансационные кластеры, внутренняя часть которых обогащена вакансиями, а наружная – интерстициями. Кристаллы становятся непрозрачными во всем видимом диапазоне. В ИК области возникает характерное «кластерно-вакансационное» поглощение с максимумами полос при 1010, 1116, 1200 см⁻¹, перегибом на рамановской частоте и пиками при 1417 и 1520 см⁻¹. При этом увеличение интегрального потока нейtronов в 1.76 раз, приводит к возрастанию поглощения почти в 4 раза. В алмазах типа Ib с Nc = 190 ppm кластерно-вакансационное поглощение накладывается на поглощение центра N⁺ с интенсивным (до 10 см⁻¹) пиком на рамановской частоте, указывающее на появление около 55 ppm отрицательно заряженных вакансий. В ФЛ и СП облученных меньшей дозой алмазов типа IIa регистрируется система GR1. После отжигов кристаллов 100°C/1 час + 200°C/1 час в спектрах ИК и видимого поглощения изменений не было, однако в спектрах ФЛ произошли изменения указывающие на начало разрушения вакансационного кластера: резко возрастающая система GR1, а в алмазах типа Ib появились никелевая система 882/884 nm и ряд менее интенсивных линий. Отжиг алмазов типа IIa при 800°C в течение 70 часов приводил к появлению широкой интенсивной полосы поглощения, простирающейся от 225 nm до видимой части спектра и обуславливающей желтую окраску кристаллов. Аналогичная полоса меньшей интенсивности возникает и после облучения электронами. Спектры поглощения/пропускания приобретали вид, характерный для CVD алмазов, связываемый с проявлением вакансационных кластеров. И так же как в CVD, указанная полоса исчезает только после НРНТ отжига. На фоне доминирующей широкой полосы при 80K наблюдаются узкие линии поглощения 506, 515, 575, 594, 723, 733 и 738 nm; в ФЛ: системы NV°/NV⁻. Такой же отжиг (800°C/70 часов) алмазов типа Ib приводил к появлению новых особенностей в спектрах, изучение которых продолжается.

ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА ГРАФЕНОВОЙ СТРУКТУРОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОЛЕКУЛЯРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Гайдамовичюте В.В., Школин А.В.

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

Лаборатория сорбционных процессов

119071, Москва, Ленинский проспект, д.31, корп. 4

mgaivik@yandex.ru

Пористые материалы имеют широкий спектр применений, от разделения газовых смесей, до систем хранения. Наиболее распространено использование адсорбентов с развитой микропористой структурой, которые обладают высокой адсорбционной активностью [1], поэтому важно иметь представление о том, как протекает процесс адсорбции именно в микропорах. Метод молекулярной динамики позволяет получить представление о структуре адсорбата в порах и проследить взаимодействие молекул во времени при заданных условиях. Поэтому в данном исследовании был выбран этот метод.

В работе изучена адсорбция метана в щелевидных микропористых углеродных структурах, сформированных на основе квадратных графеновых пластин размером 3×3 нм. Исследование охватывает широкий диапазон концентраций - от единичной молекулы до систем, содержащих 1500 молекул метана. Особое внимание уделено влиянию ширины микропор, варьируемой в интервале от $\sim 0,6$ нм до $\sim 1,5$ нм, на адсорбционные характеристики системы. Моделирование проводилось в каноническом ансамбле с сохранением числа частиц, объема системы и температуры. Температуру эксперимента составляла 293 К. Для моделирования был использован пакет молекулярно-динамических программ TINKER [2] с силовыми полями OPLS-AA [3].

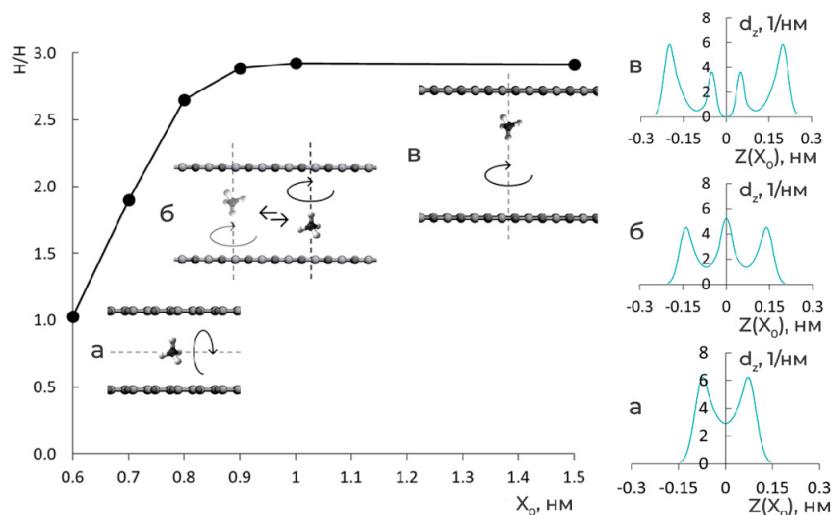


Рис. 1. Зависимость отношения максимумов плотности вероятности (H/H) расположения атомов водорода от ширины поры (X_0). Поверх графика размещены мгновенные снимки системы моделирования (пунктир — ось вращения) и распределения плотности вероятности (d_2) нахождения атомов водорода молекулы для пор 0.6 (а), 0.7 (б), 0.8 (в) нм.

Исследование адсорбции одиночной молекулы метана показало, что её расположение существенно зависит от ширины поры. В микропорах шириной 0,6 нм молекула занимает центральное положение, свободно перемещаясь вдоль поверхности поры. При этом молекула свободно вращается вокруг оси, параллельной стенкам, что свидетельствует об одинаковом взаимодействии с каждой из стенок поры, рис. 1а. При увеличении ширины поры выше 0,6 нм наблюдается расположение молекулы с равной вероятностью вблизи одной из стенок поры, при этом ориентируется таким образом, что три атома водорода направлены к стенке и одним атомом

водорода к её центру, рис. 1 б, в. При этом в таких порах молекула метана вращается вокруг оси, перпендикулярной стенкам поры. Особый случай выявлен для пор 0,7 нм: здесь молекула метана демонстрирует колебательное движение между стенками, обусловленное их сопоставимыми силами воздействия. Анализ расстояния между центром масс молекулы метана и стенкой поры показал, что при ширине микропор $\geq 1,1$ нм среднее расстояние стабилизируется, достигая постоянного значения. Это свидетельствует о пренебрежимо малом влиянии противоположной стенки поры на адсорбированную молекулу.

Анализ распределения плотности вероятности при заполнении близком к предельному микропоры выявил формирование двуслойных молекулярных комплексов метана в щелевидных микропорах. Для поры шириной 0,6 нм молекула метана располагается по центру в два слоя, хотя первая адсорбированная молекула располагалась в центре поры, последующее заполнение поры молекулами ведёт к их уплотнению и приближению молекул к стенкам поры, при этом также прекращается вращательные движения молекул. Несмотря на наличие двух рядов молекул, они взаимодействуют друг с другом, и таким образом, образуют один молекулярный комплекс, рис. 2.

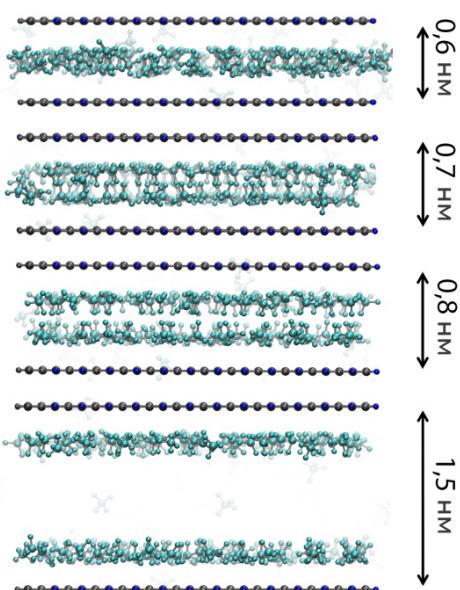


Рис. 2. Мгновенные снимки молекулярно-динамических траекторий метана в модельных порах различной ширины

В порах 0,7 нм также наблюдается образование единого двуслойного комплекса, однако межмолекулярное расстояние между слоями на 0,1 нм больше, чем в порах 0,6 нм. При ширине пор $\geq 0,8$ нм формируются два раздельных монослоя у противоположных стенок, рис.2. Следует отметить, что при этом происходят изменения в ориентации молекул. Часть из них поворачивается, что, в свою очередь, позволяет им адсорбироваться в большем количестве.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583-5 «Физико-химия межфазных границ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption / I. Men'shchikov, A. Shiryaev, A. Shkolin et al. // Korean Journal of Chemical Engineering. 2021. Vol. 38, No. 2. P. 276–291. DOI 10.1007/s11814-020-0683-2.
2. TINKER 8: Software Tools for Molecular Design, J.A. Rackers, Z. Wang, C. Lu, M.L. Laury, L. Lagardère, M.J. Schnieders, J.-P. Piquemal, P. Ren, J.W. Ponder // Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. No. 14. P. 5273-5289. DOI 10.1021/acs.jctc.8b00529
3. W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives // J. Am. Chem. Soc. 1996. Vol. 118. P. 11225.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛЕРОДНОГО ПОКРЫТИЯ НА СВОЙСТВА АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА

**Ганьжина Т.Ю.^{1,2}, Сидорова Е.В.¹, Строгонов Д.А.^{1,3}, Стариценко Н.С.¹,
Пономарева Д.В.¹ Тимошук Е.И.¹**

¹ АО «НИИграфит», Москва

² ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва

³ ФГБУ ИФВД РАН, Троицк

TYGanzhina@rosatom.ru

Литий-ионные аккумуляторы (ЛИА) являются наиболее распространенными источниками питания для электронных устройств, электромобилей. Часто используемым материалом в качестве отрицательного электрода является графит с теоретической емкостью 372 мА·ч·г⁻¹. Однако постоянно растущие требования к ЛИА, такие как высокие ёмкость и плотность энергии, повышенные производительность скорости и циклическая стабильность, ограничивают использование углеродного анодного материала в чистом виде в связи с большой необратимой емкостью первого цикла, во время которого происходит восстановительное разложение электролита на границе раздела с электродом. Одним из решений указанной проблемы является модификация поверхности графита, позволяющая снизить площадь контакта [1]. Известен способ сфероидизации, в ходе которого происходит сворачивание чешуек природного графита в «квазисфера» и, как следствие, уменьшение значения удельной поверхности материала [2]. Хорошей альтернативой указанному выше методу является формирование углеродной оболочки, создающей «буферный» слой для разложения электролита, что в свою очередь, способствует увеличению срока службы батареи. Прекурсором углерода могут выступать растворы смол, кислот, полимеров при нанесении из жидкой фазы или газообразные углеводороды при осаждении из газовой фазы [3].

Цель работы – исследование модификации поверхности анодного материала на основе искусственного графита с применением газофазного и жидкофазного методов осаждения.

В рамках исследования проводилось нанесение углеродного покрытия на порошок искусственного графита (образец 0). Первый способ осуществлялся в печи при температуре 1000 °C, где в качестве рабочего газа использовался метан (образец 1). При нагревании происходит разложение метана на углерод и водород, которые абсорбируются на дефектах поверхности или границах зерен искусственного графита с дальнейшим образованием зародышей и ростом пироуглерода. При реализации второго способа проводилось смешивание растворов различных прекурсоров углерода (поливинилпиролидон (образец 2), лимонная кислота (образец 3) и щавелевая кислота (образец 4)) с графитом с последующей сушкой для удаления растворителя и карбонизацией при температуре 900 °C. Все порошки после обжига были измельчены и отсеяны до фракции (-50) мкм. На экспериментальных образцах проводились измерения размеров частиц с помощью лазерного анализатора частиц Mastersizer 3000, удельной поверхности на анализаторе ASAP 2020 Micromeritics, истинной плотности на автопикнометре Micromeritics 1320 и оценка морфологии поверхности с применением сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Hitachi FlexSEM. Результаты представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Свойства экспериментальных образцов

Свойства	Образец 0	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4
d ₁₀ , мкм	9,3	11,2	8,4	9,9	8,2
d ₅₀ , мкм	27,0	29,6	24,9	25,8	22,9
d ₉₀ , мкм	55,4	57,9	50,2	54,2	47,5
S _{уд} , м ² /г	5,28	2,27	2,82	2,15	2,54
Истинная плотность, г/см ³	2,18	2,13	2,17	2,18	2,17

Таблица 1

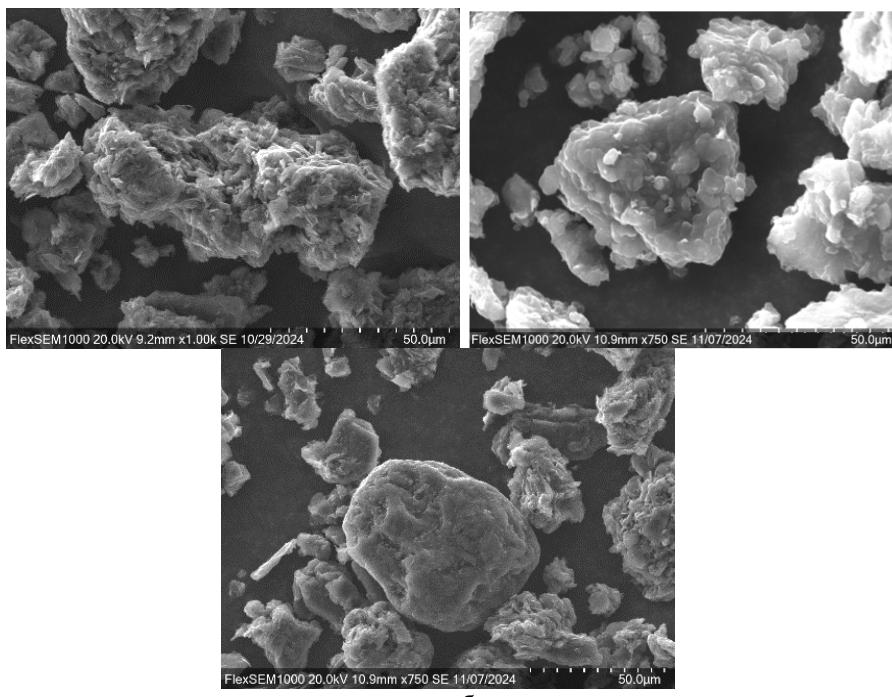


Рис. 1. Микрофотографии СЭМ: образца 0 (а); образца 1 (б); образца 2 (в)

Как видно из рисунка 1 морфология поверхности частиц меняется с осколочной и «рваной» (рисунок 1а) на более плотную и округлую. Так, после процесса пироуплотнения, можно заметить поверхностные отложения конусов роста пироуглерода (рисунок 1б), в случае с покрытием из прекурсора углерода в виде поливинилпиролидона форма становится более ровной и сферической (рисунок 1в), что свидетельствует о нанесении оболочки на частицы исходного графита.

Исходя из данных, представленных в таблице 1, нанесение покрытия не оказывает существенного влияния на распределение частиц по размерам (d_{10} - d_{90}), однако позволяет значительно снизить удельную поверхность ($S_{уд}$) для всех экспериментальных образцов. Можно сделать предположение о том, что углеродная оболочка позволяет закрыть активные центры и поверхностные дефекты, что в свою очередь будет способствовать снижению необратимой емкости первого цикла.

Для образца 1 наблюдается снижение показателя истинной плотности (таблица 1), что может быть вызвано совместным образованием в процессе термического разложения пироуглерода и канальной сажи, представляющей собой сферы диаметром 1-2 мкм, из-за которой происходит неравномерное покрытие с формированием закрытых пор. У образцов, полученных методом осаждения из растворов прекурсоров углерода, изменение истинной плотности не выявлено, что свидетельствует о более равномерной и тонкой углеродной оболочки частиц графита, которая не будет оказывать значительного влияния на плотность накапляемой энергии.

Экспериментальные образцы демонстрируют улучшенные свойства по сравнению с исходным искусственным графитом по параметру удельной поверхности (наблюдается снижение значения с $5,28 \text{ м}^2/\text{г}$ в 1,5 раза), который напрямую связан с емкостными показателями и циклической стабильностью. При этом использование метода осаждения прекурсора покрытия из жидкой фазы более целесообразно для модификации поверхности материалов отрицательного электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kwon H. J. et al. Achieving High-Performance Spherical Natural Graphite Anode through a Modified Carbon Coating for Lithium-Ion Batteries // Energies. 2021. № 14. P. 1946

2. Юдина Т.Ф. и др. Исследование процесса сфероидизации природных графитов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 48-52.
3. Зубченко А.В. и др. Пироуплотнение как способ модификации сферического графита для анодного материала // Вопросы современных научных исследований: сборник статей XV Международной научно-практической конференции. Саратов: НОП «Цифровая наука». 2022. С. 357.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОНАГРЕВАЕМЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Гирина С.А.^{1,2}, Шаповалова О.В.¹, Иншаков Е.А.³, Рабчинский М.К.³, Шиянова К.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

² Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева", г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

girina.s.a@mail.ru

В современном мире особое внимание уделяется покрытиям на основе полимерных композитов, наполненных углеродными наноматериалами. Благодаря сочетанию высокой теплопроводности, высокой адгезии и механической прочности, а также простоте получения и последующего нанесения на любые поверхности, подобные структуры нашли применение во многих отраслях промышленности. В частности, значительный интерес представляет использование подобных материалов в качестве электронагревающихся покрытий в авиа- и кораблестроении, а также систем водоснабжения, водоотведения, электроснабжение, особенно в условиях крайнего севера. Однако, несмотря на активный интерес к данным материалам, в этом направлении делаются только первые шаги, что связано с необходимостью решения целого ряда проблем, от выбора оптимального наполнителя, объединяющего в себе высокую теплопроводность и химическое сродство с полимерной матрицей, до отладки технологии его введения в полимер, добиваясь однородного распределения с формированием переколяционной сети при минимальных концентрациях материала.

В рамках данной работы был сформирован и развит подход к получению электронагревающихся покрытий на основе суспензий поливинилбутираля (ПВБ) и углеродных наноматериалов: многостенных углеродных нанотрубок и аминированного графена (АмГ) в изопропиловом спирте. Одновременное использование одномерных и двумерных наноуглеродных материалов позволяет достигать высокой проводимости при меньших концентрациях наполнителя в сравнении с использованием отдельно каждого из материалов. В то же время использование АмГ вместо сажи, малослойного графита и т.п. обеспечивает хорошую диспергируемость наполнителя в полимерной матрице за счет присутствия полярных аминных групп при высокой теплопроводности самого АмГ, а также повышенную механическую прочность материала вследствие образования водородных связей между аминными группами и мономерами ПВБ.

Полученные суспензии легко могут быть нанесены методом аэробрафии, позволяя формировать электронагревающиеся покрытия на любых поверхностях. В качестве модельных образцов были изготовлены пленки размерами 10x4 см с различной толщиной в диапазоне от 10 до 30 мкм на полимерных подложках из полиимида. Первые тесты показали, что удельное электрическое сопротивление полученных покрытий составляет 100–150 мОм×м с тепловой мощностью 5–20 Вт/м² при напряжении питания 110 В. Установлено, что сформированные покрытия успешно справляются с удалением слоя льда толщиной 2–3 мм и могут обеспечивать постоянный нагрев до температур 50–60 °C при отсутствии механических повреждений или отслоения.

Полученные результаты демонстрируют перспективность сформированного подхода, в частности выбора обозначенных наноуглеродных материалов в качестве наполнителей с возможностью достижения практически-значимых значений удельной мощности 100–300 Вт/м² в рамках дальнейшей оптимизации методик приготовления композита.

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания № FFUG-2025-0004

МЕМБРАНЫ ИЗ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ТОЛЩИНОЙ ОТ 11 МКМ

Голованов А.В.^{1,2}, Юн М.И.^{1,2}, Галкин А.С.¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, г. Троицк

² Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

anton.golovanov@phystech.edu

Мембранны из монокристаллического алмаза толщиной от единиц до десятков микрометров представляют высокий интерес для современной науки.

Для создания алмазных устройств рентгеновской оптики, работающей на просвет (рентгеновских окон и детекторов положения пучка) с рентгеновскими пучками с высокой плотностью энергии, рождающимися в накопительных кольцах синхротронов 4 поколения (а также других изделий на основе алмазных мембран) необходима простая технология получения мембран из монокристаллического алмаза толщиной порядка 10 мкм размером порядка 1-3 мм. Такие мембранны затем подвергаются различным технологическим операциям: травлению, литографии, нанесению пленок, отжигу, ионной имплантации, отмывке, сушке, анализу и сопутствующей транспортировке. Так как тонкий алмазный слой является хрупким и легко ломается от слабых механических воздействий, актуальной является задача закрепления его на прочном носителе, которое, однако, не должно мешать выполнению перечисленных технологических операций.

В работах [1, 2] было продемонстрировано, что сильнолегированный бором НРНТ-алмаз типа IIb демонстрирует интересные особенности электронных свойств и кристаллической структуры. Однако, из-за того, что такой алмаз является непрозрачным, для изучения его применялись в основном методы рентгеноструктурного анализа. Чтобы производить изучение сильнолегированного алмаза оптическими методами, необходима технология создания алмазных пленок толщиной от единиц до десятков микрометров, при этом кристаллическая структура алмаза в пленках не должна быть нарушена.

В последнее десятилетие алмаз, как широкозонный полупроводник, всё шире используется как материал для полупроводниковых детекторов ионизирующего излучения. Монокристаллический алмаз с высоким качеством кристаллической решетки отличается рекордно высокой теплопроводностью и радиационной стойкостью и является перспективным материалом для рентгеновской оптики, имеющей дело с высокой плотностью энергии в пучке, которая реализуется в синхротронах последних поколений и рентгеновских лазерах на свободных электронах [3].

Для использования монокристаллического алмаза в перечисленных областях науки и техники необходима технология создания тонких (от единиц до десятков микрометров) алмазных слоев. Изготовление тонких мембран из монокристаллического алмаза является непростой задачей из-за высочайшей твердости, химической стойкости и хрупкости материала, и общепринятой технологии изготовления алмазных мембран на сегодняшний день нет. Классические методы микроэлектронной (кремниевой) промышленности адаптируются к алмазу достаточно плохо. Исследовательские группы пробуют различные подходы, от прецизионной полировки до ионно-ассистированного отщепления [4] и плазменного травления [5].

Целью настоящей работы является разработка простого и надежного метода создания тонких мембран из монокристаллического алмаза, превосходящих по свойствам (размеру, равномерности толщины, удобству обращения) аналогичные мембранны ведущих мировых лабораторий.

В докладе приведен обзор разработок НИЦ «Курчатовский институт»-ТИСНУМ в указанной области. Основной фокус был сделан на создании свободно висящих алмазных мембран, закрепленных на толстом алмазном основании (Рис. 1), методом реактивного ионного травления монокристаллических НРНТ алмазных пластин в плазме с защитными масками: область пластины, открытая травлению, формирует мембрану, а часть пластины, защищенная маской, сохраняет толщину и является прочной рамкой, с которой естественным образом соединяется мембрана.

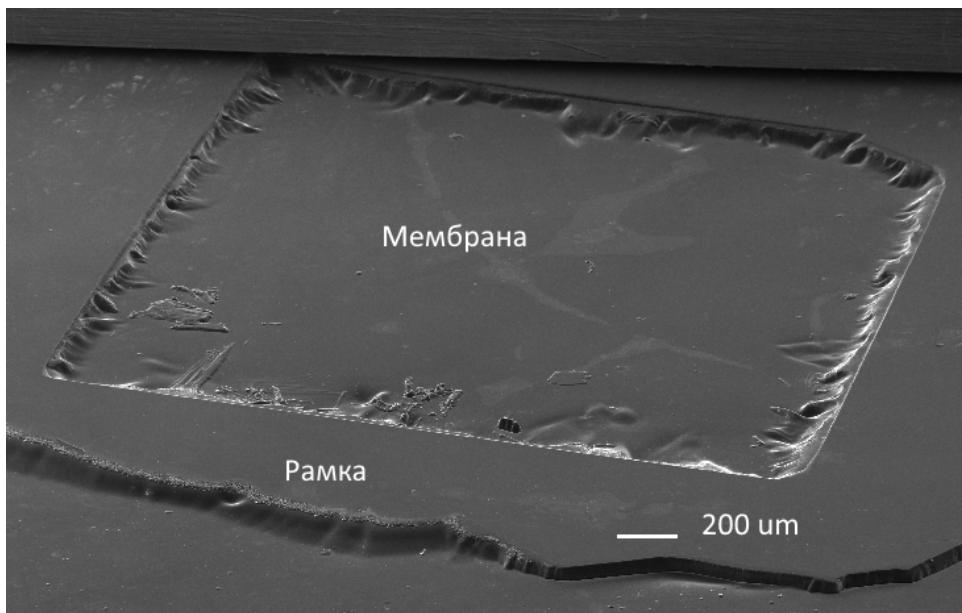


Рис. 1. Алмазная мембрана на толстом основании, изготовленная методом глубокого плазменного травления

В процессе работы решались задачи подготовки алмазных пластин для глубокого травления, подбора оптимальных условий глубокого плазменного травления, исследования стойкости защитных масок из различных материалов, сравнения методов контроля толщины мембран из хрупкого алмазного материала.

В результате работы были изготовлены экспериментальные образцы алмазных мембран толщиной от 11 до 40 мкм, закрепленные на рамке толщиной ~100 мкм, и исследованы характеристики полученных мембран с акцентом на возможности применения их в стандартных процессах планарной технологии. Подбор материалов защитных масок с высокой стойкостью к распылению позволил снизить шероховатость поверхности мембран после травления до 25 нм.

Для получения мембран, максимально равномерных по толщине, было исследовано влияние формы защитных масок и параметров разряда плазмы на распределение скоростей травления. Созданы образцы алмазных мембран, неравномерность толщины которых не превышает 8,5%.

Для контроля глубины травления алмаза и толщины получаемых мембран использовался комплекс дополняющих друг друга методов измерения, включающий механические измерения, ИК спектральную рефлектометрию, оптическую профилометрию и электронную микроскопию.

ЛИТЕРАТУРА

- Denisov V. N. и др. First observation of electronic structure of the even parity boron acceptor states in diamond // Phys. Lett. A. 2012. Т. 376. № 44. С. 2812–2815.
- Polyakov S. N. и др. Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity // Nanoscale Research Letters. 2016. Т. 11. № 1.
- Desjardins K., Bordessoule M., Pomorski M. X-ray position-sensitive duo-lateral diamond detectors at SOLEIL // J Synchrotron Rad. 2018. Vol. 25, № 2. P. 399–406.
- Guo X. et al. Tunable and Transferable Diamond Membranes for Integrated Quantum Technologies // Nano Lett. 2021. Vol. 21, № 24. P. 10392–10399.
- Challier M. et al. Advanced Fabrication of Single-Crystal Diamond Membranes for Quantum Technologies // Micromachines. 2018. Vol. 9, № 4. P. 148.

ПРИРОДНЫЙ ПИРОУГЛЕРОД-НАНОАЛМАЗНЫЙ КОМПОЗИТ: СТРУКТУРА И МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ

Голубев Е.А.¹, Сокерин М.Ю.¹, Исаенко С.И.¹, Приходько А.С.², Кабачков Е.Н.³

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,

²МИЭТ, Зеленоград

³ИПХФ РАН, Черноголовка

yevgenygolubev74@mail.ru

В области смыкания глубинных разломов земной коры на р. Кожим (Приморский Урал) в кальцит-доломитовых жилах было найдено углеродистое вещество (УВ) с уникальной для низкобарических и низкотемпературных вмещающих пород двухфазной структурой. В докладе будут представлены результаты детального структурно-химического исследования этого вещества.

В работе были использованы методы высокоразрешающей просвечивающей (ВРПЭМ) и сканирующей электронной (СЭМ) микроскопии, рентгеновской (РД) и электронной (ЭД) дифракции, атомно-силовой микроскопии (АСМ), рамановской спектроскопии (зеленый и ультрафиолетовый лазеры), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), элементного анализа ЭДС.

Выделено два основных морфологических типа УВ: дисперсные мелкие частицы и жилки размером до 5 мм, а также макроразмерные выделения, преимущественно в виде сферолитов (каплевидной формы) или их фрагментов (обломков) размером до 3 см [1,2]. Матрица УВ состоит из некристаллического графитоподобного углерода с межплоскостным расстоянием D_{002} 0.348–0.350 нм. Графитоподобная структура УВ состоит из турбостратных стопок графена длиной около 20–30 нм и высотой около 7 нм. В графитоподобную матрицу включены изолированные изометричные глобулы диаметром 100–500 нм. Эти глобулы имеют поликристаллическую алмазную структуру. Алмазные кристаллиты имеют необычную стержневидную морфологию со средним максимальным размером около 3 нм, ориентировка стержней хаотичная. По данным ВРПЭМ, графитоподобная фаза контактирует с алмазной преимущественно через края графеновых слоев, хотя часто встречаются участки, где граница раздела графитоподобной и алмазной фаз проходит по плоскости графеновых слоев.

Помимо двух структурных фаз углерода, в веществе выделяется две микротекстурные разновидности. Наружные оторочки частиц и жилок толщиной от сотен микрометров до единиц миллиметров представлены плотным углеродом с конусовидной текстурой роста, внутренняя часть состоит из плотно упакованных зерен размером 1–1.5 мкм. Структура этих частей по данным РД, ЭМ и КР спектроскопии схожа. Незначительные различия в химическом составе. Глобулярная надмолекулярная структура кожимского углерода показывает протяженную упорядоченность подобную благородным опалам (фотонным кристаллам).

Особенности микротекстуры УВ указывают на критическое влияние подложки на структурирование. Особенности микротекстуры и структурные данные указывают на то, что на контакте с поверхностью вмещающих пород реализовывался пироуглеродный механизм роста. Загадкой остается низкотемпературный характер вмещающих пород, который указывает на предел температуры контактной стенки породы в 400–450 °C. Дополнительно, минеральный состав вмещающих пород и наличие некристаллического графитоподобного углерода не соответствуют условиям алмазообразования. Подобные необычные сочетания алмазоподобной и разупорядоченной графитоподобной углеродных фаз связаны с астроблемами [3]. Однако, в нашем случае такое сочетание обнаружено в углеродном веществе глубинного происхождения, в окружении слабометаморфизованных пород, что затрудняет понимание механизма его происхождения. Мы предполагаем, что наноалмазная фаза образовалась в результате кавитации при быстром подъеме глубинного мантийного флюида. Механизм происхождения

графитоподобной фазы подобен пиролитическому осаждению углерода. Как источник исходного вещества можно рассматривать мантийный флюид из смеси простых углеводородных газов (метана, ацетилена) и сероводорода.

Материалы, содержащие смешанные графитоподобные и наноалмазные структуры разной степени упорядоченности сейчас активно изучаются как имеющие значительный потенциал для технологического и медицинского применения. В экспериментах часто встречается совмещение наноалмаза и графита/разупорядоченного углерода. Синтетические композиты из наноалмазов, связанных пиролитическим углеродом, могут быть получены как в виде пленок, так и в виде твердых объемных материалов [4]. В этих материалах частицы наноалмаза размером 2–3 нм объединены в объемный твердый композит матрицей пиролитического углерода. Таким образом, образование вещества из смеси таких фаз возможно в различных условиях, причем на границе фаз происходит скачкообразное изменение свойств. Эти композиты интересны как материалы для научных моделей пористых твердых тел, так и в приложениях, требующих компонентов с особыми электронными свойствами [5–7]. Распространенность подобных материалов в земной коре может быть значительной, и такие материалы могут быть использованы в качестве модельных систем для оценки их физико-химических свойств, а также для изучения механизмов и РТ-условий их получения.

Исследование выполнено в рамках научной темы Института геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН (122040600009-2).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Буканов В.В. Горный хрусталь Приполярного Урала. Л.: Наука. 1974. 212 с.
- 2 Сокерин М.Ю., Голубев Е.А., Уткин А.А., Сокерина Н.В. The occurrence Rucheynoye of shungite-like carbon, Subpolar Ural // Вестник геонаук. 2019. V. 4. P. 29–37
- 3 Shumilova T.G. et al. Enigmatic Glass-Like Carbon from the Alpine Foreland, Southeast Germany: A Natural Carbonization Process // Acta Geologica Sinica 2018. V. 92(6). P. 2179–2200.
- 4 Gordeev, S.K., Zhukov, S.G., Nikitin, Y.I., Poltoratskii, V.G., Preparation of ultradisperse diamonds pyrolytic carbon composite materials // Inorg. Mater. 1995. V. 31. P. 434–438
- 5 Wang, Yu, Jaiswal, M., Lin, M., Saha, S., Özyilmaz, B., Loh, K.P., Electronic Properties of Nanodiamond Decorated Graphene // ACS Nano 2012. V. 6(2). P. 1018–1025.
- 6 Zhao, F., Vrajitoarea, A., Jiang, Q., Han X., Chaudhary A., Welch J.O., Jackman R.B. Graphene-Nanodiamond Heterostructures and their application to High Current Devices // Sci Rep 2015. V. 5. P. 13771.
- 7 Li, Z., Wang, Y., Ma, M. et al. Ultrastrong conductive *in situ* composite composed of nanodiamond incoherently embedded in disordered multilayer graphene // Nat. Mater. 2023. V. 22. P. 42–49.

ГРАФЕНСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ОПАЛОВЫХ МАТРИЦ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕФТИ В КАЧЕСТВЕ ИСТОЧНИКА УГЛЕРОДА

Голубев Е.А.¹, Антонец И.В.², Камашев Д.В.¹

¹Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар,

²СГУ им Питирима Сорокина, Сыктывкар

yevgenygolubev74@mail.ru

Опаловые матрицы являются основой для приготовления композитных материалов с полезными функциональными свойствами [1,2]. Углеродные наполнители (прежде всего на основе графена) позволяют эффективно управлять этими свойствами [3-5], поэтому поиск путей внедрения углеродного материала в опаловую матрицу и равномерного его распределения актуален. В нашей работе мы использовали пропитку сырой нефтью для быстрого и простого приготовления нанокомпозита «Опаловая Матрица – Графенсодержащий Наполнитель», обладающего термической стабильностью в широком диапазоне температур и высокой проводимостью.

Опаловые матрицы с частицами кремнезема диаметром около 180–200 нм были приготовлены методом Штёбера-Финка. Матрицы пропитывались нефтью, а затем прогревались в диапазоне температур 900–1600 °C с шагом 100 °C в течение часа в атмосфере инертного газа (аргона). В результате были получены композитные наноматериалы с трехмерным упорядоченным кремнеземным каркасом, о чем свидетельствует сохранение опалесценции во всем диапазоне температур отжига. Приготовленные трехмерные нанокомпозиты имеют взаимосвязанную графенсодержащую углеродную сетку, легированную азотом. Наличие связанной трехмерной сетки графенсодержащего углеродного материала подтверждается результатами ЭДС, Рamanовской спектроскопии и ростом проводимости при увеличении температуры отжига. Обнаружено повышение температуры кристаллизации кремнезема (по кристобалитовому типу) по сравнению с чистыми опаловыми матрицами, что вероятнее всего связано с влиянием углеводородного наполнителя. Прослежены структурные изменения углерода при различных температурах отжига, а также показано различие между карбонизацией и графитизацией в чистом углеводородном материале и в присутствии темплаты, связанное с каталитическим взаимодействием углерода и поверхности кремнезема. Если при графитизации в объеме углеводородного материала происходит последовательный рост размеров пачек графеновых слоев с увеличением температуры отжига, то при графитизации в опаловой матрице сразу формируются протяженные графеновые слои на кремнеземной подложке. Измерения частотных зависимостей импеданса и фазового угла позволяют обнаружить высокие электропроводные и емкостные свойства при отжиге 1400–1600 °C. Построены эквивалентные электрические схемы, которые показывают электрофизические свойства нанокомпозитов на разных частотах и позволяют оценить сопротивление и емкость. Динамическая проводимость в полученных образцах значительно превышает проводимость по постоянному току. Высокая электропроводность и емкостные свойства облегчают использование таких нанокомпозитов в различных областях электроники и экранирования, а спектроскопические особенности взаимодействия графеновых структур и опаловой матрицы могут обеспечить оптические приложения.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБОУ ВО «СГУ им. Питирима Сорокина» от 17.01.2024 № 075-03-2024-162.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Velev, O., Jede, T., Lobo, R. et al. Porous silica via colloidal crystallization // Nature. 1997. V. 389. P. 447–448.

2. Armstrong E, O'Dwyer C Artificial opal photonic crystals and inverse opal structures – fundamentals and applications from optics to energy storage // J Materials Chemistry C. 2015. V. 3. P. 6109–6143.
3. Y. Song, F. Yin, C. Zhang, H. Yu, W. Jing, Y. Yuan, Inverse-opal-based carbon composite monoliths for microwave absorption applications // Carbon. 2020. V. 166. P. 328–338.
4. Wu Z., Tian K., Huang T., Hu W., Xie F., Wang J., Su M., Li L., Hierarchically porous carbons derived from biomasses with excellent microwave absorption performance // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2018. V. 10(13). P. 11108–11115.
5. Ye W., Zhang L., Li C., Facile fabrication of silica-polymer-graphene collaborative nanostructure-based hybrid materials with high conductivity and robust mechanical performance //RSC Adv. 2015. V. 5. P. 25450–25456.
6. Subhadip Mondal, Ashavani Kumar Multifunctional silanized silica nanoparticle functionalized graphene oxide: polyetherimide composite film for EMI shielding applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics 2018. V. 29. P. 14122–14131.

ВОЗМОЖНОСТИ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ СИЛИЦИРОВАННОГО ГРАФИТА

**Гончаров А.С.^{1,2}, Клеусов Б.С.¹, Казаченкова С.С.^{1,2}, Зубкова Ю.Б.¹,
Сапожников В.И.¹, Синицын Д.Ю.¹**

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва

²ФГБОУ ВО Российской химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

AndrSGoncharov@rosatom.ru

Силицированный графит (СГ) – это композиционный материал, состоящий из графита, карбида кремния различных модификаций (в основном, гексагональной и кубической модификаций) и свободного кремния с различными примесями (чаще всего, железа и серы). Материал широко известен и нашел применение во многих отраслях промышленности благодаря своим эксплуатационным свойствам.

Несмотря на изученность многих аспектов в литературе, сведений по влиянию химического и фазового состава компонентов на свойства конечного материала недостаточно, а те, что известны, могут неоднозначно толковаться, либо требуют более тщательного рассмотрения [1-4].

Проведён комплексный анализ по определению химического и фазового состава силицированного графита. Показаны возможности методов, которыми владеет Испытательный Центр АО «НИИграфит». Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия), а рентгенофлуоресцентный анализ (РФЛА) на рентгеновском спектрометре S8 Tiger (Bruker, Германия). Количественный фазовый состав определялся методом Ритвельда. Так же определён химический состав силицированного графита методом гравиметрии (Хим. Анализ).

Подготовка образцов для исследования порошков включала предварительное измельчение углеродного материала в планетарной микромельнице Pulverisette 7 (Fritsch, Германия) в течении 3 минут до 70 мкм). Образец СГ снимался 20 раз в единообразных условиях съёмки. Результаты фазового состава показали сходимость параллельных измерений проб СГ (не более 10,3 % относительного среднеквадратичного отклонения ОСКО).

В ходе исследования установлено, что метод рентгенофазового анализа позволяет количественно определять различные модификации карбида кремния, наряду с определением свободного кремния и графита в силицированном графите (таблица 1). Рентгенофазовый анализ показал, что в силицированном графите превалирующей фазой является карбид кремния SiC – 3C (Кубическая модификация).

Результаты фазового анализа СГ

SiC 3C, % масс	SiC 6H, % масс	SiC 15R, % масс	Si, % масс	C, % масс
46,9	7,2	3,1	9,6	33,3

С помощью рентгенофлуоресцентного анализа определяли содержания серы и железа в силицированном графите, углеродной основе и кремнии. Показано что сера переходит в силицированный графит из углеродной основы, а железо в основном из кремния.

Также определяли общее содержание кремния в силицированном графите тремя различными методами. Проведено сопоставление независимых методов определения фазового и химического состава силицированного графита сходимость (таблица 2).

Таблица 1

Таблица 2

Суммарное содержание кремния в СГ*

Метод	Si, % масс.
РФА	49,6
Хим. Анализ	52,2
РФЛА	51,3

*Суммарное содержание кремния, включая свободный кремний и кремний в карбиде и оксида кремния.

Таким образом, комплексное рентгеновское исследование предоставленных материалов позволяет оперативно отслеживать качество исходных компонентов и готового продукта.

Сравнение трёх независимых методов определения содержания кремния показало неплохую сходимость между ними.

Данные исследования потенциально полезны для прогнозирования качества получаемого композиционного материала, понимания, технологического процесса и его корректировки в случае необходимости. А также для предсказания эксплуатационных свойств готового продукта.

Определение характеристик сырья, используемого для изготовления силицированных графитов может гарантировать определенные требуемые свойства этого материала, а значит и его качество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарабанов А.С., Костиков В.А. Силицированный графит. М.: Металлургия. 1977. 208 с.
2. Трофимова Н.Н., Породзинский И.А., Чеблакова Е.Г., Самойлов В.М. Количественный рентгенофазовый анализ карбидкремниевой керамики. Известия высших учебных заведений.// Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 5 С.45-48.
3. Бубненков И.А., Кошелев Ю.А., Сорокин О.Ю., Полушкин Н.И., Степарева Н.Н. Исследование взаимодействия кремния с углеродными материалами.// Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. №5. С. 12-18.
4. Кутяева К.М., Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А., Швецов А.А., Бейлина Н.Ю. Проведение аналитического контроля силицированного графита СГ-П//Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 8. С. 69-75.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСНО-ВАКАНСИОННЫХ (SiV) ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В АЛМАЗЕ

Давыдов В.А.

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

v.davydov@hppi.troitsk.ru

Появление ряда перспективных квантово-физических и биомедицинских направлений использования наноалмазов с примесно-вакансационными MV центрами окраски, каждое из которых предъявляет свои специфические требования к этим материалам, с необходимостью ставят задачу дальнейшего совершенствования методов получения алмазов с заданными свойствами и более детального изучения влияния индивидуальных свойств алмаза-«хозяина» на фотофизические характеристики содержащихся в нем MV центров. Следует заметить, что проблема получения алмазов с разными MV центрами в принципе решена и к настоящему времени предложено несколько различных методов синтеза такого рода материалов [1]. Однако каждый из известных методов синтеза накладывает свой характерный отпечаток на свойства получаемых алмазов и, соответственно, на фотофизические характеристики содержащихся в них центров окраски. Целями данной работы являлись отработка методов получения заданных размерных фракций алмазов с MV центрами на основе индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений гетероорганических ростовых систем, не содержащих традиционных металлов-катализаторов, и определение характера влияния размера полученных таким образом алмазов на оптические характеристики MV центров.

Работа выполнена на примере кристаллов алмаза с отрицательно заряженными SiV⁻ оптическими центрами, полученных в углеводородной ростовой системе на основе гомогенных смесей нафталина ($C_{10}H_8$), фторированного графита ($CF_{1.1}$) и тетракис(триметилсилил)силана ($C_{12}H_{36}Si_5$). Синтез алмазов проводился на аппарате высокого давления типа «Тороид» при давлениях ~8.0 ГПа и температурах 1300–1400°C. В результате варьирования составов исходных реакционных смесей и параметров их обработки определены оптимальные условия синтеза различных размерных фракций алмазов с SiV⁻ центрами. Изучение влияния размера частиц алмаза на фотофизические характеристики оптических центров проведено на базе частиц алмаза с одиночными SiV⁻ центрами, размеры которых варьировались в диапазоне от 20 до 1100 нм. Отбор кристаллов с одиночными SiV⁻ центрами из общей массы полученных алмазов осуществлялся по результатам измерения значений автокорреляционной функции. Критерием отбора являлись значения автокорреляционной функции второго порядка $g^{(2)}(\tau = 0) < 0.5$ [2].

На верхней панели Рис. 1. представлены полученные с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМ ВР) изображения двух частиц алмаза с одиночными SiV⁻ центрами, имеющих размеры порядка 930 и 30 нм, выделенных соответственно красным и синим цветом. На нижней панели Рис. 1. приведены результаты измерения скоростей погасания фотолюминесценции одиночных SiV⁻ центров в данных алмазах и фрагменты спектров фотолюминесценции, характеризующие положение и ширины бесфононных линий спектров фотолюминесценции этих центров. Приведенные данные свидетельствуют о том, что время жизни возбужденного состояния одиночного SiV⁻ центра в малой частице, составляющее ~2.5 нс, существенно больше времени жизни возбужденного состояния одиночного SiV⁻ центра в крупной частице (~0.8 нс). При этом ширина бесфононной линии спектра фотолюминесценции одиночного SiV⁻ центра в малой частице (~2.3 мэВ) оказывается значительно меньше аналогичного показателя (~5.7 мэВ) для крупной частицы алмаза. Объяснение полученных результатов связано с различным характером электрон-фононных взаимодействий в алмазных частицах с примесно-вакансационными центрами, относящихся к различным размерным диапазонам. Дело в том, что уменьшение размера алмаза в нанометрическом диапазоне приводит к исчезновению

низкоэнергетических акустических фононов в фононном спектре «мелких» частиц алмаза, так как в нем могут присутствовать только колебательные моды с длиной волны меньше размера частицы.

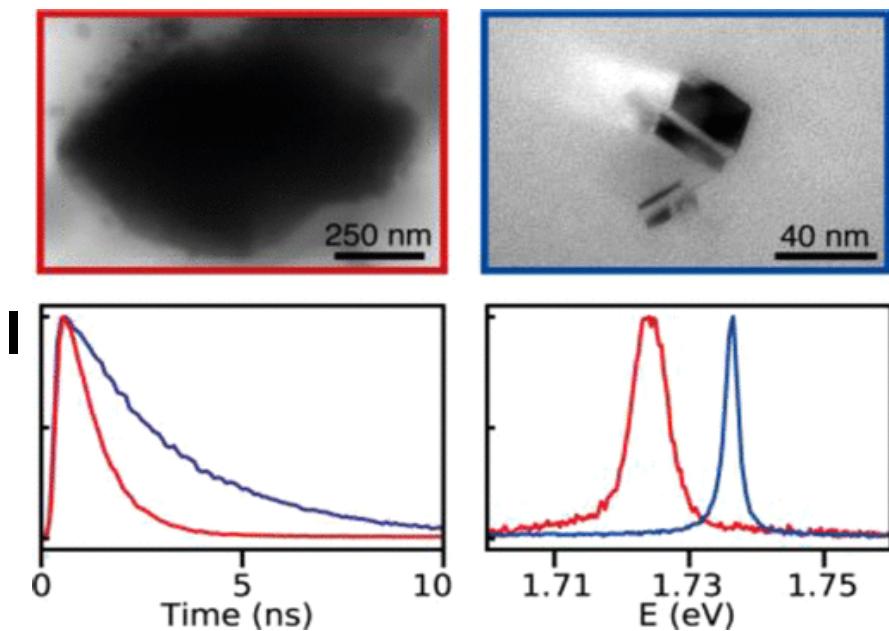


Рис. 1. Верхняя панель - ПЭМ изображения двух частиц алмаза с одиночными SiV^- центрами, имеющих размеры порядка 930 (красный цвет) и 30 нм (синий цвет). Нижняя панель – Результаты измерения скорости погасания фотолюминесценции одиночных SiV^- центров и фрагменты спектров фотолюминесценции этих центров, содержащихся в частицах алмаза, показанных на верхней панели.

Такая модификация спектра фононных состояний при переходе от частиц алмаза макро- и микроразмерных диапазонов к частицам нанометрического диапазона сопровождается существенным снижением вероятности электрон-фононных столкновений вnanoалмазах, что и приводит к увеличению времени жизни возбужденного состояния примесно-вакансационного оптического центра в nanoалмазах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sahoo S., Davydov V.A., Agafonov V., Bogdanov S.I. Hybrid quantum nanophotonic devices with color centers in nanodiamonds // Opt. Mater. Express. 2023. V.13(1). P. 191-217.
2. Bézard M., Babaze A., Mindarava Y., Blinder R., Davydov V.A., Agafonov V., Esteban R., Tamarat P., Aizpurua J., Jelezko F., Lounis B. Giant Quantum Electrodynamic Effects on Single SiV^- Color Centers in Nanosized Diamonds // ACS Nano. 2024. V.18(8). P. 6406–6412.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА

Данилов Е.А.¹, Романов Н.С.^{1,2}, Богомолова Е.М.¹

¹ АО «НИИграфит», Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

danilovegor1@gmail.com

Развитие электроники приводит к непрерывному повышению удельного тепловыделения устройств. Контроль рабочей температуры необходим для обеспечения высоких эксплуатационных характеристик, стабильности и долговечности электронных компонентов. Использование термоинтерфейсов и систем охлаждения (радиаторов) позволяет эффективно рассеять избыточное тепло и снизить температуру электронных компонентов [1]. Традиционные термоинтерфейсы (термопасты) имеют несколько существенных недостатков – трудоемкость процесса нанесения, вытекание и усадка при эксплуатации [2], а использование традиционных систем охлаждения, таких как металлические радиаторы, может быть менее эффективно в наиболее высокотехнологичных приложениях (робототехника, биомедицина и др.) из-за склонности металлов к окислению, их высокой плотности и электропроводности [3]. Использование композиционных материалов позволяет устранить эти недостатки.

Широкое применение при получении теплопроводных пленок и радиаторов нашли двумерные наполнители, такие как графит и гексагональный нитрид бора (ГНБ), обладающие высокой теплопроводностью (2000 и 100-3000 Вт/(м·К) соответственно), термо- и теплостойкостью, высоким аспектным отношением. Кроме того, ГНБ обладает также высокими диэлектрическими характеристиками [4]. Стоит отметить, что степень реализации теплопроводящих свойств наполнителя определяется не только содержанием и взаимной ориентацией частиц в объеме композиционного материала, но и природой полимерной матрицы, т.к. ее деформируемость, реологические свойства их изменения в процессе получения материала могут оказывать значительное влияние на теплопроводность композита.

В качестве матрицы для изготовления эластомерных материалов (термопрокладок) в данной работе было выбрано кремнийорганическое связующее с высокими диэлектрическими характеристиками, низкой усадкой и газовыделением при сшивке [5]. В качестве хрупкой жесткой матрицы для материалов, пригодных для изготовления радиаторов, была выбрана фенолформальдегидная смола (ФФС), характеризующаяся низкой вязкостью расплава, низкой стоимостью, высокими электрофизическими и физико-механическими свойствами, высокой теплостойкостью [6].

Материалы на основе кремнийорганического связующего (Пентаэласт-1130) получали смешением природного графита (ПГ) марки ГСМ-2 или ГНБ путем истирания с предварительно дегазированным силиконом до получения однородной массы. Полученную смесь помещали в форму для литья и проводили сшивку под давлением при температуре 100 °C. Материалы на основе ФФС новолачного типа (СФ-012А) получали путем смешивания ПГ или ГНБ и раствора связующего в изопропаноле (30-50 масс.%) при 50 °C с последующей сушкой при 100 °C до полного удаления растворителя. Полученный пресс-порошок формовали методом горячего прессования при 180 °C в течение 60-90 минут.

Средняя теплопроводность высчитывалась как среднее значение теплопроводности по трем направлениям. Температуропроводность в трех направлениях была измерена методом лазерной вспышки (LFA 467 HyperFlash, Netzsch) и затем пересчитана в теплопроводность из данных по теплоемкости и плотности. Зависимости средней теплопроводности от содержания наполнителя для исследованных материалов (силикон/ПГ, силикон/ГНБ, ФФС/ПГ, ФФС/ГНБ) приведены на рисунке 1.

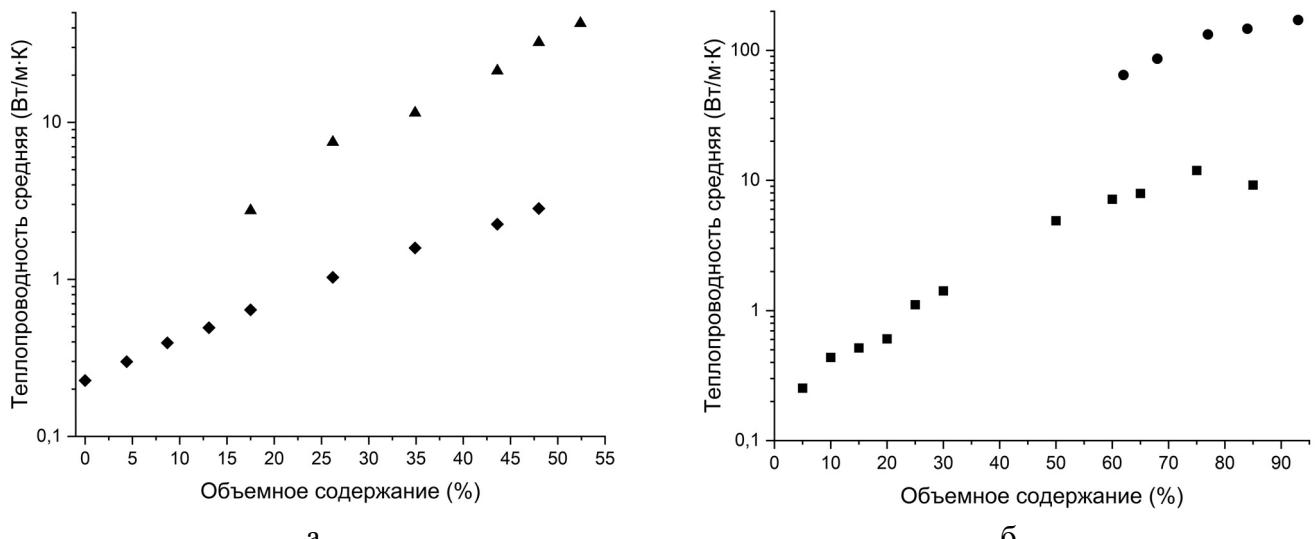


Рис. 1. Зависимость средней теплопроводности от содержания наполнителя образцов: а) силиконовая матрица: ▲ – ПГ, ♦ – ГНБ; б) матрица ФФС: ● – ПГ, ■ – ГНБ.

Из данных рисунка видно, что для идентичных полимерных матриц, размеров частиц наполнителя и технологий изготовления композиционных материалов теплопроводность материалов на основе ПГ превышает таковую для ГНБ практически на порядок, что может свидетельствовать о существенной зависимости локальных контактных тепловых сопротивлений от электронных свойств наполнителя, несмотря на незначительный вклад электронной теплопроводности в общий уровень теплопроводности графита. Матрица также играет существенную роль в контактных явлениях, в связи с чем теплопроводность композиций на основе силикона оказалась существенно ниже по сравнению с ФФС, причем столь существенное различие нельзя объяснить лишь повышенной агломерацией частиц наполнителя в более вязкой силиконовой матрице.

В докладе также рассмотрены возможные области применения разработанных материалов в зависимости от природы полимерной матрицы.

ЛИТЕРАТУРА

- Mumtaz N., Li Y., Artiaga R. Fillers and methods to improve the effective (out-plane) thermal conductivity of polymeric thermal interface materials. A review // Heliyon. 2024. 10(3). P. e25381.
- Lee Y., Akyildiz K., Kang C., So J., Koo H. The Dielectrophoretic Alignment of Biphasic Metal Fillers for Thermal Interface Materials // Polymers. 2023. 15(24). P. 4653.
- Yenier Z., Aker S., Seki Y. et al. Improving thermal conductivity of polybutylene terephthalate composites with hybrid synthetic graphite and carbon fiber // Journal of Thermoplastic Composite Materials. 2023. 36(2). P. 595-614.
- Dai W., Wang Y., Li M. et al. 2D materials-based thermal Interface materials: structure, properties, and applications // Advanced Materials. 2024. 36(37). P. e2311335.
- Namitha L. K., Ananthakumar S., Sebastian M. T. Aluminum nitride filled flexible silicone rubber composites for microwave substrate applications // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2015. 26. P. 891-897.
- Bian C., Yan N., Zhu G.W., Qu H.J. et al. Interfacial interaction mechanism of graphene/phenolic resin composites: A molecular dynamics study // Journal of Physics: Conference Series. 2021. 1765(1). P. 1-7.

ЭКСФОЛИАЦИЯ ПРИРОДНОГО ГРАФИТА И ГЕКСАГОНАЛЬНОГО НИТРИДА БОРА В ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕДАХ

Данилов Е.А.¹, Романов Н.С.^{1,2}, Богомолова Е.М.¹, Елисеева К.Ю.², Самойлов В.М.¹

¹ АО «НИИграфит», Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

danilovegor1@gmail.com

Графен и его производные, включая малослойные графеновые частицы (МГЧ), а также гетероаналоги графена, в первую очередь, квазидвумерные структуры на основе гексагонального нитрида бора (2D-ГНБ) являются одним из наиболее активно исследуемых классов наноматериалов, интересных для разработки датчиков, изделий электроники, супензий со специальными электронными и оптическими свойствами. Особый интерес представляет разработка масштабируемых технологий данных структур чисто физическими методами, без использования агрессивных способов окисления или высокотемпературных процессов химического осаждения из газовой фазы.

Среди современных методов получения квазидвумерных структур на основе слоистых кристаллов выделяется метод прямой жидкофазной эксфолиации в водных и органических средах под действием ультразвука. Метод позволяет получать супензии МГЧ в одну стадию в мягких условиях. Вместе с тем, структура и выход МГЧ/2D-ГНБ зависят от природы сырья и дисперсионной среды, концентрации, способа подвода, мощности и длительности ультразвукового воздействия.

В предыдущих работах авторов [1, 2] установлено, что стабильные супензии крупных МГЧ получаются при ультразвуковой эксфолиации природного графита в присутствии ПАВ или в органических средах, причем с точки зрения поверхностной энергии МГЧ ($48,4 \text{ мДж/м}^2$ [3]) и вязкости одной из наиболее подходящих сред является этиленгликоль (ЭГ). Установлено, что максимизация плотности мощности ультразвукового излучателя (снижение его поперечного сечения при заданной акустической мощности) приводит к повышению выхода МГЧ и электропроводности супензий [4]. Центрифugирование позволяет получать оптически прозрачные супензии с выходом МГЧ до 10 масс.%, что превосходит литературные данные [5]. Эффективность эксфолиации в среде ЭГ оказалась заметно выше по сравнению с диэтиленгликolem, N-метилпирролидоном и системами вода/ПАВ.

Вместе с тем, поскольку одной из основных областей применения является получение пленок, для чего требуется удаление дисперсионной среды. В связи с этим остро стоит задача поиска сред с минимальной стоимостью, температурой кипения, но при этом имеющих подходящие для успешной эксфолиации и стабилизации образующихся супензий поверхностные свойства. В настоящем докладе изложены результаты систематического исследования влияния температуры эксфолиации и соотношения вода:ЭГ на средние размеры частиц, характеристики распределения частиц по размерам, удельную электропроводность и оптические характеристики супензий. Показано, что соотношение вода:ЭГ 30:70 (по массе) приводит к получению супензий с высокой электропроводностью (более 37 См/см), максимальной численной концентрацией частиц и минимальными средними размерами (латеральный размер 450 нм, после центрифугирования до прозрачной супензии – 327 нм), причем супензии содержат преимущественно 2-4-слойные частицы. Оптимальной температурой проведения эксфолиации в исследованном интервале 25-95 С является значение 37,5 С. Также в докладе описаны корреляции электропроводности супензий с диэлектрическими свойствами дисперсионной среды. Таким образом, применение смешанной среды вода-ЭГ позволяет эффективно регулировать вязкость и поверхностное натяжение чернил, характеристики смачивания подложек, облегчить условия сушки пленок, снять необходимость в применении ПАВ, десорбция которых с поверхности МГЧ (как и высококипящих растворителей) представляет значительные трудности.

Аналогичный подход развит для случая эксфолиации ГНБ в водно-спиртовых средах (в связи с повышенной гидрофильтостью поверхности ГНБ эксфолиацию проводили в среде водоизопропиловый спирт). Актуальность тематики связана как с поиском универсальных методов получения квазидвумерных кристаллов, так и с технологическим запросом по получению гетероструктур для датчиков различных типов, включающих как полуметаллические (МГЧ), так и широкозонные полупроводниковые (2D-ГНБ) частицы.

Успешный опыт эксфолиации ГНБ как в спиртовых системах, так и водной среде, ранее описан [6, 7]. В настоящей работе показано, что применение при ультразвуковой обработке смешанной среды изопропиловый спирт/вода в соотношении от 1:2 до 2:1 позволяет получить суспензии со средним размером частиц менее 600 нм при концентрации суспензии 35 г/л и выходом собственно 2D-ГНБ на уровне 5 масс.%. Таким образом, метод ультразвуковой эксфолиации позволяет получать квазидвумерные наночастицы слоистых кристаллов с высоким выходом в смешанных водно-спиртовых средах, что облегчает условия сушки покрытий, получаемых на основе данных суспензий, позволяет снизить стоимость получаемых суспензий. В качестве одного из результатов работы приведены предварительные данные по возможностям регулирования анизотропии теплопроводности полимерных композиционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы и силиконового эластомера, предназначенных для применения в составе теплоотводящих конструкций, как электропроводящих, так и обладающих высокими диэлектрическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данилов Е.А., Самойлов В.М., Калякин Т.С. и др. Свойства суспензий малослойных графеновых частиц, полученных прямой эксфолиацией природного графита в многатомных спиртах // Сорбционные и хроматографические процессы. 2022. 22(4). С.453-465.
2. Samoilov V.M., Nikolaeva A.V., Danilov E.A. et al. Preparation of aqueous graphene suspensions by ultrasonication in the presence of a fluorine-containing surfactant // Inorganic Materials. 2015. 51(2). P.98-105.
3. Danilov E.A., Samoilov V.M. Influence of dispersion medium on thermodynamic parameters of natural graphite exfoliation for manufacturing graphene-based suspensions // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2023. 8(1). P.21-29.
4. Находнова А.В., Данилов Е.А., Гончарова Н.Н. и др. Влияние формы ультразвукового излучателя на интенсивность измельчения естественного графита в водной среде // Известия высших учебных заведений. Серия Химия и химическая технология. 2022. 65(7). С.115-121.
5. Xu Y., Cao H., Xue Y. et al. Liquid-Phase Exfoliation of Graphene: An Overview on Exfoliation Media, Techniques and Challenges // Nanomaterials. 2018. 8. P.942.
6. Rasul M.G., Kiziltas A., Arfaei, B., Shahbazian□Yassar R. 2D boron nitride nanosheets for polymer composite materials // npj 2D Materials and Applications. 2021. 5(56). P. 1-18.
7. Ryu S., Oh H., Kim J. Facile Liquid-Exfoliation Process of Boron Nitride Nanosheets for Thermal Conductive Polyphthalamide Composite. Polymers. 2019. 11(10). P. 1628.

РЕГУЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПО РАЗЛИЧНЫМ ТЕХНОЛОГИЯМ

Данилов Е.А.¹, Самойлов В.М.¹, Титов Е.Ю.², Волкова М.Р.^{1,3}, Карапетян В.К.¹, Горина В.А.¹, Клеусов Б.С.¹

¹ АО «НИИграфит», г. Москва

² НГТУ, г. Нижний Новгород

³ РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

danilovegor1@gmail.com

Технический углерод (ТУ) – это материал, традиционно получаемый некаталитическим пиролизом или неполным окислением углеводородов. Благодаря широким возможностям варьирования характеристик ТУ, он является одним из наиболее широко применяемых в промышленности углеродных материалов [1]. Существенным недостатком многих процессов получения ТУ, особенно активно развивающихся в последние годы плазмохимических процессов, является чрезвычайная неоднородность его свойств, обусловленная широким распределением температур и концентраций в реакторе синтеза. Стабилизация и целенаправленное формирование структурных свойств ТУ в процессе получения или в результате последующей его обработки является важной практической задачей, направленной на разработку специальных марок с повышенными электропроводящими свойствами и необходимой удельной поверхностью [2] для производства аккумуляторов, кабелей, резинотехнических изделий, специальных электропроводящих композиционных материалов, в водородной энергетике [3,4].

В настоящем докладе приведены результаты исследования зависимости удельной поверхности и размеров кристаллитов от температуры термической обработки (ТТО) в инертной среде ряда серийно производимых российских (Т-900, УМ-76) и зарубежных (Vulcan XC-72R) марок ТУ, а также экспериментальных образцов ТУ, полученных плазмохимическим газофазным пиролизом метана и плазмохимическим жидкофазным пиролизом бензола [5].

Удельную поверхность измеряли методом БЭТ, высоты кристаллитов – по данным рентгенофазового анализа (излучение CuK_α). Основные результаты приведены на рисунке 1.

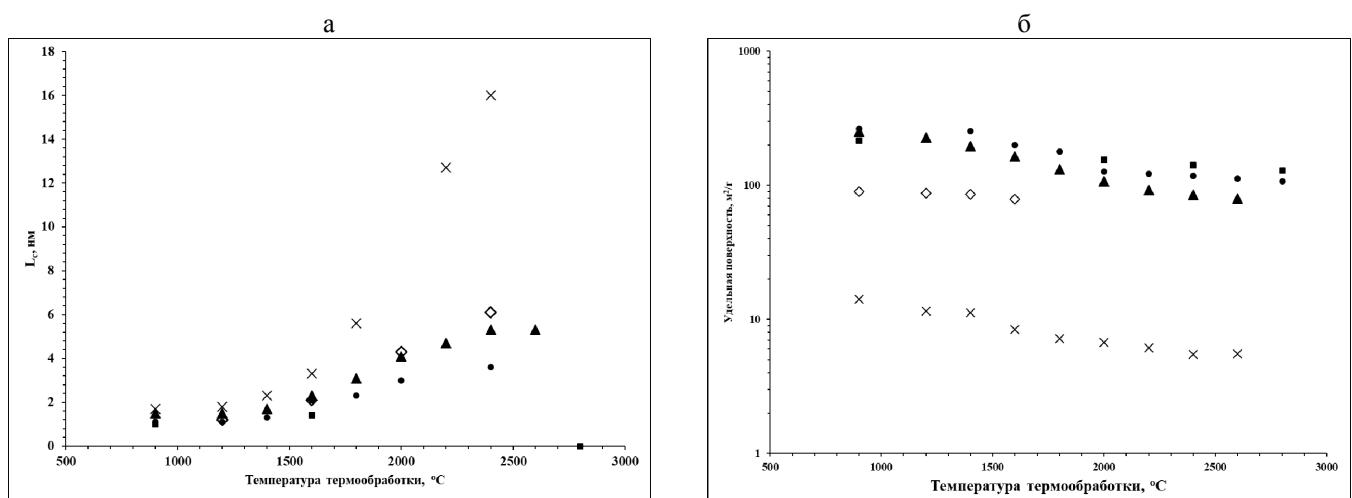


Рис. 1. Зависимости удельной поверхности по БЭТ (а) и высоты кристаллитов L_c (б) от от ТТО для различных видов ТУ: \times – Т-900, \bullet – УМ-76, \blacktriangle – Vulcan XC-72R, \lozenge – газофазный плазмолиз метана, \blacksquare – жидкофазный плазмолиз бензола

Все исследованные материалы имели довольно малые размеры кристаллитов, что свидетельствует об относительно низкой степени структурной упорядоченности по сравнению с высокосовершенным графитом и в целом характерно для сажеподобных продуктов. Тем не менее,

в процессе высокотемпературной термообработки происходит явное непрерывное совершенствование структуры, характерное для труднографитирующихся материалов. Размеры кристаллитов, как правило, коррелируют с многими структурно-зависимыми характеристиками, в первую очередь, удельным электросопротивлением материала, что может быть использовано для разработки электропроводящих марок ТУ. Удельная поверхность ТУ плавно монотонно снижалась с повышением ТТО. Данный эффект может быть связан со схлопыванием микропор. В докладе данный тезис подтвержден данными по распределениям пор по размерам.

Как размеры кристаллитов, так и удельная поверхность исследованных образцов с повышением ТТО от 900 до 2800 \square изменились в 2-6 раз, при этом наибольшее изменение свойств было характерно для низкоактивного термического ТУ марки Т-900, что может быть связано с ее минимальной исходной удельной поверхностью и повышенной склонностью к графитации.

Результаты работы, представленные в докладе, могут быть использованы для направленного регулирования структуры и величины поверхности ТУ в процессе термической постобработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Раздъяконова Г.И., Лихолобов В. А., Кохановская О. А. Технологии модификации технического углерода. Омск: Омский государственный технический университет. 2017. 160 с.
2. Суровикин Ю.В. и др. Формирование свойств частиц технического углерода в условиях термогазохимической модификации // Перспективные материалы. 2018. 12. С. 53-73.
3. Княжева О.А. и др. Модифицирование технического углерода для применения в автономных источниках тока. I. Влияние термической обработки на структуру технического углерода // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2024. 60(6). С. 605-618.
4. Минакова Н.Н., Ушаков В.Я. Effect of carbon component properties on thermal physical characteristics of polymer composite materials for electrical devices // Bulletin of the Tomsk Polytechnic University Geo Assets Engineering. 2024. 335(9). С. 107-114.
5. Гончарова Н.Н. и др. Синтез пористых углеродных структур путем термообработки твердых продуктов плазмохимического пиролиза углеводородов и тяжелых нефтепродуктов // Перспективные материалы. 2024. 8. С. 72-83.

ОСОБЕННОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ НАНОПЛАСТИНОК ГРАФИТА В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ

Дмитриев А.В.¹, Ахмедьянов Р.М.¹, Лукьянов Н.С.²

¹ УралНИИстром, Челябинск

² ООО «СИЛУР», Пермь

avdm@ya.ru

Нанопластины графита используют как добавку в состав композиционных материалов для улучшения функциональных свойств, в настоящее время считается перспективной их добавка в состав бетона [1]. Для модификации цементного камня применяли нанопластины производства «СИЛУР», полученные ультразвуковым диспергированием ТРГ в газовой среде, Технические условия ТУ 23.99.14–029–93978201–2022 «МАТЕРИАЛ ГРАФЕНОВЫЙ». В состав бетона нанопластины добавляли на стадии перемешивания, лабораторные образцы в виде кубиков выдерживали стандартные 28 суток, и дополнительно отжигали при 800°C на воздухе. При изготовлении лабораторных образцов использовали обычный порошок цемента с площадью поверхности 3200 см²/г. Добавка 0,06% от веса порошка цемента нанопластина (табл. 2) приводит к упрочнению бетона, при большей и меньшей концентрациях прочность не возрастает. Выжигание нанопластина сохраняет эффект упрочнения, что свидетельствует о структурировании цементного камня.

Таблица 1
Механические свойства образцов бетона с добавками нанопластина

№ №	Нанопластины, вес. %	$\sigma_{сж.}$, МПа		$\sigma_{изг.}$, МПа		Усадка
		Исходный	Обжиг 800°C	Исходный	Обжиг 800°C	
1	0,0	65,4	35,9	4,51	5,58	0,81
2	0,006	66,5	35,7	5,35	5,53	0,64
3	0,06	78,0	40,7	6,34	5,97	0,63
4	0,6	66,0	36,1	4,54	4,91	0,64

Для обоснования оптимального количества добавки 0,06% провели расчет условия однослойного покрытия ячеек вокруг частиц порошка цемента при гидратации. Для расчетов использовали условия унимодальности порошка при размере частиц 15 и 20 мк. Также провели расчет для порошка цемента с площадью поверхности 3200 см²/г. Расчеты показывают, что возможно заполнение оболочек одним слоем нанопластина графита толщиной ~5 нм вокруг частиц цемента размером 20 мк [2]. Заполнение оболочек обеспечивает образование каркаса из кристаллогидратов в структуре цементного камня. Каркас упрочнен нанопластинаами, прокалка выжигает нанопластины, но за счет каркаса эффект упрочнения сохраняется. Оболочечное структурирование упрочняет цементный камень и в значительной мере перекрывает каналы внутри цементного камня, что снижает его проницаемость. При меньших и больших используемых весовых соотношениях (см. табл. 1) образуется многослойное или не полное покрытие поверхности частиц порошка цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Krystek M. et al. High-Performance Graphene-Based Cementitious Composites // *Advanced Science*. 2019. № 6. 1801195.
2. Дмитриев А.В. Особенности микроструктуры углеродных материалов на основе каменноугольного пека, отверженного на поверхности листочков ТРГ // ХТТ. 2013. № 6. С. 48 - 54.

ИЕРАРХИЧЕСКИ СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПЛЕНКИ: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА

Дорогова В.А., Елшина Л.А.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

yolshina_94@mail.ru

Впервые синтезирован новый наноуглеродный материал при взаимодействии D-глюкозы с жидкими активными металлами (Mg, Al, Zn) в расплавленных хлоридах при температуре 750°C, в результате которого образуются диспергированные в расплаве пленки (free standing films), состоящие из 100% из углерода с удельной поверхностью до 590 м²/г [1]. Микроструктуру, химический и фазовый состав ИСУП использовали методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновского энергодисперсионного анализа, рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, Оже – спектроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света (СКР). Удельную поверхность углеродных наноматериалов – ИСУП и ИСУП – оксидных композитов определяли по методу БЭТ.

Новые углеродные пленки имеют иерархическую структуру и состоят из углерода в sp, sp² и sp³ гибридизированных состояниях. Одна сторона пленок гладкая, другая имеет развитую поверхность, на которой алмазные кристаллиты расположены в виде непрерывных ступеней с углом между ними, равным 90°.

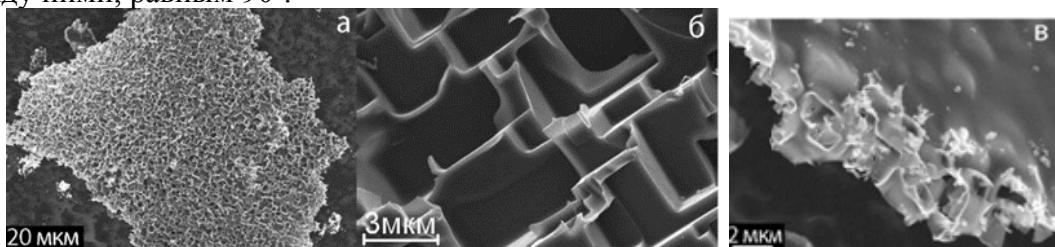


Рис.1. СЭМ изображение: а – общий вид пленки; б – развитая сторона пленки; в – гладкая сторона пленки, г – энергодисперсионный спектр

Методом РФЭС показано, что в процессе синтеза ИСУП преимущественно реализуется sp² гибридизированное π-связанное состояни (Рисунок 2б).

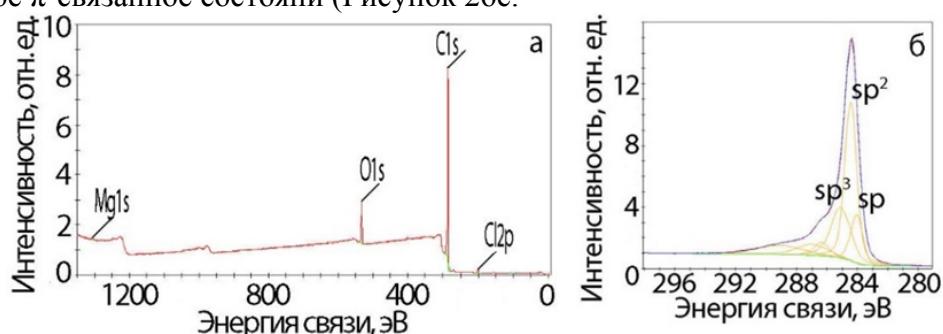


Рис.2. (а) Обзорный рентгеновский фотоэлектронный спектр, (б) спектр высокого разрешения C1s ИСУП, синтезированной на магнии

Посредством просвечивающей электронной микроскопии было исследовано строение углеродной пленки ИСУП при продвижении от края к центру. Край ИСУП тонкий, прозрачный (Рисунок 2а), при продвижении от края пленки к центральным частям в ней становятся заметны включения черного цвета, что является следствием рассеяния от кристаллических плоскостей, которое вносит дифракционный контраст (рисунок 2б) и указывает на образование кристаллической фазы размером от 5 до 10 нм. В соответствии с проведенными исследованиями дифракционной картины на отдельных кристаллах (ДОРЭ) они представляют собой наноалмазную фазу с преобладанием фазы лондейлита – гексагонального алмаза и кубического алмаза.

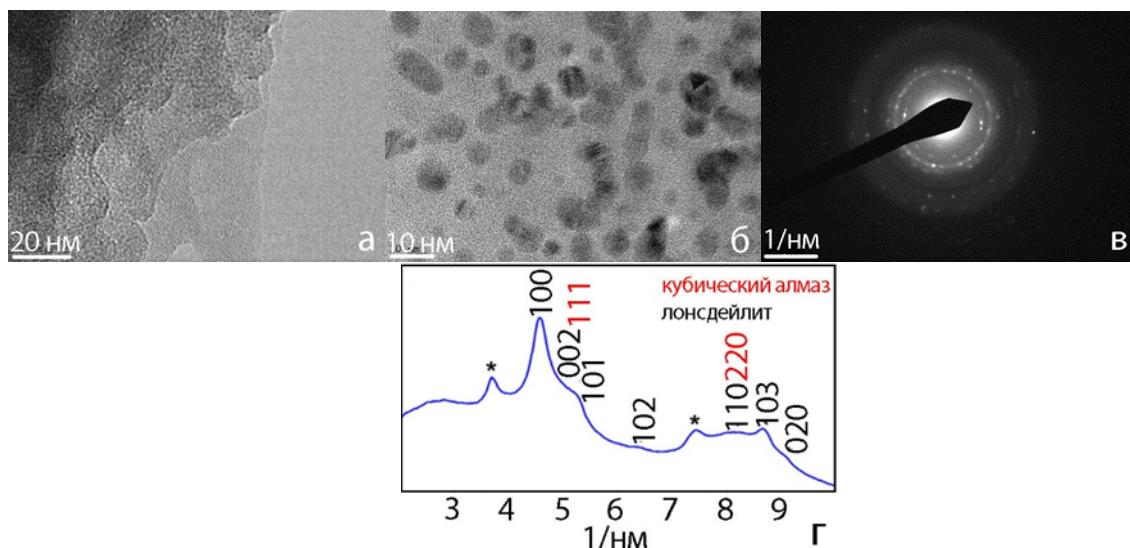


Рис. 3. ПЭМ изображения ИСУП (а, б), ДОРЭ наноалмазного включения (в), дифрактограмма наноалмазного включения (г).

Изучено сравнение восстановительной и адсорбционной способности иерархически структурированных углеродных пленок (ИСУП), коммерческого графена и термически восстановленного оксида графена при их взаимодействии с водными растворами дихромата калия и перманганата натрия в нейтральной среде. Восстановление хрома в растворе $K_2Cr_2O_7$ происходит на 100%, ионы Cr(III) адсорбируются только на развитой стороне пленки в количестве 111 мг/г ИСУП, что в 50 раз выше, чем у графена и в 100 раз выше, чем у оксида графена в нейтральной среде. Синтезированный ИСУП при 100% восстановлении перманганат-ионов в нейтральной среде показал высокую адсорбционную емкость, которая составляет более 450 мг перманганат-ионов/г ИСУП, что в 1,5 раза больше адсорбционной емкости термически восстановленного оксида графена и в 5 раз больше, чем у коммерческого графена.

В результате химического взаимодействия с раствором перманганата натрия в нейтральной и щелочной среде на развитой стороне иерархически структурированной углеродной пленки образуются нанокристаллы натрий-марганцевой шпинели размерами до 100×100 нм и толщиной до 10 нм [2], что является перспективным катодным материалом для химических источников тока.

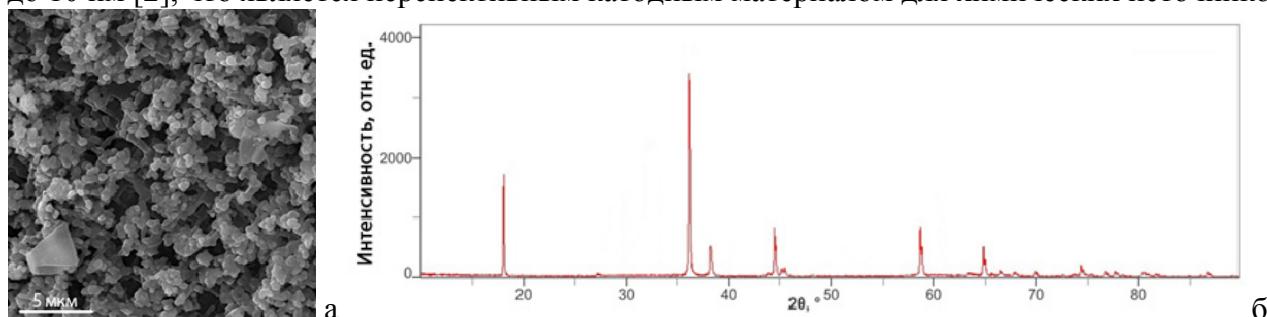


Рис.4. Микрофотография кристаллов мanganита натрия (а) и его рентгеновская дифрактограмма (б) на поверхности ИСУП

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Yolshina (V.A. Dorogova), L.A. Yolshina, V.A. Elterman, E.G. Vovkotrub, A.A. Shatunova, V.I. Pryakhina, N.A. Khlebnikov, N.V. Tarakina. Synthesis of and characterization of freestanding, high-hierarchically structured graphene-nanodiamond films // Materials and Design (2017) 135, P. 343–352
2. V. A. Dorogova, L.A.Yolshina, V. I. Pryakhina, E.G.Vovkotrub. Reduction of MnO_4^- ions and selective deposition of sodium-manganese spinel nanocrystals on the surface of hierarchically structured carbon films in aqueous solutions. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials 2024 34(8):3527-3546

МОДИФИКАЦИЯ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ КРАТКОВРЕМЕННОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Евменова С.А.^{1,2}, **Мохова А.И.**¹, **Куржумбаев Д.Ж.**^{1,2}, **Урванов С.А.**¹, **Караева А.Р.**¹,
Мордкович В.З.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

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

evmenova.sa@phystech.edu

На данный момент роль анодного материала большинства литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) выполняет графит. Однако хорошо известно, что использование графита в его исходном виде сопровождается рядом нежелательных процессов, которые в конечном итоге приводят к снижению эффективности и долговечности ЛИА. Для того, чтобы преодолеть эти ограничения, используют различные способы модификации графита – таким образом решается вопрос повышения стабильности работы анодного материала в составе ЛИА [1]. В качестве основных видов модификации чаще всего применяют изменение формы частиц (например, с помощью сфероидизации), а также нанесение дополнительного покрытия на поверхность графита.

Модификация, исследуемая в данной работе, заключалась в нанесении дополнительного углерода на поверхность сферического графита. Методика формирования углеродного покрытия основана на термическом разложении газообразного источника углерода на поверхности частиц графита, нагреваемого в электрическом поле сверхвысокочастотного (СВЧ) излучения.

Установлено, что модификация сферического графита с использованием СВЧ нагрева в течение 10 мин при мощности излучения 100 Вт способствует увеличению обратимой электрохимической емкости графита с 362 до 399 мАч/г и повышению кулоновской эффективности с 76 до 87% на первом цикле. Также обнаружено, что модифицированный графит более устойчив к высоким токам циклирования – его емкость падает только на 13% при повышении тока с 25 до 1500 мА/г, в то время как емкость исходного графита – на 28% (рис.1).

В ходе исследования выявлено, что процесс модификации с продолжительностью 10 мин при мощности излучения 100 Вт и выше может становиться нестабильным по мере образования побочных продуктов, которые снижают интенсивность нагрева графита. Для решения данной проблемы применялось сокращение длительности процесса до 5 секунд с одновременным повышением мощности от 100 до 600 Вт. Установлено, что такой подход позволяет снизить вероятность возникновения побочных продуктов вблизи областей образца с высокой плотностью индуцируемых токов.

В результате выявлено, что с использованием однократного кратковременного (3 с) воздействия СВЧ излучения можно добиться снижения удельной площади поверхности сферического графита с 11 до 6 м²/г, что косвенно свидетельствует об осаждении дополнительной углеродной фазы на поверхность частиц. Также выявлено, что применение многократного кратковременного воздействия СВЧ излучения приводит к дальнейшему уменьшению удельной площади поверхности вплоть до 2 м²/г. По данному критерию эффективность осаждения дополнительного углерода в результате кратковременной модификации сопоставима с эффективностью модификации при меньшей мощности излучения и при более высокой продолжительности процесса.

Результаты проведенного исследования показывают, что в определенных масштабах модификация поверхности графита с использованием кратковременного воздействия СВЧ излучения может оказаться более энергоэффективной по сравнению с модификацией с использованием конвекционного нагрева.

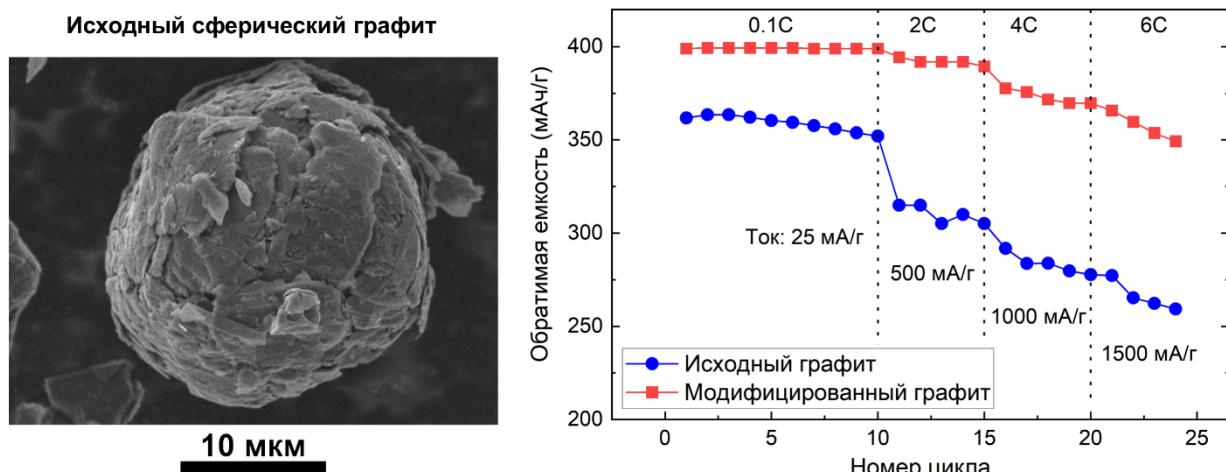


Рис. 1. Электрохимические характеристики исходного и модифицированного графита при разных значениях тока циклирования (электролит – 1 M LiPF₆ в смеси ЭК-ДЭК (1:1))

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang H. et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances // Energy Storage Mater. 2021. V. 36(2). P. 147–170.

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, АРМИРОВАННОГО ГРАФЕНОМ, СИНТЕЗИРОВАННЫМ В АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЕ *in situ*

Елшина Л.А., Мурадымов Р.В.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН

yolshina06@rambler.ru

Алюминий-графеновые композитные материалы с улучшенными механическими, электрическими и коррозионными свойствами являются новым классом перспективных конструкционных материалов. Можно ожидать, что комплекс уникальных свойств графена, а именно, большая механическая жесткость, высокая подвижность носителей заряда, химическая стабильность, рекордно большая прочность и теплопроводность за счет совмещения с алюминиевой матрицей смогут существенно изменить свойства алюминий-графенового композита.

Нами разработан метод синтеза графена "in situ" при прямом химическом взаимодействии внутри алюминиевой матрицы с использованием неорганических веществ-прекурсоров под слоем расплавленных галогенидов щелочных металлов в атмосфере воздуха без образования карбида или оксида алюминия [1, 2].

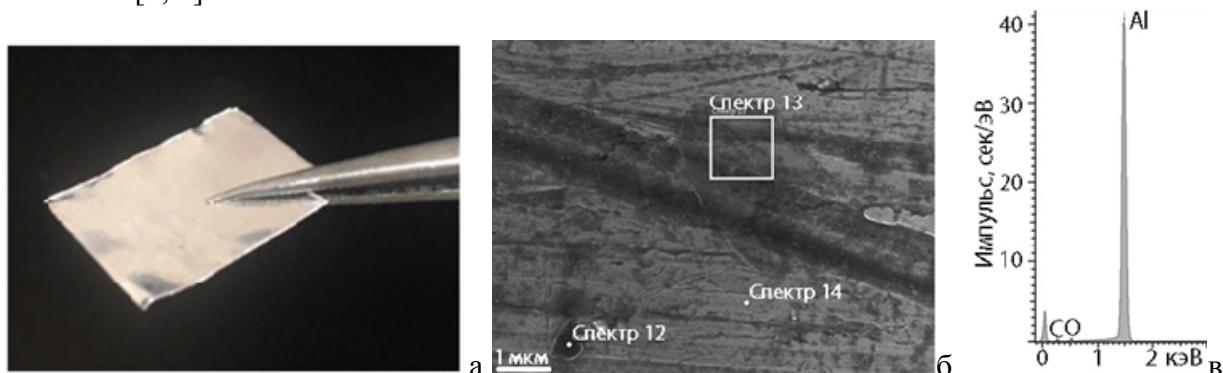


Рис.1. Оптическое изображение алюминий-графенового композита (а), электронное изображение поперечного шлифа алюминий-графенового композита (б), энергодисперсионный спектр, измеренный области 13(в)

Методами сканирующей и просвечивающей электронной спектроскопии, энергодисперсионного анализа, Рамановской спектроскопии, рентгеновской дифракции, фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой микроскопии аттестованы образцы алюминий-графеновых композитов (Рис.1). Доказано, что синтезированные и равномерно распределенные в алюминиевой матрице пленки, состоящие из 100% углерода, толщиной 1 нм с линейными размерами до 100 мкм находятся в sp^2 гибридизированном состоянии, имеют характеристический для двух- и трехслойного бездефектного графена Рамановский спектр (Рис.2а) [3].

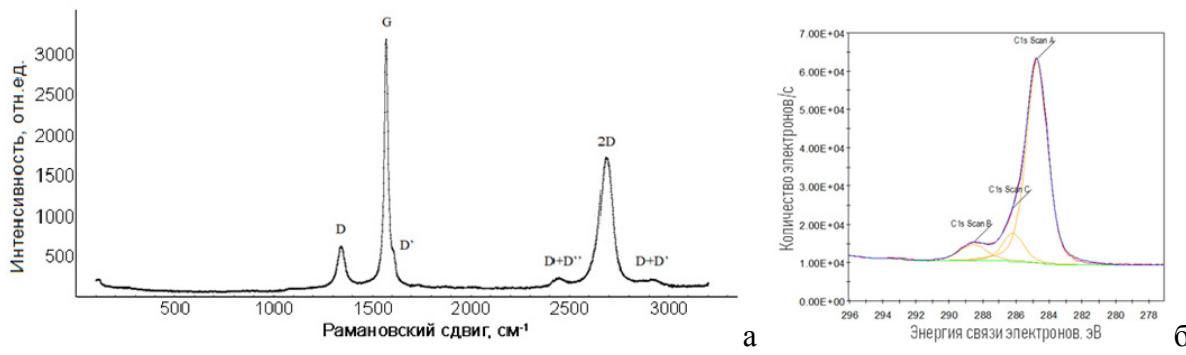


Рис.2. Рамановский спектр углеродного включения (а) и РФЭС спектр высокого разрешения C1s алюминий-графенового композита

По данным РФЭС углерод в образце композита находится в основном в состоянии sp₂-гибридизации, о чем говорит явная асимметричность пика с центром, соответствующем энергии 284.8 эВ и свидетельствует об образовании графена.

Теплопроводность, температуропроводность и удельная теплоемкость алюминий-графенового композита во всем исследованном интервале температур до 500 °C выше этих величин для чистого алюминия. Измеренная теплопроводность графеновых композитов на 21% выше теплопроводности чистого алюминия, причем, величина теплопроводности графеновых композитов при комнатной температуре составляет 280 Вт/м·К, что составляет 71% теплопроводности меди и 65% теплопроводности серебра.

Как в исходном литом крупнозернистом состоянии, так и в супермикрокристаллическом состоянии алюминий-графеновому композиту свойственно уникальное сочетание свойств: одновременного увеличения прочности, твердости и пластичности, зависящее от концентрации графена в композите.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии доказано, что пленки графена не разрушаются в алюминиевой матрице при сверхпластиической деформации в трех различных режимах. При этом происходит измельчение зерна в 1000 раз до 2-3 мкм, что приводит к резкому увеличению прочностных характеристик деформированного алюминий-графенового композита по отношению к алюминию в том же состоянии [4].

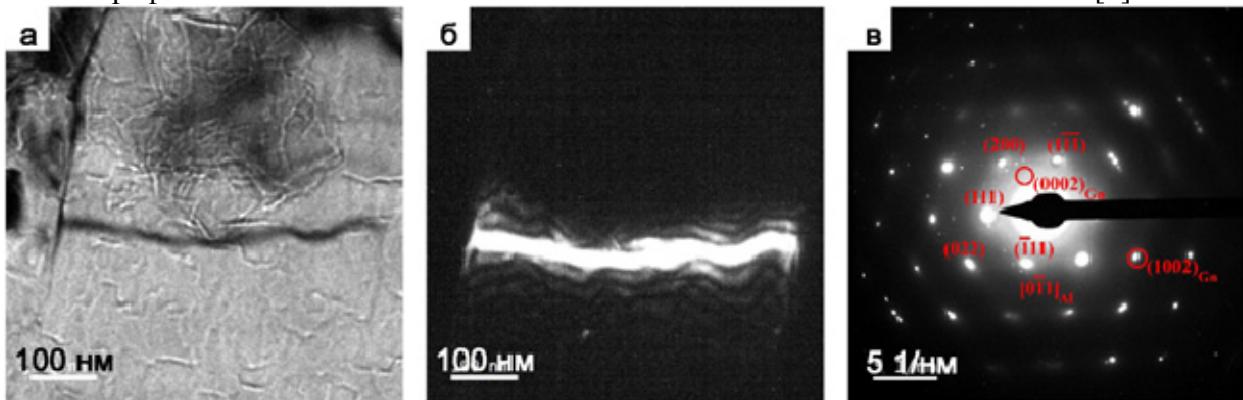


Рис.3. Графеновые нанопластины на границе субзерен в композите алюминий-графен после ДКУП за 4 прохода: а – светлопольное изображение; б – темнопольное изображение в отражении (1002) графен, в – электронная дифракционная картина, зарегистрировано отражение (1002) графен

Предложенный метод позволяет синтезировать слитки композиционного алюминий-графенового композита, который не имеет недостатков, характерных для металломатричных композитов, сформированных традиционными металлургическими методами, а именно, на границе раздела «алюминий-углерод» не образуется карбид алюминия, приводящий к сильной коррозии композитов, а также не содержит пор, обладает металлическим блеском и металлической проводимостью. Этот метод легко воспроизводим и масштабируем и может стать основой для промышленных способов производства алюминий-графеновых композитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. A. Yolshina, R. V. Muradymov, I. V. Korsun, G. A. Yakovlev, and S. V. Smirnov. Novel aluminum-graphene and aluminum-graphite metallic composite materials: synthesis and properties. *J. Alloys and Compounds* 663, (2016) 449–459.
2. Елшина Л.А., Мурадымов Р.В. “Способ синтеза металл-графеновых нанокомпозитов” Патент РФ № 2623410. Опубл. 25.01.2017.
3. Yolshina, L.A., Vovkotrub, E.G., Shatunova, A.A., Pryakhina, V.I. Raman spectroscopy study of graphene formed by “in situ” chemical interaction of an organic precursor with a molten aluminium matrix // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2020. Vol. 51. №2. P. 221-231.
4. I.G. Brodova, A.N. Petrova, I.G. Shirinkina, D.Yu. Rasposienko, L.A. Yolshina, R.V. Muradymov, S.V. Razorenov, E.V. Shorokhov, Mechanical properties of submicrocrystalline aluminium matrix composites reinforced by “in situ” graphene through severe plastic deformation processes, *Journal of Alloys and Compounds* 859 (2020) 158387.

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИГОЛЬЧАТОГО КОКСА И СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА

**Ельчанинова В.А.¹, Сидорова Е.В.¹, Стариченко Н.С.¹, Исаченков А.П.¹,
Строгонов Д.А.¹, Ганьжина Т.Ю.^{1,2}**

¹АО «НИИГрафит», г. Москва
²ФГАОУ ВО «НИТУ «МИСИС», Москва

ViAEElchaninova@rosatom.ru

Характеристики Li-ионных аккумуляторов (ЛИА) во многом определяются материалом анода [1]. Широкое распространение получили углеродные анодные материалы (АМ) в связи с их высокой циклируемостью, надёжностью и дешевизной [2]. В основе работы ЛИА с углеродным АМ лежит процесс интеркаляции ионов Li в пространство между слоями атомов углерода. Высокая пористость и удельная площадь поверхности ($S_{уд}$) АМ снижают кулоновскую эффективность (КЭ) аккумуляторов (отношение извлечённого из АМ заряда к введённому за полный цикл) за счёт образования слоя из продуктов восстановления электролита на поверхности АМ (слой SEI) [1]. С целью повышения КЭ и снижения потери ёмкости на частицах АМ (графита или кокса) формируют оболочку из неупорядоченного углерода, что позволяет снизить пористость и $S_{уд}$. В работе [3] представлен метод нанесения пленки пека из жидкой фазы. Возможно формирование покрытия путём механического перемешивания с нагревом выше температуры размягчения пека [4].

Цель данной работы – получение АМ на основе игольчатого кокса с покрытием из пека, оценка степени взаимодействия кокса и пека и исследование структуры полученных образцов АМ.

Экспериментальные образцы получали из прокаленного нефтяного игольчатого кокса (ИК) и среднетемпературного каменноугольного пека с температурой размягчения 76 °C в соотношении 9:1. Пек и кокс измельчали до фракций -250 мкм и -50 мкм соответственно.

Смешивание осуществляли в экструдере при температуре 180 °C для обеспечения формирования тонкой пленки пека на частицах кокса. Время смешивания ($t_{см}$) образцов варьировалось от 70 до 100 мин (таблица 1). Затем образцы подвергали карбонизации при 900 °C в пересыпке для предотвращения окисления. Обожженные образцы измельчали на механической ступке и удаляли фракцию +50 мкм.

Таблица 1

Режимы получения и свойства экспериментальных образцов

Образец	$t_{см}$, мин	ΔK	$S_{уд}$, м ² /г	D10, мкм	D50, мкм	D90, мкм
Игольчатый кокс	-	-	11,9	1,51	12,9	48,3
AM1	100	0,50	4,07	3,94	16,5	39,5
AM2	90	0,77	4,59	2,42	12,4	33,7
AM3	70	0,67	4,85	3,62	13,1	36,2

Для оценки взаимодействия пека и кокса исследовали изменение $S_{уд}$ по методу БЭТ, изменение гранулометрического состава методом лазерной дифракции и вычисляли критерий спекаемости (ΔK) (таблица 1). ΔK определяли по формуле:

$$\Delta K = \frac{KO_1 - KO_2}{KO_2},$$

где KO₁ и KO₂ – коксовый остаток пека в смеси и чистого пека.

Для экспериментальных образцов АМ ΔK принимает максимальное значение при времени смешивания 90 мин, что соответствует наиболее эффективному взаимодействию пека и кокса.

По результатам таблицы 1 образцов АМ наблюдается падение $S_{уд}$ с 11,9 м²/г до 4,07 – 4,85 м²/г, то есть пек в ходе смешивания в экструдере и последующем обжиге закрывает поры кокса, что ведёт к снижению $S_{уд}$. Также происходит увеличение размеров частиц D10 и D50, что указывает на образование покрытия на поверхности частиц кокса (табл. 1).

Для исследования кристаллической структуры АМ был выбран образец АМ2 на основании

оценки ΔK . Также было проведено коксование среднетемпературного пека при 900 °C (закоксованный пек). AM2, закоксованный пек и игольчатый кокс графитировали при 2800 °C Кристаллическую структуру полученных материалов до и после графитации определяли методом рентгеноструктурного анализа на Cu- $k\alpha$ -излучении с длиной волны 1,5418 Å. Рентгенограммы приведены на рис. 1. Параметры кристаллической структуры (межплоскостное расстояние d_{002} , размеры кристаллитов L_c , степень графитации g) и S_{vd} приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты исследования структуры образцов

Образец	До графитации			После графитации			
	d_{002} , Å	L_c , нм	S_{vd} , м ² /г	d_{002} , Å	L_c , нм	g , %	S_{vd} , м ² /г
AM4	3,458	4,0	9,46	3,360	70	93	2,96
Игольчатый кокс	3,464	4,2	11,9	3,357	92	97	5,96
Закоксованный пек	3,565	1,3	2,98	3,363	60	90	-

Наибольшую интенсивность дифракционной линии 002, как до графитации так и после, имеет игольчатый кокс, а наименьшую – закоксованный пек. Интенсивность линии 002 образца AM6 значительно ниже, чем у кокса, что свидетельствует об образовании на поверхности кокса покрытия, которое частично перекрывает отражение 002 кокса. Если бы покрытие отсутствовало, т.е. образец являлся бы смесью кокса и закоксованного пека, то значительного изменения интенсивности рефлекса не наблюдалось бы из-за малого содержания пека в исходной смеси.

Рефлекс игольчатого кокса после графитации имеет несимметричную форму (рис.1б), которая соответствует наложению двух рефлексов от графитированной и неграфитированной фаз (отмечен стрелкой на рис.1б). На рентгенограмме образца AM2 после графитации также присутствует рефлекс неграфитированной фазы кокса. Однако его интенсивность значительно ниже из-за образования на поверхности кокса покрытия.

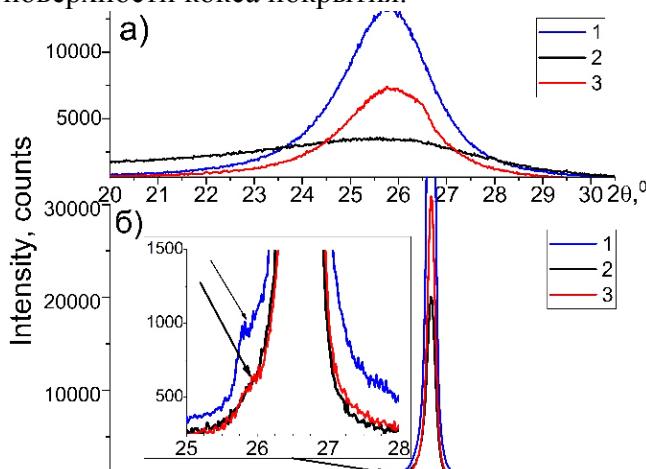


Рис. 1 Участок рентгенограммы с рефлексом 002: 1 – игольчатого кокса; 2 – закоксованный пек; 3 – образца AM2:
а) до графитации; б) после графитации.

Заключение. Исследована структура АМ на основе прокаленного нефтяного игольчатого кокса и среднетемпературного каменноугольного пека. Показано образование на поверхности кокса покрытия, снижающего пористость и удельную площадь поверхности, что актуально для повышения кулоновской эффективности Li-ионных аккумуляторов.

Список использованных источников

1. Lu. J., Chen, Z., Pan, F., Cui, Y., and Amine, K., High-performance anode materials for rechargeable lithium-ion batteries, *Electrochem. Energy Rev.*, 2018, vol. 1, p. 1
2. Масштабируемый синтез и характеристики пироуглеродов на основе эпоксидно-фенольных композиций в качестве высокопроизводительных анодов литий-ионных аккумуляторов / Ч. Ге, Ж. Фан, Л. Шен [и др.] // Электрохимия. – 2019. – Т. 55, № 10. – С. 1236-1247.
3. W. Yongbang, T. Jiawei, Q. Wenming, F. Xiangchen. Influence of Pitches with Different Softening Points on the Coating Properties of Natural Graphite[J]. *Journal of East China University of Science and Technology*, 2023, 49(5): 677-682. DOI: 10.14135/j.cnki.1006-3080.20220508002
4. Processes 2023, 11, 2660. <https://doi.org/10.3390/pr11092660>

ВЛИЯНИЕ МЕТОДА СИНТЕЗА НА КИНЕТИКУ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ Pt/C ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ

Зайцева Э.А.

Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

ezaitseva@sfedu.ru

Низкотемпературные топливные элементы с протонообменной мембраной являются важными компонентами бурно развивающейся водородной энергетики. Для повышения их мощностных характеристик необходимо использование Pt/C катализаторов с высокими функциональными характеристиками (площадь электрохимически активной поверхности (ЭХАП) и каталитическая активность в реакции электровосстановления кислорода (РВК)). Pt/C электрокатализаторы представляют собой самоорганизованные наноструктурированные системы, состоящие из множества наночастиц (НЧ) платины или ее сплава, размещенных на поверхности и в порах углеродного носителя. Платина обеспечивает каталитическую активность, а углеродный носитель увеличивает площадь поверхности, улучшает дисперсию платины и формирует пористый электропроводный слой, облегчающий перенос электронов и массоперенос реагентов/продукта реакции. Повышение характеристик катализаторов возможно за счет изменения их микроструктуры (размер, размерное и пространственное распределения НЧ), которой можно управлять в процессе синтеза. Поэтому поиск методов синтеза, позволяющих контролировать микроструктуру Pt/C материалов, является актуальным. Жидкофазные методы синтеза Pt/C материалов являются одними из наиболее распространенных, а широкий диапазон варьирования их условий (например, использование разных восстановителей) позволяет влиять на микроструктуру катализатора. К сожалению, не существует единой модели, предсказывающей размер и размерное распределение НЧ, образующихся в результате синтеза. Изучение кинетики сложных многостадийных процессов восстановления Pt(IV) и механизмов зарождения и роста НЧ Pt – это путь к стандартизации процесса получения и управлению свойствами катализаторов.

Целью данной работы явилось исследование кинетики фазообразования НЧ Pt в жидкой среде при использовании различных восстанавливающих агентов, а также изучение их влияния на микроструктуру и электрохимическое поведение Pt/C катализаторов. В качестве восстановителей использовали: лимонную (СА), аскорбиновую (АА) и муравьиную (FA) карбоновые кислоты. В ходе жидкого синтеза измеряли изменение окраски реакционной среды и Red/Ox потенциала индикаторного электрода, погруженного в систему. Резкое изменение трех цветовых компонент окраски среды (Рис. 1) связано со стадией нуклеации/роста НЧ платины. Этой стадии соответствуют определенные значения Red/Ox потенциала и фрагмент E,t-зависимости (Рис. 1). В ходе исследования было выявлено различное влияние карбоновых кислот как на изменение значений потенциала и компонент окраски раствора в процессе синтеза (Рис. 1), так и на структурно морфологические характеристики образующихся наночастиц и платиноуглеродных материалов (Рис. 2). Время, предшествующее скачкообразному изменению окраски раствора при его потемнении, которое можно считать индукционным периодом процесса нуклеации частиц новой фазы, снижается в ряду FA70 > LA70 >> AA70. В этом же ряду ускоряется достижение стационарной и практически одинаковой интенсивности всех трех компонент окраски раствора, соответствующей формированию темного, практически непрозрачного коллоидного раствора НЧ платины. Измерение редокс потенциала реакционной среды при проведении синтезов в углеродных суспензиях позволило оценить влияние носителя на кинетику реакций. Соответствующие E,t-кривые изображены на Рис. 1 пунктирными линиями. Средний размер НЧ Pt, определенный по фотографиям, полученным с помощью просвечивающей электронной микроскопии, увеличивался от 2.7 до 3.2 нм в ряду СА70<FA70<AA70. Отметим, что в этом же ряду уширяется размерная дисперсия НЧ (Рис. 2).

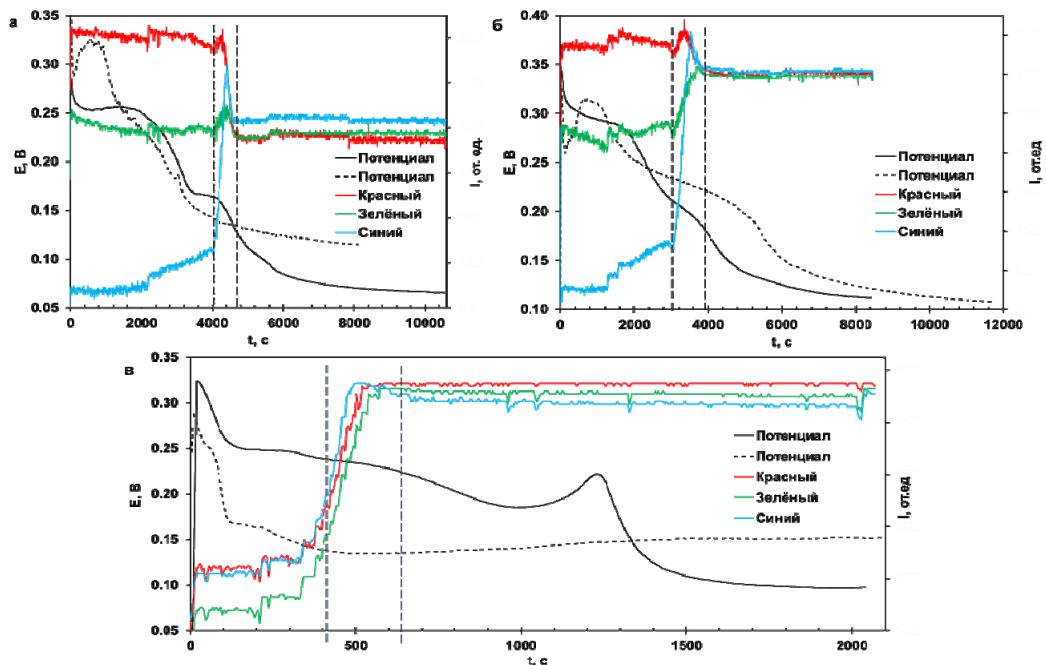


Рис. 1. Изменение трех компонент окраски (цветные линии) и редокс потенциала (черные линии) реакционной среды в процессе синтеза наночастиц платины в растворе (сплошная линия) и в суспензии (пунктирная линия).

Восстановитель: (а) муравьиная, (б) лимонная (в) аскорбиновая кислоты

Электрокатализатор AA70 продемонстрировал самые низкие значения ЭХАП ($32 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$) и масс-активности в РВК (192 А/г(Pt)). Материал CA70 - наиболее высокие характеристики: ЭХАП - $65 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$ и масс-активность в РВК - 468 мА/г(Pt) , что превосходит аналогичные характеристики коммерческого аналога HiSpec4000 ($57 \text{ м}^2/\text{г(Pt)}$ и 231 А/г(Pt)).

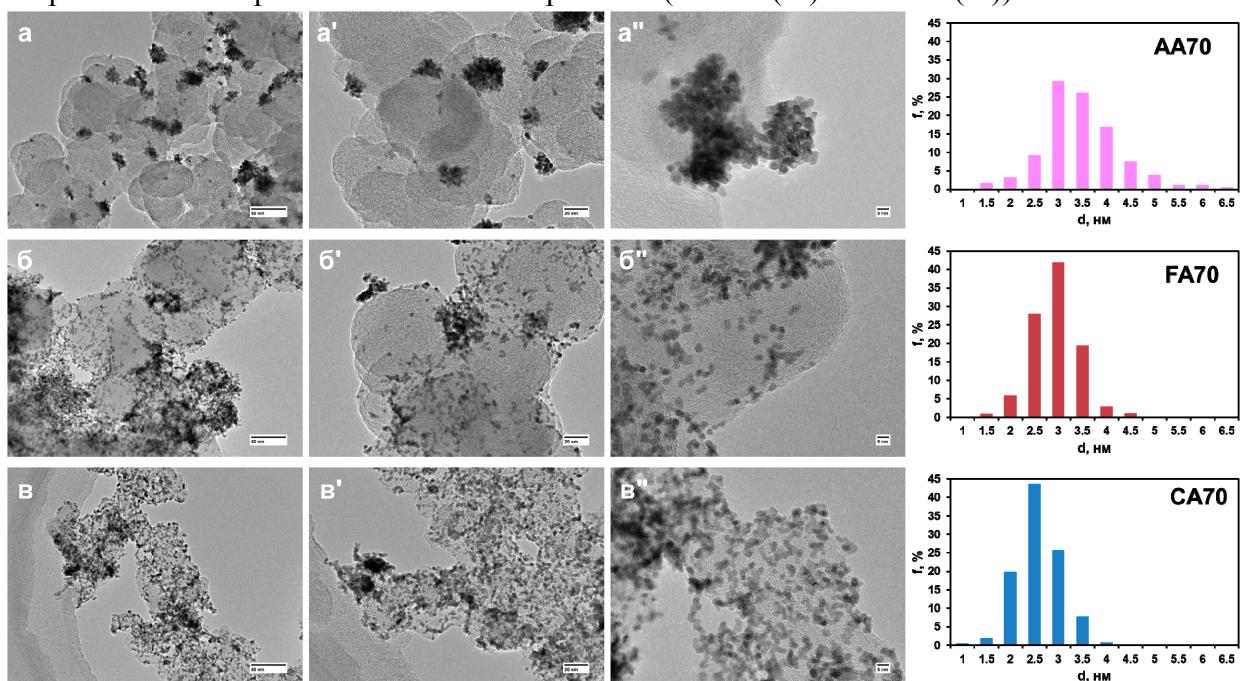


Рисунок 2. Микрофотографии ПЭМ катализаторов Pt/C, синтезированных в углеродных суспензиях при 70°C с использованием различных восстановителей: аскорбиновая кислота (а, а', а''), муравьиная кислота (б, б', б''), лимонная кислота (в, в', в'')

Следующим этапом работы будет изучение влияния углеродного носителя на кинетику синтеза и структурно-морфологические свойства Pt/C катализатора.

Автор выражает благодарность профессору В.Е. Гутерману и аспиранту К.О. Папержу за помощь в выполнении исследования. Работа выполнена в рамках программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета (Приоритет 2030).

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ АЗОТНЫХ ДЕФЕКТОВ В АЛМАЗЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАШИННО-ОБУЧАЕМОГО ПОТЕНЦИАЛА

Зеленина А.И.¹, Орехов Н.Д.¹, Кудряшов С.И.²

¹ МФТИ, Физтех, Долгопрудный

² Физический институт им. Лебедева РАН, Москва

zelenina.ai@phystech.edu

Алмаз обладает большим количеством разнообразных физических свойств, в том числе прикладных [1]. Свойства зависят от точечных дефектов, которые входят в состав каждого образца. Управляя трансформациями азотных дефектов с помощью лазерного облучения, в алмазе можно создать уникальные наномаркеры, которые актуальны в технологии промышленного трейсинга. Основными механизмами преобразований одних центров в другие служат вакансии и азотные междоузлия. Междоузлия быстро перемещаются в решётке, поэтому отследить, в каких именно реакциях они участвуют, экспериментально достаточно затруднительно.

На предыдущем этапе работы проведены расчёты, связанные с динамикой NV, NV₂, NV₃ и N₂V₃-центров. В них удалось показать новый механизм вакансационной диффузии атома азота [2], а именно, что азот активно диффундирует в присутствии 3 вакансий в соседних положениях, при этом вакансии диссоциируют и могут присоединяться к другим атомам азота. В данной работе изучается динамика точечных дефектов типа «азот-вакансия» и «азот-азот» в диапазоне температур 2200–3500 К методом молекулярной динамики в пакете LAMMPS [3]. В расчётах исследуется взаимодействие центров, содержащих как вакансии (от 1 до 4), так и междоузлия от (1 до 3). Установлены наиболее стабильные структуры азотных дефектов различного состава, которые потенциально могут участвовать как промежуточные образования в цепочке облагораживания алмаза (NV-H3-N3). Также проведены расчёты, которые показывают возможность образования N3-центра в результате диссоциации В-центра. Вычислена энергия активации одиночных междоузлий, проведено качественное и количественное сравнение с имеющимися литературными данными и результатами расчётов из первых принципов. Работа проведена с использованием машинно-обучаемого потенциала типа МТР, обучение которого производилось непосредственно в ходе расчётов [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Ashfold M.N.R. et al. Nitrogen in diamond // Chemical Reviews. 2020. V. 120(12). P. 5745-5794.
2. Zelenina A. et al. High-temperature multi-vacancy mediated diffusion of nitrogen in diamond: MD simulations and mid-IR laser experiments // Diamond and Related Materials. 2024. V. 148: 111427.
3. Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics // Journal of Computational Physics. 1995. V. 117(1). P. 1-19.
4. Novikov I. S. et al. The MLIP package: moment tensor potentials with MPI and active learning // Machine Learning: Science and Technology. 2020. V. 2(2): 025002.

СПЕКТРОСКОПИЯ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА ПЛОСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОТОВИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

Зиатдинов А.М.

ФГБУН Институт химии ДВО РАН, г Владивосток

ziatdinov@ich.dvo.ru

Спектры комбинационного рассеяния (КР) света sp^2 -гибридизированного углерода чувствительны к структурной организации атомов углерода (рис. 1). По их качественным и количественным характеристикам можно идентифицировать графен, несколькослойный графен, графит, а также отличить их совершенные и дефектные, в том числе турбостратные модификации. В несовершенных образцах по отношению интенсивностей графитовой полосы G и индуцированной дефектами полосы D можно оценить среднюю длину слоевой когерентности структуры (латеральные размеры кристаллитов), а по отношению интенсивностей индуцированных дефектами полос D и D' можно определить доминирующий в образце тип структурного дефекта. Зависимость интенсивности полосы D от атомной структуры края позволяет отличить края зигзагообразной и креслообразной формы, а также оценить степень дефектности зигзагообразного края. В представленной работе рассматриваются собственные и литературные данные по спектроскопии КР различных плоских сотовидных структур sp^2 -гибридизированного углерода и их производных с нанометрическими латеральными размерами, а также обсуждаются достоинства и недостатки существующих методик анализа спектров КР таких структур.

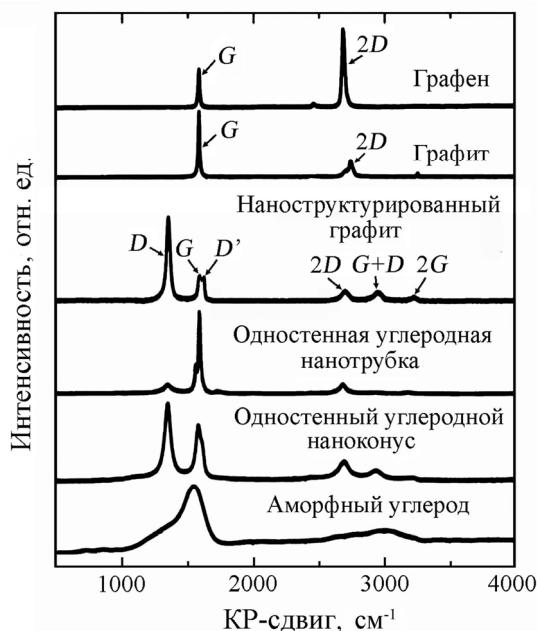


Рис. 1. Спектры КР некоторых углеродных материалов. При оформлении рисунка были использованы данные из [1, 2].

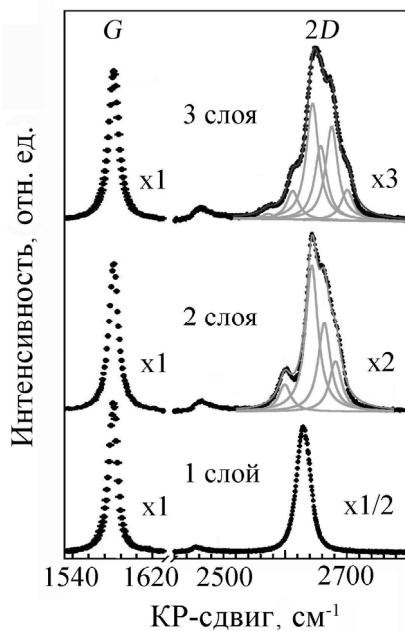


Рис. 2. Экспериментальные G и $2D$ полосы спектров КР одно- и несколькихслойных графенов (точечные линии) и аппроксимация $2D$ полос лоренцианами (серые линии). При оформлении рисунка были использованы данные из [3].

Относительные объемы трехмерных и двухмерных (турбостратных) модификаций графита, сосуществующих в несовершенном образце, можно определить по их вкладам в двухфононную полосу $2D$ спектра КР второго порядка. Знание отношения объемов указанных модификаций несовершенного графита позволяет оценить среднюю толщину его структурного элемента и среднее значение межслоевого расстояния в нем. Компьютерный анализ структуры полосы $2D$

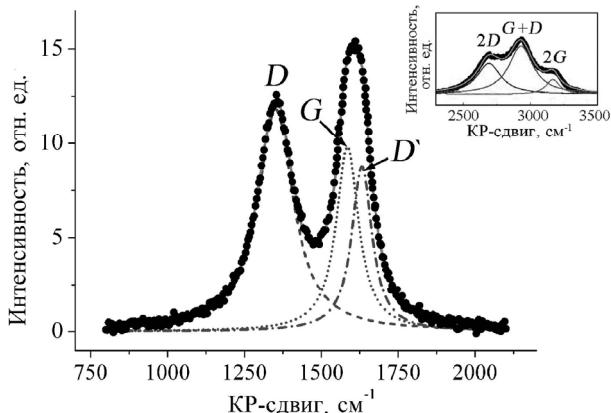


Рис. 3. Спектр КР пленки ОГ (точки) и его разложение на лоренцианы G , D и D' . На врезке представлен спектр обертона ОГ и его разложение на лоренцианы $2D$, $D+G$ и $2G$. Сплошные линии – суммы всех компонент разложения спектров.

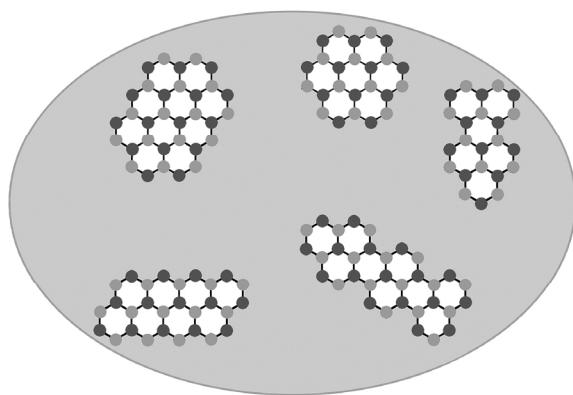


Рис. 4. Схематическое изображение “ sp^2 -островков” в пленке ОГ. Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и областям матричного (окисленного) sp^3 -углерода, соответственно.

позволяет различить графен от несколькихслойных графенов с АВ типом укладки слоев, несколькослойные графены с турбостратной и упорядоченной укладкой слоев, а также определить число слоев в последних (рис. 2).

Приложение некоторых из изложенных знаний о природе компонент и о методах анализа спектров КР сотовидных структур sp^2 -гибридированного углерода к спектру КР пленочной структуры окиси графена (ОГ) позволило доказать наличие в них неокисленных областей (доменов) углеродного острова с нанометрическими размерами и с турбостратной укладкой слоев. Малое значение отношения интенсивностей дефектных полос D и D' в пленке ОГ (рис. 3) позволяет предположить наличие на границах неокисленных доменов изломов (трещин), имеющих непренебрежимую долю участков зигзагообразной формы (рис. 4). Анализ спектров КР второго порядка (обертона) пленок ОГ свидетельствует, что в них КР-активные электроны неокисленных областей вовлечены одновременно в процессы КР-рассеяния, ответственные за активацию как G , так и D полос (рис. 3, врезка).

Приведенные в работе данные демонстрируют информативность спектроскопии КР при изучении различных аспектов строения и свойств сотовидных структур sp^2 -гибридированного углерода. Тем не менее, следует отметить, что на сегодняшний день, тренды выявлены только для однотипных рядов таких образцов, а общий подход к интерпретации спектров КР всех разновидностей подобных структур пока не выработан. Чтобы двигаться дальше в этой перспективной области углеродной науки, нужна, в том числе, более точная теория комбинационного рассеяния света в сотовидных углеродных структурах sp^2 -гибридированного углерода, учитывающая возмущения третьего и даже четвертого порядка.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Институту химии ДВО РАН (проект FWFN-2025-0005).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dresselhaus M.S., Jorio A., Hofmann M. et al. Perspectives on carbon nanotubes and graphene Raman spectroscopy // Nano Lett. 2010. Vol. 10. P. 953–973.
2. Jorio A., Dresselhaus M.S., Saito R., Dresselhaus G. Raman spectroscopy in graphene related systems. Weinheim, Germany: Wiley-VCH, 2011. 368 pp.
3. Zhao W., Tan P., Zhang J., Liu J. Charge transfer and optical phonon mixing in few-layer graphene chemically doped with sulfuric acid // Phys. Rev. B. 2010. Vol. 82, article number: 245423.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ УПРАВЛЕНИЯ СВОЙСТВАМИ МЕМРИСТОРНЫХ МАТЕРИАЛОВ И СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФТОРИРОВАННОГО ГРАФЕНА

Иванов А.И.¹, Соотс Р.А.¹, Пулик А.Д.¹, Антонова И.В.^{1,2}

¹ Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

aiivanov@isp.nsc.ru

Разработка мемристорных материалов, реализация нейроморфных структур и искусственной сети мемристоров являются наиболее востребованными направлениями развития нейроморфных систем [1-2]. Современные двумерные материалы, включая оксид графена, MoS₂, фторированный графен (ФГ) показали перспективы разработки на их основе тонкопленочных мемристоров. Недавно, в нашей лаборатории был предложен метод формирования мемристорных структур с использованием активных слоев на основе фторированного графена [3]. Фторированный графен является наиболее стабильным диэлектрическим соединением графена, прозрачным и гибким материалом. Благодаря его хорошей адгезии наночастицами V₂O₅, появляется возможность создавать частицы ядро-оболочка на основе фторированного графена (например, FG/V₂O₅) и использовать их для создания мемристоров [4].

В данной работе представлены новые композитные материалы и мемристорные структуры на основе фторированного графена, которые демонстрируют стабильные резистивные переключения. Наиболее интересные результаты получены для следующих типов материалов и структур: (а) двухслойные структуры фторированный графен с квантовыми точками графена на пленке поливинилового спирта, (б) пленки из композитного материала на основе фторированного графена с наночастицами V₂O₅, в) наночастицы ядро-оболочки (ядро - V₂O₅, оболочка – фторированный графен) в качестве основы для наномемристора.

В качестве основы для изготовления активного слоя использовался фторированный графен (FG толщина до 2 нм), поливиниловый спирт и суспензия наночастиц пентоксида ванадия, диаметром ~ 5-7 нм. Фторированный графен был получен обработкой графеновых частиц, созданных химическим расслоением графита, в плавиковой кислоте [5], а пентоксид ванадия химически синтезирован с использованием золь-гель метода. После процесса фторирования графена проводилась замена раствора на воду с этиловым спиртом в пропорции 30% : 70% и получалась суспензия с содержанием фторированного графена ~2 мг/мл. Такое же содержание наночастиц V₂O₅ было и во второй суспензии. На следующем этапе суспензии смешивались в соотношении 1:1. Исследуемые кроссбар структуры были сформированы с помощью струйной печати на подложке PET (polyethylene terephthalate) толщиной 100 нм на принтере Dimatix FUJIFILM DMP-2831 с разрешением печати 50 мкм.

Показано, что из композитного материала на основе наночастиц V₂O₅ капсулированных фторированным графеном формируются мемристоры с биполярными переключениями и рекордно большой величиной изменения проводимости от закрытого состояния в открытое в 10⁹ раз. Величина эффекта зависит от размера частиц композита, степени гидрирования наночастиц V₂O₅ и площади структур. Установлено, что оптимальными параметрами материала являются толщина плёнки 20-50 нм, а размеры капсулированных частиц в плёнке 5-20 нм. Напряжение переключения структур составляет 1,5-2 В.

Отдельные наночастицы ядро-оболочки, состоящие из V₂O₅, капсулированных фторированным графеном, при тестировании с помощью зонда атомно силового микроскопа демонстрируют эффект резистивных переключений до 5-ти порядков. Количество импульсно измеренных переключений достигает 10⁴. Эти результаты показывают возможность использования отдельных наночастиц для создания элементов памяти нанометрового размера.

Установлено, что величина эффекта резистивных переключений возрастает с 1 до 4-5 порядков при нанесении плёнки фторированного графена толщиной 2-4 нм на поверхность плёнки поливинилового спирта. Если толщина плёнки поливинилового спирта в двухслойных структурах с фторированным графеном (при сохранении толщины плёнки ФГ) менее 100 нм, то наблюдаются биполярные резистивные переключения. При толщине мемристорного слоя более 300 нм происходят однополярные резистивные переключения, что связано с глубиной расположения интерфейсных состояний менее 100 нм.

Последовательное соединение нескольких мемристоров (схема «и») позволяет наблюдать многоуровневые переключения с шагом по напряжениям переключения ~0.2 В. Анализируется также гибкость мемристорных материалов. Ток открытого состояния структур на основе фторированного графена с наночастицами V₂O₅ не менялся до достижения радиуса изгиба 2.5 мм, что соответствует деформации ~ 2%, после этого значение тока уменьшилось. Однако после снятия деформации параметры переключений вернулись в исходное состояние [6].

Проведённые исследования показывают, что фторированный графен и композитные материалы на его основе являются перспективными для создания активных слоев мемристорных структур. Разработка материалов в виде суспензии позволяет создавать тестовые структуры с использованием технологий 2D печати. Полученные результаты могут быть использованы для создания мемристоров, нейроморфных структур, сенсорных схем, для хранения информации и обработки данных, в том числе для гибкой, печатной и носимой электроники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-19-20035.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chen Y. ReRAM: History, status, and future //IEEE Transactions on Electron Devices. 2020. V. 67. P.1420–1433.
2. Ielmini D., Wang Z., Liu Y. Brain-inspired computing via memory device physics //APL Materials. 2021. V. 9. №. 5. P. 050702.
3. Ivanov A. I. et al. Resistive switching effect with ON/OFF current relation up to 10⁹ in 2D printed composite films of fluorinated graphene with V₂O₅ nanoparticles // Advanced Electronic Materials. 2019. V. 5. № 10. P. 1900310.
4. Ivanov A. I. et al. Resistive switching on individual V₂O₅ nanoparticles encapsulated in fluorinated graphene films // Phys. Chem. Chem. Phys. 2021. V. 23. P. 20434.
5. Antonova I. V. et al. Fluorinated graphene suspension for flexible and printed electronics: Flakes, 2D films, and heterostructures // Materials & Design. 2019. V. 164. P. 107526.
6. Ivanov A. I., Antonova I. V. Flexibility of fluorinated graphene based memristor structures: current flow model in a multi-barrier system under tensile strain //Flexible and Printed Electronics. 2022. V. 7. №. 3. P. 035019.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ АЛМАЗОВ ТИПА IIa И IIb

Инюшкин А.В.¹, Талденков А.Н.¹, Чернодубов Д.А.¹, Елисеев А.П.², Винс В.Г.³

¹ НИЦ «Курчатовский институт», Москва

² Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, Новосибирск

³ ООО ВЕЛМАН, Новосибирск

Inyushkin_AV@nrcki.ru

Алмаз, который считается радиационно-стойким материалом, имеет отличные перспективы для использования в условиях высокого уровня радиации [1]. Рекордно высокая теплопроводность алмаза делает его привлекательным для многих приложений. Соответственно важно знать, как облучение высокоэнергичными частицами влияет на теплопроводность алмаза. Однако до сих пор наши знания об этом весьма фрагментарны [2].

При облучении алмаза потоками высокоэнергичных частиц (электронами, нейtronами, протонами, фотонами и другими) в его кристаллической решетке образуются дефекты. Эти радиационные дефекты обуславливают дополнительные процессы рассеяния фононов – квазичастиц, ответственных за теплопроводность алмаза – наряду с обычными процессами, к которым относятся фонон-фононные процессы, рассеяние на нерадиационных дефектах решетки (например, «примесных» изотопах, химических примесях, структурных дефектах), рассеяние на границах кристаллитов и внешних границах кристалла [3]. Концентрация и форма радиационных дефектов определяются, помимо параметров самого излучения, также дефектными центрами, присутствующими в исходном кристалле. Наибольшее количество работ по изучению радиационных дефектов в алмазе посвящено чистым и азотсодержащим кристаллам.

В настоящей работе исследовано влияние облучения электронами с энергией 3 МэВ на теплопроводность чистого (типа IIa) и легированного азотом (типа IIb) монокристаллов НРНТ алмаза в интервале температур от 6 до 410 К. Образцы алмазов имели форму прямоугольных параллелепипедов с размерами примерно 4×4×0.5 мм, все грани которых были отполированы. Многосекторная пластина L62o чистого алмаза типа IIa имела широкую грань с ориентацией (100), её узкие боковые грани ориентированы вдоль плоскости (110). Теплопроводность образца L62o измерялась вдоль оси [110]. Односекторная пластина алмаза L61o, легированного азотом с концентрацией около 70 ppm, имела ориентацию широких граней (111), а узких граней (112). Её теплопроводность измеряли вдоль оси [112]. Облучение электронами с энергией 3 МэВ проводили при температуре выше комнатной, но меньше 50°C; поток электронов был направлен перпендикулярно широкой грани образцов, а флюенс облучения составил $5 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$.

Для определения структуры дефектных центров и их концентрации в исходных образцах и образцах до и после облучения были проведены измерения спектров их оптического поглощения и намагниченности. Исходный образец чистого алмаза содержал менее 0.1 ppm азота, а легированный образец – азот в одиночных С-центрах с концентрацией около 70 ppm. В процессе облучения электронами было произведено примерно равное количество пар Френкеля – вакансия и соответствующий атом углерода в междоузлии (интерстиция) – в исследуемых образцах, при этом часть дефектов практически мгновенно аннигилировали. После облучения в образце чистого алмаза L62e сохранилось около 9 ppm нейтрально заряженных одиночных вакансий V^0 , а в образце L61e, легированном азотом, практически все вакансии оказались отрицательно заряженными V^- , принимая электрон примесного азота. Соответственно концентрация положительно заряженных атомов азота $[N^+]$ равна концентрации $[V^-]$.

Температурная зависимость теплопроводности образцов алмаза в исходном состоянии $\kappa_o(T)$ и после облучения электронами $\kappa_e(T)$ показана на Рис. 1а. Здесь рядом с графиками $\kappa(T)$ показаны фотографии соответствующих образцов, которые демонстрируют изменение их цвета до и после облучения. Радиационные дефекты уменьшают теплопроводность. Для чистого алмаза $\kappa_o(T)$ падает в 350 раз при низких температурах 25–30 К, но значительно меньше – в 1.56 раза при 300 К.

Для алмаза типа Ib теплопроводность падает гораздо меньше при низких T , однако больше при высоких T . Интересно, что для облученного чистого алмаза $\kappa_e(T)$ оказалась ниже, чем для азотсодержащего алмаза при $T < 50$ К, причем сильно меньше – на порядок величины при $T < 10$ К. Этот результат показывает, что при низких T скорость рассеяния фононов на радиационных дефектах значительно больше в чистом алмазе, чем в алмазе с примесным азотом.

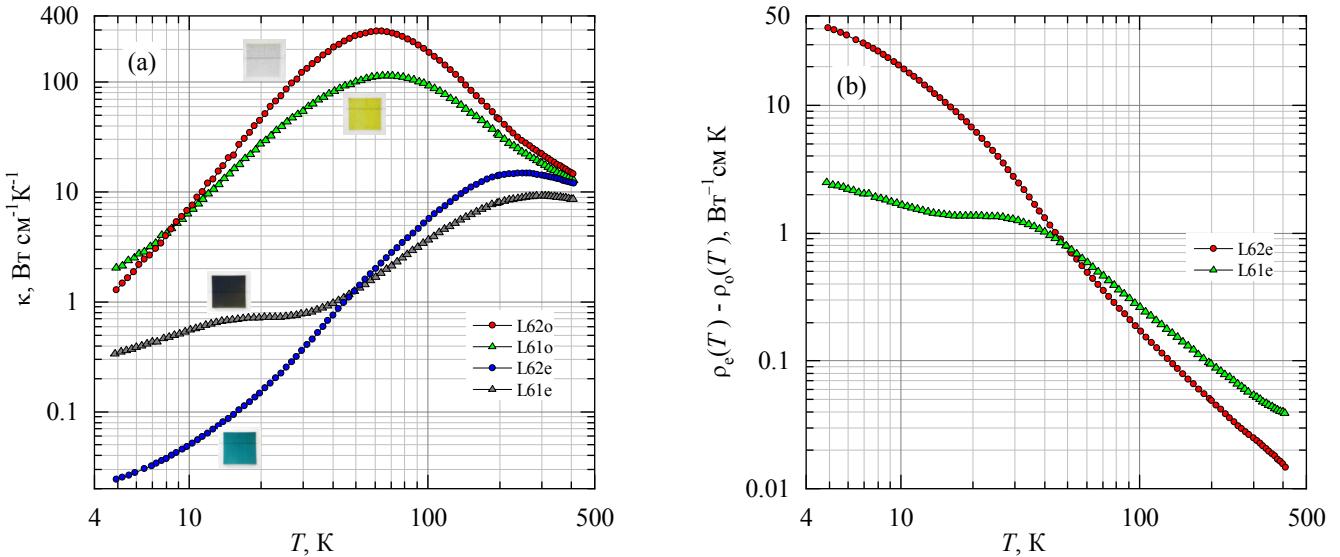


Рис. 1. Теплопроводность $\kappa(T)$ исходных образцов L62o, L61o алмаза типов Па и Ib и облученных образцов L62e, L61e. Рядом с кривыми показаны фотографии соответствующих образцов (а); добавочное тепловое сопротивление $\rho_e(T) - \rho_o(T)$, обусловленное радиационными дефектами после облучения электронами, в зависимости от температуры (б)

Рис. 1б показывает зависимость добавочного теплового сопротивления $\Delta\rho = \rho_e(T) - \rho_o(T)$ образцов, возникшего в результате их облучения электронами; здесь $\rho_i(T) = 1/\kappa_i(T)$. $\Delta\rho$ образца L62e монотонно уменьшается с ростом T . $\Delta\rho$ образца с азотом L61e гораздо слабее меняется с температурой при низких, чем при высоких T . И при этом его сопротивление более, чем на порядок величины меньше сопротивления чистого образца при $T < 10$ К. Добавочное сопротивление $\Delta\rho$ для образца L61e оказывается выше, чем для чистого образца при $T > 50$ К.

Отметим, что характер $\kappa_e(T)$ образцов после облучения не соответствует зависимости $\kappa(T)$ для кристаллов с повышенным содержанием точечных дефектов в кристаллической решетке с рэлеевским типом рассеяния тепловых фононов. Наблюдаемое поведение $\kappa(T)$ указывает на неординарные процессы рассеяния фононов на радиационных дефектах, которые имеют сильно немонотонную частотную и/или температурную зависимость скорости рассеяния.

Эти экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в чистом алмазе скорость рассеяния фононов на радиационных дефектах, которые представлены в основном вакансиями и интерстициями в нейтральном зарядовом состоянии, значительно выше, чем на радиационных дефектах в алмазе типа Ib, содержащим азот в форме С-центров. В таком алмазе все вакансии находятся в отрицательно заряженном состоянии, и такое же количество одиночных атомов азота, отдавших электрон, заряжены положительно. По-видимому, скорости рассеяния фононов на вакансиях и, возможно, на примесных атомах N существенно зависят от их зарядового состояния.

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ «Курчатовский институт».

ЛИТЕРАТУРА

1. Campbell B., Choudhury W., Mainwood A., Newton M., Davies G., Lattice damage caused by the irradiation of diamond // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. - V. 476, № 3, P. 680 (2002).
2. Inyushkin A.V., Taldenkov A.N., Yelisseyev A.P., Vins V.G., Thermal conductivity of type-Ib HPHT synthetic diamond irradiated with electrons. Diamond Relat. Mater. 139, 110302 (2023).
3. Inyushkin A.V., Thermal conductivity of group IV elemental semiconductors. J. Appl. Phys. 134 (22), 221102 (2023).

ПОЛУЧЕНИЕ НИЗКОПЛОТНЫХ НАНОСЛОЙСТЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ, ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Калашник А.В., Ионов С.Г.

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

alexander.kalashnik@gmail.com

Определены оптимальные условия получения пеновермикулита (ПВ) термолизом природного концентрата вермикулита и химически модифицированного концентрата вермикулита. Исследована зависимость насыпной плотности от фракционного состава, месторождения концентрата вермикулита. Температура термоудара для получения низкоплотного пеновермикулита составила ~ 1000 К, а оптимальным соотношением реагентов при химической модификации вермикулита является 5 мл 37% H_2O_2 на 1 г вермикулита.

Исследованы механические, тепло- и электрофизические свойства вермикулитовой фольги (ВФ) в широком диапазоне плотностей ($0,5$ - $1,8$ г/см 3). Показано, что предел прочности при растяжении (σ_p) линейно возрастает с увеличением плотности (ρ), причем наблюдается изменение углового коэффициента прямой $\sigma(\rho)$ в области $\rho \sim 1,3$ - $1,5$ г/см 3 (Рис. 1а). Установлено, что в вермикулитовой фольге наблюдается явление анизотропии прочности на разрыв вдоль и поперек оси прокатки. Показано, что наибольшей прочностью на разрыв обладает вермикулитовая фольга, полученная из концентрата вермикулита с размерами частиц более 1 мм (Рис. 1б).

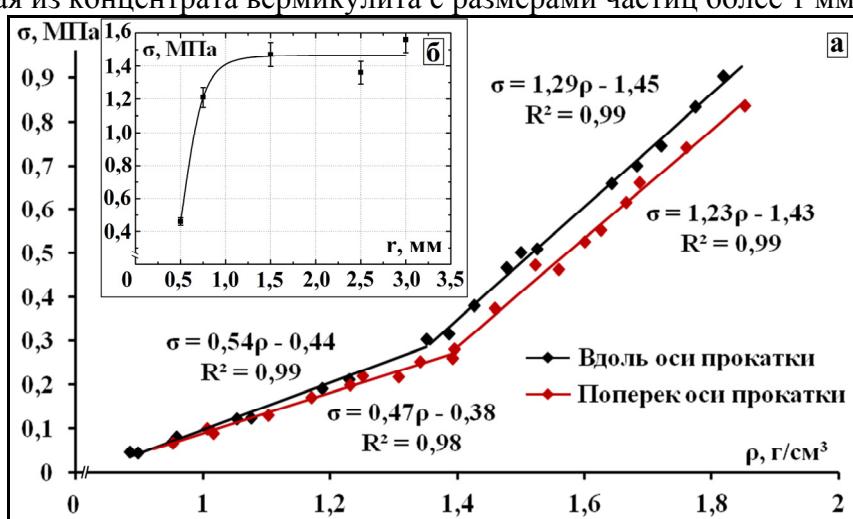


Рисунок 1. Зависимость прочности на разрыв (σ) а) ВФ, полученных из термического пеновермикулита на основе природного вермикулита месторождения ЮАР от плотности (ρ) вдоль и поперек оси прокатки; б) ВФ, полученных из химического пеновермикулита на основе природного вермикулита Ковдорского месторождения от латеральных размеров частиц природного вермикулита (r).

Получены композиционные материалы на основе терморасширенного графита (ТРГ) и ПВ, исследованы их механические и электрофизические свойства в диапазоне плотностей 0,5-1,8 г/см 3 . Установлено, что предел прочности при растяжении (σ) в бинарной системе ПВ-ТРГ линейно возрастает с увеличением концентрации ТРГ (ω) в композите, причем в области $\omega \sim 50$ -60 масс.% ТРГ наблюдается изменение углового коэффициента прямой $\sigma(\omega)$ (Рис.2).

Определены пороги перколяции по электропроводности (σ) на постоянном и переменном токе в системах ПВ-природный графит (ПГ) и ПВ-ТРГ. Показано, что порог перколяции в системе ПВ-ТРГ $\phi_c=1,5$ об.%, а в системе ПВ-ПГ $\phi_c=19$ об.%. Рассчитаны критические индексы "t" в скейлинговом уравнении для систем ПВ-ТРГ и ПВ-ПГ которые лежат в пределах $1,6 < t < 1,9$, что характерно для систем, в которых перколяция осуществляется образованием трехмерного проводящего кластера в диэлектрической матрице.

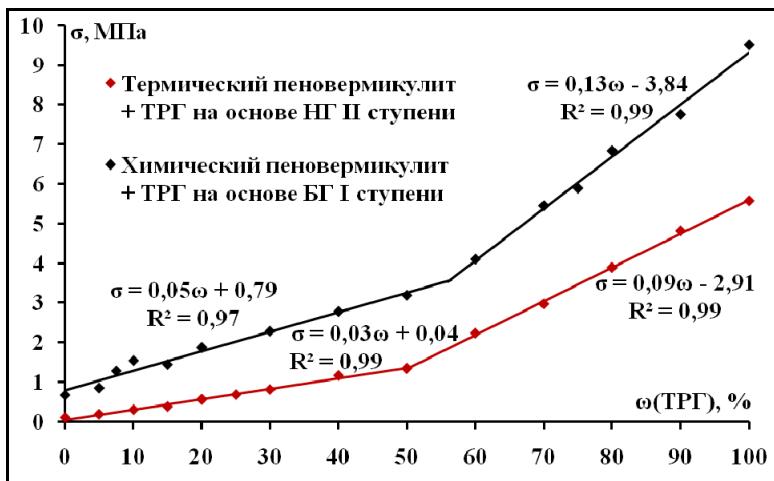


Рисунок 2. Зависимость предела прочности на разрыв (σ) от содержания ТРГ (ω) композитных фольг, полученных из ТПВ и ХПВ на основе природного вермикулита Ковдорского месторождения и ТРГ на основе нитрата графита (НГ) II ступени и бисульфата графита (БГ) I ступени.

Исследована температурная зависимость электропроводности в диапазоне частот 0,1Гц-1МГц и в интервале температур 300К-600К ПВ и композита ПВ-ТРГ (Рис.3а). На кривой нагрева наблюдаются две области температур, в которых $d\sigma/dT < 0$, связанные с выделением кристаллогидратной и межслоевой воды из матрицы вермикулита В пеновермикулите зависимость $\sigma(T)$ подчиняется термоактивационному закону $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[-E/(kT)]$, где σ_0 – предэкспоненциальный множитель, $k=1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана, T – температура, E – энергия активации.

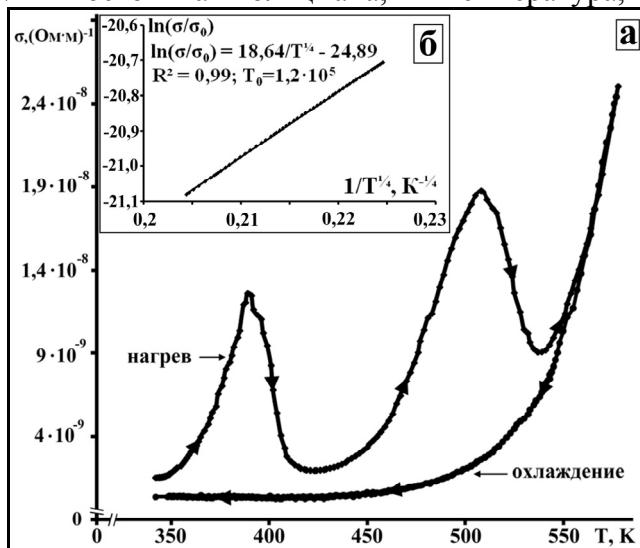


Рисунок 1. а) Зависимость удельной электропроводности (σ) образца композита ПВ-ТРГ с содержанием ТРГ 1,25 об.% от температуры (T); б) расчет параметра Мотта T_0 композита ПВ-ТРГ с 2 об.% ТРГ

Показано, что при увеличении содержания ТРГ в композите ПВ-ТРГ изменяется модель, описывающая температурную зависимость электропроводности. В системе ПВ-ТРГ при $\phi < \phi_c$ зависимость $\sigma(T)$ описывается в модели термофлуктуационного механизма проводимости $\sigma(T) = A \cdot \exp[-T_1/(T+T_0)]$, где параметр T_1 может интерпретироваться как энергия, необходимая электрону, чтобы преодолеть изолирующий барьер между двумя частицами терморасширенного графита, T_0 – температура, при превышении которой становится возможным надбарьерный переход электрона, A – предэкспоненциальный множитель, рассчитанные из экспериментальных данных значения параметров T_1 и T_0 образца композита пеновермикулит-1,25 об.% ТРГ в интервале температур 458-577 К составили $T_1 = 3,9 \cdot 10^4$ К, $T_0 = 620$ К. В композите ПВ-ТРГ после порога перколяции ($\phi > \phi_c$) зависимость $\sigma(T)$ хорошо описывается моделью прыжковой проводимости с переменной длиной прыжка (VHR): $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp[(-T_0/T)^{1/4}]$, где T_0 – параметр Мотта, σ_0 – предэкспоненциальный множитель. Для композита пеновермикулит-2,0 об.% ТРГ параметр Мотта в интервале температур 373К-573К составил $1,2 \cdot 10^5$ К (Рис.3б).

Работа выполнена в рамках госзадания номер AAAA-A21-121011590086-0.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «МАТРИЦА-НАПОЛНИТЕЛЬ» В УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ

Клеусов Б.С., Самойлов В.М., Ельчанинова В.А.

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

bskleusov@rosatom.ru

Развитие современного материаловедения направлено на разработку изделий, которые работают в экстремальных условиях, как-то гигантские тепловые нагрузки, работа в агрессивных средах и т.д. Среди широкого спектра разрабатываемых высокотемпературных материалов находят своё применение углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ). УУКМ широко внедрены в аэрокосмическую отрасль благодаря своим уникальным свойствам, как-то высокая прочность при высокой температуре, низкое тепловое расширение, термическая и химическая стабильность [1]. С каждым годом увеличиваются требования к таким материалам. Технологический процесс получения УУКМ можно разделить на три этапа: Сначала связующим пропитывается конструкция (каркас, преформа) из углеродного волокна. После этого композит помещают в печь для карбонизации в токе азота. Окончательно, процесс уплотнения осуществляется до достижения желаемой плотности при высокотемпературной обработке.

Многие свойства УУКМ зависят от структуры, поэтому необходимо определять её современными методами анализа. Одним из таких методов является рентгеновская дифракция. 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. Современные дифрактометры решают большинство структурных задач и применимы к исследованию УУКМ.

Целью настоящей работы являлось исследование УУКМ методом рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии.

В качестве объекта исследования взяты углерод-углеродные композиционные материалы, после высокотемпературной обработки при 2300°C, 2500°C, 2700°C и 2900°C. Образец УУКМ-1 получен путем пропитки углеродного волокна на основе вискозы фенолформальдегидной смолой (ФФС), образец УУКМ-2 получен путём пропитки углеродного волокна на основе полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора пеком. 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 CuKa составляла $\lambda=0,15418$ нм. Структурные параметры определялись по методике [2].

Рамановские спектры УУКМ с различными температурами ТО (ТТО) снимали с боковой поверхности филаментов в широком спектральном диапазоне 700–3000 см⁻¹ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex, снабжённого оптическим микроскопом и охлаждаемым CCD детектором. Размеры пятна лазера при увеличении $\times 100$ составляют 0,5 мкм. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм и мощность 1 мВт.

На дифрактограммах отчётливо видна асимметрия рефлексов (002), которая растёт с увеличением температуры. Эта асимметрия распространяется в сторону малых углов. Традиционно считается, что асимметричность рефлексов обусловлена наличием двух фаз. 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. Под действием высоких температур изменяется структура как

матрицы, так и наполнителя. 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.

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.

Результаты рамановской спектроскопии показывают, что в УУКМ-1 матрица претерпевает очень сильное преобразования, по сравнению с чистым ФФС(рис.1), что говорит об ориентирующим действии волокна.

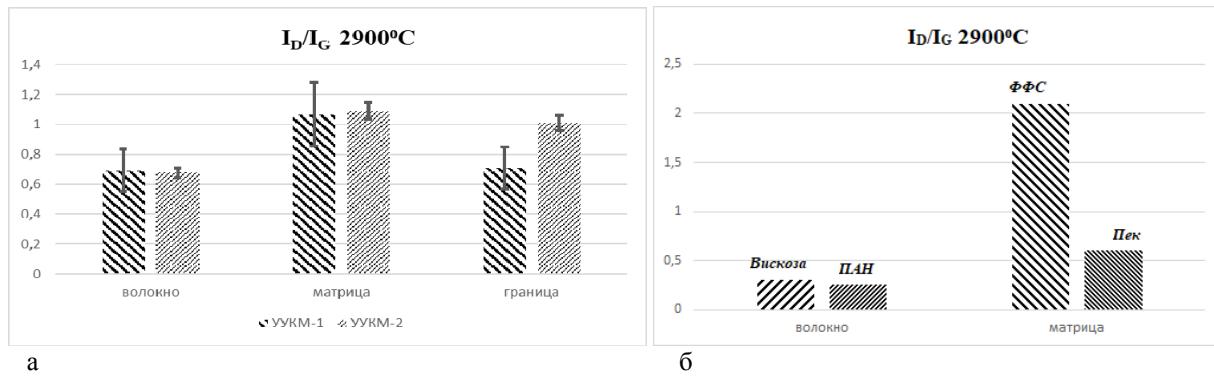


Рис.1. Результаты рамановской спектроскопии:(а) – состояние матрицы и волокна в УУКМ; (б) – свободное состояние.

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

- Бубненков И.А. Углерод-углеродные композиционные материалы на основе волокнистых наполнителей. М.: Издательский дом НИТУ «МИСИС». 2020. 268 с.
- 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 .
- Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник / Под ред. В. П. Соседова. М.: Металлургия. 1975. 335 с.
- Noda T. Inagaki M. The Structure of Glassy Carbon// Bulletin of the Chemical Society of Japan. 1964. Vol.37. №.10 P.1534-1538
- Hishiyama, Y., Inagaki, M., Kimura, S., Yamada, S. Graphitization of carbon fibre/ glassy carbon composites. //Carbon. 1974. vol. 12. №3 P. 249–258.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СВОЙСТВ УУКМ ИЗГОТОВЛЕННЫХ НА ОСНОВЕ УГЛЕПЛАСТИКОВЫХ СТЕРЖНЕЙ С РАЗЛИЧНОЙ МЕЖФИЛАМЕНТАРНОЙ МАТРИЦЕЙ

Корчинский Н.А.¹, Гареев А.Р.¹

¹АО «НИИграфит», Москва, Россия

NAKorchinsky@rosatom.ru

В настоящее время углеродная отрасль РФ испытывает дефицит качественного углеродного сырья отечественного производства. По сегодняшний день для изготовления углепластиковых стержней (УПС) каркаса углерод-углеродного композиционного материала (УУКМ) применяются углеродные нити или жгуты имеющие винилэфирно-совместимый (-VE) замасливатель (аппрет или шлихту) и поливиниловый спирт (ПВС) в виде связующего материала [1-3]. Данные углеродные нити характеризуются низкой стабильностью прочностных характеристик, посредственной устойчивостью УПС на основе этих нитей, высокой стоимостью и степенью дефицитности. АО «Алабуга-Волокно» в стабильно больших объемах производит широкий спектр отечественных углеродных нитей с различным количеством филаментов – 3К, 12К и 24К [4]. Поскольку данные углеродные нити, в основном, имеют эпокси-совместимый (-EP) замасливатель, становится актуальным вопрос изучения влияния потенциально применимых связующих материалов на процесс формирования УУКМ и его свойств.

Как известно [3, 5], различные связующие материалы имеют различные по массе коксовые остатки (рисунок 1).

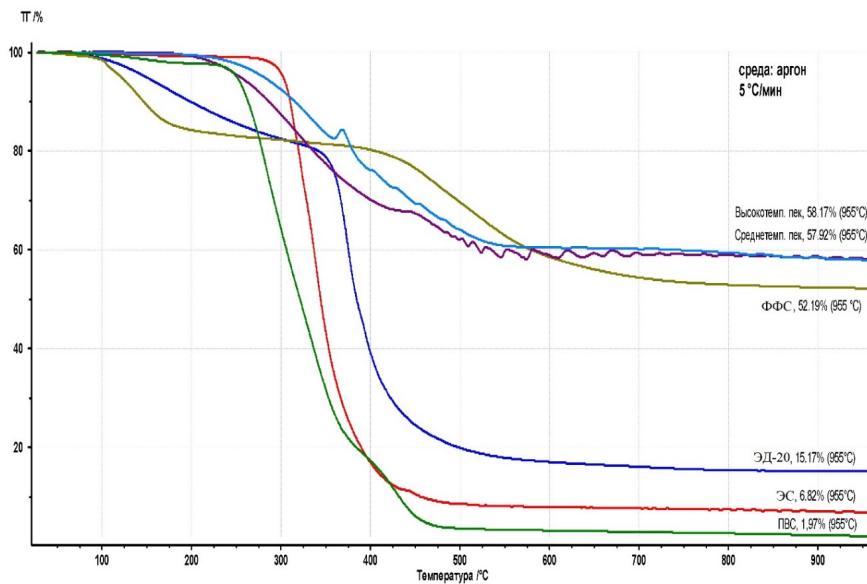


Рис. 1. Температурная зависимость потери массы различных связующих материалов,

На данных СТА (синхронный термический анализ) видно, что ПВС имеет наименьшее значение коксового остатка и, как следствие, является наиболее подходящим связующим для формирования УПС. Граница раздела фаз углеродный стержень/кокс каменноугольного пека является самой уязвимой составляющей УУКМ и при наличии высокого процентного содержания 3-ей фазы (межфиламентарной матрицы) будет вносить еще больший негативный фактор. Самым близким потенциальным связующим материалом УПС по значению коксового остатка является ЭС.

Объектами исследования являются образцы УУКМ с 3D структурой армирования с применением УПС на основе нити УМТ с эпоксидным связующим ЭС ($d= 0,90$ мм) и УПС на основе нити УКН с ПВС ($d= 1,22$ мм). УПС изготовлены пултрузионным методом, который

заключается в том, что углеродные нити попадают в ванну со связующим материалом и проходят сквозь ряд печей и фильтр с постоянно уменьшающимся диаметром [6]. Из полученных УПС собираются каркасы требуемой конфигурации (направлений армирования) и транспортируются на пропитку каменноугольным пеком. УУКМ изготовлены с применением стандартной технологии АО «НИИграфит» заключающейся в повторяющихся циклах пропиток каменноугольным пеком, карбонизации под давлением и высокотемпературной обработки заготовок.

В таблице ниже представлены свойства полученные из образцов изготовленных УУКМ:

Таблица

Результаты исследований

	УУКМ на основе УМТ	УУКМ на основе УКН
$\sigma_{\text{рас}}, \text{МПа}$	125	150
$\sigma_{\text{сж}}, \text{МПа}$	200	170
$\sigma_{\text{сд.ст}}, \text{МПа}$	9,5	10,5
$\lambda, \text{Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$	44	45
$\alpha \cdot 10^{-6} \cdot \text{K}^{-1}$	3,4	3,1

Из таблицы выше можно сделать вывод о том, что представленные УУКМ не имеют принципиальных различных, а основной вклад в отличие значений свойств вносит не увеличенное количество коксового остатка на границе раздела фаз, а меньший диаметр углеродных стержней. При смене диаметра углеродного стержня коэффициент армирования УУКМ не изменяется в отличии от увеличения общей площади границы раздела фаз, которая и вносит изменения в функциональные свойства УУКМ. Для испытаний адгезионной прочности ($\sigma_{\text{сд.ст}}$) изготовлены образцы с асимметричными формами галтелей, при испытании которых наблюдались вытяжки углеродных стержней из зон захватов. Величина адгезионной прочности рассчитана из условия равенства касательных напряжений по границам стержня и нормальных напряжений в его сечении. Представленные значения адгезионной прочности подтверждают вывод об увеличении площади границы раздела фаз, хотя и отличаются на 10%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 2451037 Российская Федерация, МПК C08J 5/04 (2006/01), B82B 3/00 (2006/01). Способ приготовления композиции для пропитки углеродного волокна : № 2010134276/05 : заявл. : 16/08/2010 : опубл. 20.05.2012 / Клейменов В.Д., Савельев В.Н., Чернов С.С. – 6 с.
2. Патент № 2090497 Российская Федерация, МПК B31/02. Способ получения углерод- углеродного : № 95101863/25 : заявл. 20.02.1995 : опубл. 20.09.1997 / Молев Г.В., Мирзабекянц Н.С. – 5 с.
3. Щурик А.Г. Искусственные углеродные материалы : книга / А.Г. Щурик – Пермь, 2009. – 342 с.
4. АО «Алабуга-Волокно» Госкорпорация РОСАТОМ : офиц. сайт. URL: <https://юматекс.рф/production/fiber/.ru> (дата обращения: 03.02.2025).
5. Юнусов Р.И. Факторы, влияющие на количество коксового остатка в связующем на основе пульвербакелитов : статья / Р.И. Юнусов ; – Москва : «Новые огнеупоры», 2014, вып. № 8. – 2 с.
6. Корчинский Н.А. Оптимизация технологических процессов производства углепластиковых стержней для УУКМ на основе эпоксидного и фенолформальдегидного связующего из углеродного волокна производства Umatex / Н.А. Корчинский, М.И. Панин, А.Р. Гареев [и др.] : статья ; – Москва : «Вопросы атомной науки и техники», 2023, вып № 2 – 127 с.

СИНТЕЗ НАНОАЛМАЗОВ С ФЛУОРЕСЦЕНТНЫМИ ЦЕНТРАМИ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ МЕДИЦИНЫ

Костылев Д.А., Баграмов Р.Х.

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

Danil0196@bk.ru

В настоящее время методы медицинской диагностики и терапии на клеточном уровне с использованием наночастиц развиваются быстрыми темпами. Показано, что эффективным инструментом для этого могут служить наноалмазы с люминесцентными центрами. В связи с этим развитие методов контролируемого синтеза таких наноалмазов очень актуально.

В настоящей работе для контроля синтеза в условиях высоких давлений использовались детонационные наноалмазы с размерами 3-4 нм. Смеси, содержащие наноалмазы, адамантан и тетракис (триметилсилил)силан $C_{12}H_{36}Si_5$ подвергали воздействию давления 7,5 ГПа и температур 1200–1500°C. Было установлено, что изменение соотношения кремний/углерод в прекурсоре в диапазоне от 0,01% до 1% позволяет контролировать формирование SiV^- люминесцентных центров. Оптимальная температура синтеза наноалмазов с размерами около 50 нм – 1350 °C [1].

Характеристики полученных наноалмазов (размер, уровень и стабильность люминесценции), наряду с биологической совместимостью и нетоксичностью позволяют применять их в медицинских исследованиях. Такие кристаллы были использованы в качестве термосенсоров с высокой локальностью для изучения влияния температурного градиента на биологические процессы в клетке [2]. Температура отслеживалась по спектральному сдвигу характерной для центров SiV^- линии люминесценции, зависящей от температуры.

Наноалмазы с SiV^- люминесцентными центрами были также использованы для тепловой стимуляции отдельной живой клетки [3]. Благодаря наличию аморфного углерода на межкристаллитных границах, такая частица является эффективным поглотителем света, и при освещении лазером она становится локальным источником тепла. Температура локального «нагревателя» отслеживается по сдвигу линии SiV^- люминесценции. Таким образом, наноалмазная частица действует одновременно как «нагреватель» и «термометр». Это свойство наноалмазов может быть использовано в инновационном разделе медицины – терапии. Преимущество данного подхода заключается в одновременной диагностике и лечении.

Анализ литературных источников [4] показал, что существуют и другие направления медико-биологического применения наноалмазов с люминесцентными центрами. В биовизуализации малый размер наноалмазов и способность люминесцировать используются для повышения локальности исследований. Поверхность наноалмаза возможно функционализировать и тогда они могут использоваться для доставки диагностических и лекарственных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pasternak D.G. et al. Controlled formation of Si-V centers in high-pressure nanodiamonds produced from “adamantane + detonation nanodiamond” mixture // Nanomaterials. 2024. Vol. 14. P. 1843(12).
2. Kruglov A.G et al. Warm cells, hot mitochondria: achievements and problem of ultralocal thermometry// Molecular Sciences. 2023. Vol 29. P 16955 (24).
3. A. X. Romshin et al. Nanoscale thermal control of a single living cell enabled by diamond heater-thermometer // Scientific Reports. 2023. 13. P. 8546.
4. Jin-Xu Qin et al. Nanodiamonds: Synthesis, properties, and applications in nanomedicine // Materials and Design. 2021. Vol 210. P. 11091.

КОММЕРЧЕСКИЕ МНОГОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ: СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

**Кузнецов В.Л.¹, Мосеенков С.И.¹, Голубцов Г.В.¹, Заворин А.В.¹,
Скуратов А.Ю.², Чебочаков Д.С.², Чупин С.В.²**

¹ Институт катализа СО РАН, Новосибирск

² Новосибирский государственный университет, Новосибирск

kuznet@catalysis.ru

Открытие углеродных нанотрубок (УНТ) и осознание их уникальных механических, термических и электрических свойств, которые намного превосходят свойства обычных инженерных материалов, инициировало исследования возможностей их использования в различных областях науки и техники, что в конечном итоге привело к разработке широкого ряда материалов на их основе. УНТ являются одним из перспективных модификаторов для производства композиционных конструкционных и функциональных материалов на основе полимерных, металлических и керамических матриц, резин, различных электрохимических устройств, сенсоров, адсорбентов, катализаторов и др. материалов.

Первые производства МУНТ появились в начале 2000-х, а в 2004 г было известно уже более 50 производителей, которые могли синтезировать до 70 тонн трубок в год. Широкомасштабное промышленное производство УНТ появилось в 2007-2008 гг. (Bayer MaterialScience, Nanocyl, Archema). К 2014 году мировое производство достигло 3500 тонн, что в основном определялось уровнем их потребления. Сразу же выяснилось, что потребительские свойства УНТ в значительной степени зависят от множества параметров, таких как: распределение по диаметру, дефектность, морфология первичных продуктов. Особое внимание уделялось их качеству, в частности, наличию металлических и углеродистых примесей, а также однородности и структурной целостности. Появилось понимание, что для различных приложений необходимы УНТ с определенными характеристиками. В связи с развитием использования ветро- и солнечной энергетики и электромобилей потребление УНТ, используемых в металл-ионных аккумуляторах, быстро растет, и на настоящее время превышает 10 тыс тонн в год [1].

В докладе мы представляем сравнительные характеристики репрезентативного набора коммерческих МУНТ, производимых рядом ведущих компаний, и МУНТ, получаемых в Институте катализа СО РАН. В качестве методов контроля и охарактеризований нанотрубок были использованы просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) в сочетании с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС), растровая электронная микроскопия (РЭМ), рентгенофазовый анализ (РФА), спектроскопия комбинационного рассеяния (СКР), низкотемпературная адсорбция азота (НАА) и др., что позволяет получить исчерпывающую информацию о строении МУНТ.

Полученные данные свидетельствуют, что на структуру, морфологию и качество УНТ, их однородность и чистоту существенно влияют технологические параметры их производства, такие как размер и состав частиц катализатора, условия его активации, природа углеродного сырья, температура, газовые потоки, конструкция реактора и др.

В докладе будут также представлены сравнительные характеристики композиционных материалов, полученных с использованием коммерческих МУНТ, в том числе с использованием нанотрубок Института катализа СО РАН. Установлено, что для ряда приложений МУНТ производства ИК СО РАН превосходят зарубежные аналоги. В качестве примера на Рис. 1 приведены результаты сравнения электропроводящих свойств покрытий на основе эпоксидного связующего с МУНТ производства LG Chem, CNano, Nanocyl и ИК СО РАН. Можно видеть, что с использованием МУНТ производства ИК СО РАН высокая проводимость достигается при существенно более низких содержаниях МУНТ в композите.

Образец эпоксидного покрытия с МУНТ

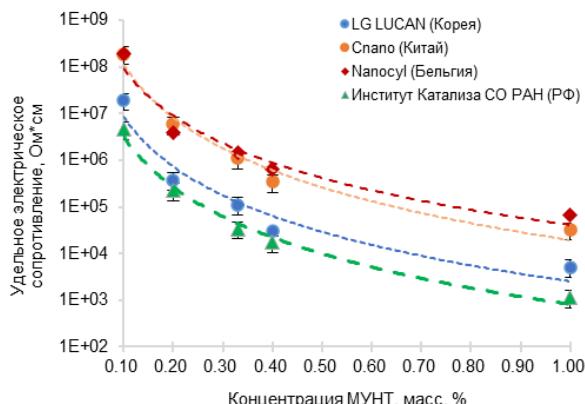


Рис.1. Сравнение электропроводящих свойств покрытий на основе эпоксидного связующего с МУНТ производства LG Chem, Cnano, Nanocyl и ИК СО РАН

Одним из перспективных применений МУНТ также является модификация резиновых компаундов для производства шин. При введении МУНТ в состав резины углеродные нанотрубки образуют армирующий и электропроводящий каркас в полимерной матрице. На Рис. 2 приведены эффекты использования МУНТ на физико-механические свойства резины на основе SBR. Можно видеть, что с использованием МУНТ значительно вырастает сопротивление раздиру, достигается и высокая условная прочность при 100% удлинении. Подобный рост показателей также отражается в улучшении таких эксплуатационных характеристик шин, как износостойкость, сцепление с сухой и мокрой дорогой. Авторами была разработана универсальная добавка для шин и РТИ – концентрат МУНТ совместимый с резинами на основе SBR, NR и BR.

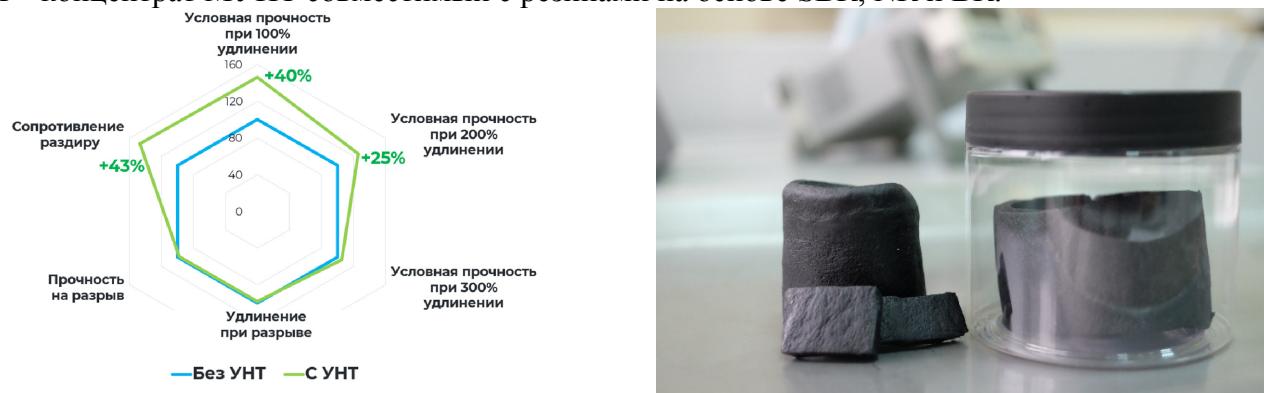


Рис.2 Влияние МУНТ на физико-механических свойств резин на основе SBR. Концентрат на основе МУНТ производства ИК СО РАН.

Будут представлены примеры влияния параметров используемых МУНТ на свойства различных композиционных материалов, а также аспекты разработки концентратов (мастербатчей, супензий и эмульсий), используемых для введения МУНТ в различные полимерные и неорганический матрицы.

Работа выполнена в рамках проекта «Создание опытной технологической линии для производства катализаторов и многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) и разработка модифицированных материалов с применением углеродных наноаддитивов» при финансовой поддержке фонда НТИ

ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.nanotechmag.com/multi-walled-carbon-nanotubes-market-and-applications-in-batteries-subscription-only/>

NV⁻, C: НРНТ-АЛМАЗ КАК ЭФФЕКТИВНАЯ АКТИВНАЯ СРЕДА: СУПЕРЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЛАЗЕРНАЯ ГЕНЕРАЦИЯ

**Лебедев В.Ф.¹, Васильев Е.А.², Мисникова Т.С.¹, Рывкина Я.А.¹, Клепиков И.В.³,
Колядин А.В.³, Винс В.Г.⁴**

¹ Государственный университет аэрокосмического приборостроения, Санкт-Петербург

² Горный университет, Санкт-Петербург

³ ООО «НПК «Алмаз», Сестрорецк

⁴ ООО «ВЕЛМАН», Новосибирск

lebedevvf@guap.ru

Получение лазерной генерации на НРНТ-алмазах с азот-вакансационными NV⁻-центрами окраски перевело этот материал в ряд лазерных кристаллов [1]. В основе достаточно эффективной генерации лежит узкополосная суперлюминесценция (СЛ) в спектральном диапазоне 710-720 нм при импульсной оптической накачке лазерным излучением с длиной волны 532 нм [2-5]. Установлено, что узкополосная СЛ возникает только при импульсной накачке [3], причем ее возбуждение возможно только при высоком отношении концентраций С и NV⁻- центров (C_C/C_{NV^-}). В работе [3] предложена структура электронных уровней в системе NV⁻-C центров, отвечающая за возникновение узкополосной СЛ. Однако остаются не вполне ясными механизм и динамика работы такой излучающей системы. Таким образом, к настоящему времени все еще происходит накопление данных с целью точного описания свойств нового лазерного материала – NV⁻, C: НРНТ-алмаза.

Таблица

Расчётные концентрации центров C, C⁺, NV⁻ в образце

Образец, сектор роста	C _C , ppm	C _{C+} , ppm	C _{NV^-} , ppm	C _{(C+C^+)/C_{NV^-}}
52734, сектор {111}	48.4	5.0	9.8	5.45

В настоящей работе исследовался односекторный {111} NV⁻, C: НРНТ-алмаз с расчетными концентрациями центров NV⁻, C, C⁺, представленными в таблице. Оптическая накачка осуществлялась сфокусированным цилиндрической линзой ($f=58$ мм) импульсным излучением с длиной волны 532 нм, длительностью и частотой повторения импульсов соответственно 16 нс и 1 Гц. Толщина образца в направлении распространения пучка накачки составляла 0.77 мм (размер образца 0.77x5x5 мм^3) при величине поглощения $\alpha_{532\text{nm}} \approx 47 \text{ см}^{-1}$, что является нехарактерно высоким значением для наиболее известных лазерных кристаллов.

Обнаружено, что в зависимости от объема в кристалле, в котором создается инверсия населенностей, возможно наблюдение двух принципиально различных форм спектров и импульсов СЛ, а при соответствующем увеличении энергии импульса накачки – спектра и импульса лазерной генерации (рис. 1).

В условиях проведенных экспериментов, в перетяжке пучка накачки площадь лазерного пятна на поверхности образца составляет $0.25 \times 5 \text{ мм}^2$. В этих условиях хорошо видна явно выраженная тонкая структура спектра СЛ, а для импульса излучения характерна пичковая форма. При двукратном увеличении объема накачки (размер пятна на поверхности – $0.5 \times 5 \text{ мм}^2$) спектр СЛ приобретает гладкую форму, уширивается, а максимум сдвигается в сторону больших длин волн. Форма импульса также сглаживается, а длительность резко сокращается. При увеличении энергии в импульсе накачки до 9.3 мДж зависимостям 2 на рис.1 уже соответствует не импульс СЛ, а импульс лазерной генерации с выходом излучения из торца образца. В похожих условиях накачки при использовании длиннофокусной линзы ($f=300$ мм) в перетяжке пучка также наблюдались спектры вида (рис.1, зависимости 2). При энергии в импульсе накачки 9.5 мДж регистрировался импульс лазерной генерации с энергией 40 мкДж. Однако в этом случае ширина спектра лазерной генерации оказалась вдвое меньше, чем при использовании короткофокусной линзы (зависимость

2, рис.1). Дополнительная накачка кристалла непрерывным лазерным излучением мощностью 50 мВт и длиной волны 405 нм увеличивает энергию импульса излучения до 56 мкДж (в 1.4 раза).

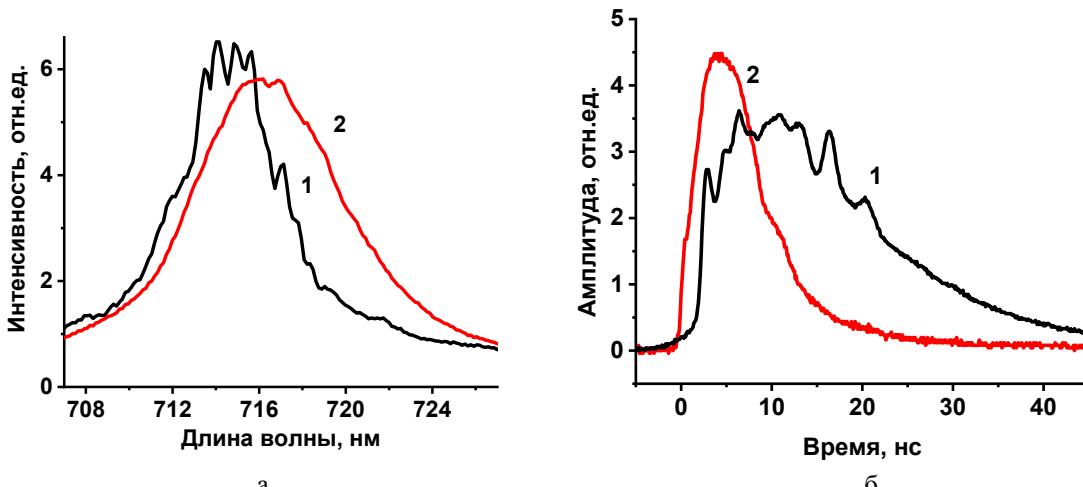


Рис. 1. Спектры СЛ (1- кристалл в перетяжке пучка накачки) и генерации (2- кристалл в широком пучке накачки)- (а); Формы импульсов СЛ (1) и генерации (2)- (б). Энергия импульса накачки, мДж: 1-9.3, 2-1.25

Следует отметить, что на кристалле, использованном в работе [1], применение дополнительной накачки привело к более чем трехкратному увеличению импульса генерации, а при накачке только импульсным излучением с $\lambda=532$ нм энергия импульса генерации оказалась почти в 2.8 раза ниже по сравнению с данными настоящей работы (≈ 14 мкДж). Анализ полученных в работах [3-5] данных дает основание предполагать, что в работе [2] использовался кристалл с существенно большей концентрацией С-центров. Изменение форм спектров и импульсов генерации с увеличением объема накачки можно объяснить реализацией режима синхронизации мод на самопросветлении активной среды с большими коэффициентами поглощения и усиления.

Полученные результаты показывают необходимость исследований на кристаллах с большими концентрациями NV^- , при контролируемом изменении соотношения $C_{(C+C^+)} / C_{NV^-}$, что является важной исследовательской задачей для технологий роста и постстротовой обработки.

Авторы благодарны Д.Е. Генину за помощь при проведении количественных измерений в эксперименте по лазерной генерации.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, соглашение № FSRF-2023-0003.

ЛИТЕРАТУРА

- Genin D., Lipatov E., Shulepov M., et al. Microjoule□Range Diamond NV□Laser with Optical Pumping // Phys. Status Solidi RRL. 2023. 18. 2300062.
- Липатов Е. И., Генин Д. Е., Шулепов М. А. и др. Сверхлюминесценция в фононном крыле спектра фотолюминесценции NV-центров в алмазе при оптической накачке на $\lambda = 532$ нм // Квантовая электроника. 2022. т.52. № 5. С. 465–468.
- Lebedev V.F., Vasilev E.A., Klepikov I.V. et al. Two types of stimulated emission in HPHT diamond with a high concentration of NV centers // Diamond and Related Materials. 2024.111763.
- Лебедев В. Ф., Васильев Е. А., Рывкина Я. А. и др. Динамические и спектральные особенности суперлюминесценции при оптической накачке $\lambda = 532$ нм в синтетическом НРНТ - алмазе с NV- центрами // Квантовая электроника. 2024. Т. 52, № 11. С. 678-683.
- Лебедев В.Ф., Мисникова Т.С., Рывкина Я.А. и др. Особенности возбуждения суперлюминесценции в синтетическом НРНТ-алмазе с азот-вакансационными NV-центрами при накачке излучением с различными длинами волн // Физические основы приборостроения. 2024. т. 13. № 4(54).

ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЕЧЕННЫХ НАНОАЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

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

Наноалмазные компакты, обладающие высокой твердостью и проводимостью, становятся предметом пристального внимания для использования в качестве миниатюрных подшипников скольжения и электрических контактов для робототехники, работающей в экстремальных условиях [1, 2]. Комплексно исследованы функциональные характеристики композиционных материалов, полученных методом термобарического спекания детонационных нанополикристаллических алмазных порошков. Порошки наноалмазов узкофракционного (3-5, 4-8 мкм) и полидисперсного (<6 мкм) гранулометрического состава спекались без связующего и после инфильтрации медью и кремнием при давлениях 8-9 ГПа и температурах до 1600 °C. Узкое распределение размеров частиц наноалмазного порошка благоприятствует пропитке, в то время как полидисперсность является предпочтительной для спекания без связующего. Измерение удельного электрического сопротивления композитных образцов проводилось с использованием четырех платиновых электродов методом Ван дер Пау в диапазоне температур 80-330 К. Частичная графитизация зерен наноалмаза вблизи пор при спекании образцов без связки обуславливает проводимость при комнатной температуре 3300-6700 См/м. Проводимость увеличивается в случае узкофракционированного порошка наноалмаза, по-видимому, за счет увеличения объема пор (заполненных графитом) по сравнению с компактами с полидисперсными частицами наноалмаза. Проводимость компактов, пропитанных кремнием, при комнатной температуре составляет около 190 См/м и демонстрирует полупроводниковый характер с энергией активации ~2 мэВ. Компакты с медью проявляют металлическую проводимость, что подтверждает образование перколяционной системы пор, заполненных медью. Компакты наноалмазов, спеченных без связки, характеризуются твердостью до 33 ГПа. Инфильтрация кремнием позволяет получать компакты с повышенной твердостью (до 50 ГПа) и улучшенными механическими свойствами. Инфильтрация медью в целом воспроизводит функциональные свойства компактов без связки. Механические свойства образцов оказались относительно нечувствительными к изменению размера частиц используемых исходных порошков. Наблюдаемые незначительные вариации абразивной износостойкости образцов с различными адгезионными свойствами неалмазных компонентов при интенсивности изнашивания в диапазоне 0,0006 - 0,0017 мм³/м свидетельствуют о ведущей роли зерен наноалмаза в износостойкости. Полупроводниковый характер проводимости компактов, полученных без связки и с пропиткой кремнием, благоприятен для подавления трибоэлектрического износа при повышенных температурах. Доступность используемых параметров спекания открывает перспективы применения компактов на основе поликристаллических наноалмазов, например, для миниатюрных подшипников скольжения и токосъемников.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang X., Zang J., Zhao X. et al., Centimeter-Sized Diamond Composites with High Electrical Conductivity and Hardness // Proceedings of the National Academy of Sciences, 2024, 121, 9.
2. Li Z., Wang Y., Ma M. et al., Ultrastrong Conductive In Situ Composite Composed of Nanodiamond Incoherently Embedded in Disordered Multilayer Graphene // Nature Materials. 2023. 22 P. 42–49.

УНМ-SiO₂ КОМПОЗИТ И СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СТРУКТУР НА ЕГО ОСНОВЕ

Милюшина А.С.^{1,2}, Коростина В.А.¹, Чесноков В.В.²

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

² Институт катализа СО РАН, Новосибирск

AlexCsh@yandex.ru

В настоящее время такие углеродные материалы как углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ) весьма интересны для исследования и перспективны для применения в различных областях благодаря своим уникальным свойствам. Как таким свойствам ученые главным образом относят сверхпрочность, высокую электропроводность, коррозионную стойкость, а также совместимость с живыми тканями. Благодаря этому перспективы использования данных материалов в разных областях достаточно широки. В последние годы ведутся интенсивные исследования по созданию композиционных материалов, особенно на основании полимерных и металлических матриц. Однако углеродные наноматериалы при средних и высоких температурах в окислительной среде интенсивно окисляются, что мешает их более широкому использованию.

В настоящем исследовании был разработан метод нанесения тонкой (1-2 нм) пленки оксида кремния на поверхность углеродных наноматериалов (УНМ). Нанесение пленки оксида кремния позволило не только защитить углеродные наноматериалы по отношению к окислению, но значительно улучшить взаимодействие между углеродными наноматериалами и керамической матрицей. В качестве предшественника SiO₂ был использован олигометилгидрид силоксан (ОМГС) [1]. Особенностью строения и состава олигоорганогидрид силоксанов является наличие в молекулах олигомеров реакционноспособных по отношению к различным функциональным группам поверхностей твердых тел связей Si-H. Такие связи, взаимодействуя с функциональными группами поверхности, образуют на ней тонкую пленку силоксана с ориентированными от поверхности гидрофобными радикалами.

После нанесения ОМГС на УНТ был исследован генезис фазового состава образцов. ИК спектроскопическое исследование показало, что ИК спектр УНТ после их обработки смеси кислот (HCl, HNO₃) характеризуется наличием слабоинтенсивных полос поглощения при волновых числах равных 956 и 1087 см⁻¹, которые могут быть связаны с колебаниями графитовых колец и валентных колебаний C-O связей соответственно. Кроме того, на спектре наблюдаются полосы поглощения при 1271 и 1645 см⁻¹, которые связаны с наличием карбоксилатных групп на поверхности УНТ. На ИК спектре УНТ после нанесения на них ОМГС отсутствуют полосы поглощения 2120 и 2190 см⁻¹, соответствующие колебаниям Si-H связей. Из чего можно сделать вывод, что происходит взаимодействие Si-H групп в силоксане с кислотными OH группами на поверхности УНТ по реакции C-OH + H- Si = C-O- Si + H₂. Кроме того, полоса поглощения 1166 см⁻¹ связанная с образованием полисилоксановой Si-O-Si пространственной сетки, сдвигается в высокочастотную область 1184 см⁻¹, что свидетельствует о росте трехмерной структуры. Прокаливание в инертной среде композита УНТ-SiO₂ приводит к тому, что полоса поглощения 1166 см⁻¹, связанная с образованием полисилоксановой Si-O-Si пространственной сетки, сдвигается в ещё более высокочастотную область 1260 см⁻¹. Следовательно, прокалка полученного УНТ-SiO₂ композита при температуре 720 °C в инертной среде приводит к дальнейшему формированию пленки аморфного оксида кремния. Заметим, что частота Si-O валентных колебаний -1260 см⁻¹ для образца прогретого при температуре 720°C, имеет несколько большее значение, чем типично для массивных оксидов кремния. В настоящее время высокочастотный сдвиг мы объяснить не можем. Он может быть обусловлен, как особенностями структуры (например ограниченностью протяженности длины цепочек Si-O-Si-O), так и высокой диэлектрической проницаемостью углеродной подложки.

На рис.1 (а) представлена электронно-микроскопическая фотография УНТ с нанесенным высокомолекулярным кремнийорганическим соединением после прокалки при температуре 720 °С в инертной среде и схематическое изображение полученного УНТ- SiO₂композита (б).

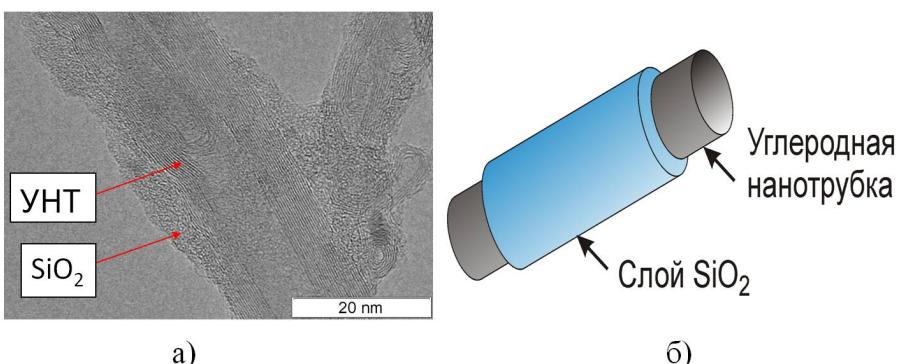


Рис. 1. Электронно-микроскопическая фотография (а) и схематическое изображение УНТ- SiO₂ композита (б). подписи к рисункам должны быть выполнены шрифтом Times New Roman (размер 10 pt), расположение по центру.

Образцы УНТ-SiO₂ композита, запаянные в кварцевые ампулы, прокаливали в муфельной печи при температурах 1100-1300 °С. Прокалка УНТ-SiO₂ композита при температуре 1100 °С в течение часа не приводила к каким-либо изменениям в морфологии и структуре пленки оксида кремния. Однако повышение температуры прокалки до 1300 °С приводило спеканию пленки оксида кремния с образованием сферических частиц аморфного SiO₂.

В ходе выполненных исследований был разработан метод синтеза УНМ- SiO₂ композита [2,3]. В качестве предшественника SiO₂ был использован олигометилгидридсилаксан (ОМГС). Наличие активного водорода в составе олигометилгидридсилаксана позволило достичь химического взаимодействия между поверхностью углеродных нанотрубок и нанесенным слоем оксида кремния. Изучены морфология и структура аморфного оксида кремния, получающегося после окисления УНТ-SiO₂ композита. Насыпная плотность образца SiO₂ – 0,06 г/см³. Удельная поверхность – 850 м²/г. Т.е получающийся оксид кремния обладает свойствами аэрогельного SiO₂. Установлено, что УНТ- SiO₂ композит обладает термической стабильностью до температур 1100-1200 °С. Повышение температуры прокалки до 1300 °С приводило к разделению УНТ- SiO₂ композита на отдельные составляющие: УНТ и частицы SiO₂.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и Высшего образования Российской Федерации в рамках научного проекта № FWUR-2024-0036.

ЛИТЕРАТУРА

- Чесноков В.В. , Чичкань А.С. , Зайковский В.И. , Паукштис Е.А. , Пармон В.Н. Получение УНТ-SiO₂ композита с использованием олигометилгидридсилоксана в качестве предшественника SiO₂ // Композиты иnanoструктуры. 2012. №1. С.23-32.
- Chesnokov V.V. , Chichkan A.S. , Luchihina V.S. , Paukshtis E.A. , Parmon V.N. , Mansurov Z.A. , Ismagilov Z.R. Synthesis of “Silica – Carbon Nanotubes” Composite and Investigation of Its Properties // Eurasian Chemico-Technological Journal. 2015. V.17. N2. P.95-100.
- Chesnokov V.V. , Chichkan' A.S. , Luchihina V.S. , Parmon V.N. Carbon Nanofibers–SiO₂ Composites: Preparation and Characterization // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2016. V.61. N3. P.273-278.

РЕАКТОРНЫЙ ГРАФИТ. ТЕКУЩЕЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

Михальченко А.П., Антонов Н.А., Ильин И.А., Подосинников А.А., Решетин В.Л.

АО «НИКИЭТ», Москва

ankern@nikiet.ru

В процессе эксплуатации уран-графитовых реакторных установок типа РБМК в результате радиационно-термического воздействия изменяются физико-механические свойства и геометрические параметры графитовых блоков, изготовленных из графита марки ГР-280 на основе кокса нефтяного пиролизного специального (КНПС). Совокупное влияние нейтронного облучения, температурных градиентов и их неоднородного распределения по объёму блока вызывает его деформацию, рост растягивающих напряжений на наружных гранях и сжимающих на внутренней поверхности, что приводит к образованию продольных трещин в графитовых блоках. Развитие указанных процессов приводит к искривлению колонн и кладки в целом, что в свою очередь влечет за собой выход за допустимые пределы состояний ряда других конструкций и узлов реактора. Деградация графита также приводит к уменьшению зазора между кладкой и обечайкой металлоконструкции схемы «КЖ», снижению несущей способности графитовых блоков, нарушению работы телескопического соединения верхних трактов каналов и ухудшению температурного режима эксплуатации графитовой кладки. В связи с этим превышение допустимого уровня деформации делает невозможной дальнейшую эксплуатацию энергоблока на номинальной мощности, а величина искривления графитовых колонн, наряду с прочностью графита, становится ключевым фактором, определяющим ресурс энергоблока.

В связи с тем, что прочность графита является свойством материала, единственным способом влияния на данный параметр является снижение мощности реакторной установки. Однако, результаты исследования малоразмерных образцов, выбуруемых из графитовых блоков на всех действующих энергоблоках, свидетельствуют о сохранении несущей способности с течение всего планируемого срока эксплуатации реакторов РБМК - 50 лет.

Современный уровень понимания процессов деградации графитовой кладки позволил разработать эффективные методы управления её ресурсом в части снижения влияния растрескивания графитовых блоков на эксплуатацию графитовой кладки и РУ в целом. В 2012-2013 годах была разработана и успешно внедрена технология управления ресурсными характеристиками, которая уже позволила обеспечить эксплуатацию энергоблоков № 1 и № 2 Ленинградской и Курской АЭС до окончания продленного срока службы (45 лет), а совершенствование данной технологии обеспечит работоспособность графитовых кладок энергоблоков Ленинградской, Курской и Смоленской АЭС, чей срок службы в настоящее время продляется до 50 лет.

Несмотря на вышеперечисленные эксплуатационные сложности, связанные с деградацией графита на завершающей стадии эксплуатации РУ, конструкция РБМК обладает рядом принципиальных преимуществ, делающих его перспективной платформой для создания реакторных установок нового поколения. Одними из основных достоинств конструкции реактора является его открытая архитектура: возможность совершенствования отдельных элементов конструкции, ремонтопригодность и масштабируемость.

Конструктивные особенности РБМК-1000 допускают выполнение перегрузок топлива без останова энергоблока. Опыт проведения мероприятий по управлению ресурсом показал возможность выполнения ремонта и замены ключевых компонентов активной зоны. Канальное устройство активной зоны, изменяя свои размеры, но сохраняя общую структуру, позволяет варьировать мощность реакторной установки в зависимости от потребностей.

Канальная конструкция реактора также обеспечивает постоянный доступ к зонам высоких нейтронных потоков, что дает колоссальное преимущество в наработке изотопной продукции в сравнении с корпусными реакторами.

Совокупность факторов, включая накопленный эксплуатационный опыт, вывод из эксплуатации действующих энергоблоков и растущий спрос на электроэнергию и изотопную продукцию, делает целесообразной разработку канальной реакторной установки нового поколения, основанной на усовершенствованной концепции РБМК. Останов всех РБМК к 2040 году и ряда исследовательских реакторов практически исключит возможность производства отечественного сырья для производства радиоизотопной продукции.

Современная реакторная установка канального дизайна сможет объединить проверенные технические решения с современными технологическими разработками, обеспечив надежную и эффективную работу в условиях возрастающих требований к безопасности.

Перспективные направления совершенствования графитовой кладки для реакторов нового поколения включают комплекс технологических и конструктивных решений.

Основными направлениями модернизации графитовой кладки реакторной установки являются:

- 1) оптимизация формы и конструкции графитовых блоков для снижения нагрузок от напряженно-деформированного состояния, приводящего к образованию трещин,
- 2) поиск (разработка) новых марок графита с повышенной плотностью и прочностью, а также стойкостью к радиационному воздействию.

Наиболее перспективным направлением в части совершенствования конструкции графитовых блоков является синергия инновационных конструктивных решений, позволяющих осуществлять ремонт и частичную или полную замену элементов графитовой кладки без длительного останова энергоблока с подбором нового материала, способного сохранять структурную целостность в течение всего срока эксплуатации (не менее 50 лет) и обеспечивающего требуемые характеристики для реакторного графита.

Реализация указанных решений требует комплексного подхода, сочетающего в себе актуализацию материаловедческой базы, инженерные расчеты с использованием возросших вычислительных мощностей и адаптацию проверенных технологических решений. Работа по данному проекту в перспективе позволит создать надежную и долговечную реакторную установку с графитовым замедлителем нового поколения, обеспечивающую стабильную и эффективную генерацию радиоизотопной продукции в необходимых объемах и выполнение важнейшей социальной функции государства по сохранению и развитию радиофармацевтической диагностики и терапии в Российской Федерации в перспективе до 2090 года.

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ В БУДУЩИХ ТЕХНОЛОГИЯХ

Мордкович В.З.¹

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк, Центральная ул., д.7а

mordkovich@tisnum.ru

Углеродные материалы уже сегодня занимают важную нишу в нашей технологической среде. Из наиболее заметных современных примеров можно назвать высокопрочные композиты на основе углеродного волокна для авиации, разнообразные графитовые электроды для дуговых и электролизных печей в металлургии, а также аноды на основе сферического графита для литий-ионных аккумуляторов. Нельзя забывать и об исторических углеродных материалах: графитовых грифелях для карандашей, адсорбентах из активированного угля и т.д.

Новые подходы в конструировании углеродных и композитных материалов связаны с осознанным управлением структурой, пористостью и поверхностью, то есть с созданием т.н. углеродных наноструктур. Такие наноструктуры могут быть построены как на простейшем для понимания принципе расщепления графита на сверхтонкие графеновые чешуйки, так и на принципе комбинирования полимерических фуллеренов. Углеродные наноструктуры могут придавать материалам самые неожиданные свойства, недостижимые для традиционных видов углерода. Эти свойства оказываются важными для будущих технологий конструкционных материалов, специальных покрытий, химических источников тока, нефтехимии и пр.

НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ в сотрудничестве с другими подразделениями и организациями НИЦ «Курчатовский институт», с Московским государственным университетом им. М.В. Ломоносова, с институтами РАН ведет обещающие разработки в нескольких направлениях прорывных технологий, касающихся как получения специфических углеродных наноструктур, так и применения их в различных направлениях. В частности, на этапе опытных испытаний или демонстраторов технологии выведены:

- ✓ Технология непрерывного роста сверхдлинных углеродных нанотрубок (до 16 км длиной);
- ✓ Технология композитных катализаторов энергонапряженных процессов химии и нефтехимии, в частности, процесса получения синтетических топлив;
- ✓ Технология получения легких всепогодных широкополосных покрытий для снижения радиозаметности и заметности в тепловом диапазоне;
- ✓ Технология повышения эффективности литий-ионных аккумуляторов за счет модификации наноструктурированными покрытиями.

Применение этих технологий, а также находящихся на более раннем этапе разработок авиакомпозитов повышенной прочности и сниженной трещиностойкости, мембранных топливных элементов, высокоэлектропроводных безметаллических кабелей и иного дает новый импульс технологическому развитию в различных отраслях.

АСПЕКТЫ МАСШТАБИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА МОДИФИКАЦИИ СФЕРИЧЕСКОГО ГРАФИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МИКРОВОЛНОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Мохова А.И.¹, Евменова С.А.^{1,2}, Куржумбаев Д.Ж.^{1,2}, Урванов С.А.¹,
Караева А.Р.¹, Мордкович В.З.**

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, Троицк

² Московский физико-технический институт (НИУ), Долгопрудный

mokhova.ai@phystech.edu

Самым распространенным материалом анодных электродов для литий-ионных аккумуляторов (ЛИА) в настоящее время является графит. Однако использование графита в исходном виде является малоэффективным из-за возможности протекания паразитных процессов. Для повышения стабильности и долговечности ЛИА используют различные виды модификации графита, наиболее распространенные из которых – сфероидизация и нанесение на поверхность частиц дополнительных покрытий [1]. Второй из указанных способов модификации анодного материала можно проводить с применением СВЧ излучения. По сравнению с конвекционным нагревом, нагрев с использованием СВЧ характеризуется рядом особенностей, которые в рамках процесса модификации могут рассматриваться как преимущества. В первую очередь, это касается локальности нагрева – при воздействии СВЧ излучения нагревается непосредственно сам графит. К преимуществам также можно отнести быстродействие – в поле СВЧ излучения графит нагревается за несколько секунд.

Исследования химических процессов с применением СВЧ излучения, как правило, опираются на нагрев за счет диэлектрической поляризации материала. Однако поскольку графит является проводником электрического тока, его нагрев осуществляется преимущественно за счет индуцируемых токов, возникающих под действием электрического поля СВЧ излучения [2]. Ввиду особенностей механизма нагрева, данный процесс может иметь некоторые ограничения, например, неравномерное распределение индуцируемых токов, малая глубина проникновения электромагнитного излучения, а также излишне интенсивный нагрев, который приводит к возникновению плазменных разрядов над поверхностью материала (рис. 1).

В настоящей работе исследовались экспериментальные и теоретические аспекты масштабирования процесса модификации графита с учетом указанных особенностей СВЧ излучения. Модификация заключалась в нанесении дополнительного углеродного покрытия на поверхность сферических частиц графита.

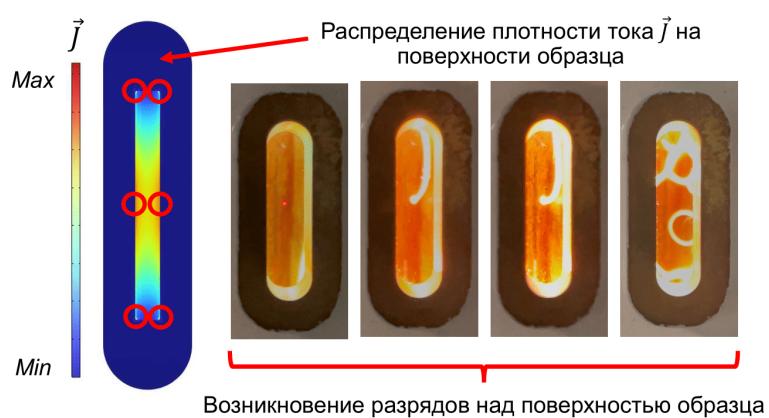


Рис. 1. Возникновение разрядов над поверхностью образца графита (слева – расчетные данные по распределению плотности тока с выделенными областями максимальных значений J ; справа – разряды во время процесса модификации, фото).

Выявлено, что использование газообразного источника углерода приводит к неконтролируемому росту побочной углеродной пленки вблизи образца графита. Использование в качестве источника углерода твердофазного каменноугольного пека позволило избежать образования побочных продуктов в виде пленок. Однако выявлено, что в результате быстрого нагрева и плавления каменноугольный пек не успевает равномерно растечься по образцу графита и собирается в крупные капли. Следовательно, для наиболее равномерного покрытия проводилась предварительная термическая обработка пека. И наконец, установлено, что увеличение загрузки графита необязательно должно сопровождаться повышением мощности СВЧ излучения в процессе модификации. Увеличение массы образца в некоторой степени способствует увеличению насыпной плотности материала и, как следствие, улучшению электрического контакта между отдельными частицами графита, что, в свою очередь, приводит к более высокой плотности индуцируемых токов. В работе продемонстрировано, что модификация образца графита массой 280 г при мощности излучения 100 Вт проходит аналогично модификации образца массой 500 г при мощности 90 Вт.

Таким образом, масштабирование процесса модификации графита с применением СВЧ излучения имеет ряд важных особенностей, которые необходимо учесть для того, чтобы метод мог использоваться в качестве альтернативы процессу с воздействием традиционного нагрева.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang H. et al. Graphite as anode materials: Fundamental mechanism, recent progress and advances // Energy Storage Mater. 2021. V. 36(2). P. 147–170.
2. Li H. et al. Fundamentals and applications of microwave heating to chemicals separation processes // Renew. Sustain. Energy Rev. 2019. V.114. P. 109316.

МЕТОДИКА ПОДГОТОВКИ К АНАЛИЗУ СТАНДАРТНЫМИ МЕТОДАМИ ПРОБ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Муханов В.А.¹, Муравьёв А.Д.¹, Ефимов Д.В.¹, Дивицкая Д.А.¹, Иванов А.В.¹, Авдеев В.В.¹

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет,
Москва

v.mukhanov1@gmail.com

Углеродные материалы трудно вскрываются для химического анализа, из них трудно полностью удалить посторонние вещества. Оптимально было бы их сожжение с улавливанием летучих компонентов и анализом остатка, но часто возникают сложности с полным улавливанием отходящих газов и неполнотой сгорания углеродных материалов. Графитовая фольга из терморасширенного графита является одним из объектов, для которого необходимо проводить химический анализ для определения компонентов, входящих в состав функциональных добавок. Ряд инструментальных методов, таких как энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, дает достаточно точные данные по химическому составу, однако данные методы являются локальными, то есть определяют состав в ограниченном пространстве и не дают информацию по химическому составу во всем объеме образца. В то же время данные методы являются достаточно дорогостоящими, поэтому требуется разработка метода определения химического состава углеродных материалов сравнительно дешевым и нетрудозатратным методом, что позволит использовать его в рамках промышленных предприятий, производящих графитовую фольгу.

Целью настоящей работы является разработка простой надежной методики окисления модифицированных углеродных образцов с одновременным полным улавливанием значимых летучих компонентов.

Указанная цель достигается путем обработки измельченных легированных углеродных образцов в расплаве избытка эвтектик гидроксидов натрия и калия и нитратов натрия и калия в никелевом тигле (объемом 50 мл) с никелевой крышкой при термообработке в муфельной печи с медленным (10-20 градусов в минуту) повышением температуры от 20 до 560 °C (а иногда для трудно разлагаемых образцов и до 630°C, и до 700°C в случае пластинок карбида кремния), выдержкой при этой температуре 5-60 минут и выниманием тигля из печи с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Углерод при этом полностью окисляется: $5\text{C} + 4\text{KNO}_3 + 6\text{KOH} = 5\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

Легирующие компоненты, такие как ионы PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , BO_2^- , SiO_3^{2-} , F^- , Cl^- полностью поглощаются и остаются в расплаве.

На 200-400 мг углеродного материала берут 2-4 г эвтектической массы селитр и 4-8 г эвтектической массы щелочей. Углеродный материал помещается в нижней части реакционной смеси, при температуре начала разложения углеродного соединения ниже 170 °C измельчённый углеродный материал смачивается 200-400 мкл дистиллированной воды для более эффективного обволакивания углеродных частиц щелочной массой при невысоких температурах.

Тигель с затвердевшим расплавом помещают в 200 мл-вый стакан, заливают 100 мл дистиллированной водой и кипятят 1-2 часа до полного растворения расплава. Затем тигель вынимают из расплава, ополаскивают в стакане с помощью промывалки, а содержимое стакана

переливают в мерную колбу на 500 мл, уровень в колбе доводят до метки. Никель устойчив в этом процессе, вес тигля не меняется.

Из колбы берут 5 или 10 мл нейтрализуют азотной кислотой до нужного рН и проводят анализ.

Содержание хлорид-ионов определяют методом потенциометрического титрования, фторид-ионы определяют ионометрией с помощью фторид-ионоселективного электрода, остальные вышеперечисленные ионы определяют методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС).

Получаются хорошо воспроизводимые результаты в экспериментальных и контрольных образцах. Например, в контрольном опыте при введении в смесь 30,0 мг полиметаfosфата аммония (ПМФА) было найдено методом ИСП-АЭС в пробе $9,65 \pm 0,48$ мг фосфора, что соответствует по пересчету $30,6 \pm 1,5$ мг ПМФА, а при введении в смесь 36,0 мг ПМФА было найдено в пробе $11,8 \pm 0,56$ мг фосфора, что соответствует по пересчету $36,9 \pm 1,8$ мг ПМФА. При введении в смесь 250 мг порошка тефлона состава $(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$ было найдено в пробе $187,75 \pm 9,49$ мг фтора, а по расчету должно быть 189,95 мг фтора.

Статья выполнена в рамках работ по теме «Вещества и материалы для обеспечения безопасности, надежности и энергоэффективности» гос.задания №AAAA-A21-121011590086-0 .

ГИБРИДНЫЕ МОДЕЛИ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ КРИВЫХ НАПРЯЖЕНИЕ-ДЕФОРМАЦИЯ ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО-ПОЛИСУЛЬФОН НА ОСНОВЕ АЛГОРИТМОВ СЛУЧАЙНОГО ЛЕСА, СВЕРТОЧНЫХ НЕЙРОННЫХ СЕТЕЙ И ПЕРИДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ

Никитин Н.Ю.¹, Степашкин А.А.¹

¹НИТУ МИСИС, г. Москва, Россия.

nikitin5@yandex.ru

В [1-3] было показано, что без прямого учета наличия групп в исследуемых данных модели, построенные на основе метода сверточных нейронных сетей не чувствительны к наличию различий, а использование многокомпонентных и многомерных перидинамических моделей затруднено ввиду необходимости высоких вычислительных мощностей. Для учета различий в механических свойствах была разработана комплексная модель, включающая классификацию результатов испытаний на растяжение по типам углеродного волокна (высокопрочное или высокомодульное) и учитывающая деформацию, вычисленную для квазиодномерного стержня по средствам модели перидинамики [4].

На рисунке 1 представлена схема построенной комплексной модели, прогнозирующей кривые «напряжение-деформация» композиционного материала «углеродное волокно-полисульфон».

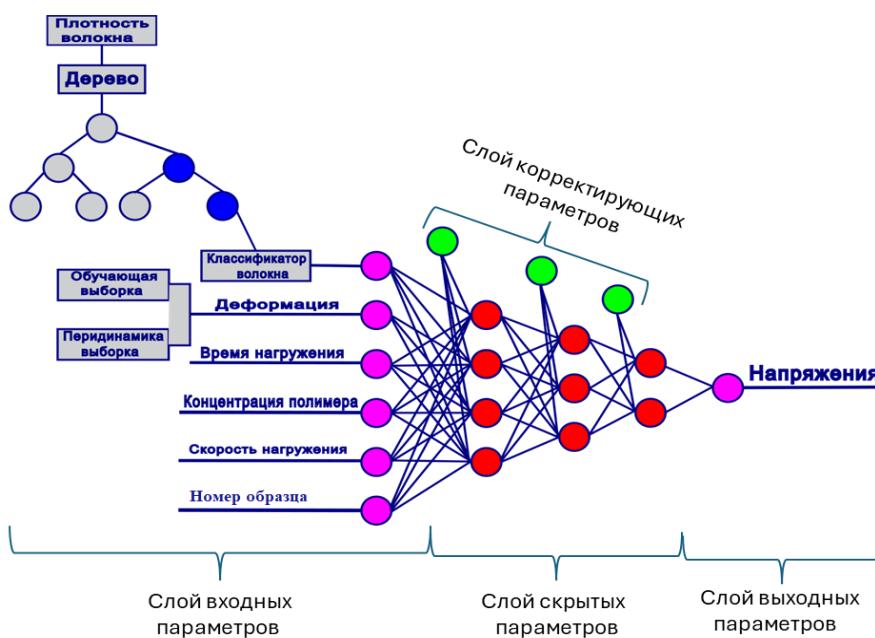


Рисунок 1 – Графическое представление структуры математической модели, построенной на основе метода случайного леса, квазиодномерной перидинамики и сверточной нейронной сети.

Анализ вычислений ошибки классификации в зависимости от количества деревьев показал, что при количестве деревьев выше 20 ошибка классификации стремится к нулю. Оценка метрик качества бинарной классификации по типу углеродного волокна представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Метрики качества модели случайного леса, построенной с учитывающей одну переменную – плотность углеродного волокна.

Accuracy	Sensitivity	Specificity	Precision	Recall	F1	AUC
0,987	1,000	0,986	0,941	1,000	0,980	1,000

Результаты классификации углеродного волокна используются в качестве входного параметра для обучения и тестирования модели сверточной нейронной сети. Структура сверточной

нейронной сети имеет 3 слоя скрытых параметров. На первом слое 4 параметра, на втором слое 3 и на третьем слое 2.

В таблице 2 представлены основные метрики точности полученной модели сверточной нейронной сети.

Таблица 2. Метрики качества модели сверточной нейронной сети, прогнозирующей напряжения в зависимости от входных параметров.

RMSE, МПа	MAE, МПа	Коэффициент корреляции Спирмана
564,352	248,454	0,857

На рисунке 2 представлено сравнение экспериментальной диаграммы «напряжение-деформация» с результатами предсказания различных моделей.

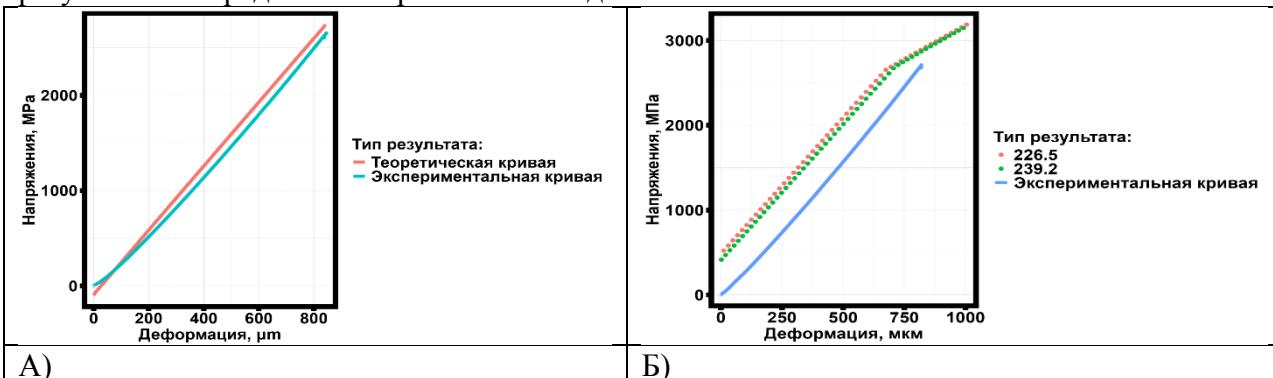


Рисунок 2 – Сравнение прогнозируемой кривой «напряжение-деформация» с экспериментальными значениями а) комплексная модель Случайный лес-Сверточная нейронная сеть; б) прогнозирование на основании перединамических вычислений и комплексной модели.

Средняя невязка между экспериментальными кривыми «напряжение-деформация» и кривыми, полученными с помощью нейронной сети и периодического моделирования для модулей Юнга 226,5 и 239,2 ГПа составила 24,046 МПа, максимальная невязка 162,1515 МПа, а минимальная невязка 1,2 МПа.

Список литературы:

- Stepashkin, A. A., and N. Yu Nikitin. "Statistical analysis, regression, and neural network modeling of the tensile strength of thermoplastic unidirectional carbon fiber-polysulfone composites." *Carbon Trends* 15 (2024): 100368.
- Stepashkin, Andrey A., et al. "Statistical Analysis and Prediction of Mechanical Properties of Composite Materials Based on Thermoplastic Polymers Reinforced with Continuous Carbon Fibers Based on Convolutional Neural Network." Available at SSRN 4853839.
- Nikitin, Nikita Yu, and Andrey A. Stepashkin. "Application of Random Forest and Knn Methods for Classification of Mechanical Test Results of Carbon Fiber-Polysulfone Composites." Available at SSRN 4982010.
- Степашкин А. А., Никитин Н. Ю., Перединамическое моделирование растяжения однонаправленного углеродного волокна бесконечно малого диаметра 23-я Международная конференция «Авиация и космонавтика». 18-22 ноября 2024 года. Москва. Тезисы. – М.: Издательство «Перо», 2024

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСОРБЦИИ И ЭМИССИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КАТОДОВ

Паращук А.В.¹, Шешин Е.П.¹

¹ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет),
Долгопрудный

parashchuk.av@mipt.ru

Современные электровакуумные приборы (ЭВП) требуют использования катодных материалов с высокой эмиссионной способностью и стабильностью характеристик в условиях длительной эксплуатации. Углеродные материалы, включая наноструктурированные формы (графен, углеродные нанотрубки), представляют значительный интерес благодаря уникальным электронным и термическим свойствам [1,2]. Однако их применение ограничено недостаточной изученностью процессов десорбции остаточных газов и влияния этих процессов на эмиссионные характеристики.

Центральным элементом исследования стала специализированная вакуумная система, спроектированная для обеспечения контроля параметров работы углеродных катодов на атомарном уровне. Крестообразная камера из нержавеющей стали оборудована многофункциональным узлом для размещения образцов материалов, где особое внимание удалено конструкции держателя. Аллюдиновый держатель с четырьмя точками крепления гарантирует не только равномерный тепловой контакт с образцом, но и минимизирует механические напряжения в образце при проведении термоциклирования, что особенно важно для хрупких углеродных материалов. Дополнительно, при необходимости исследования конструктивных частей катода в отдельности или в технологической сборке, остается возможность подключения напрямую к источнику питания.

Благодаря использованию тепловизионной камеры высокого разрешения предусмотрено получение термометрических данных, по которым предполагается отслеживать любые температурные изменения исследуемого образца и его окружения.

Особое значение в методике исследования уделяется анализу газовыделения с использованием масс-спектрометра, настроенного на детектирование характерных для углерода соединений. Мониторинг содержания CO, CO₂ и CH₄ сопровождается анализом соотношения изотопов ¹²C и ¹³C, что открывает уникальную возможность различать поверхностные и объемные процессы в материале [3].

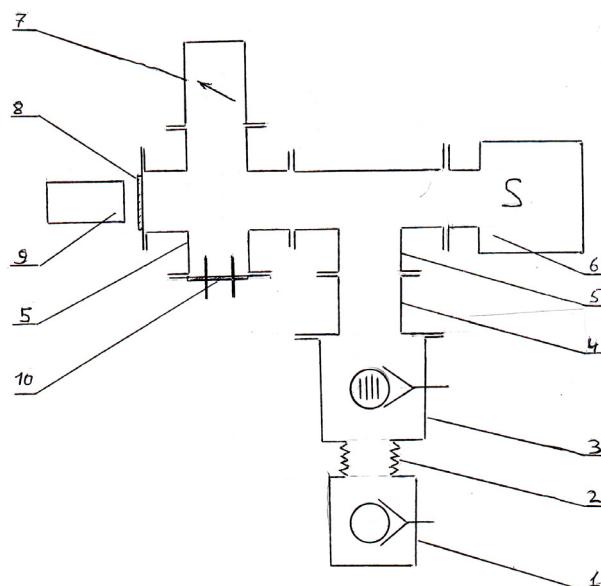


Рис. 1. Схема вакуумной установки для исследования поверхностных явлений. 1 - форвакуумный насос, 2 - гибкий переходник, 3 - турбомолекулярный насос, 4 – переходник, 5 - вакуумная камера, 6 - квадрупольный масс-спектрометр, 7 – вакуумметр, 8 - смотровое окно, 9 - тепловизионная камера, 10 - фланец с изолированными электрическими вводами.

Разработанный экспериментальный подход открывает новые возможности для определения критических параметров обработки различных типов углеродных материалов. Получаемые данные позволяют не только прогнозировать стабильность характеристик в рабочих условиях, но и целенаправленно разрабатывать новые композиционные материалы с заданными свойствами. Особую ценность методика представляет для исследований перспективных материалов, таких как графеновые покрытия катодов, углеродные материалы с добавками металлов и наноструктурированные углеродные пленки. Полученные результаты создают основу для разработки нового поколения углеродных катодов с улучшенными эксплуатационными характеристиками и значительно увеличенным сроком службы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sheshin E. P. et al. Structural and field emission characteristics of carbon-containing cathodes //Advanced Materials & Technologies. Part. 9. №. 1. 2024. P. 23-36.
2. Belyanin A. F. et al. Nanostructured carbon materials in emission electronics //Russian Technological Journal. Part. 5. №. 3. 2017. P. 22-40.
3. Nechaev Y. S. et al. Method of thermal desorption study of hydrogen states in carbon materials and nanomaterials //Uspekhi Fizicheskikh Nauk. Part. 193. №. 9. 2023. P. 994-1000.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ МАССИВА ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ ТРУБОК ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАНОГЕНЕРАТОРА

Полывянова М.Р.¹, Соболева О.И.², Ильина М.В.¹, Ильин О.И.^{1,2}

¹ Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Россия, г. Таганрог

² Южный федеральный университет, Научно-исследовательская лаборатория технологии функциональных наноматериалов, Россия, г. Таганрог

polyvianova@sfedu.ru

В последние годы разработка технологии создания наногенераторов активно развивается и находит применение во многих областях: для преобразования энергии окружающей среды, питания автономных сенсорных систем, обеспечения энергией миниатюрных электронных устройств, а также для отслеживания движений и мониторинга физиологических параметров человека. Наиболее широко используемые наногенераторы основаны на пьезоэлектрическом и трибоэлектрическом эффектах [1]. Эти два механизма преобразования основаны на генерации заряда за счёт механических деформаций или контактного трения, при этом их практическая реализация совместима с требуемыми свойствами передовых интеллектуальных устройств, такими как гибкость, адаптивность и многофункциональность [2]. Способность генерировать заряды, малая масса и простота конструкции делают наногенераторы более перспективными по сравнению с другими устройствами для сбора энергии. На данный момент активно ведется поиск функционального материала для пьезоэлектрического наногенератора, обладающего такими характеристиками как: высокая чувствительность к деформациям, гибкость, совместимость с существующей кремниевой технологией и биосовместимость.

Ранее нами было установлено, что углеродные нанотрубки обладают аномальными пьезоэлектрическими свойствами за счет встраивания азота пиррольного типа в структуру нанотрубок и образования в полости нанотрубки бамбукообразных перемычек [3]. В результате чего, при приложении внешней силы легированные азотом углеродные нанотрубки (N-УНТ) генерируют ток порядка сотен нА [3]. Кроме того, N-УНТ обладают превосходными механическими свойствами, что делает их перспективным материалом для создания наногенератора. Целью данной работы является разработка технологии формирования пучков N-УНТ для создания пьезоэлектрического наногенератора для применения в электронных устройствах.

В качестве экспериментального образца использовался массив N-УНТ, выращенных методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках аммиака и ацетилена. В качестве подслоя был выбран слой молибдена, что обеспечивало максимальную концентрацию легирующего азота благодаря слабому взаимодействию между азотом и молибденом в процессе роста N-УНТ. Толщина каталитического слоя никеля составляла 15 нм. Температура роста 550 °. Мощность плазмы 40 Вт. Соотношение потоков технологических газов ацетилена и аммиака составило 1:6. Средний диаметр нанотрубок составил 46.4 ± 12 нм, средняя длина — 1.39 ± 0.09 мкм (рис. 1а).

Формирования пучков N-УНТ происходило за счет сил поверхностного натяжения при погружении образца в изопропиловый спирт на 10 секунд. Затем образец высушивали на воздухе в течение 20 минут при температуре 200°. В процессе испарения спирта вершины нанотрубок притягивались друг к другу под действием капиллярных сил, и затем под действием сил Ван-дер-Ваальса удерживались в пучке [4]. Анализ РЭМ-изображений, полученных после сушки массива N-УНТ, показал, что средний диаметр пучков составил порядка 2.5 мкм, а количество нанотрубок в пучке варьировалось от нескольких десятков до нескольких сотен (рис. 1б).

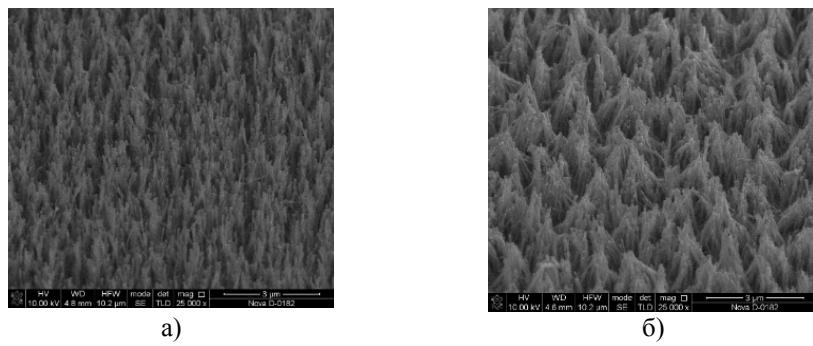


Рис. 1 РЭМ изображение массива N-УНТ а) до и б) после формирования пучков

Исследование величины поверхностного потенциала пучков N-УНТ проводилось двух проходной методом зонда Кельвина атомно-силовой микроскопии с использованием зондовой нанолаборатории Ntegra. Распределение рельефа и поверхностного потенциала представлены на рис. 2. Анализ результатов показал, что на пучках N-УНТ детектируется поверхностный потенциал величиной от 50 до 300 мВ, что связано с разной величиной деформации N-УНТ при формировании пучков разного диаметра. Так, чем больше диаметр пучка N-УНТ, тем большая величина формируемого поверхностного потенциала (рис. 2).

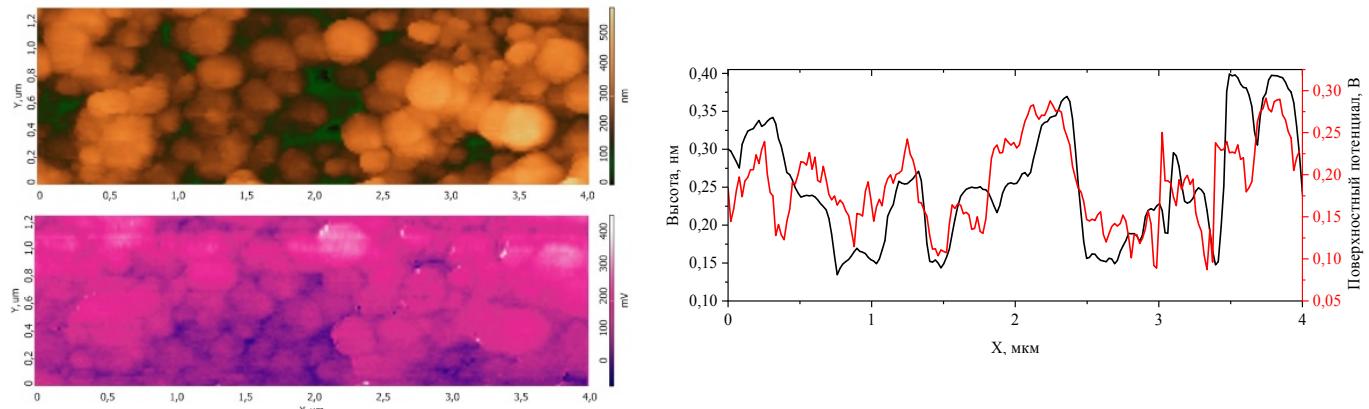


Рис. 2 ACM-изображение рельефа поверхности и соответствующее ему распределение поверхностного потенциала, полученное методом зонда Кельвина (а) и сечения вдоль оси х (б).

Таким образом, было показано, что пучки N-УНТ представляют собой перспективный материал для создания на их основе пьезоэлектрического наногенератора для питания маломощных электронных устройств, в том числе биомедицинских и имплантируемых устройств.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-79-10163 в Южном федеральном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mariello M. et al. Nanogenerators for harvesting mechanical energy conveyed by liquids // Nano Energy. 2019. Vol. 57. P. 141–156.
2. Fan F.R., Tang W., Wang Z.L. Flexible Nanogenerators for Energy Harvesting and Self-Powered Electronics // Adv. Mater. 2016. Vol. 28, № 22. P. 4283–4305.
3. Il'ina M. et al. Pyroelectric defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes // Carbon N. Y. 2022. Vol. 190. P. 348–358.
4. Агеев О.А. et al. Мемристорный эффект на пучках вертикально ориентированных углеродных нанотрубок при исследовании методом сканирующей туннельной микроскопии // Журнал Технической Физики. 2013. Vol. 83, № 12. P. 128–133.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ И ПРИРОДЫ НОСИТЕЛЯ В ПРОЦЕССАХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО И НЕКАТАЛИТИЧЕСКОГО ТЕМПЛАТНОГО СИНТЕЗА УГЛЕРОДНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

**Полякова О.Ю.¹, Прудченко А.П.¹, Протасевич Ю.С.¹, Глазунова В.А.^{1,2},
Волкова Г.К.^{1,2}, Бурховецкий В.В.^{1,2}**

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко», г. Донецк

² Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина», г. Донецк

oksi-polyakova@mail.ru

Известно, что основным факторами, влияющими на синтез углеродных наноматериалов (УНМ) методом химического осаждения из газовой фазы (CVD), являются: природа прекурсора углерода, катализатора и носителя катализатора. Расширение теоретической базы для понимания закономерностей процесса темплатного синтеза УНМ являются актуальной задачей.

В работе представлены результаты исследования роли химической природы носителя катализатора, морфологии, дисперсного состава на качественный и количественный выход УНМ, полученных темплатным синтезом методом CVD.

Для проведения исследований в качестве модельных носителей были выбраны CaCO_3 (CaO), MgO , Al_2O_3 , NaCl , SiO_2 как наиболее часто используемые. Для корректного сравнительного анализа влияния структуры темплата (с учетом особенностей текстуры, типа кристаллической решетки) на производительность CVD – процесса и морфологию частиц УНМ применялась стандартная процедура предорганизации темплата (носителя металлоксидных катализаторов). В основе разработанной методики лежит метод полимеризованных комплексных предшественников (ПКП), являющийся, по сути, разновидностью хелатного метода золь-гель технологии. Синтез «нулевых» носителей и металлоксидных катализаторов (МОК-ПКП) общего состава $\text{Fe}_2(\text{Ni}_2)\text{Co} / \text{CaCO}_3$ (CaO), MgO , Al_2O_3 , NaCl , SiO_2 с мольным соотношением $\text{Fe}, \text{Ni}, \text{Co} : \text{Носитель}$, равным 0,12 : 1, а также CVD – синтез УНМ проводили по описанной ранее методике [1]. Морфология частиц УНМ, полученных на «нулевых» носителях после удаления темплатов, представлена на рис. 1.

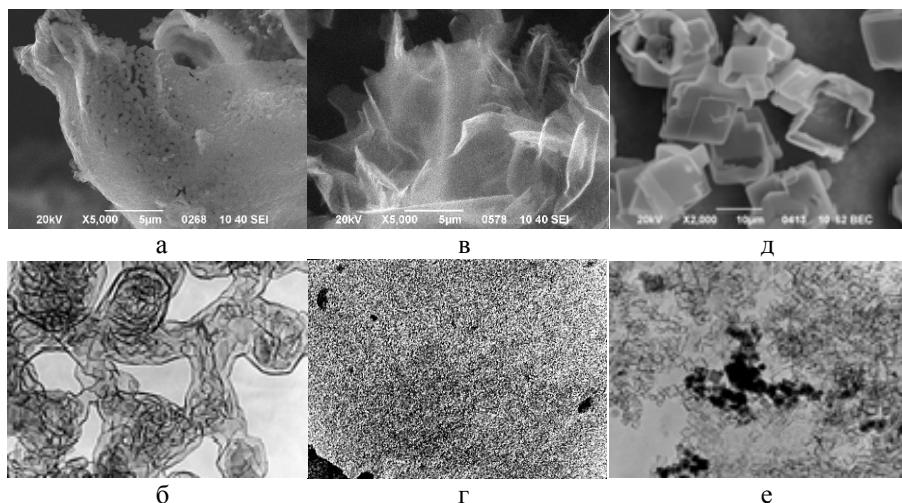


Рис. 1. СЭМ и ПЭМ изображения УНМ, полученных в CVD – процессе на «нулевых» носителях катализаторов (ПКП- CaCO_3 – а, б; ПКП- MgO – в, г; CaCO_3 (реакт.) – д, е).

Таким образом, продукты некаталитического CVD – синтеза УНМ повторяют форму исходного темплаты, которая предопределяет структуру и дисперсное состояние конечного продукта. По данным РФА фазовый состав углеродного продукта для этих носителей идентичен и характеризуется наличием рефлексов аморфного углерода (АУ) в области 2θ $15\text{--}18^\circ$ и (002) УНМ 2θ $21,4\text{--}22,5^\circ$, относимых нами к структурам в виде малослойного дефектного нанографита. Установлено, что удельный выход (η_c , $\text{g}\times\text{g}^{-1}$) УНМ для ПКП-носителей значительно (в 5–7 раз) больше такового для реактивных препаратов и изменяется в следующем ряду: $0,46(\text{MgO}) > 0,348(\text{CaCO}_3) > 0,17(\text{Al}_2\text{O}_3) > 0,05(\text{NaCl})$.

В то же время, при проведении CCVD – процесса с использованием МОК-ПКП получены УНМ, состоящие в основном из многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ), а удельный выход в зависимости от природы носителя изменяется, как представлено на рис. 2, а, б.

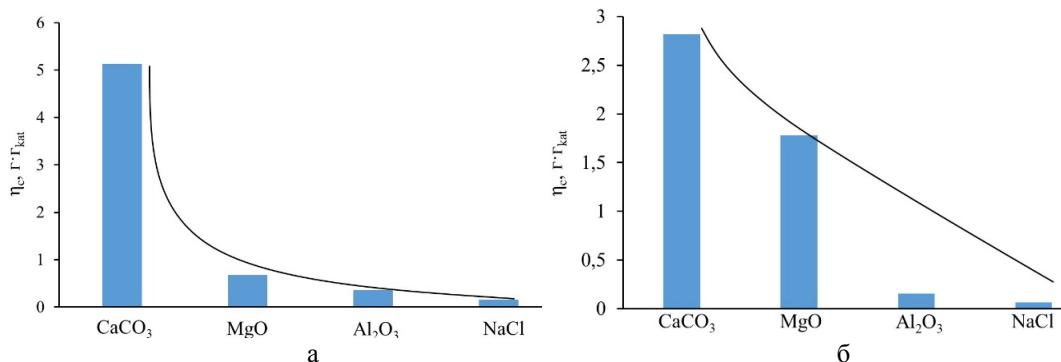


Рис. 2. Влияние природы носителя на эффективность МОК общего состава:
 Ni_2Co / носитель – а; Fe_2Co / носитель – б.

Таким образом, из полученных данных следует, что наиболее сильным фактором, влияющим на производительность МОК на основе Ni-Co, так же, как и для системы Fe-Co, является природа носителя катализатора. Производительность CCVD – процесса уменьшается при переходе от более основного оксида к менее основному оксиду или ионному носителю. Этот факт подтверждает наше предположение, что носитель катализатора принимает непосредственное участие в процессе переноса электронов от катализатора к углеводородам и обратно на границе раздела фаз. Из зависимости удельного выхода УНМ от природы носителя, представленной на гистограммах (рис. 2, а, б), видно, что эффективность МОК-ПКП уменьшается в ряду $\text{CaCO}_3(\text{CaO}) > \text{MgO} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NaCl}$, что, по нашему мнению, связано с различием в кислотно-основных свойствах носителей, величинах удельной площади поверхности, плотности упаковки кристаллической решетки и связанных с этим значениями насыпной плотности МОК, которая увеличивается в ряду $\text{MgO} < \text{CaCO}_3(\text{CaO}) < \text{Al}_2\text{O}_3 < \text{NaCl}$. Полученные данные о влиянии природы носителя на производительность МОК в CCVD – процессе заставляют по-новому взглянуть на роль носителя МОК и определить ее если не главной, то определяющей.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, бюджетная тема «Углеродные наночастицы с заданной морфологией: синтез, структура и физико-химические свойства, FRES-2023-0006».

ЛИТЕРАТУРА

1. Прудченко А.П. Темплатный синтез металлоксидных катализаторов и углеродных нанотрубок/ А.П. Прудченко [и др]. // Материалы IV Международной конференции «Донецкие чтения 2019: образование, наука, инновации, культура и вызовы современности», г. Донецк, 31 октября 2019 г. – Т. 2. – С. 107–110.

РОЛЬ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА В ПОВЫШЕНИИ СКОРОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ ОБМЕННЫХ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЙ НА Ce-Mn-ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

Пономарев И.В., Загайнов И.В., Трусова Е.А.

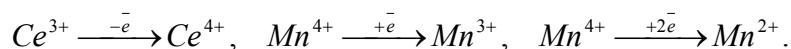
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт metallurgии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва

IvanGforce@mail.ru

В настоящее время в энергетической отрасли ощущается нехватка материалов для высокоэффективных суперконденсаторов с увеличенной зарядной емкостью, что необходимо при проектировании устройств накопления энергии для современной малоразмерной электроники [1]. Перспективными исходными для этой цели являются композиты на основе графена и оксидов церия и марганца. Синергетический эффект, возникающий при закреплении наночастиц оксидов металлов на графене, приводит к значительному улучшению электрофизических свойств материала. Однако в большинстве известных работ по этой тематике используют восстановленный окисленный графен, который склонен к агломерации и не обладает всеми электрофизическими свойствами бескислородного (неокисленного) графена. Например, ранее было показано, что модифицирование бескислородным графеном носителя катализатора Al_2O_3 разработанным нами способом приводит к существенному повышению выхода и селективности по целевому продукту в синтезе спиртов из CO и H₂ [2].

Настоящая работа посвящена исследованию роли малослойных листов бескислородного графена в реализации поверхностных процессов с участием кислорода на CeO₂ и Mn_xO_y, где в качестве модельной реакции выбрано окисление CO кислородом воздуха в широком интервале температур. Двойные композиты графен-MeO₂ (Me = Ce, Mn) получали одним из вариантов ранее разработанного способа, заключающегося в нанесении листов графена, полученных союхимическим методом, на нанокристаллические оксиды металлов путем соединения суспензий: графена иnano-MeO₂ [3]. Для синтеза тройных композитов на основе бескислородного графена и оксидов церия и марганца был разработан способ в нескольких модификациях. В качестве источников металлов использованы Ce(NO₃)₃·6H₂O и Mn(NO₃)₂·4H₂O. Первая модификация способа заключается в кристаллизации шпинели Mn₃O₄ из Mn²⁺-содержащего золя на поверхности гибрида графен-CeO₂ с получением композитов типа Mn₃O₄/(графен-CeO₂). Вторая – в кристаллизации CeO₂ из Ce³⁺-содержащего золя на поверхности композита графен-MnO₂ с получением композитов типа (графен-Mn₃O₄)/CeO₂.

Данные ПЭМ и ПЭМВР подтвердили равномерное распределение компонентов в объеме гибридов на наноуровне. По данным элементного анализа, содержание углерода во всех композитах составляло менее 1,0 масс.%. По данным рентгеновской дифракции, CeO₂ во всех случаях был представлен флюоритом (куб). В тройных композитах типа Mn₃O₄/(графен-CeO₂) Mn-содержащая фаза, по данным рентгеновской дифракции, была представлена шпинелью Mn₃O₄ со средним размером кристаллитов 12,1 нм. При кристаллизации CeO₂ на модифицированном графеном MnO₂ Mn-содержащая фаза также была представлена шпинелью Mn₃O₄ со средним размером кристаллитов 20 нм. Образование шпинели Mn₃O₄ из MnO₂ в процессе термообработки, по-видимому, произошло в результате частичного восстановления марганца при взаимодействии MnO₂ и Ce³⁺-содержащего золя в ходе кристаллизации CeO₂ в смешанном коллоиде:



Окисление CO на синтезированных композитных порошках проводили в интервале температур 70-580°C на проточной установке с газохроматографическим анализом. Установлено, что присутствие менее 1 масс.% бескислородного графена в композите приводит к понижению

температуры окисления CO на 200-300°C по сравнению с температурой окисления на чистом нано-CeO₂ (Рис. 1). Наиболее высокую катализическую активность демонстрировали композиты, где находились в непосредственном взаимодействии sp²-электронная структура графена и наноструктурированные оксиды Ce и Mn, причем включение графена в оксид Mn оказалось более эффективным. Особенно это относится к системе, полученной нанесением Ce³⁺-содержащего золя на модифицированный графеном MnO₂ с последующей кристаллизацией CeO₂ на поверхности композита (Таблица 1).

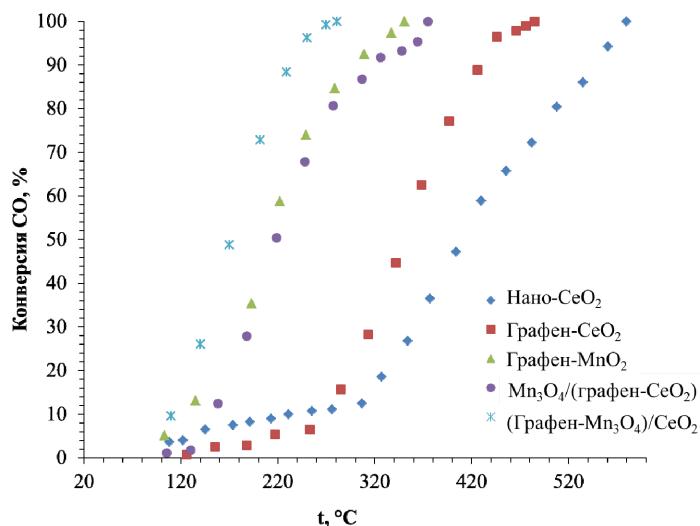


Рис. 1. Конверсия CO в реакции окисления на наноструктурированных порошках.

Таблица 1
Температуры 50-, 75-, 90- и 100%-конверсии CO в окислении на различных порошках

Состав порошка	Конверсия, %			
	50	75	90	100
	Температура, °C			
Нано-CeO ₂	410	491	548	580
Графен-CeO ₂	350	393	429	485
Графен-MnO ₂	211	252	299	351
Mn ₃ O ₄ /(графен-CeO ₂)	219	264	319	375
(Графен-Mn ₃ O ₄)/CeO ₂	172	206	233	281

Таким образом, установлено, что присутствие sp²-электронной системы бескислородного графена в гибридной структуре на основе оксидов Ce и Mn, где реализуется нековалентное взаимодействие всех компонентов системы, приводит к повышению скорости обменных процессов с участием кислорода.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию № 075-00319-25-00.

ЛИТЕРАТУРА

- Miller E.E., Hua Y., Tezel F.N. Materials for energy storage: Review of electrode materials and methods of increasing capacitance for supercapacitors // J. Energy Storage. 2018. 20. P. 30-40.
- Osman M.E., Dipheko T.D., Maximov V.V., Sheshko T.F., Markova E.V., Trusova E.A. et al. Higher alcohols synthesis from syngas and ethanol over KCoMoS₂ – catalysts supported on graphene nanosheets // Chem. Eng. Comm. 2022. 20p.
- Патент RU 2790846 C1 (2023). Трусова Е.А., Пономарев И.В., Афзал А.М. Способ получения наноструктурированных композитов на основе бескислородного графена и оксидов алюминия или церия.

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСНОСТИ КАРБОНИЗАТОВ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ НА ИХ ЭЛЕКТРОЕМКОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Попова А.Н., Захаров Н.С., Сименюк Г.Ю.

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

h991@yandex.ru

В настоящее время перед материаловедением стоит задача создания устройств, способных эффективно накапливать и сохранять электроэнергию и передавать её во внешнюю цепь, среди которых наиболее многообещающие решения представляют суперконденсаторы (СК), благодаря широкому диапазону рабочих температур; высокой скорости заряда и передачи энергии; стабильности при циклировании и т.д. [1] Удельная электрёмкость и другие практически значимые разряд-зарядные характеристики СК зависят от свойств используемых электродных материалов. В качестве материала электродов часто применяют различные углеродные субстраты: активированные угли, углеродные нанотрубки, нановолокна, графен и др. [2]. Наиболее же перспективными материалами для электродов СК являются нанокомпозиты на основе переходных металлов и их соединений, равномерно распределённых в углеродной матрице, так как такой подход обеспечивает синергетический эффект, способствующий улучшению характеристик СК [3-5]. В связи с этим особо остро стоит вопрос установления основных факторов, способствующих улучшению электроемкостных характеристик СК, при этом особые требования предъявляются и к самим матрицам: высокая удельная поверхность ($S_{уд}$), развитая пористая структура, обеспечивающие эффективный транспорт ионов электролита в них и др. В ряде работ [6,7] изучалось влияние поверхностных кислородсодержащих групп, а также $S_{уд}$ и размера пор на удельную электрическую ёмкость. В то же время практически нет работ по детальному изучению влияния размеров частиц матриц на емкостные характеристики. Тем не менее, дисперсность углеродного материала способна оказывать влияние на транспорт электролита в порах, контактное сопротивление и другие характеристики, важные для достижения рекордной ёмкости СК, как в случае применения чисто углеродных, так и нанокомпозитных электродных материалов.

Целью наших исследований является комплексное изучение высокопористых углеродных материалов на основе ископаемых углей различной степени метаморфизма и НСК на их основе для создания высокоэффективных электродов СК. Основной акцент сделан на влияние размеров частиц углеродного материала на их свойства.

В качестве ключевого объекта исследования выбран карбонизат, получаемый высокотемпературной щелочной активации сапропелитового угля (богхед), $S_{уд} \sim 1400 \text{ м}^2/\text{г}$, объем пор $0.6 \text{ см}^3/\text{г}$ (доля мезопор $\sim 30\%$). Был осуществлен ситовой анализ карбонизата с выделением фракций, различающихся по размерам зерен: 1) менее, 0.05 мм (5.1 %); 2) 0.05-0.063 мм (2.5 %); 3) 0.063-0.1 мм (3.8 %); 4) 0.1-0.2 мм (17.7 %); 5) 0.2-0.5 мм (49.4 %); 6) более 0.5 мм (21.5 %). Проведено изучение электроемкостных характеристик полученных фракций. Кроме того, фракции охарактеризованы методами РФА, ряд фракций охарактеризован также методами малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, сканирующей электронной микроскопии с элементным анализом и др. Также проводится изучения влияния размера фракций карбонизата на свойства получаемых нанокомпозитов, в том числе и электроемкостные. Наиболее подробное обсуждение и интерпретация данных планируется во время представления доклада.

Электроемкостные измерения проводили с использованием потенциостата-гальваностата SmartStat PS-10-1 (Россия) методами циклической вольтамперометрии (ЦВА), гальваностатического заряда-разряда и электрохимической импедансной спектроскопии. Измерения проводили в симметричной тестовой ячейке СК с электродами на основе исследуемых матриц, для тестирования композитных электродов использовали асимметричный вариант ячейки. На рис. 1 представлены кривые ЦВА симметричных ячеек СК с электродами на основе фракций богхеда с различным гранулометрическим составом при скоростях сканирования потенциала 5 и

80 мВ/с и зависимости удельной электрической емкости электродных материалов (С, Ф/г) от скорости развертки потенциала (v, мВ/с).

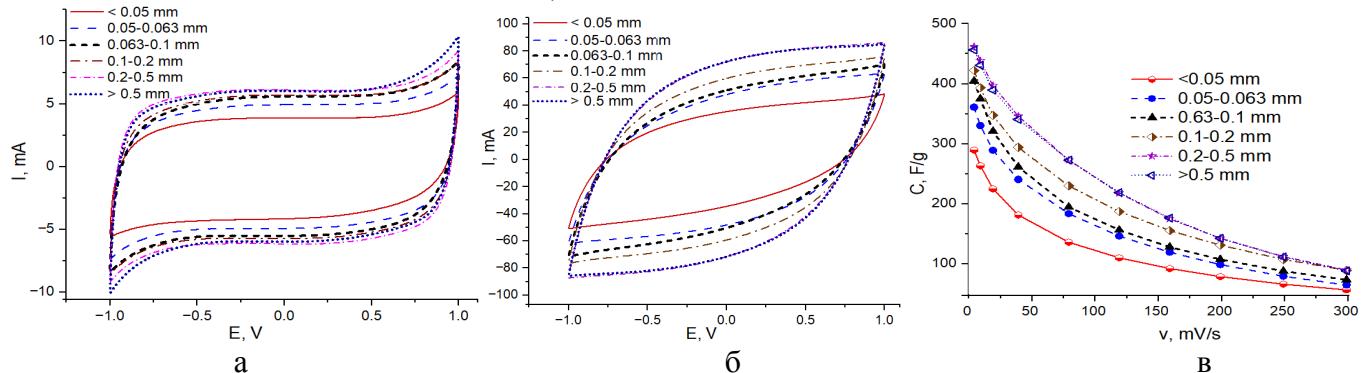


Рис. 1. Кривые ЦВА ячеек СК при скоростях развертки потенциала 5 (а) и 80 (б) мВ/с. Зависимость удельной электрической емкости электродных материалов от скорости сканирования потенциала (в). Фракционный состав указан на графиках.

Видно, особенно при низких скоростях сканирования потенциала (5 мВ/с), что форма кривых ЦВА близка к прямоугольной, характерной для материалов, накапливающих емкость за счет ДЭС, без явных признаков псевдоемкости. При высоких скоростях сканирования, вследствие диффузионных и кинетических ограничений, электролит не успевает проникнуть достаточно глубоко в поры, и форма кривых изменяется. Из данных, представленных на рисунке видно, что наиболее высокие значения емкости наблюдаются для фракций с размерами частиц 0.2-0.5 мм и более 0.5 мм, при этом различие в емкости для крупных фракций минимальное 0,1-1,5 %, что сопоставимо с ошибкой измерения. При этом максимальная емкость 462 Ф/г достигнута для фракции 0.2-'0.5 мм при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с (273 Ф/г при 80 мВ/с и 88 Ф/г при 300 мВ/с), следовательно, данный размер частиц является оптимальным. По мере уменьшения размера частиц ниже 0.2 мм наблюдается заметное снижение емкости. Наихудшие результаты для фракции размером частиц менее 0.05 мм - удельная электрическая емкость 289.6 Ф/г (5 мВ/с), 136 Ф/г (80 мВ/с), 56.5 Ф/г (300 мВ/с), что 1,6~2 раза ниже, чем для фракций с размерами частиц более 0.2 мм. Даный факт может быть обусловлен как параметрами пористой структуры, так и различной доступностью пор и контактным сопротивлением. Для сравнения емкость бояхеда, без разделения на фракции, составляет 400 Ф/г (5 мВ/с), 213 Ф/г (80 мВ/с), 78 Ф/г (300 мВ/с).

Таким образом, для создания электродов СК предпочтительно использовать фракцию карбонизата размером 0.2-0.5 мм.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-13-00356, <https://rscf.ru/project/23-13-00356>.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang S. et al. Challenges and opportunities for supercapacitors // APL Mater. 2019. V.7. P.100901.
2. Zhai Z. et al. A review of carbon materials for supercapacitors // Mater. Des. 2022. V. 221. P. 111017.
3. Borenstein A. et al. Carbon-based composite materials for supercapacitor electrodes: a review // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5, № 25. P. 12653–12672.
4. Zakharov Y. et al. Multiwalled Carbon Nanotubes: Matrix Nanostructured Composites as Electrode Materials for Supercapacitors. // Energy Technol. 2021. Vol. 9. №. 11. P. 2100449.
5. Захаров Ю.А. и др. Наноструктурированные композиты на основе матриц, полученных из каменноугольного сырья, для создания электродных материалов суперконденсаторов // Химия уст. разв. 2023. Т. 31. № 5. С. 509-523.
6. Школьников Е.И. и др. Влияние пористой структуры электродов из активированного угля на характеристики двойнослойных суперконденсаторов // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90, № 4. С. 449–454.
7. Gabriel A.M. et al. The role of oxygen heteroatoms in the surface (electro)chemistry of carbon materials // Carbon Rep. 2022. V. 1(4). P. 162-174.

ЭВОЛЮЦИЯ УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА В ПРОЦЕССЕ ПИРОЛИЗА РЯДОВЫХ И ИГОЛЬЧАТЫХ КОКСОВ

Созинов С.А., Попова А.Н., Захаров Н.С., Голумбевская Н.А.

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, г. Кемерово

h991@yandex.ru

Выполнены исследования эволюции углеродного каркаса в процессе пиролиза промышленных образцов рядового и игольчатого кокса. По данным термогравиметрии, дифференциального термического анализа и масс-спектрометрии исходящих при нагреве образцов коксов газов определяли характерные температурные области пиролиза коксов. Нагретые до характерных температур образцы анализировали методом сканирующей электронной микроскопии. В результате проведенных исследований показаны различия в микроструктуре рядовых и игольчатых коксов, которые отражают различия в химическом составе и структуре углеродного каркаса этих коксов, что существенным образом влияет на его эволюцию в процессе пиролиза и формирующуюся при этом микроструктуру.

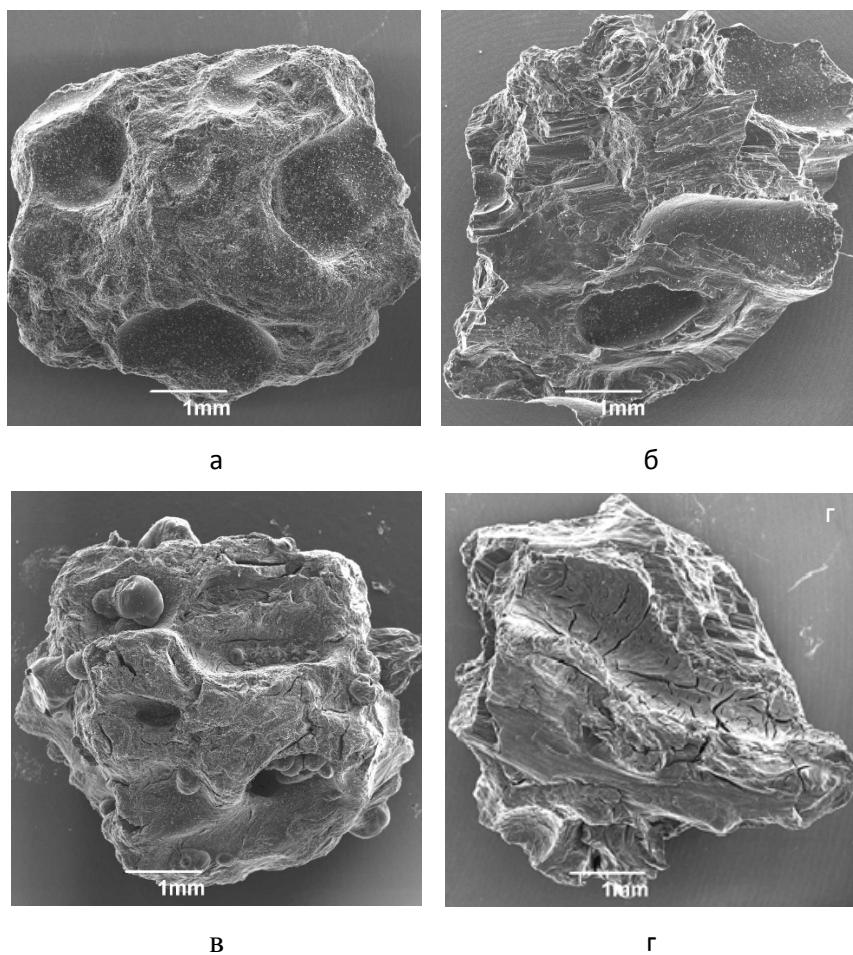


Рис.1. Электронно-микроскопические изображения частиц рядового (а, в) и игольчатого (б, г) кокса до нагрева (а, б) и после нагрева в инертной атмосфере до температуры 900оС (в, г)

**ЖИДКИЙ УГЛЕРОД В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ (ДО ~ 400 кбар)
И ТЕМПЕРАТУР (ДО ~ 20·10³ К)
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ «ВЗРЫВНОЙ» МЕТОДИКИ С.В. Лебедева**

Коробенко В.Н.¹, Савватимский А.И.^{1,2}

¹ Объединенный институт высоких температур РАН, город Москва

² Физический институт П.Н.Лебедева РАН, город Москва

*savvatimskiy.alexander@gmail.com

Исследовано [1] электросопротивление жидкого углерода в широком диапазоне температур: от 4800 К при плавлении, до ~ 23 000 К), при повышенном давлении, вплоть до ~ 400 кбар (оценка). Эксперимент выполнен при быстром нагреве графита высокой плотности (в виде стержней диаметром около 1 мм) – за время несколько мкс («взрывной» метод импульсного нагрева С.В.Лебедева).

Образцы пиролитического графита высокой плотности (2,2 г/см³) помещали в толстостенные сапфировые трубы и нагревали в течение нескольких микросекунд электрическим током ~ 68 кА. Электрическое сопротивление жидкого углерода было измерено в процессе нагрева при постоянном объеме. Изменение свойств жидкого углерода было получено при высокой вложенной энергии (25-75 кДж/г) и высоком, но не измеренном давлении. Температура углерода в момент разрушения сапфира, оценивалась через величину теплоемкости $C_V = 3 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$ (введенная энергия $\Delta H = C_V \times \Delta T$). Для жидкой фазы углерода наблюдается слабое падение электросопротивления (после плавления), а затем неудержимый рост, вплоть до разрушения сапфира. Этот переход падающей зависимости к растущей (Рис.1,а) для, (например, кривой №1) таков: при плотности углерода 1,1 г/см³ температура составила ~ 13500 К (расчет производился по формуле: $\Delta H = C_V \times \Delta T$).

Удивительное в этом наблюдаемом росте электросопротивления то, что оно увеличивается с увеличением плотности жидкого углерода (переход обозначений от 1 к 3 на Рис 1,а). Расчетная температура при максимальной введенной энергии (75 кДж/г) для жидкого углерода (непосредственно перед началом разрушение сапфировой трубы) составляет ~ 23 000 К, при соответствующем измеренном электрическом сопротивлении 3000 $\mu\Omega \cdot \text{см}$ (кривая 2 на Рис1,а)

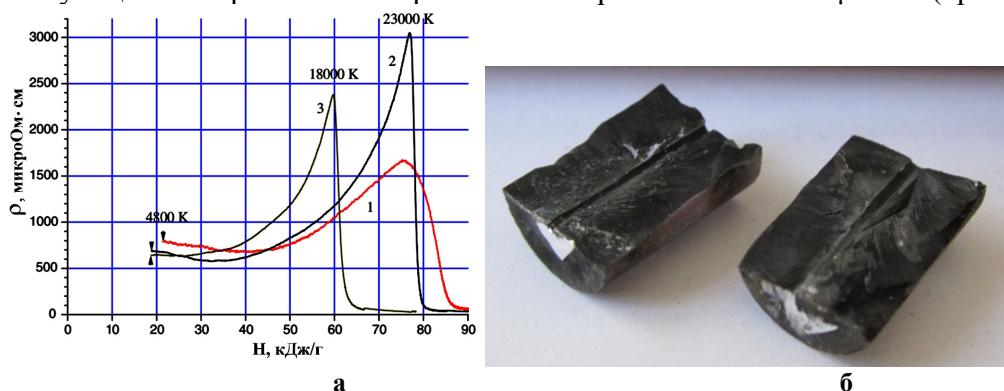


Рис.1.а. Удельное электросопротивление жидкого углерода, от начала жидкого состояния (4800 К), вплоть до разрушения сапфировой трубы. Пики всех кривых – начало разрушения рубки.

Кривая 1- плотность жидкости $\gamma = 1.1 \text{ г/см}^3$; Кривая 2 – плотность жидкости $\gamma = 1.76 \text{ г/см}^3$; Кривая 3 – плотность жидкости $\gamma = 1.88 \text{ г/см}^3$. Разрушение трубки для кривой 3 начинается раньше, поскольку 'большая плотность жидкого углерода приводит к большему давлению при той же введенной энергии'.

Температуры на вершинах кривых рассчитаны из величин введенной энергии и теплоемкости C_V , которая измерялась в отдельном опыте ($C_V \sim 3 \text{ Дж/г} \cdot \text{К}$).

Рис.1, б. Вид частей разрушенной толстостенной сапфировой капиллярной трубы после импульсного нагрева стержня графита. Исходный внешний диаметр сапфировой трубы 10 мм, длина 18 мм. Диаметр внутреннего

отверстия в сапфире – 1 мм. Расчет дает толщину слоя сапфира ($\delta \sim 2$ мкм), который может быть расплавлен за время опыта $\Delta t = 3$ мкс.

Анализ разрушенных сапфировых трубок (Рис.1,б) показал, что внутренний диаметр сапфировых трубок практически не изменился за время кратковременного опыта (несмотря на значительную величину давления), что позволило надежно оценить величину электросопротивления жидкого углерода в условиях высоких импульсных давлений при микросекундном нагреве током.

На Рис. 2,а представлен результат эксперимента [2] Мотохиро Тогая (Япония) – снижение и дальнейший рост электросопротивления жидкого углерода, в условиях высокого стационарного давления, (вплоть до 100 кбар) при сравнительно медленном (миллисекундном) нагреве током.

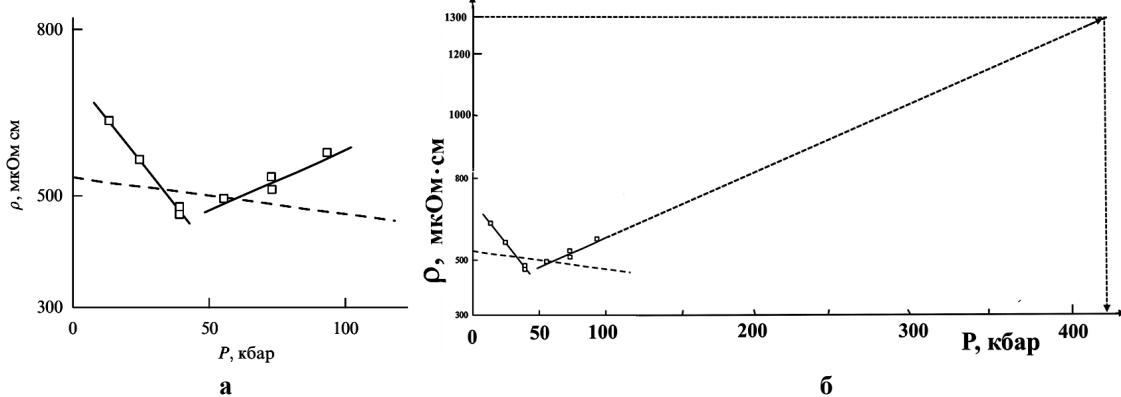


Рис. 2, а. Электросопротивление ρ жидкого углерода в зависимости от давления P [2]. Пунктир – электросопротивление образца без нагрева электрическим током, но при повышении давления;

Рис. 2, б. Экстраполяция (пунктир) авторов правой ветви (рис. 2, а) в область более высоких давлений.

Экстраполяция, выполненная на Рис.2,б, показывает, что импульсный нагрев веществ с использованием сапфировой оболочки позволяет значительно расширить диапазон высокого давления, не прибегая к стационарно создаваемому давлению. Причем создание высоких импульсных давлений токовым импульсом на порядки дешевле, чем создание давлений стационарных. В данном эксперименте, импульсное давление оценивается в ~ 500 кбар и выше (судя по сопоставлению величин электросопротивлений на Рис. 1,а (до 3000 $\mu\Omega\cdot\text{см}$) и на Рис. 2,б (до 1300 $\mu\Omega\cdot\text{см}$)). Конечно, при условии, что непрерывный рост электросопротивления ρ жидкого углерода – сохраняется. Нас обнадеживает то, что подобный (неудержимый) рост ρ проводящей жидкости с ростом давления, вплоть до 1 мегабара, уже наблюдался при ударно-взрывных экспериментах с литием; обсуждение приведено в [3]. Причем, авторы [3] отмечают, что причина – не в потере проводимости, а в оригинальных структурных переходах (ячейки из 16 атомов).

Методика быстрого импульсного нагрева электрическим током позволяет получать экспериментальные данные по физическим свойствам любых проводящих веществ, не только для высоких температур, но и до весьма высоких давлений – при минимальных финансовых затратах.

Работа выполнена при широкой поддержке ОИВТ РАН. Кроме того, второй автор благодарен ФИАН за финансовую поддержку в рамках научного проекта РНФ № 19-79-30086-П (руководитель академик Г.А. Месяц).

ЛИТЕРАТУРА

1. Korobenko V.N., and Savvatimskiy A.I. Electrical Resistivity of Expanded Liquid Carbon at High Temperatures and High Pressures // in the book Thermal conductivity 30, Thermal expansion 18; DEStech Publications, Inc. Pittsburg, USA, 2009, P.787-793. Edited by Daniela S.Gaal and Peter S. Gaal.
2. Togaya M, Behaviors of liquid carbon at high pressure. Published in: VV. Brazhkin et al. (eds.), NewKinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances, 2002; 255-66., Kluver Academic Publishers.
3. Е. Г. Максимов, М. В. Магницкая, В. Е. Фортов Непростое поведение простых металлов при высоких давлениях //Успехи физических наук, 2005, том 175, номер 8, с. 793–813.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ВОЛОКОН ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Сай Тхвин Наинг Зо¹, Шешин Е.П.²

(национальный исследовательский университет)

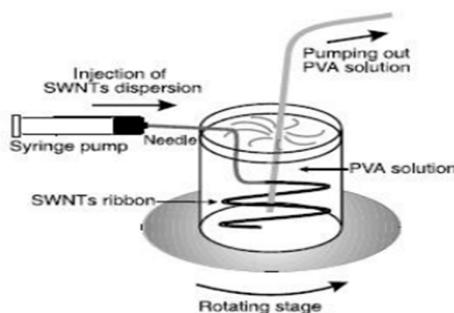
^{1,2} Московский физико-технический институт

(МФТИ, Физтех), Долгопрудный

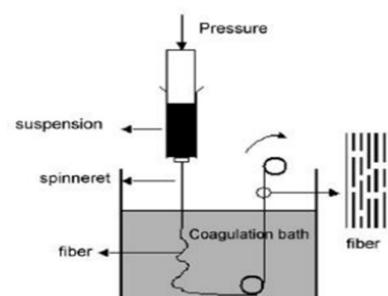
saithwinnaingzaw84@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) обладают исключительными механическими, электрическими и термическими свойствами по сравнению с коммерческими высокопроизводительными волокнами. Для использования в виде тканей, которые могут поддерживать такие свойства, отдельные УНТ должны быть скреплены вместе в волокнах или сделаны в пряжу, скрученную из волокон. Волокна из углеродных нанотрубок (УНТ- волокна) — это композитные материалы, состоящие из выровненных углеродных нанотрубок (УНТ), которые представляют собой длинные, тонкие трубы, образованные углеродными атомами, расположенные в сетчатой решетке. УНТ- волокна обладают исключительными механическими свойствами, такими как высокая прочность на растяжение, отличная электрическая проводимость и термическая стабильность, что делает их идеальными кандидатами для множества приложений.

На практике для крупномасштабного синтеза волокон УНТ используются два основных метода, а именно «мокрое прядение» и «сухое прядение». УНТ не плавятся из-за своей высокой жесткости и высокой молекулярной массы, и они не растворяются в органических или водных растворителях. Дисперсии УНТ можно стабилизировать в растворе поверхностно-активного вещества и суперкислотах; обе эти жидкые фазы использовались для прядения волокон на основе УНТ. В случае волокон УНТ метод мокрого прядения можно дополнительно классифицировать как прядение (1) с использованием суперкислот; (2) с использованием поверхностно-активных веществ[1,2]. Натуральные волокна, такие как хлопок и шерсть, формируются с помощью подходов сухого прядения, здесь дискретные волокна собираются в пряжу. Углеродные нанотрубки использовались аналогичным образом для производства волокон УНТ, выполняется прямое прядение аэрогеля УНТ, сформированного в зоне реакции, в волокно, в то время как ряд различных исследовательских групп используют другую технологию, которая включает прядение волокна из вертикально выращенного массива УНТ. Однако волокнам УНТ трудно выразить превосходные свойства отдельных УНТ как таковых. В качестве решения этой проблемы разрабатываются процессы последующей обработки для улучшения процесса производства волокон УНТ или улучшения их свойств.



(A)



(B)

Рис.1.(А) Схема процесса изготовления волокон УНТ/полимер методом коагуляционного прядения[3] и (Б) Схема процесса прядения волокон УНТ из лиотропной жидкокристаллической дисперсии нанотрубок для мокрого изготовления волокон УНТ[4]

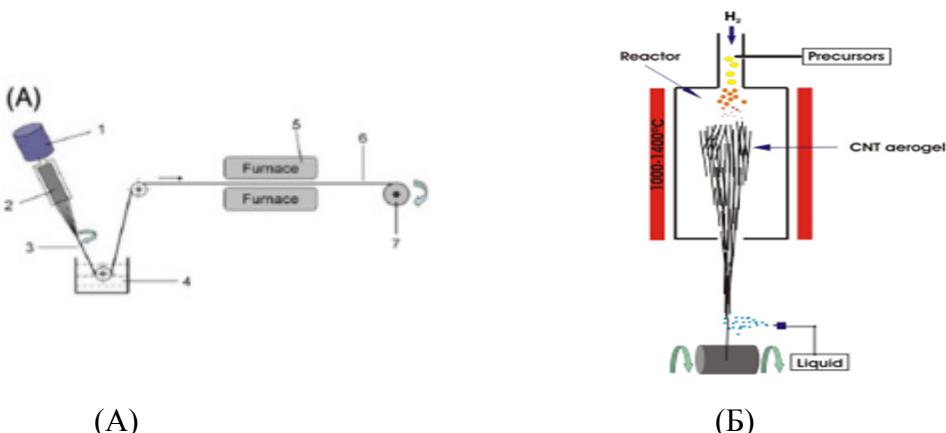


Рис.2.(А) Схема процесса прядения массива УНТ[5] и (Б) Схема процесса прядения аэрогеля УНТ[6]

Таблица 4 Сравнение прочности и модуля волокон УНТ, изготовленных методом мокрого и сухого прядения

метод	Предел прочности (Гпа)	Модул Юнга (Гпа)	Калибровочная длина(мм)	литературы
прядение с использованием суперкислот	1.3	200	20	62
прядение с использованием раствора поверхностно-активного вещества	0.15	142	10	63
прядение массива УНТ	3.3	263	10	64
Прядения аэрогеля УНТ	8.8	357	1	65

В этой докладе обсуждаются последние методы изготовления волокон УНТ и рассматриваются некоторые процессы последующей обработки для улучшения свойств и их применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Razal, J. M.; Gilmore, K. J.; Wallace, G. G., Carbon Nanotube Biofiber Formation in a Polymer-Free Coagulation Bath. *Adv. Funct. Mater.* 2008
2. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 290, pp. 1331–1334, 2000
3. B. Vigolo, A. Penicaud, C. Coulon, C. Sauder, R. Pailler, C. Journet, P. Bernier, and P. Poulin, "Macroscopic Fibers and Ribbons of Oriented Carbon Nanotubes," *Science*, vol. 290, pp. 1331–1334, 2000
4. S. Zhang, K. K. K. Koziol, I. A. Kinloch, and A. H. Windle, "Macroscopic Fibers of Well-Aligned Carbon Nanotubes by Wet Spinning," *Small*, vol. 4, no. 8, pp. 1217–1222, 2008
5. M. Zhang, K. R. Atkinson, and R. H. Baughman, "Multifunctional Carbon Nanotube Yarns by Downsizing an Ancient Technology," *Science*, vol. 306, pp. 1358–1361, 2004. Казанкин О.Н. и др. Неорганические люминофоры. Л.: Химия. 1975. 192 с.
6. K. Koziol, J. Vilatela, A. Moisala, M. Motta, P. Cunniff, and M. S. A. Windle, "High-Performance Carbon Canotube Fiber," *Science*, vol. 318, pp. 1892–1895, 2007

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ N-, P-ДОПИРОВАННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ФРАГМЕНТОВ

Сивенкова Е.В., Дмитриченко С.Н., Суслова Е.В.

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,
Химический факультет, Москва, Россия

E-mail: sivenkova.elizaveta.99@mail.ru

В качестве материалов для электродов устройств хранения и накопления энергии широко используются углеродныеnanoструктуры. Графен, представляющий собой один слой sp^2 -гибридизированных атомов углерода, – один из самых перспективных углеродных аллотропов [1]. Для улучшения характеристик материалов на основе графена разработаны различные подходы. В частности, введение в их состав гетероатомов с целью изменения электрохимических свойств [2]. В представленной работе получены N-, P-допированные малослойные графеновые фрагменты (МГФ).

N-МГФ и N-, P-МГФ получали методом пиролитического разложения ацетонитрила или смеси ацетонитрила и раствора 2 масс. % PPh_3 в толуоле при 900 °C в течение 30 мин и присутствии темплата MgO [3]. Затем полученные МГФ отмывали от темплата кипячением в $HCl_{конц.}$ в течение 6 ч с дальнейшим фильтрованием до нейтрального значения pH промывных вод. Постдопирование N-МГФ атомами фосфора осуществляли обработкой H_3PO_4 с последующим отжигом в атмосфере N_2 при 850 °C [4].

Все полученные МГФ характеризовали современными физико-химическими методами анализа: просвечивающей и сканирующей электронной микроскопией (ПЭМ и СЭМ), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС), низкотемпературной адсорбцией азота и синхронным термическим анализом (СТА).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-23-00117.

ЛИТЕРАТУРА

1. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, A. A. Firsov, Science 2004, 306, 666–669.
2. H. Wang, T. Maiyalagan, X. Wang, ACS Catal. 2012, 2, 781–794.
3. Sharifi T. Nitrogen doped multi walled carbon nanotubes produced by CVD-correlating XPS and Raman spectroscopy for the study of nitrogen inclusion / T. Sharifi, F. Nitze, H.R. Barzegar, C.-W. Tai, M. Mazurkiewicz, A. Malolepszy, L. Stobinski, T. Wagberg // Carbon. – 2012. – V. 50. – P. 3535–3541.
4. Wen Y. et al. Synthesis of Phosphorus-Doped Graphene and its Wide Potential Window in Aqueous Supercapacitors // Chemistry A European J. 2015. Vol. 21, № 1. P. 80–85.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ЖАРОСТОЙКИХ УГЛЕРОДКЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

**Синицын Д.Ю.¹, Аникин В.Н.², Бубненков И.А.¹, Маркова И.Ю.¹, Вербец Д.Б.¹,
Волков В.В.¹, Дуденок А.Д.¹**

¹ АО «НИИграфит» имени С.Е. Вяткина, Москва

² ФГУП «ВНИИТС», Москва

DYSinitsyn@rosatom.ru

Важным аспектом долговечности применяемых в авиационной технике конструкций является стойкость к термомеханическим нагрузкам. Таким критериям частично удовлетворяют углеродные материалы, при этом они подвержены окислению в кислородсодержащих средах выше 400 °C. Поэтому актуальным является применение жаростойких покрытий из ультравысокотемпературной керамики (УВТК) на основе ZrB₂ – SiC [3].

В работе рассмотрена квазигройная система ZrB₂ – MoSi₂ – SiC, где содержание SiC постоянно, а соотношение ZrB₂ и MoSi₂ меняется, также проведена оптимизация составов с содержанием ZrB₂ (40 – 80) масс. % и MoSi₂ (0 – 40) масс. %, нанесенных из суспензии на поверхность углеродного материала (УМ), потом эти образцы были просилицированы. Определены прочность на трёхточечный изгиб, твёрдость, ударная вязкость. Данные представлены в таблице 1.

Таблица 1
Физико-механические характеристики материала

Состав	Характеристики		
	Прочность на изгиб, МПа	Твёрдость, HRF	Ударная вязкость, Дж/см ²
ZSM40	95	–	5,9
ZSM35	113	25	2,9
ZSM30	149	23	1,6
ZSM25	182	35	1,6
ZSM20	174	38	1,5
ZSM10	103	29	1,1
ZS20	102	30	0,5

Установлено, что зависимости прочности на изгиб и твёрдости от соотношения MoSi₂/ZrB₂ в покрытии носит экстремальный характер со слабо выраженным максимумом для состава с содержанием MoSi₂ 25 масс. %, значения ударной вязкости прямо пропорциональны содержанию MoSi₂ в покрытии.

Также было проведено математическое моделирование с целью объяснения полученных экстремальных зависимостей прочности и твёрдости, а также изучения распределения напряжений в углеродном материале, возникающих вследствие образования хрупкого карбидокремниевого каркаса. Для расчёта протекающих в материале процессов и оценки структурных изменений при приложении нагрузки применяли метод конечных элементов (МКЭ) [1, 2]. Данный метод широко используется исследователями при анализе различных армированных материалов (бетонов и др.) к которым относится рассматриваемый в данной работе силицированный УМ с покрытием [3 – 5]. Установлено, что во всех образцах наиболее высокими значениями напряжений характеризуются

области карбидной фазы, особенно мелких частиц, являющихся концентраторами напряжений, также моделирование позволяет понять причину разрушения материала. Полученные теоретические значения напряжений разрушения качественно повторяют зависимости прочности на изгиб от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$ в покрытии (рисунок 1). что позволяет, исследуя структуру поперечного излома материала, прогнозировать механические свойства и на основе прогноза задавать параметры формирования покрытия;

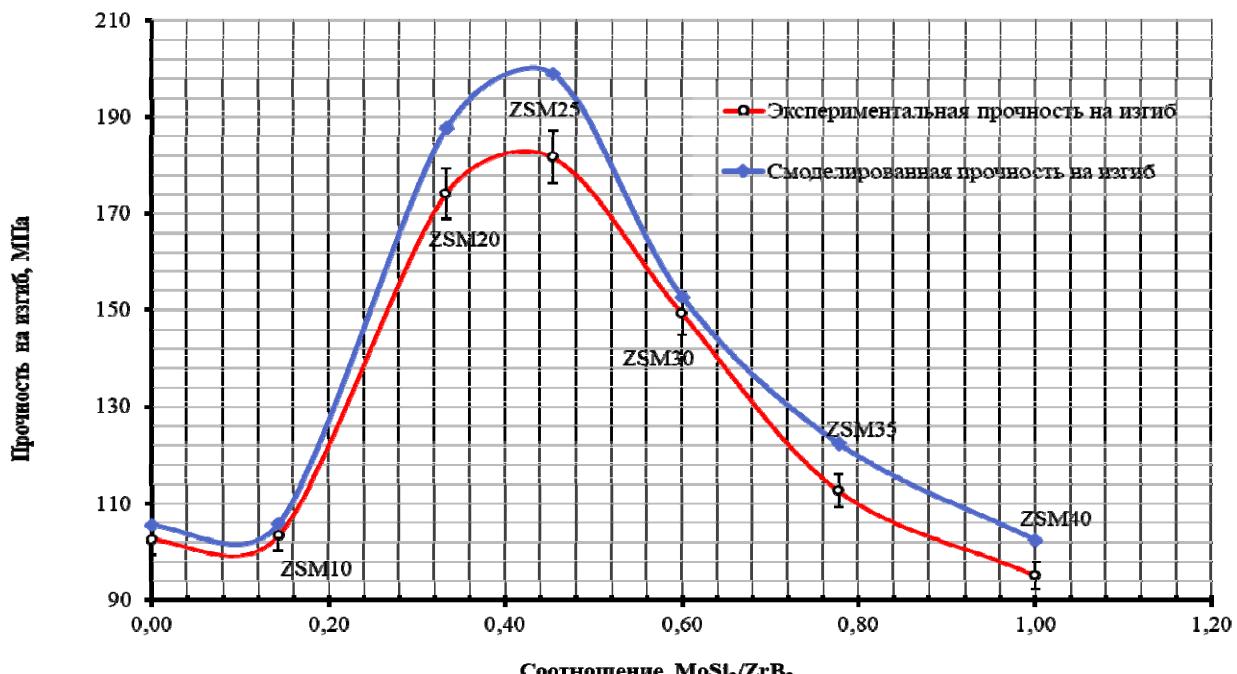


Рис. 1. Зависимость прочности на изгиб просилицированных УМ с покрытиями от соотношения $\text{MoSi}_2/\text{ZrB}_2$

ЛИТЕРАТУРА

1. Matthias E. Seher. Finite element simulation of crack depth measurements in concrete using diffuse ultrasound. School of Civil and Environmental Engineering Georgia Institute of Technology. – Georgia. – 2011.
2. M. Mazière, A. Mortensen, S. Forest. Finite element simulation of the Portevin–Le Chatelier effect in highly reinforced metal matrix composites // Philosophical Magazine. – 2020. – Vol. 101. – P. 1471 – 1489.
3. Численное моделирование процессов деформирования армированных бетонов / И.А. Галимуллин, Д.В. Бережной, И.С. Балафендиева и др. // XXV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. – Вятка. – 2020 г. – Т.1. – С. 65 –66.
4. Построение негомогенной конечно-элементной модели по данным компьютерной томографии / Саченков О.А., Герасимов О.В., Королева Е.В. и др. // Российский журнал биомеханики. – 2018. – № 3. – С. 332 – 344.
5. Численное моделирование геометрически и физически нелинейного напряженно-деформированного состояния оболочек вращения при термосиловых воздействиях / В.Г. Дмитриев, Е.Б. Карелин, Г.А. Рожков и др. // XXV Международного симпозиума «Динамические и технологические проблемы механики конструкций и сплошных сред» им. А.Г. Горшкова. – Вятка. – 2020 г. – Т.1. – С. 84

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯЧЕЕК
НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-МЕТИЛСТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО ГРАФЕНОМ**

**Смирнов А.В.¹, Терентьев А.А.¹, Баласанян С.А.², Егоров Е.Н.¹, Кольцов Н.И.¹,
Столбов Д.О.¹, Петров Д.В.¹, Тюнтеров Е.С.¹, Иваницкий А.Ю.¹**

¹ Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова, город Чебоксары

² НИЯУ МИФИ, город Москва

fizteh12@yandex.ru

Целью данной работы был подбор состава материала, синтез и исследование гибко-упругих полимеров (эластомеров) на основе искусственного каучука, содержащего диоксид титана, технический углерод, графен, для создания накопителей энергии и термоэлектрических ячеек.

Резиновая смесь - $(-\text{CH}_2\text{-CH=CH-CH}_2-)_s(-\text{CH}_2\text{-C(CH}_3\text{)-C}_6\text{H}_5\text{-})_p$, содержала бутадиен-метилстирольный каучук СКМС-30АРК (100,0 мас. ч.), вулканизующий агент – серу (1,75 мас. ч.), ускоритель вулканизации – N-циклогексил-2-бензотиазолсульфенамид (1,0 мас. ч.), активатор вулканизации – диоксид титана (от 6 до 20 мас. ч.) вместо стандартного активатора – оксида цинка стеариновую кислоту (1,0 мас. ч.) и активный наполнитель (при введении активного наполнителя в резиновую смесь образуются дополнительные связи «наполнитель–наполнитель» и «каучук–наполнитель») – технический углерод П 324 (50,0 мас. ч.). Смесь готовили на лабораторных вальцах ЛБ 320 160/160 при температуре поверхности валков 60-70 °C в течение 25 мин. Затем их вулканизировали при температуре 150 °C и давлении 18,2 МПа в течение 20 мин в вулканизационном прессе типа Р-В-100-3РТ-2-РСД с получением листов резины толщиной 0,5 мм.

Далее одну сторону образца эластомера покрывали тонким слоем графенового порошка (производства компании Русграфен (г. Москва), путем механического втирания и проводили обклейивание медной фольгой образца резины с двух сторон для создания обкладок и соответственно формирования электрической емкости.

Так, образец, размером 21 см² с содержанием диоксида титана в концентрации 20 мас. ч., при нагреве тепловым полем от фена при температуре ~ 100°C (рис.1) дал генерацию электрического тока ~ 3,3 мА, при этом термоэлектрическое напряжение составило ~ 240 мВ.

Как известно, графен — это двумерная аллотропная модификация углерода, представляющая собой одноатомный слой атомов углерода, объединённых в гексагональную кристаллическую решётку, обладающего высокой электропроводностью, рекордной подвижностью заряда (> 10⁴ см²/В*с) [1] и механической прочностью. Он может быть использован в термоэлектрических устройствах благодаря своей высокой подвижности носителей заряда и способности эффективно проводить тепло.

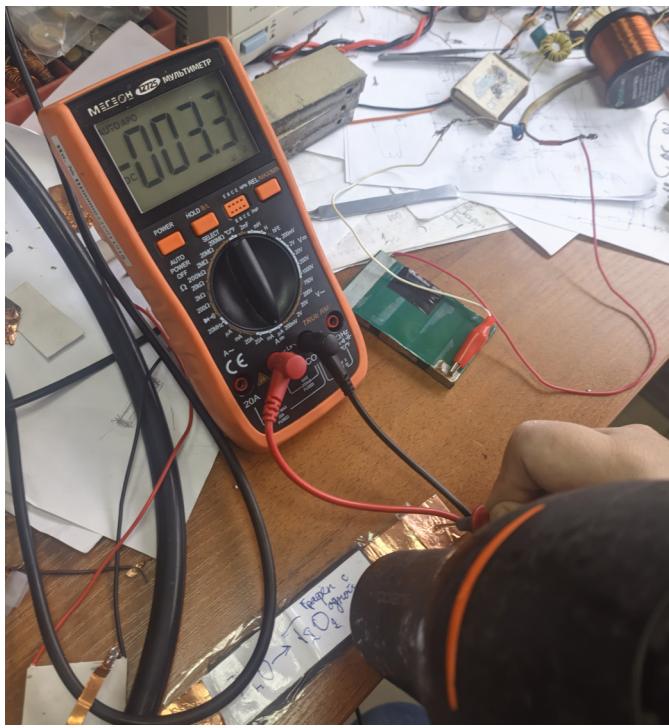


Рис.1. Измерение генерации тока для образца эластомера, покрытого с одной стороны графеновым порошком и обкладками из меди

Термоэлектрический эффект в бутадиен-метилстирольном каучуке с графеном обусловлен комбинацией улучшенной проводимости, наличия температурного градиента и взаимодействия между компонентами, что открывает возможности для разработки новых материалов с уникальными термоэлектрическими свойствами, которые могут быть использованы в различных областях, от энергетики до электроники.

При нагреве термоэлектрические свойства композитов на основе графена и резины могут быть использованы для генерации электрического тока. Если такой композит подвергнуть температурному градиенту, то за счет термоэлектрического эффекта можно получить электрический ток. Это может быть полезно в различных приложениях, например, в системах утилизации тепла или в носимой гибкой электронике. При наличии температурного градиента в композите происходит неравномерное распределение зарядов. Это приводит к возникновению разности потенциалов (напряжения) между горячей и холодной сторонами материала, что и является проявлением термоэлектрического эффекта.

Таким образом, изменяя концентрацию диоксида титана в толще эластомера и графена на полимере, можно оптимизировать термоэлектрические свойства. Слишком высокое содержание графена может привести к агрегации частиц, что ухудшает проводимость, в то время как слишком низкое содержание может не обеспечить достаточного уровня проводимости.

Отмечено, что в случае наличия полупроводниковых свойств, измеренные между обкладками, то есть существенного различия электрического сопротивления (между прямым и обратным направлении, наблюдается остаточная разность потенциалов без внешнего температурного поля $U=1$ мВ). Для данного образца такие значения составили: $R_1=0,01$ Мом, $R_2=0,02$ Мом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gosling, J.H., Makarovskiy, O., Wang, F. et al. Universal mobility characteristics of graphene originating from charge scattering by ionised impurities. Commun Phys 4, 30 (2021)

МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ АРГОНОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН

Смирнов С.А.¹, Орехов Н.Д.¹

¹ Лаборатория компьютерного дизайна материалов МФТИ, Физтех, Москва

segakarel@icloud.com

Облучение благородными газами углеродных нановолокон модифицирует поверхность нановолокон для применения в электрохимии [1]. Одним из методов увеличения ёмкости двойного электрического слоя углеродных материалов является увеличение количества пор и дефектов поверхности [1].

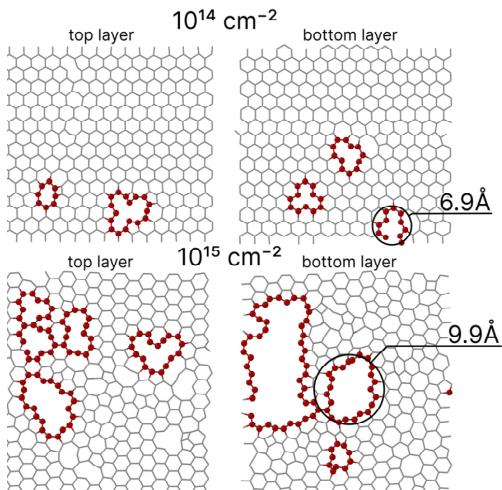


Рис. 1. Атомарная структура поверхности верхнего и нижнего слоёв при различных дозах облучения

Для характеристизации дефектов и изменения морфологии поверхности в программном пакете LAMMPS [2] проводилось молекулярно-динамическое моделирование при помощи ReaxFF C-2013, параметризованный для близкого атомарного взаимодействия высоких энергий Ziegler-Biersack-Littmark (ZBL) C-Ar, а также коррекцией высокой точности взаимодействий C-C [3]. Для ускорения процесса релаксации использовалось классическое время-зависимое Монте-Карло [4]. Для оценки структурных изменений поверхности моделировалось XRD для CuKa с длинной волны 1.44 Å.

Полученные результаты показывают высокую аморфизацию поверхности (Рис. 1), возникновение большого количества дефектов поверхности, а также снижение sp^3 гибридизованных атомов до 90% после дозы в 10^{15} cm^{-2} . Подобно графиту, наблюдается увеличение межслоевого расстояния на 3-5%, что так же подтверждается экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mortier W. J., Ghosh S. K., Shankar S. Recent progress in carbon-based materials for supercapacitor electrodes: a review // J. Mat. Sci. 2021. V. 56. P. 173-200.
2. Thompson, A., Aktulga, H., Berger et al. LAMMPS-a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Comp. Phys. Comm. 2022. V. 271. P. 108171.
3. Yoon, K., Rahnamoun, A., Swett, L. et al. Atomistic-scale simulations of defect formation in graphene under noble gas ion irradiation // ACS nano. 2016. V. 10(9). P. 8376-8384.
4. Bal M., Neyts C. et al On the time scale associated with Monte Carlo simulations // J. Chem. Phys. 2014. V. 141(20). P. 29011123.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ АЗОТА НА УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Соболева О.И.¹, Ильин О.И.¹, Ильина М.В.²

¹ Научно-исследовательская лаборатория технологии функциональных наноматериалов,
Южный федеральный университет, г. Таганрог

² Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Южный Федеральный Университет,
г. Таганрог

osotova@sfedu.ru

За последнее время стала активно развиваться сфера носимой электроники и интернета вещей, что связано со стремительным внедрением электронных устройств в повседневную жизнь людей [1]. Одним из типов разрабатываемых устройств является датчик деформации, позволяющий детектировать малейшие деформации от сокращения мышц человека и преобразовывать их в электрический сигнал, что может применяться для отслеживания состояния человека (пульс, частота дыхания), а также для разработки устройств для управления роботами и искусственной кожи. Одним из перспективных материалов, применяемых для разработки таких датчиков деформации, являются легированные азотом углеродные нанотрубки, проявляющие аномальные пьезоэлектрические свойства [2]. При этом для разработки устройств на основе N-УНТ необходимо полноценно исследовать влияние параметров нанотрубок на их электрические и механические свойства. Целью данной работы является исследование влияния концентрации азота на удельное сопротивление легированных азотом углеродных нанотрубок.

В качестве экспериментальных образцов выступали массивы N-УНТ, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках аммиака и ацетилена. В качестве проводящего подслоя применялся слой молибдена толщиной 100 нм. Каталитические центры для роста N-УНТ формировались при нагреве слоя никеля толщиной 15 нм. Для достижения необходимых значений концентрации легирующего азота температура роста изменялась от 500 до 600 °C, а соотношение технологических газов ацетилена и аммиака изменяла от 1:3 до 1:8, более подробно параметры роста описаны в работах [3,4]. Величина концентрации легирующего азота определялась с применением рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и изменялась от 8 до 14 ат. %. Измерение сопротивления массивов N-УНТ проводилось с применением токовой спектроскопии атомно силовой микроскопии (ACM). Предварительно массив сканировался в полуконтактном режиме ACM для прецизионного позиционирования ACM-зонда над вершиной нанотрубки. В качестве ACM-зонда применялся коммерческий кантilever марки NSG10 с проводящим покрытием TiN для формирования омического контакта. После сканирования ACM-зонд подводился к вершине N-УНТ в контакт таким образом, чтобы нанотрубка не деформировалась. В систему «ACM-зонд/N-УНТ/подслой» подавалось напряжение $U = \pm 0,5$ В и встроенным осциллографом детектировался ток. По полученным вольтамперным характеристикам (BAX) было рассчитано сопротивление системы «ACM-зонд/N-УНТ/подслой» $R_{\text{CNT}/\text{sub}}$. Затем в контактном режиме ACM была отсканирована область образца для удаления N-УНТ с поверхности проводящего подслоя. На чистом проводящем подслое также были измерены BAX, по которым в дальнейшем было рассчитано сопротивление подслоя R_{sub} . Величина удельного сопротивления N-УНТ рассчитывалась как:

$$\rho = \frac{R_{\text{CNT}} S}{l},$$
$$R_{\text{CNT}} = R_{\text{CNT}/\text{sub}} - R_{\text{sub}},$$

где S – площадь поверхности вершины N-УНТ, $S = \pi \frac{d^2}{4}$, d – диаметр N-УНТ; l – длина N-УНТ. В таблице представлены параметры массивов N-УНТ экспериментальных образцов.

Таблица

Параметры экспериментальных образцов

Образец	Концентрация азота, ат. %	Концентрация азота графитового типа, ат. %	Длина N-УНТ, мкм	Диаметр N-УНТ, нм
1	8,5	1,3	$1,19 \pm 0,23$	$54,6 \pm 14,6$
2	8,8	1,3	$1,29 \pm 0,12$	$88,4 \pm 17,4$
3	11,5	1,56	$2,13 \pm 0,13$	$66,8 \pm 23,1$
4	12,6	1,7	$2,5 \pm 0,2$	$55,5 \pm 9,0$
5	14	1,74	$2,7 \pm 0,5$	$49,0 \pm 12,5$

Полученная зависимость величины удельного сопротивления N-УНТ от концентрации легирующего азота представлена на рисунке 1.

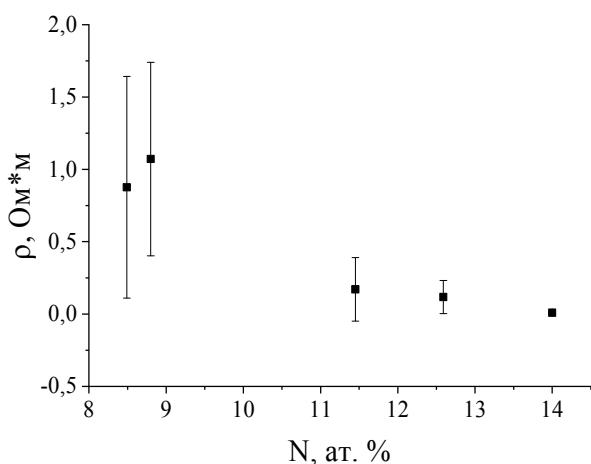


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления N-УНТ от концентрации легирующего азота

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении концентрации легирующего азота от 8,5 до 14 ат. % величина удельного сопротивления уменьшается от $0,87 \pm 0,76$ до $9 \cdot 10^{-3} \pm 4 \cdot 10^{-3}$ Ом·м. Данная зависимость обусловлена тем, что азот по отношению к углероду является донором электронов. В результате с увеличением концентрации азота, в частности графитового типа, в структуре N-УНТ увеличивается концентрация электронов проводимости, что приводит к уменьшению сопротивления нанотрубки. Полученные данные могут быть применены при разработке устройств носимой электроники на основе легированных азотом углеродных нанотрубок.

Исследование выполнено за счет гранта РНФ № 22-79-10163 в Южном федеральном университете.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jiang Q. et al. Self-powered wearable Internet of Things sensors for human-machine interfaces: A systematic literature review and science mapping analysis // Nano Energy. 2024. Vol. 131. P. 110252.
2. Il'ina M. et al. Pyrrole-like defects as origin of piezoelectric effect in nitrogen-doped carbon nanotubes // Carbon N. Y. Elsevier Ltd, 2022. Vol. 190. P. 348–358.
3. Il'ina M. V. et al. Study of the Piezoelectric Properties of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for the Development of Energy-Efficient Nanogenerators // Nanobiotechnology Reports. 2023. Vol. 18, № 6. P. 858–864.
4. Il'ina M. V et al. Study of the Effect of Growth Temperature on the Properties of Nitrogen-Doped Carbon Nanotubes for Designing Nanopiezotronic Devices // Tech. Phys. 2023. Vol. 68, № 7. P. 871–877.

**СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ
ИЗ КАМЕНОУГОЛЬНОГО СЫРЬЯ КАМЧАТСКОГО КРАЯ
ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

**Соловцова О.В.¹, Меньщиков И.Е.¹, Гринченко А.Е.¹, Тихонов С.А.²,
Чебров Д.В.², Школин А.В., Фомкин А.А.**

¹ИФХЭ РАН, 117091, Москва, Ленинский проспект, 31, корп. 4.

²КФ ФИЦ ЕГС РАН, 683023, Петропавловск-Камчатский, бульвар Пийпа, 9.

i.menshchikov@phyche.ac.ru, kbgs@emsd.ru

Целью настоящей работы является синтез активированных углей широкого назначения из каменноугольного сырья Камчатского края Российской Федерации для применения в системах защиты окружающей среды от парниковых газов, очистки сточных вод и последствий антропогенного воздействия [1].

Исследовано влияние условий термохимического синтеза на структуру углеродных адсорбентов, полученных из каменного угля. В частности, выбраны условия карбонизации и активации для получения активированного угля, который предназначался для использования в качестве адсорбента в циклических процессах улавливания и хранения диоксида углерода.

Исходный каменный уголь до начала синтеза и активации был измельчен и просеян, для синтеза была использована фракция с размером частиц до 1,25 мм. Зольность угля, которую определяли согласно [2], составила ~5%. Определено, что повышение температуры карбонизации с 400°C до 900°C приводит к увеличению адсорбционной емкости по бензолу, и росту объема микропор с 0,03 до 0,12 см³/г. Поэтому для активации был использован образец, карбонизированный при температуре 900°C. Следует отметить, что дальнейшее повышение температуры нецелесообразно, поскольку это влечет за собой увеличение энергопотребления и, как следствие, конечной стоимости углеродного адсорбента, а также значительное снижение массового выхода продукта.

Карбонизированный при 900°C образец активировали в течение 1 часа агентом KOH в соотношении карбонизат/активатор 1/1, 1/2, 1/3, 1/4 и 1/6 при температурах 800 и 900°C и скорости нагрева 15°C/мин. На активированных образцах эксикаторным методом [3] была измерена адсорбция бензола и из полученных данных рассчитан объем микропор углей. Наибольшим объемом микропор по бензолу характеризуется образец CS-1, активированный KOH при соотношении 1/6 и температуре 900°C.

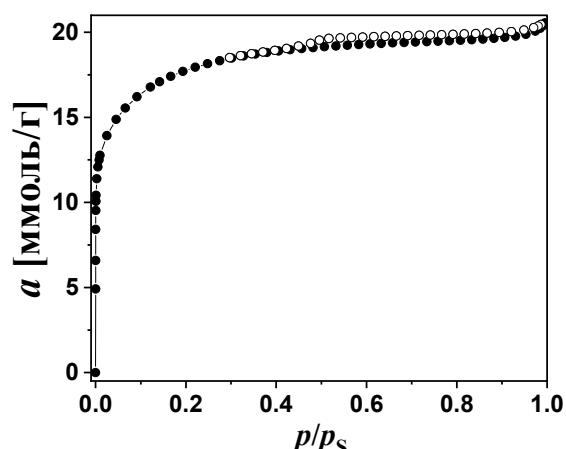
В таблице 1 приведены структурно-энергетические параметры пористой структуры образца CS-1, рассчитанные из изотерм адсорбции паров азота при 77K.

Таблица 1. Структурно-энергетические характеристики образца CS-1.

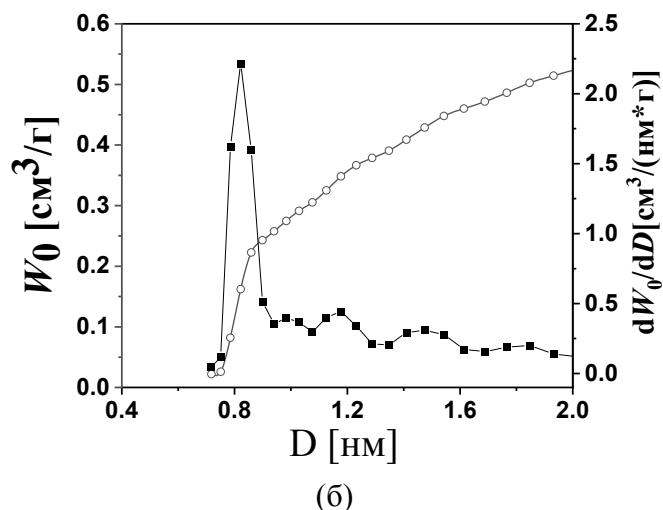
W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_S , см ³ /г	S_{ME} , м ² /г	W_{ME} , см ³ /г
0,53	21,2	0,57	1440	0,71	25,00	0,18

W_0 – объем микропор, W_S – суммарный объем пор, W_{ME} – объем мезопор; E_0 – стандартная характеристическая энергия адсорбции; x_0 – радиус микропор; $S_{БЭТ}$ – удельная поверхность по БЭТ.

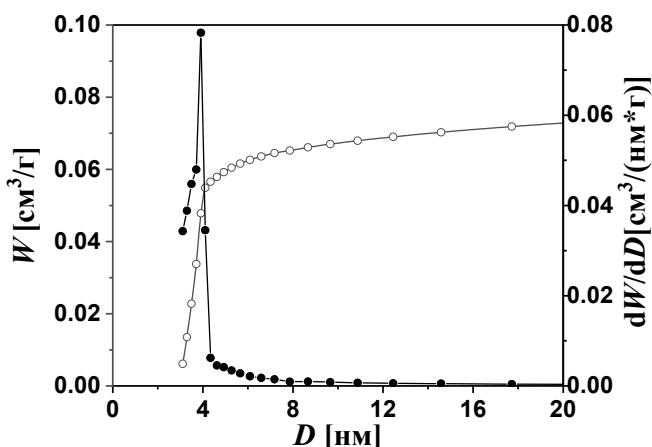
На рисунке 1 (а-в) приведены изотерма адсорбции паров азота на активированном образце активированного угля (CS-1), а также графики распределения микро и мезопор по размерам, полученные методами DFT (Density functional theory) и BJH (Barrett-Joyner-Halenda).



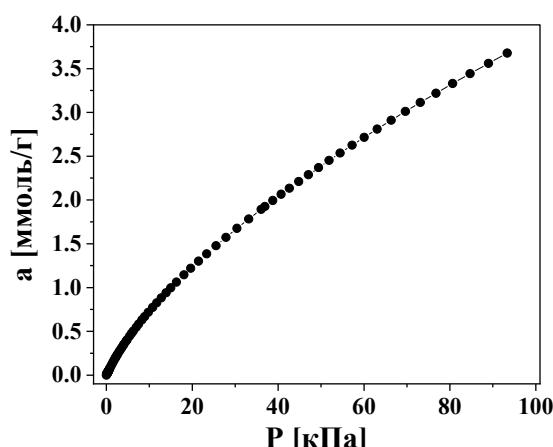
(а)



(б)



(в)



(г)

Рисунок 1. Изотерма адсорбции паров азота (а), графики распределения микро (б) и мезопор (в) по размерам, (г) - изотерма адсорбции CO₂ при 273 К на образце CS-1

Согласно приведенным на рисунке 1 (б-в) данным, полученный уголь имеет микропористую структуру с узким распределением микропор по размерам шириной около 0,8 нм с небольшим объемом транспортных мезопор и имеет потенциал в использовании для адсорбции диоксида углерода.

На рисунке 1г представлена изотерма адсорбции CO₂ при 273 К на образце CS-1, емкость CS-1 составляет около 4 ммоль/г при 100 кПа, что может свидетельствовать о наличии потенциала для улавливания CO₂ при дальнейшем совершенствовании технологии синтеза.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации № 075-00604-25, № 125012200583-5.

1. Concas A., Pisu M., Cao G. Current environmental issues and challenges. 2014. Springer
2. ГОСТ Р 55960-2014 «Уголь активированный. Стандартный метод определения зольности».
3. Андриянцева С.А., Бондаренко А.В., Петухова Г.А. Экспресс-метод исследования изотермы адсорбции бензола углеродными гидрофобными материалами // Сорбционные и хроматографические процессы. 2012. Т.12. №1. 114-118

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ГРУПП И ГЕТЕРОАТОМОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ НАНОЧАСТИЦ ПРИ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННОМ СПЕКАНИИ

Суслова Е.В.¹, Яковлев С.В.², Каримова М.О.², Савилов С.В.^{1,2}

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

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, Москва

suslova@kge.msu.ru

Фазовые превращения аллотропов углерода друг в друга неоднократно описаны и подтверждены экспериментальными [1] и теоретическими [2] данными. Как правило, значения давления и температур, при которых происходят фазовые переходы, очень высокие. Понизить эти параметры позволяет метод искрового плазменного спекания (ИПС). Суть ИПС заключается в электростимулированном резистивном нагреве порошков с одновременным воздействием давления и температуры. ИПС описано для широкого круга углеродных наноматериалов (УНМ) [3]. Как правило, в результате ИПС происходит (1) совершенствование графитовой структуры, (2) фазовые превращения одного аллотропа в другие или же (3) консолидация УНМ за счет образования новых C-C связей [3]. Ранее нами было показано, что при ИПС при 1100 °C и 30 МПа частицы малослойных графитовых фрагментов (МГФ) превращались в луковичные углеродные структуры (ЛУС) [4].

В представленной работе впервые частицы МГФ, окисленные МГФ, гетерозамещенные атомами N, P и Si МГФ были спечены при 1100 °C и 30 МПа с целью получения частиц ЛУС и гетерозамещенных атомами N, P и Si-ЛУС и выявления, как их объемный и поверхностный составы МГФ влияют на их фазовое превращение.

Частицы МГФ, N-, P-, Si-МГФ получали пиролитическим разложением гексана, ацетонитрила, раствора PPh₃ в толуоле и SiMe₄ в гексане соответственно в присутствии темплаты MgO при 900 °C в течение 30 мин. MgO удаляли кипячением в HCl и промыванием водой до нейтрального значения pH промывных вод. Поверхность МГФ окисляли обработкой HNO₃. В результате чего получали окисленные образцы МГФ с содержанием кислорода на поверхности, по данным РФЭС, 11.8 ат. %. ИПС осуществляли на установке Labox-625 в течение 5 мин при 1100 °C и 30 МПа, скорость нагрева 100 K min⁻¹. В результате ИПС получены консолидированные образцы. Состав подтвержден методом РФЭС и показано, что во всех случаях происходило уменьшение содержания гетероатомов в их составе. После ИПС менялась морфология образцов и в ряде случаев появлялись частицы ЛУС. Рассмотрены параметры ИПС, которые наибольшим образом влияют на фазовые превращения МГФ и их гетерозамещенных аналогов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-23-00117.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S., Hemley R.J., Mao H.U., Goncharov A.F. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram For Carbon; Updated Through 1994 // Carbon. 1996. V. 34(2). P. 141-153.
2. Fyta M. G., Kelires P. C. Computer Simulations of Carbon Nanostructures under Pressure. Fullerenes, Nanotubes and Carbon // Nanostructures. 2005. V. 13. P. 13–20.
3. Суслова Е.В., Козлов А.П., Черняк С.А., Савилов С.В. Искровое плазменное спекание углеродных наноматериалов // Изв. Акад. наук. Сер. Хим. 2023. Т. 72(2). С. 345–366.
4. Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov K.I. *et al.* Transformation of graphene nanoflakes into onion-like carbon during spark plasma sintering // Appl. Surf. Sci. 2021. V. 535. P. 147724.

ВАКУУМНОЕ СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОРОШКОВ ГРАФЕН-ZrO₂

Теплова А.Ю.^{1,2}, Афзал А.М.², Трусова Е.А.², Сафоненко М.Г.¹

¹ Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва

teplova2004@gmail.com

В настоящее время плотная ZrO₂ керамика востребована в энергетическом секторе, производстве биомедицинских материалов и при разработке высокоактивных гетерогенных катализаторов для нефтехимии, а также в других технологических областях благодаря уникальному сочетанию высокой прочности, трещиностойкости, ионной проводимости и низкой теплопроводности [1,2]. Однако задача разработки материалов с необходимыми эксплуатационными характеристиками осложняется высокими энергозатратами, трудностями создания технологически приемлемых схем синтеза и фактическим отсутствием теоретически обоснованных режимов прессования и спекания необходимых для этого наноструктурированных порошков.

Нами разработан способ получения наноструктурированных композитов графен-ZrO₂, предназначенных для спекания в вакууме с целью получения функциональной мелкозернистой керамики. Предложенный способ основан на сочетании золь-гель и сонохимического методов. По одному из них кристаллизацию ZrO₂ проводили на поверхности листов графена, где происходил золь→гель переход, по другому – графен наносили из суспензии на нанокристаллический ZrO₂.

Исследовано влияние содержания графена в исходном композитном порошке на микроструктуру керамики, спеченной в вакууме при 1700°C. Для этого использовали порошки композитов с содержанием графена 0,822±0,001 и 1,605±0,003 масс.%, синтезированные из золя, и порошки композитов с содержанием углерода 1,341±0,019 и 1,05±0,01 мас.%, синтезированные из суспензии nano-ZrO₂. По данным РЭМ, для керамических образцов, спеченных из композитного порошка, полученного из золя с содержанием графена 0,822±0,001 масс.% размер зерна составляет преимущественно 1-2 микрона (Рис. 1а). Зерна выглядят оплавленными, тройные стыки хорошо различимы, однако межзеренная граница сформирована не во всех случаях стыковки зерен. В образце, полученном из композитного порошка с большим содержанием графена (1,605±0,003 масс.%), микроструктура выглядят менее однородной: кроме зерен с размерами в несколько (2-3) мкм наблюдаются более мелкие, а также слоистые (Рис. 1б).

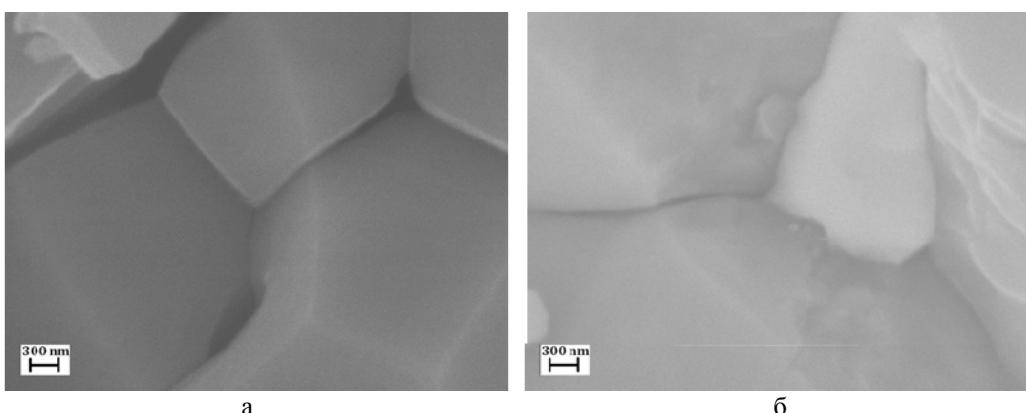


Рис. 1. Данные РЭМ для керамических образцов, спеченных из синтезированных из золя порошков с содержанием графена 0,822±0,001 (а) и 1,605±0,003 масс.% (б)

По данным РФА, размеры кристаллитов ZrO₂ в керамике различались кратно: 104 (Рис. 1а) и 226 Å (Рис. 1б), при этом в случае более высокого содержания графена в исходном порошке дефектность кристаллитов ZrO₂ в керамике наблюдалась на 10 отн.% выше, чем в аналоге.

Таблица 1

Данные РФА для керамических образцов, спеченных из полученных из Zr-содержащих золей порошков с различным содержанием графена.

Фазовый состав	Содержание графена в исходном порошке, мас.%	Средний размер кристаллитов (Коши), Å	Параметры кристаллической решетки	Доля микродеформаций, %
(mP12)	0,822±0,001	104	a = 5,15 b = 5,20 c = 5,32	0,170±0,001
-"-	1,605±0,003	226	a = 5,14 b = 5,20 c = 5,31	0,189±0,001

Керамика, полученная из композитных порошков из суспензии, схожа с аналогом из композитов из золя, наблюдаемая толщина слоев в гранулах составляет 20-40 нм, по краям все слои оплавлены (Рис. 2а). Сравнение данных РЭМ для образцов, полученных из порошков с разным содержанием углерода ($1,341\pm0,019$ и $1,05\pm0,01$ масс.%), показывает, что разница в 30 отн.% практически влияет на структуру керамики (Рис. 2а,б). Во всех керамических образцах наблюдается высокая открытая пористость.

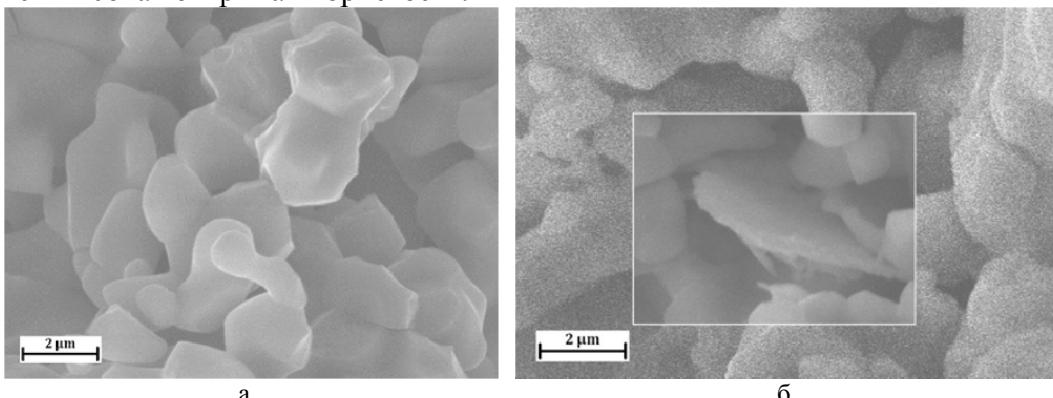


Рис. 2. Данные РЭМ для керамических образцов, спеченных из композитных порошков, синтезированных из суспензии нано-ZrO₂ с содержанием графена $1,341\pm0,019$ (а) и $1,05\pm0,01$ мас.% (б)

Таким образом, установлено, что предложенный способ введения графена в гибридные наноструктурированные порошки обеспечивает его равномерное распределение в объеме композита наnanoуровне. Показано, что использование графенсодержащего наноструктурированного порошка при вакуумном спекании приводит к получению плотноупакованной мелкозернистой керамики.

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН в соответствии с государственным заданием 075-00319-25-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou B.Y., Fan S.J., Fan Y.C., Zheng Q., Zhang X., Jiang W., Wang L.J. Recent progress in ceramic matrix composites reinforced with graphene nanoplatelets // Rare Met. 2020. 39. P. 513–528. DOI: 10.1007/s12598-019-01306-2.
2. Alves H.P.A., Junior R.A., Carvalho B.R., Correa M.A., Acchar W. Structural and magnetic behavior of zirconia-magnetic particles and zirconia-graphene composite ceramics // J. Amer. Cer. Soc. 2021. 104. 11. P. 5711–5718. DOI: 10.1111/jace.17946.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ОБЪЁМНОЙ УСАДКИ КОКСОВ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В ПРОИЗВОДСТВЕ КОНСТРУКЦИОННЫХ ИСКУССТВЕННЫХ ГРАФИТОВ

Тимошук Е.И.¹, Пономарева Д.В.¹, Гареев А.Р.¹, Федюшкина А.Г.¹, Шуплецова В.Э.^{1,2}

¹ АО «НИИграфит», Москва

² ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева», Москва

EITimoschuk@rosatom.ru

Свойства углеродных изделий в значительной степени зависят от особенностей сырьевых материалов: коксов и пеков [1]. Известно, что на свойства коксов оказывают влияние характеристики исходного сырья и технологические особенности его получения [2,3]. Технические условия на поставку пекового кокса, выпускаемого по ГОСТ 3213-2023, не содержат прямых качественных показателей, которые определяли бы его поведение в производстве конструкционных графитов. Косвенные показатели, предусмотренные стандартом, не позволяют контролировать его однородность [3]. Одними из важных характеристик кокса, обуславливающих его поведение при взаимодействии со каменноугольным связующим и определяющих конечные свойства конструкционных графитов, являются: реакционная способность, прессовые характеристики, включая коэффициент прессовой добротности, сорбционная емкость по отношению к пеку, объемная усадка при термообработки.

Исследовательские работы в области объемной усадки коксов при термической обработке необходимы для принятия решения о вовлечении их в производство конструкционных графитов, а так же с целью определения технологических оптимальных параметров при их производстве. Так, например при производстве графитированных электродов большое объемное расширение в процессе графитации зачастую приводит к продольному растрескиванию электродов, в связи с чем целесообразно вовлекать в производство графитированных электродов коксы с нулевой усадкой в температурном диапазоне 2400 – 2800 °C [2]. В случае производства конструкционных материалов наличие объемной усадки кокса при температуре графитации вносит вклад в достижении высокой плотности этих материалов.

Исходя из вышесказанного задача определения объемной усадки коксов является практически значимой задачей.

Существует несколько методов оценки изменения объемной усадки коксов: изменение линейных размеров исследуемых коксов после проведения термообработки при заданной температуре, изменением объема фракции кокса после проведения термообработки при заданной температуре, проведение исследования с использованием дилатометра и дериватографа с дилатометрической приставкой [4]. Однако использование последних двух методов сопряжено с использованием специализированного аппаратурного оформления. В связи с чем в работе будут рассмотрены методы, позволяющие осуществлять экспресс-контроль без дополнительных затрат, среди которых объемное изменение оценивается на образцах (брюсках), вырезанных из кокса, и на порошке кокса, полученном при разной термической обработке.

Определение объемной усадки коксов на брусках, вырезанных из кокса и имеющих размер 10x10x70 мм, проводится путем определения разницы в объемах между термообработанным образцом и исходным.

Определение объемной усадки коксов на порошке проводят следующим образом. Исследуемый кокс измельчают и отсеивают фракцию (-500+315) мкм, после чего усредняют и отбирают навеску массой 7 г, которую засыпают в матрицу для прессования, сделав предварительно отметку №1 на верхнем пуансоне уровень края матрицы. Затем устанавливают верхний пуансон и наносят отметку №2 по краю матрицы. После чего создается нагрузка на верхний пуансон, пресс-форма выдерживается под нагрузкой в течении 1 мин с последующим снятием нагрузки и нанесением отметки №3 на верхнем пуансоне по краю матрицы. По

окончанию вышеперечисленных операций верхний пуансон извлекается и измеряется расстояние между отметками: №1-№2 (h_1), №1-№3 (h_2).

Объемная усадка кокса рассчитывается по формуле (1)

$$Y = \frac{(V_2 - V_1)}{V_1} * 100 \%, \quad (I)$$

где V_1 – объем кокса, занимаемый им между верхним и нижним пуансоном до нагружения верхнего пуансона, мм^3 ;

V_2 – объем кокса, занимаемый им между верхним и нижним пуансоном после снятия нагрузки с верхнего пуансона, мм^3 .

Объемная усадка определяется по разнице объемных усадок исходного и термообработанного при различных температурах порошка.

Результаты исследований приведены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты исследований

Наименование кокса-наполнителя	Объемная усадка в интервале 20-1300 °C		Объемная усадка в интервале 1300-2400 °C	
	брюсок	порошок	брюсок	порошок
КПЭ-1 (ООО «Мечел-Кокс»)	-1,33	1,81	2,97	7,31
	-0,72		3,70	
	3,03		-	
КПЭ-1 (АО «Евраз НТМК»)	0,14	3,70	0,20	-6,94
	-0,33		-0,01	
	-0,81		0,35	
Непрокаленный пековый кокс (АО «НИИграфит»)	-22,61	-23,76	2,09	-3,79
	-21,82		-1,46	
	-15,99		-2,70	

Расхождение данных, полученных двумя методами, а также в параллельных опытах, полученных на брусках, обуславливается неоднородностью структуры пекового кокса в объеме коксового пирога, что приводит к различному распределению пор в брусках. Кроме того, промышленные партии также отличаются нестабильностью, а именно имеют различное распределение пор и структурных составляющих. Однако, в случае пекового кокса производства АО «НИИграфит» наблюдается сходимость полученных результатов, что связано с малым объемом нарабатываемой партии и высокой однородности получаемого материала.

В связи с вышеизложенным, применение определения объемной усадки на порошке кокса является более предпочтительным, так как позволяет получить «усредненные» значения, ограничивая влияния фактора неоднородности структуры по коксовому пирогу, а также с учетом того, что кокс-наполнитель при производстве конструкционных графитовых материалов предварительно подвергается дроблению и измельчению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аверина М.В. Образование структурных компонентов в различных коксах. // Научн. труды НИИграфит «Конструкционные материалы на основе графита», Сб. научн. тр./ М.: Металлургия. 1969. № 4. С. 43-48.
2. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс. М.: Химия. 1966. 264 с.
3. Сухоруков И. Ф. и др. О техническом развитии производства углеродных материалов и изделий. М.: Металлургия. 1968. 99 с.
4. Лапина Н.А. Изучение усадки углеродных материалов методом ДТА и дилатометрии. // Химия твердого топлива. 1980. № 3. С. 97.

ПЛАЗМЕННЫЙ ПИРОЛИЗ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ: МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА И ПЕРСПЕКТИВЫ

**Титов Е.Ю.¹, Самойлов В.М.², Бодриков И.В.¹, Кознов П.А.¹, Широков Д.А.¹,
Гончарова Н.Н.³, Данилов Е.А.²**

¹ ФГБОУ ВО НГТУ им. Р.Е. Алексеева, Нижний Новгород

² АО «НИИГрафит», Москва

³ АО «Росатом Наука», Москва

e.titov@nntu.ru

Технологии плазмохимического пиролиза углеводородов в последние годы активно развиваются в связи с необходимостью снижения углеродных выбросов в атмосферу и постепенному переходу к водородной энергетике. Целевым продуктом плазмохимической переработки углеводородного сырья является водород, ацетилен и сажеподобный наноструктурированный углеродный материал, подлежащий использованию или захоронению. Привлекательность перехода к плазмохимическим технологиям переработки углеводородного сырья с использованием безуглеродных источников электрической энергии безусловно возрастёт при осуществлении направленного синтеза углеродных материалов с заданными свойствами.

Технологии низкотемпературного плазмохимического пиролиза углеводородов в последние годы активно развиваются в направлении синтеза углеродных материалов с заданными свойствами. Среди множества методов синтеза наноразмерных углеродных материалов, методы, основанные на плазмохимическом пиролизе углеводородов в жидкости, являются относительно новыми. Процесс плазмохимического пиролиза протекает по сложному свободно-радикальному механизму, а состав и структура образующихся продуктов значительно зависят от природы исходного сырья и условий синтеза. При действии электрических разрядов в жидкости происходит переход молекул углеводородов в возбуждённое состояние, что приводит к образованию интермедиатов, которые в свою очередь, участвуют в процессах деструкции, рекомбинации и поликонденсации.

Процесс плазмохимического синтеза углеродных структур сопровождается интенсивным образованием водорода, ацетилена, этилена и других легких углеводородов С1-С6. При этом выход углеродных структур может достигать 60 %масс, что значительно превосходит показатели классического термического пиролиза. Низкотемпературный плазмохимический пиролиз углеводородного сырья в жидкой фазе, дополненный последующей термической обработкой (карбонизацией и графитизацией), является эффективным методом получения углеродных материалов с заданными характеристиками. Так, при плазмохимическом пиролизе мазута [1] образуются преимущественно графитоподобные структуры с низкой удельной поверхностью, а при пиролизе бензола образуются сажеподобные структуры с развитой поверхностью [2]. Материалы на основе углеродных наноструктур находят широкое применение в качестве носителей катализаторов, электропроводящих добавок, активных компонентов химических источников тока, элементов гибких дисплеев, химических сенсоров и проводящих чернил. Уникальные физико-химические свойства этих материалов обуславливают значительный научный и технологический интерес к исследованиям их структуры и свойств.

Процесс синтеза углеродных структур осуществляется в компактном плазмохимическом реакторе (Рисунок 1), обеспечивающем экологическую безопасность за счет полного отсутствия выбросов загрязняющих веществ, таких как ПАУ, взвешенная сажа и СО₂, в окружающую среду.



Рис. 1. Установка плазмохимического пиролиза.

В зависимости от состава и строения перерабатываемого сырья значительно изменяется содержание (табл.1) образующихся газообразных продуктов.

Таблица 1.

Состав газа NTP-пиролиза мазута, бензола, гексана (%мол)

Сырье	Мазут	Бензол	Гексан
Состав газообразных продуктов			
H ₂	50,0	73,9	50,1
CH ₄	6,2	0,6	7,0
C ₂ H ₄	8,3	1,0	10,3
C ₂ H ₆	0,4	0,0	0,8
C ₂ H ₂	27,8	21,9	25,9
C ₃ H ₈	2,1	0,1	1,2
C ₃ H ₄	0,9	0,7	0,9
C ₄ -C ₆₊	4,3	1,8	3,8

Дополнительная высокотемпературная (2000 - 3000⁰C) термическая обработка синтезированных углеродных структур позволяет не только удалить остаточные количества сырья с поверхности частиц, но и довести их свойства до требуемых параметров. Изменяя состав исходного сырья, можно регулировать пористость, удельную поверхность, степень кристалличности, химическую структуру поверхности синтезируемых углеродных структур в очень широких пределах, что позволяет использовать углеродные материалы для конкретных областей применения, таких как энергетика, электроника, каталитические системы и сорбенты.

Использование низкотемпературной плазмы для конверсии жидких углеводородов в углеродные структуры позволяет разрабатывать компактные установки с высокой удельной производительностью и селективностью. Комбинированный подход создает предпосылки для организации малотоннажных производств инновационных углеродных материалов, востребованных в критически важных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Titov E. Y., Bodrikov I. V., Vasiliev A. L. et al. Non-Thermal Plasma Pyrolysis of Fuel Oil in the Liquid Phase // Energies. 2023. Vol. 16. №. 10. P. 4017.
2. Bodrikov I. V., Ivanova A.G., Vasiliev A. L. et al. Influence of low-voltage discharge energy on the morphology of carbon nanostructures in induced benzene transformation // RSC Advances. 2021. Vol. 11. P. 39428–39437.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ФТОРОПЛАСТА И ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, НАПОЛНЕННЫЕ АМИНИРОВАННЫМ ГРАФЕНОМ

**Торкунов М.К.¹, Рабчинский М.К.², Рывкина Н.Г.¹, Чмутин И.А.¹, Иншаков Е.А.²,
Мельников В.П.¹, Шиянова К.А.¹**

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, г. Санкт-Петербург

tmk19981207@yandex.ru

Электропроводящие полимерные композиты (ЭПК) получают путем добавления проводящего материала в полимерную матрицу. Важно ввести достаточное количество электропроводящего наполнителя для формирования непрерывной сети из его частиц, только в этом случае будет наблюдаться порог переколяции, и композит станет проводящим. Однако, избыток проводящих частиц может ухудшить физические и механические характеристики готового продукта. Поэтому перед исследователями стоит задача оптимального распределения проводящего компонента в полимерной матрице. Один из подходов, позволяющих достичь наиболее эффективного распределения наполнителя, является подход к формированию сегрегированных структур. Это структуры, в которых проводящий наполнитель локализован на границе между полимерными частицами за счет чего ЭПК с сегрегированной структурой могут обладать высокими значениями электропроводности при низком содержании наполнителя.

На сегодняшний день функционализированные углеродные материалы привлекают особое внимание как перспективные добавки для ЭПК благодаря возможности улучшения взаимодействия с полимерной матрицей. Усиленное сцепление между модифицированными наноразмерными углеродными материалами и различными полимерами снижает склонность наполнителя к агломерации, улучшает распределение внутри матрицы, что ведет к повышению электрической и тепловой проводимости. Это также создает потенциал для возможной химической связи между полимерной молекулой и проводящим компонентом, что может позволить использовать методы экструзии для переработки композитов с малым содержанием наполнителя.

В связи с актуальностью проблемы задача данного исследования состояла в создании и изучении электропроводящих композитов с сегрегированной структурой на основе разных полимерных матриц (поливинилхлорида и фторопласта-42) и функционализированного графена (аминированного).

Были выполнены исследования поверхности композитов методом сканирующей электронной микроскопии, определены зависимости электропроводности от концентрации компонентов, а также проанализированы изменения физических и механических характеристик полученных материалов. Максимальное значение электропроводности композита с содержанием 1 мас.% аминированного графена составила 1.33×10^{-4} См/см. Полученные электропроводящие материалы обладают довольно большим потенциалом в качестве сырья для изготовления таких изделий, как антистатические материалы или в качестве экранов защищающих от электро-магнитного излучения, однако, требуется дальнейшая работа в этом направлении.

Работа выполнена в рамках выполнения Государственного задания № FFUG-2025-0004

АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ФОЛЬГ

Хтет Хму Маунг¹, Шешин Е.П.²

^{1,2} Московский физико-технический институт
(национальный исследовательский университет)
(МФТИ, Физтех), Долгопрудный

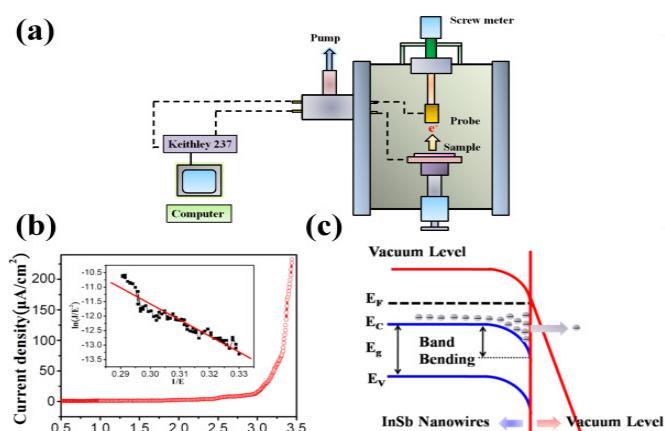
thethmumaung90@gmail.com

Углеродные фольги представляют собой перспективные материалы для автоэмиссионных катодов благодаря их высокой прочности, термической устойчивости и уникальным электронным свойствам. В данной работе подробно исследуются автоэмиссионные характеристики углеродных фольг, полученных различными методами. Рассматриваются структурные и морфологические особенности этих материалов, оказывающие влияние на их эмиссионные свойства, включая пороговое электрическое поле, стабильность эмиссионного тока и долговечность при длительной эксплуатации.

Особое внимание уделяется методам изготовления углеродных фольг, таким как химическое осаждение из паровой фазы (CVD), лазерная аблация и дуговое разряжение. Эти методы оказывают значительное влияние на структурные характеристики фольг, включая их пористость, количество дефектов, а также размер и ориентацию углеродных наноструктур, что непосредственно влияет на их эмиссионные свойства.

Также проводится сравнительный анализ автоэмиссионных свойств углеродных фольг и других углеродных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки и графен. На основе полученных данных оцениваются ключевые параметры, такие как рабочее поле, стабильность эмиссионного тока и срок службы материалов при длительных циклах эксплуатации.

Рассматриваются возможные области применения автоэмиссионных катодов на основе углеродных фольг в вакуумной микроэлектронике, системах плоских дисплеев, а также в источниках холодных электронов для современных технологий, таких как устройства для микроскопии, экраны и ускорители частиц.



Система измерения автоэмиссионного тока

В докладе показывает, что углеродные фольги обладают отличными перспективами для использования в высокотехнологичных приложениях, особенно при повышенных требованиях к долговечности и стабильности эмиссионных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bonard J.-M., Kind H., Nilsson L., and Kuettel O. Field emission from carbon nanotubes: The first five years // Solid-State Electronics, 2001, vol. 45, no. 6, pp. 893-914.
2. Zhu W., Bower C., and Melechko A. Electron field emission from carbon-based nanostructured materials // Applied Physics Letters , 2002, vol. 81, no. 25, pp. 4781-4783.
3. Purcell S. T., Vincent P., Journet C., and Binh V. T. Hot electron emission from individual multiwall carbon nanotubes // Physical Review Letters , 2002, vol. 88, no. 10, pp. 105502-1–105502-4.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ ПЕКОВОГО КОКСА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМООБРАБОТКИ

Фазлитдинова А.Г.¹, Тюменцев В.А.¹, Карих И.П.¹

¹ ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», Челябинск

fazlitdinovaag@mail.ru

Искусственные графитированные материалы обладают уникальными физико-механическими свойствами, которые обуславливают их применение в передовых областях промышленности. Структура таких материалов формируется в процессе высокотемпературной обработки. Методами рентгеноструктурного анализа (РСА) и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродных материалов на основе пекового кокса, прошедших термообработку при 1100-2200°C. Показано, что профили дифракционных максимумов (002) образцов углеродного материала, прошедших высокотемпературную обработку, не симметричные. Асимметрия максимумов может быть обусловлена одновременным существованием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межплоскостного расстояния [1, 2].

По центру тяжести и интегральной ширине асимметричных максимумов вычислены средние значения межплоскостных расстояний d_{002} и размеров областей когерентного рассеяния L_{002} , рис.1. После термообработки (ТО) углеродного материала в температурном интервале 1100-1400°C наблюдается уменьшение средних значений d_{002} от ~3,56 до ~3,48 Å. Дальнейшее повышение температуры обработки до 1800°C не приводит к заметным изменениям значений d_{002} . Увеличение температуры обработки до 2200°C обуславливает дальнейшее уменьшение значений межплоскостного расстояния до ~3,39 Å. В то время как средние значения L_{002} углеродного материала, прошедшего ТО в интервале 1100-2200°C, достаточно плавно увеличиваются от ~2,5 до ~22,5 нм.

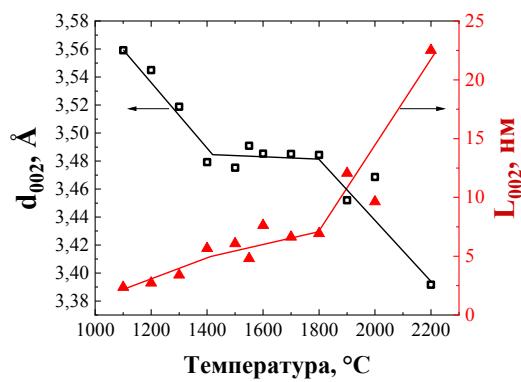


Рис. 1. Изменение средних значений межплоскостного расстояния (d_{002}) и размеров областей когерентного рассеяния (L_{002}) углеродного материала в процессе термообработки.

Проведен анализ тонкой структуры углеродного материала путем разделения профиля асимметричного дифракционного максимума (002) на симметричные компоненты, описываемые функцией Пирсона. Показано, что в углеродных материалах в процессе высокотемпературной обработки одновременно формируются не более двух метастабильных состояний, со значением $d_{002} = 3,44 \text{ \AA}$ и $d_{002} = 3,55/3,68 \text{ \AA}$, рис. 2«а». По мере повышения температуры обработки материала от ~1100 до ~1800°C наблюдается только постепенное увеличение размеров ОКР двух метастабильных фаз. При исследовании структурных преобразований материала обнаружена аномально активная перекристаллизация при температуре обработки ~1900°C, формируются области когерентного рассеяния со значением $L_{002} \sim 22 \text{ нм}$ и $d_{002} = 3,425 \text{ \AA}$, рис.2«а».

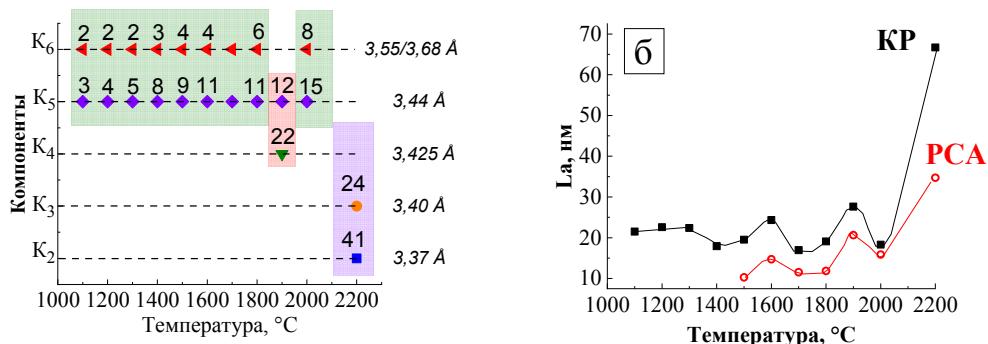


Рис. 2. Температурные области существования метастабильных состояний и последовательность изменения фазового состава углеродного материала, изготовленного на основе пекового коксов. Над маркером обозначены размеры ОКР метастабильных состояний (L_{002} , нм) (а); изменение средних размеров La(б), вычисленные по данным рентгеноструктурного анализа (PCA) и спектроскопии комбинационного рассеяния (KP) (б).

Полученные данные достаточно хорошо согласуются с результатами вычислений, полученными методом спектроскопии KP, позволяющей оценить средние размеры ОКР в базисной плоскости La при относительно низких температурах обработки менее 1500°C. В процессе термообработки наблюдается изменение спектральных параметров линий первого порядка D (в области $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$) и G (в области $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$). Средние размеры ОКР La, вычисленные по отношению интенсивностей I_D/I_G [3], на начальных этапах термообработки (до 1600°C) практически не изменяются и составляют порядка 23 нм (рис.2«б»). Повышение температуры обработки стимулирует достаточно резкий рост средних размеров ОКР. После термообработки при 2200°C значение La составляет ~ 65 и ~ 30 нм по данным спектроскопии KP и PCA соответственно.

Таким образом, показано, что профили дифракционных максимумов (002) исследованных образцов углеродных материалов, прошедших термообработку в интервале 1100-2600°C асимметричны и могут быть разложены на симметричные компоненты. Углеродный материал гетерогенен по фазовому и дисперсному составу. Полученные данные позволяют предположить, что переход углеродного материала в новое состояние по мере повышения температуры обработки развивается через ряд метастабильных состояний

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда перспективных научных исследований Челябинского государственного университета ФПНИ-2025/16.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lachter J., Bragg R.M.. Interstitials in graphite and disordered carbons // Phys. Rev. B. 1986. V. 33 (12). P. 8903-8905.
2. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Фазовые превращения углеродного материала в процессе высокотемпературной обработки // Изв.вузов. Химия и хим.технология. 2022. Т.65 (3). С.6-13.
3. Pimenta M.A., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S., Cancado L.G., Jorio A., Saito R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy // Physical Chemistry Chemical Physics. 2007. V.9. P.1276-1291.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ *in situ* ПЭМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ АЛМАЗОМ И ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫМ СПЛАВОМ CoCrCuFeNi С ВЫСОКИМ СОДЕРЖАНИЕМ МЕДИ

Федотов А.Д.¹, Логинов П.А.¹, Левашов Е.А.¹

¹ Кафедра порошковой металлургии и функциональных покрытий, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский проспект, д. 4, 119049 Москва, Россия

sashok12221998@mail.ru

Алмаз — уникальный, природный и искусственный материал, с высокой теплопроводностью и твердостью. Он используется в качестве основного компонента в металломатричных композитах абразивных инструментов и теплопроводящих устройств. Адгезия на границе раздела алмаз/металл, возникающая в результате химической связи между компонентами, имеет решающее значение для таких материалов. Высокоэнтропийные сплавы (ВЭС) с ГЦК-структурой, содержащие элементы в системе Co-Cr-Cu-Fe-Mn-Mo-Ni-Ti, представляют интерес в качестве матриц для алмазных композитов благодаря сочетанию высокой прочности, твердости, пластичности и износостойкости [1,2]. Они технологичны, не требуют высоких температур для консолидации до беспористого состояния и могут применяться в порошковой технологии изготовления алмазного инструмента [3]. Эти ВЭС одновременно содержат компоненты, ответственные за высокую теплопроводность (Cu) и адгезию к алмазу (Cr, Ti, Co) [4,5]. Система Co-Cr-Cu-Fe-Ni особенно перспективна. Использование в данном исследовании такого метода как *in situ* просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет наблюдать происходящие при нагреве изменения микроструктуры сплавов, а также изучить все процессы в режиме реального времени. Это дает возможность с высокой точностью определять температурные интервалы структурных и фазовых превращений, одновременно идентифицируя их с помощью дифракционных или спектральных методов.

Целью данной работы является *in situ* исследование эволюции структурных и фазовых превращений на границе раздела между ВЭС CoCrCu₂FeNi и монокристаллическим алмазом при вакуумном нагреве в диапазоне температур 20–900 °C.

В данной работе в качестве исходных материалов были использованы металлические порошки Co, Cr, Cu, Fe, Ni. Порошковые смеси готовили с использованием планетарной центробежной мельницы (ПЦМ) «Активатор-2sl». Компактные мишени для нанесения покрытия были получены горячим прессованием (ГП) порошковых смесей при максимальной температуре 1000 °C, давлении прессования 35 МПа и продолжительности изобарической выдержки 3 мин. Для обеспечения отсутствия взаимодействия алмаза и ВЭС на начальном этапе эксперимента опытный образец был приготовлен методом магнетронного распыления покрытия CoCrCu₂FeNi на монокристалл алмаза с гранью (100). Образец (ламель) размером ~7 × 2 × 0,1 мкм для исследований *in situ* ПЭМ был подготовлен с использованием метода сфокусированного ионного пучка с помощью двухлучевого микроскопа. Исследование *in situ* микроструктуры при нагреве ламели проводилось с использованием просвечивающего электронного микроскопа при температурах: 20, 500, 600, 700, 800 и 900 °C.

Были выявлены следующие стадии взаимодействия алмаза со сплавом CoCrCu₂FeNi. В ВЭС CoCrCu₂FeNi при 500 °C происходит частичная трансформация кристаллической решетки ГЦК в ОЦК. При температуре 700 °C начинается процесс диффузии Fe, Co, Ni и Cu по поверхности алмаза. Интенсивная графитизация алмаза происходит при 800 °C. В этих условиях на поверхности алмаза образуются крупные кластеры состава 30% Fe, 28% Co, 21% Ni и 21% Cu, когерентные решетке алмаза (220)алмаз || (220)FeCoNiCu. Они катализируют превращение алмаза в графитоподобный углерод с размером кристаллитов 5–20 нм. Графит взаимодействует с хромом на границе раздела, образуя карбид Cr₇C₃. При 900 °C внутри покрытия CoCrCu₂FeNi образуется

вторичная фаза на основе меди с решеткой ГЦК. Во время отжига медь оттесняется от границы раздела с алмазом из-за более низкой энергии адсорбции и сегрегирует в отдельную фазу ГЦК2 со сферическими зернами размером 1–5 мкм.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 22-79-10144.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang, Y.-F.; Hu, F.; Xia, T.; Li, R.-H.; Bai, J.-Y.; Zhu, J.-Q.; Xu, J.-Y.; Zhang, G.-F. High entropy alloys: A review of preparation techniques, properties and industry applications. *J. Alloys Compd.* 2025, 1010, 177691. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2024.177691>
2. Olejarz, A.; Huo, W.Y.; Zieliński, M.; Diduszko, R.; Wyszkowska, E.; Kosińska, A.; Kalita, D.; Józwik, I.; Chmielewski, M.; Fang, F.; et al. Microstructure and mechanical properties of mechanically-alloyed CoCrFeNi high-entropy alloys using low ball-to-powder ratio. *J. Alloys Compd.* 2023, 938, 168196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.168196>
3. Zhang, Z.; Wang, Q.; Mu, D.; Shen, G.; Liu, M.; Zhang, M.; Chan, S.L.I.; Liang, J.; Wang, J. Microstructure evolution and mechanical properties of CoCrFeNiAl0.3 high entropy alloy produced by ball milling in combination with thermomechanical consolidation. *Mater. Charact.* 2022, 187, 111833. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.111833>
4. Timmer, C.; Tillmann, W.; Wojarski, L.; Ferreira, M.P. Investigation of the applicability of Cu–Fe–Mn–Ni based high entropy and compositionally complex alloys as metal matrix composites for cobalt free hot-pressed diamond tools. *J. Mater. Res. Technol.* 2023, 26, 5518–5534. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2023.08.272>
5. Huang, Y.-J.; Zhang, F.-L.; Pan, X.-Y.; Gao, P.; Zheng, C.-J.; Zhou, Y.-M.; Li, H.-B. Fabrication and evaluation of high-entropy alloy reinforced Fe bond diamond tool. *J. Mater. Process. Technol.* 2024, 328, 118419. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118419>

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ ХРАНЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ ПРЕСС-ПОРОШКА НА ПЛОТНОСТЬ И УСАДКУ ОБОЖЖЕННЫХ ЗАГОТОВОВОК

**Федюшкина А.Г.¹, Бехелева Ю.В.^{1,2}, Исаченков А.П.^{1,3}, Носарев Д.С.¹, Строгонов Д.А.^{1,3},
Пономарева Д.В.¹, Тимошук Е.И.¹**

¹ АО «НИИграфит», Москва

² ФГАОУ ВО «РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина», Москва

³ ФГБУ ИФВД РАН, Троицк

agfedyushkina@rosatom.ru

Технология получения искусственных графитов включает операции подготовки наполнителя, смешения его со связующим, получение пресс-порошка, формование и последующую термическую обработку заготовок. В настоящее время в качестве наполнителя используются прокаленные и непрокаленные коксы различной природы, а в качестве связующего – высокотемпературные каменноугольные пеки. Во время технологических переделов коксо-пековая композиция подвергается воздействию многих факторов, которые и формируют конечную структуру готового материала. Так, во время смешения, структура композиции изменяется под действием температуры и окислительной среды (воздуха). Процесс помола также может сопровождаться повышением температуры порошка в окислительной среде. Хранения пресс-порошка и, как следствие, его окисление, также могут оказывать влияние на структуру и свойства получаемого графита.

Таким образом, целью данной работы является анализ влияния времени хранения пресс-порошка и его окисления на характеристики пресс-порошка и обожжённых заготовок.

В качестве наполнителя для получения пресс-порошка использовали прокаленный пековый кокс производства АО «Евраз НТМК», в качестве связующего использовали каменноугольный высокотемпературный пек производства ООО «Мини-Макс».

После предварительной подготовки сырьевых компонентов, включающей их дробление, измельчение и тонкий помол наполнителя до среднего размера частиц, не превышающего 8 мкм, наполнитель и связующее подвергали горячему смешению при температуре не менее 270 °С. После охлаждения коксопековую композицию измельчали на вибрационной мельнице с последующей классификацией на вибрационном сите для отсечения крупных частиц. Полученный пресс-порошок был поделен на 4 части.

Из первой части пресс-порошка были изготовлены заготовки путем прессования в необогреваемую матрицу диаметром 30 мм при давлении прессования 80 МПа, остаток пресс-порошка оставили на хранение в течение 1 месяца, после прохождения времени хранения из пресс-порошка прессовали заготовки аналогичным вышеописанным методом. Часть заготовок, полученных из первой части пресс-порошка, также оставили на хранение в течение 1 и 2 месяцев.

Вторую, третью и четвертую части пресс-порошка подвергли окислению воздухом при температурах 100, 150 и 200 °С соответственно путем нагревания в негерметичном сушильном шкафу при указанных температурах в течение 1 ч. При этом от каждой части пресс-порошка по прошествии 5 и 20 мин с момента начала окисления при температуре отбирали пробы, из которых также прессовали заготовки. От исходного и окисленных пресс-порошков перед прессованием отбирали пробы для определения выхода летучих веществ и удельной поверхности методом БЭТ. Полученные зависимости определяемых характеристик пресс-порошка от времени и температуры окисления представлены на рисунке 1.

При совместном анализе зависимостей, представленных на рис. 1, можно отметить, что с увеличением температуры и продолжительности окисления пресс-порошка наблюдается увеличение влияния процессов, наиболее вероятно, связанных с отщеплением легких алифатических и гетероатомных соединений, что приводит к появлению все большего количества активных центров и, соответственно, к развитию удельной поверхности. При этом процесс

окисления пресс-порошка, ввиду сложности и неоднородности молекулярной структуры, входящих в нее компонентов, включает ряд последовательных автокаталитических реакций, сопровождающихся образованием множества промежуточных продуктов [1].

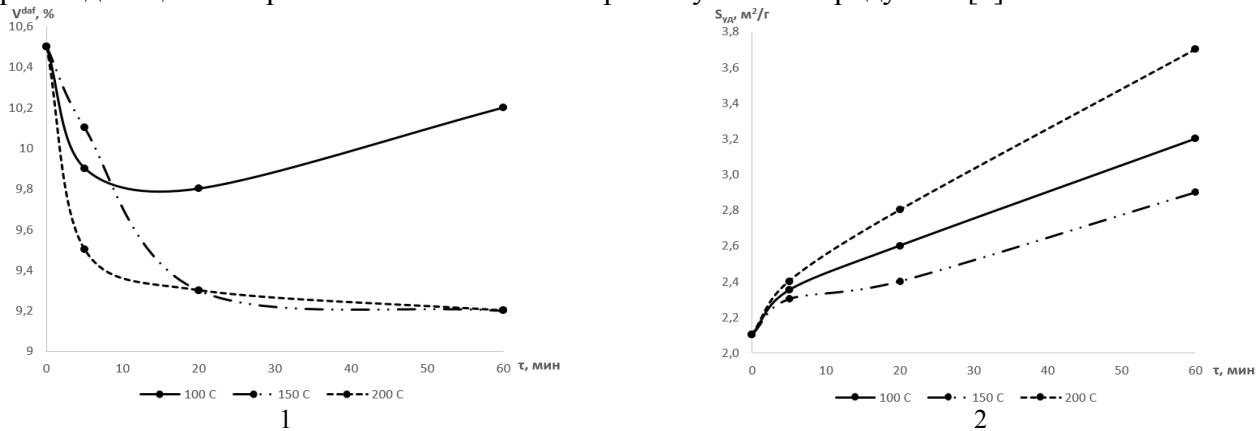


Рис. 1. Зависимости выхода летучих веществ (1) и удельной поверхности (2) пресс-порошка от времени и температуры окисления

Далее у прессованных заготовок определяли плотность объемным методом, после чего их обжигали в лабораторной муфельной печи при температуре 900 °С и графитировали при температуре 2800 °С. На полученных заготовках определяли их плотность и объемное формоизменение. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 Характеристики заготовок

T, °C	25			100			150			200			
	τ	исх.	30 дней в заг.	30 дней в пор.	60 дней в заг.	5 мин	20 мин	60 мин	5 мин	20 мин	60 мин	5 мин	20 мин
d _{кзед.} , г/см ³	1,32	1,30	1,31	1,31	1,31	1,31	1,31	1,30	1,30	1,29	1,30	1,27	1,27
ΔV/V, %	-12,0	-14,0	-13,1	-13,1	-10,6	-12,3	-11,6	-13,6	-13,7	-12,4	-11,5	-12,4	-9,7
d _{кобож.} , г/см ³	1,35	1,36	1,35	1,35	1,35	1,37	1,36	1,37	1,37	1,36	1,35	1,34	1,32
d _{кграф.} , г/см ³	1,49	1,51	1,48	1,50	1,50	1,50	1,51	1,51	1,52	1,51	1,50	1,49	1,46
ΔK _{заг.} , %	27,28	27,20	26,85	26,58	35,97	34,21	34,13	30,18	31,52	36,23	33,27	36,46	40,60
ρ, (Ом·мм ²) _М	51,9	46,5	43,4	37,7	38,1	57,0	49,3	36,5	46,9	31,0	62,9	57,4	84,7

Из представленных в табл. 1 данных можно отметить, что температура и время окисления пресс-порошка, а также его продолжительное хранение в виде порошка или формованных заготовок, незначительно влияет на плотность как прессованных, так и обожженных заготовок, а снижение плотности наблюдается лишь при продолжительном окислении при 200 °С, при этом условия и продолжительность окисления не оказывают существенного влияния на их плотность после графитации. Также не наблюдается однозначной корреляции объемных формоизменений заготовок после обжига с количеством летучих в пресс-порошке и его удельной поверхностью.

Рост критерия спекаемости обусловлен окислением высокотемпературного пека, входящего в состав коксолековой композиции, и, как следствие, повышением его температуры плавления и увеличения выхода коксового остатка, а также увеличением удельной поверхности.

Однако, несмотря на отсутствие явного влияния окисления на плотность материала, наблюдается изменение удельного электросопротивления, которое в свою очередь является важной характеристикой графитового материала.

Проделанная работа показала необходимость и важность детального исследования механизма воздействия окисления пресс-порошка на структуру и электросопротивление графита

ЛИТЕРАТУРА

1. Применение метода лазерной дифракции для контроля размеров частиц наполнителей и пресспорошков в производстве тонкодисперсных графитов: дис. на соиск. учен. степ. канд. техн. наук: 05.17.11 / Тимошук Елена Игоревна. – Москва, 2015. – 148 с.

РОЛЬ ГРАФЕНОВЫХ ЛИСТОВ В ФОРМИРОВАНИИ АЛЮМИНИЙ-ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ

Феткуллова А.Р.^{1,2}, Афзал А.М.², Трусова Е.А.², Сафоненко М.Г.¹

¹ Российский университет дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металловедения и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва

alfetkullova@gmail.com

Керамика на основе оксида алюминия востребована во многих областях: от тонких биомедицинских изделий до материалов для турбин и сложных крупномасштабных аэрокосмических систем благодаря своей огнестойкости, твердости, химической стабильности и исключительным тепло- и электроизоляционным свойствам. Однако их хрупкость существенно ограничивает их применение в условиях высоких нагрузок, особенно когда требуется устойчивость к разрушению и износу. Поэтому разработка материалов на основе оксида алюминия с улучшенными механическими свойствами при сохранении присущих им преимуществ была особенно востребована в последние 10 лет. Одним из методов придания материалам новых свойств является модификация исходных порошков добавками наноуглеродных форм [1]. Ранее мы сообщали о разработке наноструктурированного порошка на основе бескислородного графена и оксида алюминия, предназначенного для спекания мелкозернистой керамики [2]. К сожалению, в большинстве случаев спекание композитов графен/керамика приводит к получению материалов с ограниченной эффективностью упрочнения. Поэтому изучение условий уплотнения и спекания, а также особенностей микроструктуры нового материала заслуживает особого внимания. В работе [3] мы показали, что спекание наноструктурированного порошкового композита графен-Al₂O₃ методом горячего прессования в стандартных условиях приводит к получению керамики с очень плотной упаковкой зерен размером менее 250 (100-200) нм; однако это вызывает образование субмикронных пор и требует отработки режима уплотнения для их устранения.

В представленной работе обсуждаются результаты сравнительного дилатометрического исследования порошков наноструктурированного оксида алюминия и графен-оксид алюминия с содержанием графена 1 масс.%. Композитный порошок синтезировали из Al-содержащего свежеприготовленного золя и суспензии бескислородного графена, полученной соохимическим способом в подкисленной до pH, равного 3, смеси N,N-диметилоктиламин-вода [4, 5]. Показано, что степень усадки для композитного порошка в несколько раз ниже (до 3,5), чем для чистого нано-Al₂O₃ (Рис. 1). Анализ кривой усадки показал, что фазовый переход $\gamma \rightarrow \alpha$ для нано-Al₂O₃ происходит в области 1698°C, а не традиционно при 1100-1200°C, т.е. на почти на 500-600°C. По данным рентгеновской дифракции, в керамике, полученной из композита, содержание γ -Al₂O₃ до 3,5 раз выше, чем в керамике из чистого нано-Al₂O₃, при этом корунд (α -Al₂O₃) имел практически на порядок более высокую дисперсность, и средний размер его кристаллитов составлял около 4 нм, что близко к размеру исходного наноструктурированного порошка (2-3 нм).

По-видимому, в композите нанокристаллы γ -Al₂O₃ стабилизируются графеновыми листами, в которые они включены. Усадка композита за полный цикл была в 1,3 раза меньше, чем усадка для чистого нано-Al₂O₃. Анализ кривых напряжение-деформация для обоих наноструктурированных порошков, основанный на кинетических исследованиях зависимости напряжения от времени выдержки, показал, что добавление графена приводит к повышению эластичности полученного модельного керамического материала. Это делает его перспективным для разработки мелкозернистых материалов с улучшенными механическими свойствами, такими как твердость и прочность на излом. Такие материалы востребованы, например, для изготовления средств личной защиты и облегченной брони.

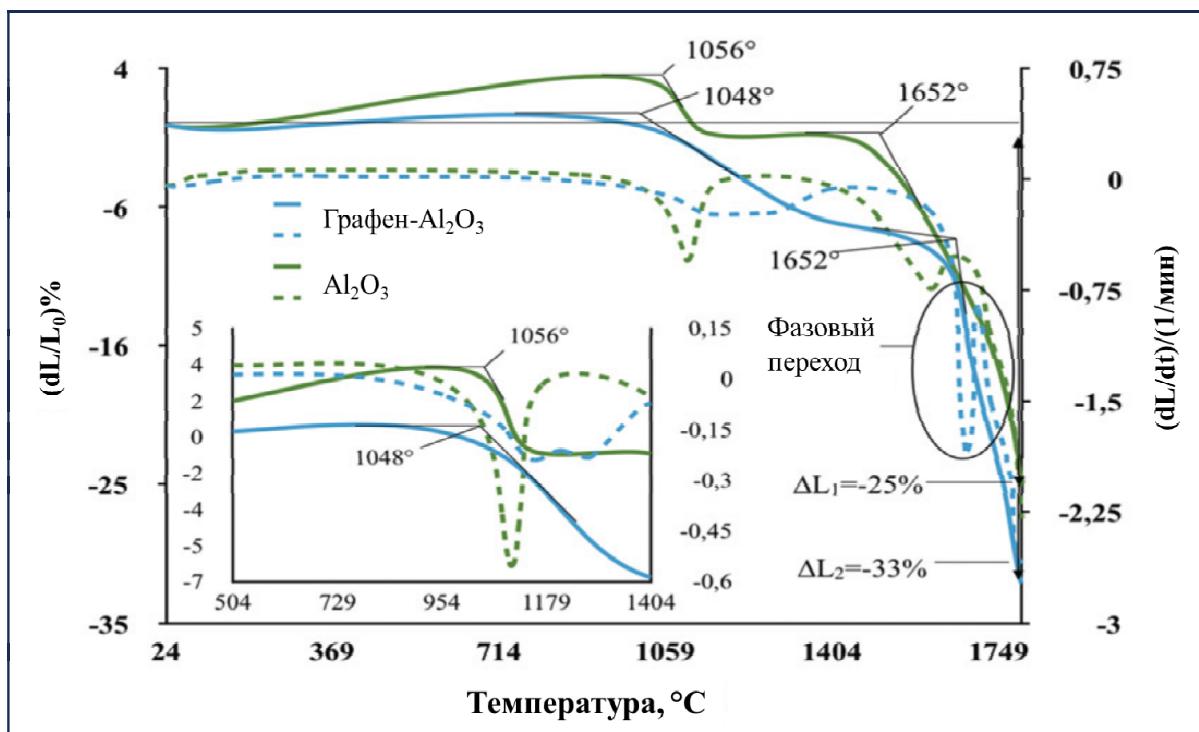


Рис. 1. Кривые непрерывной усадки (dL/L_0) и скорости усадки (dL/dt) для композита графен- Al_2O_3 и нано- Al_2O_3

Исследование выполнено в ИМЕТ РАН в соответствии с государственным заданием 075-00319-25-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hrubovčáková M., Múdra E., Bureš R., Kovalčíková A., Sedlák R., Girman V., Hvizdoš P. Microstructure, fracture behaviour and mechanical properties of conductive alumina based composites manufactured by SPS from graphenated Al_2O_3 powders // J. Eur. Ceram. Soc. 2020 40. P. 4818-4824. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2020.03.072.
2. Trusova E.A., Kirichenko A.N., Afzal A.M., Perezhogin I.A., Konovalov A.A., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Alpatov A.V. Graphene-alumina nanostructured hybrid: synthesis with use dodecylamine and physicochemical properties // Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures. 2021. 29. 6. P. 431-441. DOI: 10.1080/1536383X.2020.1856093.
3. Феткуллова А.Р., Афзал А.М., Трусова Е.А., Сафоненко М.Г., Влияние добавки графена на микроструктуру Al_2O_3 -керамики, полученной методом горячего прессования // Сборник тезисов докладов 16-ой международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 30 октября – 1 ноября 2024. г. Москва, МГУ. С. 296-297.
4. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Perezhogin I.A., Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. 2018. 6026437. 11p. DOI: 10.1155/2018/6026437.
5. 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 // Diam. Relat. Mater. 2018. 85. P. 23-36. DOI: 10.1016/j.diamond.2018.03.020.

ГИБКИЙ ГРАФИТОВЫЙ СЕНСОР НА ОСНОВЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕННОГО MnO₂ ДЛЯ БЕСФЕРМЕНТНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Филимоненков И.С.¹, Мохова А.И.¹, Урванов С.А.¹, Куржумбаев Д.Ж.^{1,2}

¹ НИЦ «Курчатовский институт» – ТИСНУМ, Москва

² МФТИ, Москва

filimonenkov@tisnum.ru

По данным Международной диабетической федерации, в настоящий момент во всем мире более 0,5 млрд взрослых пациентов страдают от сахарного диабета [1]. Им жизненно необходимо каждый день контролировать уровень глюкозы в крови, что стало возможным с использованием портативных глюкометров и систем непрерывного мониторинга глюкозы (НМГ). В этих электрохимических устройствах используются ферментативные электроды, обеспечивающие высокую селективность и активность в окислении глюкозы. Однако неизбежно низкая стабильность фермента, особенно критичная для систем НМГ, побудила исследователей к поиску и разработке бесферментных катализаторов электроокисления глюкозы [2]. Определение глюкозы в реальной крови (или межклеточной жидкости) накладывает на катализатор строгие ограничения для анализа: нейтральная среда с pH около 7,40, присутствие ионов Cl⁻ и растворенного O₂, конкретный диапазон содержания глюкозы (как правило, 1-30 мМ). Одним из перспективных бесферментных катализаторов, способным к количественному определению глюкозы в таких условиях, является электроосажденный диоксид марганца [3]. В данной работе исследуется связь между условиями электроосаждения MnO₂ на гибкую графитовую фольгу и характеристиками получаемых графитовых сенсоров в реакции бесферментного электроокисления глюкозы.

Для изготовления и тестирования сенсоров использовали термостатируемую трехэлектродную ячейку, оснащенную платиновым вспомогательным электродом и насыщенным каломельным электродом (НКЭ) сравнения. Электроосаждение MnO₂ на рабочие электроды из графитовой фольги ГФ-200 (ООО «Силур», Россия) проводили при 50 °C из 0,01, 0,1 и 1 М растворов MnSO₄ (образцы ГФ/MnO₂-0.01M, ГФ/MnO₂-0.1M и ГФ/MnO₂-1M, соответственно) при потенциале, обеспечивающем 10% от максимального тока осаждения (таблица). Загрузка MnO₂·xH₂O на электродах, оцененная по приросту их массы, составила около 0,3 мг/см²_{geo}. По данным растровой электронной микроскопии (РЭМ), во всех образцах электроосажденный MnO₂ имеет ячеистую структуру поверхности (рис. 1а, 1б и 1в).

Таблица
Результаты электроосаждения MnO₂ на гибкую графитовую фольгу

Образец	Потенциал осаждения отн. НКЭ, В	Пропущенный заряд, мКл/см ² _{geo}	Загрузка MnO ₂ ·xH ₂ O, мг/см ² _{geo}	Ток окисления глюкозы, мКА/см ² _{geo}
ГФ/MnO ₂ -1M	+0,847	458	0,36 ± 0,05	40 ± 3
ГФ/MnO ₂ -0.1M	+0,881	458	0,33 ± 0,04	52 ± 4
ГФ/MnO ₂ -0.01M	+0,786	458	0,27 ± 0,04	79 ± 6

Примечание: токи окисления глюкозы получены в 7 мМ растворе глюкозы при потенциале +0,8 В отн. НКЭ.

Анодное окисление глюкозы на изготовленных сенсорных электродах проводили в фосфатном буферном растворе (ФБР) с pH 7,40 ± 0,02 (8 г/л NaCl, 0,2 г/л KCl, 1,44 г/л Na₂HPO₄, 0,24 г/л KH₂PO₄), содержащем 7 мМ глюкозы. Обнаружено, что токи окисления глюкозы существенно увеличиваются по мере уменьшения концентрации электролита осаждения (таблица). Анализ изображений РЭМ (рис. 1) позволяет заключить, что рост активности обусловлен заметным укрупнением ячеек MnO₂, приводящим к увеличению доступной площади поверхности для электроокисления молекул глюкозы.

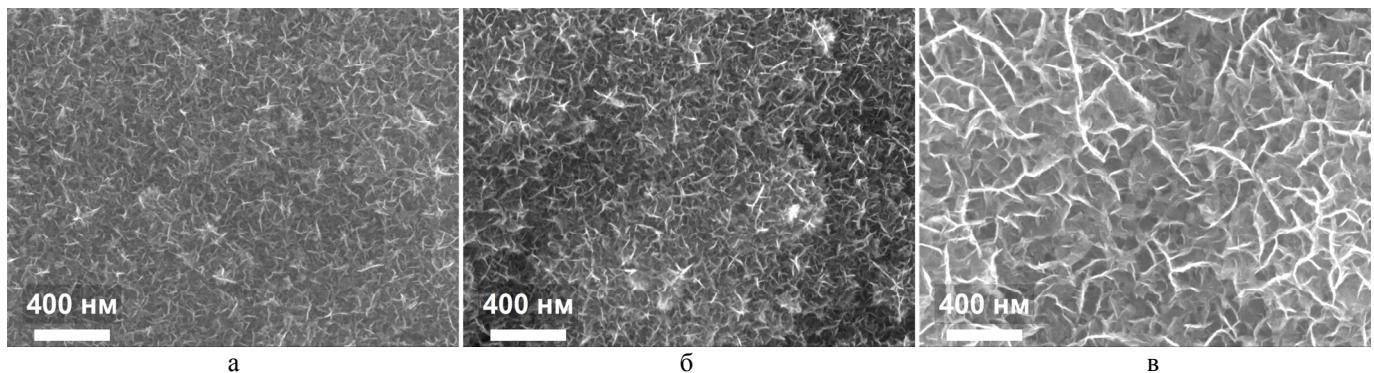


Рис. 1. Изображение РЭМ образца ГФ/MnO₂-1М (а); изображение РЭМ образца ГФ/MnO₂-0.1М (б); изображение РЭМ образца ГФ/MnO₂-0.01М (в)

При амперометрическом определении глюкозы показано, что изготовленный сенсор ГФ/MnO₂-0.01М чувствителен ко всем концентрациям глюкозы из диапазона 1-30 мМ (рис. 2а), а токи окисления хорошо линеаризуются в зависимости от квадратного корня из концентрации глюкозы (рис. 2б). Чувствительность сенсора достигает 27,9 и 57,3 мА/(см²·мМ^{0,5}) при +25 и +37 °С, соответственно. Долгосрочная стабильность сигнала сенсора подтверждена методом циклической хроноамперометрии.

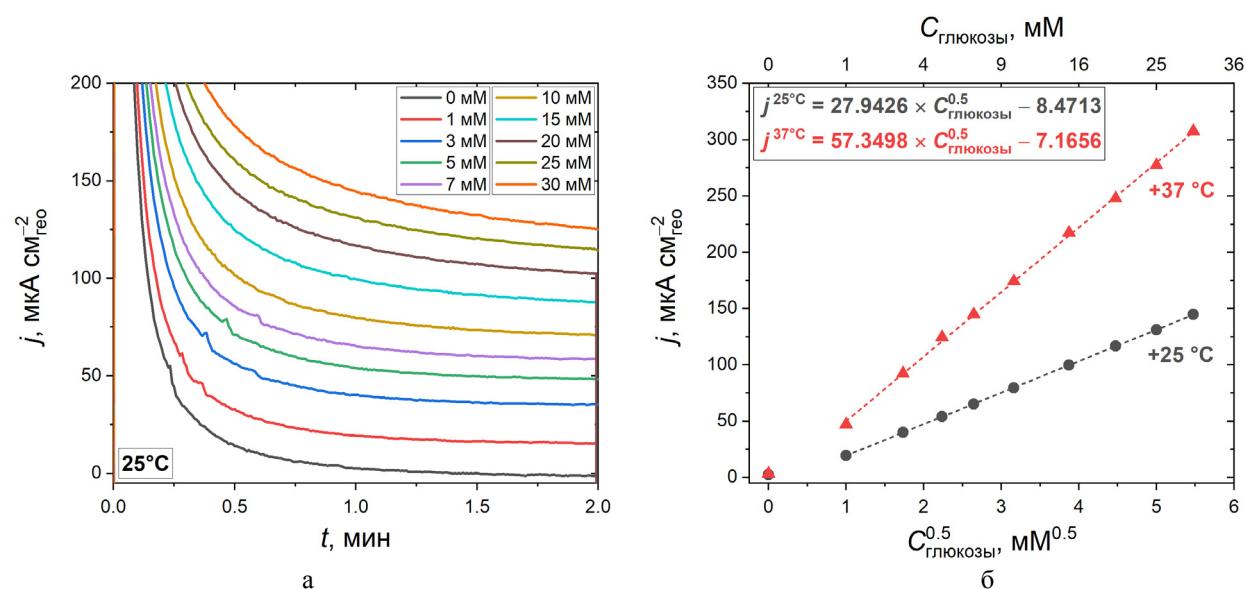


Рис. 2. Хроноамперограммы образца ГФ/MnO₂-0.01М при +0,75 В и 25 °С в ФБР, содержащем 0-30 мМ глюкозы (а); зависимость токов окисления при +25 и +37 °С (для $t = 1$ мин) от квадратного корня из концентрации глюкозы (б)

Полученные результаты имеют практическую ценность для разработки бесферментных глюкометров и систем НМГ.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 24-23-00184, <https://rscf.ru/project/24-23-00184/>.

ЛИТЕРАТУРА

1. International Diabetes Federation. IDF Diabetes Atlas, 10th edn. Brussels, Belgium. 2021.
2. Wei M., Qiao Y., Zhao H. et al. Electrochemical non-enzymatic glucose sensors: recent progress and perspectives // Chem. Commun. 2020. Vol. 56. P. 14553–14569.
3. Nikolaeva E., Filimonenkov I., Urvanov S. et al. Flexible graphite electrode based on electrolytic MnO₂ for enzyme-free glucose oxidation // ChemChemTech. 2023. Vol. 66. P. 14–23.

К ВОПРОСУ О ЛОКАЛЬНОМ ОКРУЖЕНИИ БОРА В РЕШЕТКЕ ГРАФИТА И АЛМАЗА

**Филоненко В.П.¹, Волкова З.Н.², Зибров И.П.¹,
Баграмов Р.Х.¹, Щелкачев Н.М.¹, Рыбалов Г.Д.¹**

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва

²Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

В работе представлены результаты исследования микропорошков графита и алмаза с высоким содержанием бора. Синтез проводили в условиях высоких давлений и температур из смеси высокотемпературного пека с глобулярным наноуглеродом и аморфным бором без добавления металлов-катализаторов. Смесь компонентов была приготовлена из расчета отношения бора к углероду 1:15. При исследовании образцов использовались методы рентгенографии, электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света и ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Морфология борированных кристаллов графита и алмаза, полученных при различных термобарических параметрах, показана на рисунке 1. Согласно результатам рентгеновского анализа образцы алмазов содержали ~ 1% и ~ 2.5% бора в решетке. Параметр ячейки у алмазов с 1% бора составил 3.5721(3) Å, а у алмазов с 2.5% бора – 3.5786(3) Å (стандартный параметр ячейки алмаза - 3.567 Å).

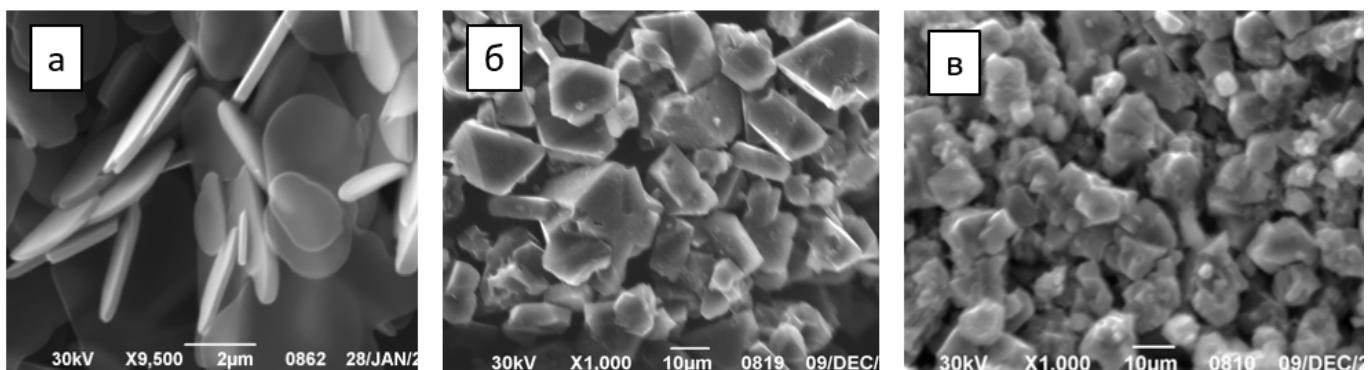


Рис. 1. (а) – Графит с содержанием бора ~ 1%, (б) – алмазы с содержанием бора ~ 1%,
(в) – алмазы с содержанием бора ~ 2.5%.

Первопринципные расчеты энергии графенового кластера показали, что атомы бора в нем стремятся расположиться удаленно и не должны формировать димеры или сегрегации (Рис. 2а). А использование различных методик синтеза подтвердило, что содержание бора в алмазе на уровне процентов может быть получено только при прямой трансформации решетки борированного графита в алмазную. Такая трансформация реализуется при давлениях от 7.5 ГПа [1], что почти в два раза ниже в сравнении с чистым графитом [2]. Одной из причин такого значимого снижения параметров может быть частичное расположение атомов бора между графеновыми слоями, что приводит к появлению больших сдвиговых напряжений в графите [3].

ЯМР ¹³C спектроскопия использовалась для сравнительного анализа алмаза и графита. Показано, что для чистого графита максимум линии, связанной с сигналом от ядер углерода с sp² гибридизованными связями, имеет сдвиг 120 ppm. Сигнал с таким же сдвигом фиксируется и в борированном алмазе. То есть в алмазной решетке есть значимое количество дефектов с тригональным окружением атомов углерода.

Характерный суммарный ЯМР ¹¹B спектр микропорошков борированного алмаза включает четыре сигнала (Рис. 2б). Аналогичные спектры были получены и проанализированы в работах [4,5], но их интерпретация представляется не совсем корректной. Согласно нашим результатам, два сигнала в спектре относятся к бору в примесных фазах (1 – карбид бора B₄C, 2 – кубический нитрид бора cBN). Количество этих фаз в образцах не превышало 2-3%, но из-за высокого содержания в них бора сигнал на ЯМР спектрах проявлялся хорошо. Синтез cBN происходил за

счет реакции бора с азотом, который содержится в пеке, а B_4C образовался из-за избытка бора в исходных смесях.

Основная компонента ЯМР ^{11}B спектра борированного алмаза (Рис. 2б, линия 3) складывается из двух перекрывающихся сигналов от одиночных атомов бора с тетрагональным (простое замещение атома углерода) и тригональным окружением углеродом (образование точечного дефекта бор-вакансия). В зависимости от соотношения между количеством бора в этих позициях максимум линии 3 может сдвигаться. В исследованных образцах максимум линии 3 для алмазов с 1% бора в решетке имел химический сдвиг 27 ppm, а в алмазах с 2.5% бора – 20 ppm [6]. Наличие на спектрах образцов еще одного сигнала с химическим сдвигом более 60 ppm обусловлено менее симметричным, чем тригональное, окружением атомов бора в зонах скоплений дислокаций, субграницах и других дефектных областях.

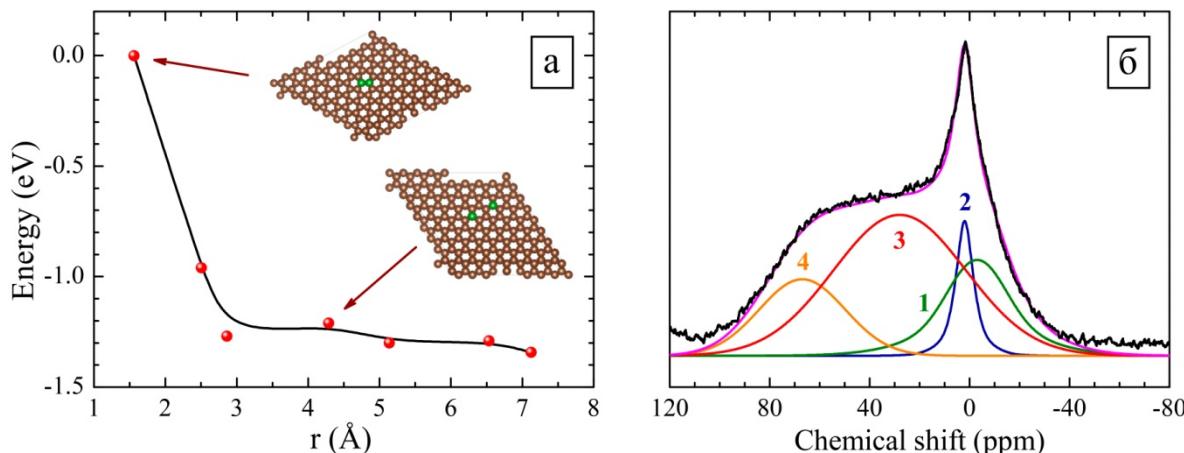


Рис. 2. (а) - Энергия кластера графена как функция расстояния между двумя атомами бора;
 (б) - ЯМР ^{11}B спектр алмаза с содержанием бора $\sim 1\%$
 (записан при вращении под магическим углом с частотой 20 кГц)

Таким образом, одиночный атом бора имеет в решетке алмаза три типа локального окружения. Он может замещать атом углерода, формировать точечный дефект бор-вакансия и находиться в несимметричном окружении. Принципиальной разницы в ЯМР ^{11}B спектрах исследованных микроалмазов не выявлено, но в образце с 1% бора сверхпроводящая фаза отсутствует, а в образце с 2.5% бора ее количество превышает 50%. Поэтому продолжение всестороннего исследования высокоборированных алмазов и влияния позиций, занимаемых бором в решетке, на свойства кристаллов не теряет своей актуальности.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite // Nature. 2003, 421, 599-600.
3. Filonenko V., Bagramov R., Zibrov I., et al. Structural features of heavily boron-doped graphite and diamond microcrystals synthesized at high pressures // Diam. Relat. Mater. 2022, 29, 109383.
4. Murakami M., Shimizu T., Tansho M., et al. Characterization of boron-doped diamonds using ^{11}B high-resolution NMR at high magnetic fields // Diam. Relat. Mater. 2008, 17, 1835-1839.
5. Murakami M., Shimizu T., Tansho M., et al. ^{10}B and ^{11}B high-resolution NMR studies on boron-doped diamond // Physica C. 2010, 470, 625-626.
6. Волкова З.Н., Филоненко В.П., Баграмов Р.Х., и др. ЯМР ^{13}C , ^{11}B спектроскопия алмазов с большим содержанием бора, полученных при высоких давлениях и температурах // Письма в ЖЭТФ. 2025, 121, 7, 611-616.

АСПЕКТЫ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ИНЖЕНЕРИИ ПОЛУЧЕНИЯ МОКРЫМ ФОРМОВАНИЕМ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК И ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З.

НИЦ «Курчатовский институт» - ТИСНУМ, Троицк, Москва

khaskov@tisnum.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ), обладая целой гаммой уникальных транспортных, физико-механических и физико-химических свойств, могут выступать армирующими наполнителями композиционных материалов на основе различных матриц, например, полимерных, керамических, металлических и т.д., существенно улучшая их функциональные, конструкционные и эксплуатационные свойства. Поливиниловый спирт (ПВС) является биоразлагаемым, биосовместимым, водорастворимым и нетоксичным термопластичным полимером, который совокупно со своими хорошими механическими, оптическими и плёнкообразующими свойствами, находит широчайшее применение в различных отраслях науки, технологии и промышленности, при этом композиционные материалы на основе ПВС и УНТ используются, начиная от микроэлектроники и очистки сточных вод до изготовления элементов обогреваемой одежды и повышения абразивной устойчивости и трещиностойкости бетонов [1]. Стоит отметить, что для миниатюризации устройств на основе системы ПВС-УНТ используют плёнки или волокна, при этом в литературе практически отсутствуют данные об изготовлении непрерывных волокон на основе ПВС и длинномерных УНТ, тогда как известно, что многие свойства улучшаются с увеличением аспектного отношения используемых УНТ [2]. В этой связи исследование условий получения волокон на основе ПВС и длинномерных УНТ является важной, актуальной и перспективной задачей.

В работе рассматриваются физико-химические аспекты получения непрерывных волокон на основе ПВС и УНТ методом мокрого формования с последующей термомеханической и химической обработками с целью получения волокнистого композиционного материала с заданными транспортными и физико-механическими свойствами.

Для приготовления прядильных растворов к заданному количеству длинномерных УНТ (от 8 до 40 мас.%) добавляли поверхностно-активное вещество, в качестве которого выступал додецилсульфат натрия (ЧДА), ПВС марки «16/1» и дистиллированную воду. Полученные суспензии перед мокрым формованием обрабатывали при постоянном механическом перемешивании ультразвуковым зондом с сообщением энергии порядка 25 Дж на 1 мг, фильтровали и дегазировали.

Показано, что условия мокрого формования водно-спиртовой суспензии УНТ с использованием в качестве осадителя ацетона влияют на электропроводность получаемого гель-волокна, при этом увеличение отношения скорости приёма гель-волокна к скорости подачи прядильного раствора в 2 раза может приводить к изменению значений удельной электропроводности в 200 раз, что может быть связано с формированием более плотной электропроводящей матрицы.

Показано, что стадия высокотемпературной зонной вытяжки (ВЗВ) при температурах близких к температуре плавления ПВС с последующей стадией вытяжки с пластификатором позволяет увеличивать прочность на разрыв волокон на основе ПВС и УНТ более чем в 120 раз и получать материалы, характеризующиеся прочностью на разрыв свыше 1,6 ГПа. Установлено, что стадия ВЗВ приводит к образованию водонерастворимых волокон, что может быть связано не только со структурными преобразованиями в матрице ПВС с увеличением ориентационного и кристаллического эффектов, но с образованием новых ковалентных эфирных и сложноэфирных связей между ПВС и поверхностными группами УНТ. Отмечено, что получаемые после стадии

ВЗВ волокна обратимо изменяют электросопротивление при изменении относительной влажности продуваемого газа (Рис.1), что может быть использовано для конструкции датчиков влажности.

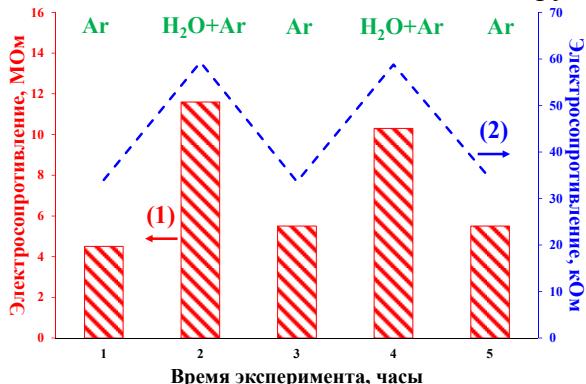


Рис. 1. Зависимость сопротивления ВЗВ-волокон на основе ПВС с содержанием 16,1 мас.% (1) и 33,8 мас.% (2) УНТ после их нахождения в течение 1 часа в различной атмосфере: в сухом аргоне (Ar) и в аргоне со 100% относительной влажностью (H_2O+Ar)

Показано, что обработка волокон на основе ПВС и УНТ, прошедших стадию ВЗВ, в концентрированной серной кислоте увеличивает их электропроводность от нескольких раз до нескольких порядков в зависимости от содержания в них полимера, и при степени наполнения композиционного волокна 40 мас.% УНТ могут достигать значений 33486 ± 3500 См/м.

На основании данных ИК-спектроскопии ВЗВ-волокон на основе УНТ и ПВС до и после обработки в концентрированной серной кислоте (Рис.2), выдвинуто предположение, что многократное увеличение электропроводности волокон обусловлено реакцией элиминирования гидроксильных групп ПВС и атомов водорода с образованием поликацетиленовых структур.

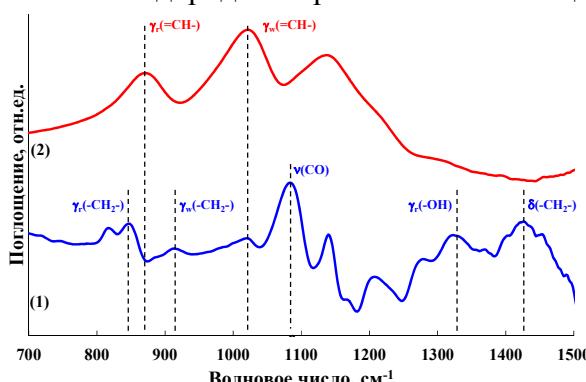


Рис. 2. ИК-спектры ВЗВ-волокна на основе УНТ и ПВС до (1) и после обработки (2) концентрированной серной кислотой

Отмечено, что обработка концентрированной кислотой приводит лишь к частичной потере исходной прочности на разрыв ВЗВ-волокон, что позволило сделать вывод о коаксиальном строении получаемых после кислотной обработки волокон с внутренним композиционным остовом на основе ПВС и УНТ и внешней оболочкой на основе ПВС, УНТ и поликацетиленовых структур, образуемых при дегидратации поливинилового спирта H_2SO_4 (конц.).

ЛИТЕРАТУРА

- Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Влияние условий мокрого формования и постобработки волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок и поливинилового спирта на свойства получаемых продуктов // Изв. Вузов. Химия и Хим. технология. 2025. Принята к печати.
- Fenta E.W., Mebratie B.A. Advancements in carbon nanotube-polymer composites: Enhancing properties and applications through advanced manufacturing techniques // Heliyon. 2024. V.10. N 16. e36490.
- Shirakawa H., Ikeda S. Infrared Spectra of Poly(acetylene) // Polym J. 1971. V. 2. P. 231–244.

ПОСЛОЙНОЕ ГАЗОФАЗНОЕ ПИРОЛИТИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА НА СФЕРОЛИЗОВАННЫЙ ГРАФИТ

Хасков М.А.¹, Наумова В.А.^{1,3}, Максимкин А.А.², Кулова Т.Л.²,
Караева А.Р.¹, Мордкович В.З.¹

1 – НИЦ «Курчатовский институт» - ТИСНУМ, Троицк, Москва

2 – Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

3 - Московский физико-технический институт, Долгопрудный, Московская область
khaskov@tisnum.ru

Стремительное развитие электротранспорта и портативной электроники предъявляет всё более жёсткие требования к системам хранения энергии, таким как химические источники тока. Одной из наиболее успешных технологий хранения электрической энергии в настоящее время являются литий-ионные аккумуляторы (ЛИА), где в качестве активного материала отрицательного электрода (анода) выступает графит, который для улучшения кинетических характеристик реакций интеркалирования/деинтеркалирования лития подвергают сферолизации, т.е. обработке в ударных мельницах с целью превращения «шатлоподобных» чешуек графита в квазисферические частицы. В процессе сферолизации образуется большое количество структурных дефектов в матрице графита, которые выступают очагами побочных электрохимических паразитных процессов, приводящим к деградации анода и его низкой кулоновской эффективности. Для предотвращения нежелательных последствий сферолизации, сферолизованный графит покрывают защитным слоем, например, полимерами, металлами, оксидами, но наиболее часто используют покрытие пиролитическим углеродом. Стоит отметить, что покрытие слоем пиролитического углерода существенно улучшает электрохимические характеристики графитового анода, такие как кулоновская эффективность и стабильность при циклировании, но ограничено ёмкостью равной 372 мАч/г, которая обусловлена образованием максимальной насыщенного при комнатной температуре и атмосферном давлении интеркалированного соединения графита с литием состава LiC_6 . Одним из часто используемых направлений повышения ёмкости является создание композиционных анодов на основе графита и других элементов, таких как, олово, сурьма и германий, обладающих большей ёмкостью, но наиболее перспективным с точки зрения максимальной ёмкости является кремний, который может при комнатной температуре образовывать соединение состава $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, теоретическая удельная ёмкость которого составляет 3579 мАг/ч [1]. Главными препятствиями по использованию кремния в качестве анодов ЛИА является его относительная низкая электропроводность и существенное (свыше 280%) изменение объёма при интеркалировании/деинтеркалировании лития. В этой связи исследование в области создания композиционных анодов на основе сферолизованного графита, пиролитического кремния и пиролитического углерода, позволяющее варьировать как электропроводность системы, так и её структуру, является важной и актуальной задачей.

В работе рассматривается послойное пиролитическое осаждение на поверхность сферолизованного графита кремния и углерода из моносилана и различных углеводородных прекурсоров, соответственно.

Показано, что пиролитическое разложение неароматических углеводородов, таких как метан, пропан, этилен, приводит в выбранных экспериментальных условиях к их частично гомофазному разложению, что сопровождается образованием на поверхности сферолизованного графита обособленных углеродных частиц, которые могут выступать причиной низкой кулоновской эффективности материала. Использование этилового спирта приводит к частичной газификации углерода в системе, что характеризуется низкими выходами реакции пиронасыщения. Наилучшие результаты достигаются при использовании толуола, который подвергается преимущественно гетерофазному пиролитическому разложению на поверхности сферолизованного графита с образованием равномерной плёнки пиролитического углерода.

Показано, что пиролитическое разложение моносилана при 500°C над поверхностью сферолизованного графита приводит к образованию равномерной плёнки пиролитического аморфного кремния при его содержании от 5 до 15 мас.%, что сопровождается симбатным монотонным повышением термоокислительной устойчивости сферолизованного графита. Осаждение свыше 30 мас.% кремния приводит к образованию «ежеподобных» структур (Рис.1). Пиролитическое осаждение как кремния, так и углерода на сферолизованный графит протекает на начальном этапе преимущественно на дефектах структуры, обладающих повышенным химическим потенциалом, с последующим равномерным ростом плёнки, что может регистрироваться и контролироваться методом газовой хроматографии [2]. Показано, что пиролитическое осаждение углерода при 900°C на слой пиролитического кремния сопровождается структурным переходом кремния из аморфного в кристаллическое состояние.

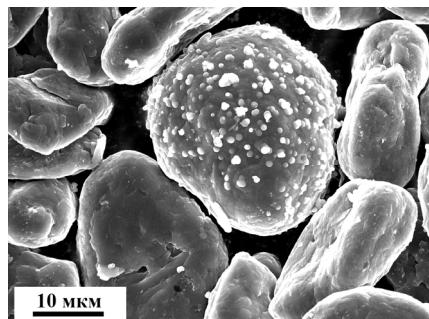


Рис. 1. РЭМ-микрофотография «ежеподобных» структур, образуемых при осаждении свыше 30 мас.% Si

На основании электрохимических измерений композитов с различной последовательностью нанесения слоёв пиролитических кремния и углерода выдвинуто предположение, что дополнительный слой пиролитического углерода, нанесенный на слой пиролитического кремния, существенно уменьшает деградацию электрода и после 80 циклов заряда/разряда при плотности тока 250 mA/g позволяет сохранять свыше 80% от исходной ёмкости (Рис.2, кривая 2). Слишком длительное предварительное осаждение пиролитического углерода перед слоем кремния приводит к пиронасыщению пустот в структуре сферолизованного графита, которые могут выступать «структурными демпферами» и компенсировать изменение объёма при внедрении/экстракции лития в кремний, что сопровождается достаточно быстрой скоростью деградации электрода.

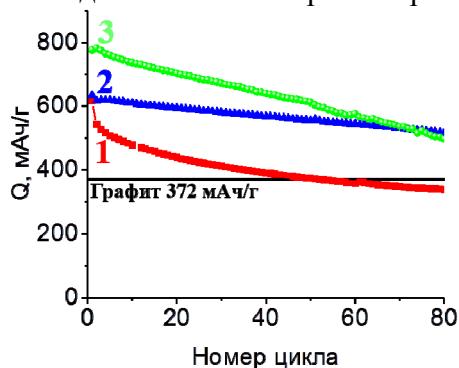


Рис. 2. Обратимая ёмкость при циклировании (плотность тока 250 mA/g) полученных композитов со строением: Графит/C/Si (1), Графит/Si/C (2), Графит/C/Si/C (3)

ЛИТЕРАТУРА

1. Nzereogu P.U., Omah A.D., Ezema F.I. et al. Anode materials for lithium-ion batteries: A review // App. Surf. Sci. Adv. 2022. V. 9. P. 100233.
2. Хасков М.А., Наумова В.А., Караева А.Р. и др. Использование газовой хроматографии при исследовании пиролитического разложения углеводородов на поверхность модифицированного природного графита // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2024. Т. 67. С. 65-72.

ПОЛУЧЕНИЕ И МОДИФИКАЦИЯ НЕПРЕРЫВНЫХ ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ДЛИННОМЕРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хасков М.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Митберг Э.Б., Мордкович В.З.

НИЦ «Курчатовский институт» - ТИСНУМ, Троицк, Москва

khaskov@tisnum.ru

Создание непрерывных волокон на основе углеродных нанотрубок (УНТ), характеризующихся прочностью на разрыв большей, чем 100 ГПа и удельной электропроводностью большей, чем 100 МСм/м, является актуальнейшим вызовом современного материаловедения, т.к. подобные материалы позволяют существенно ускорить развитие таких отраслей науки, технологии и промышленности как биомедицина, технология хранения энергии, гибкая электроника и т.д. Более того, такие высокопрочные и высокопроводящие волокна на основе УНТ позволяют даже реализовать идею о космическом лифте, т.е. безракетной доставки грузов в космическое пространство, предложенное К.Э.Циолковским ещё в 1895 году. Стоит отметить, что в настоящее время не приводится данных о получении непрерывных макроволокон даже с близкими свойствами, т.к. их свойства определяются уже не свойствами индивидуальных УНТ, но энергиями дисперсионных взаимодействий и контактных сопротивлений между ними. С другой стороны, транспортные и физико-механические свойства макроволокон на основе УНТ определяются их аспектным отношением и возрастают с увеличением отношения длины к диаметру УНТ [1]. В этой связи получение и модификация непрерывных волокон на основе длинномерных УНТ, характеризующихся многомиллионным аспектным отношением [2], является крайне важной и актуальной задачей.

В работе рассматривается получение непрерывных УНТ-волокон путём размотки УНТ-войлока, полученного газофазным каталитическим разложением этилового спирта в присутствие ферроцена и тиофена, как катализатора и активатора роста УНТ [3], соответственно.

Показано, что исходная прочность УНТ-волокон может быть повышена в 2,4 раза путём их непрерывной пропитки в 5 мас.% растворе поливинилового спирта (ПВС) в диметилсульфоксиде (ДМСО), что, однако, приводит к падению их удельной проводимости. Увеличение их прочности на разрыв ещё более чем на 100%, может быть достигнуто путём высокотемпературной зонной вытяжки (ВЗВ) пропитанных ПВС УНТ-волокон при температурах, близких к температуре плавления термопластичной полимерной матрицы, при этом удельная электропроводность также возрастает на 18% по сравнению с исходным необработанным УНТ-волокном. Выдвинуто предположение, что ВЗВ-стадия приводит не только к увеличению ориентационного и кристаллизационного эффектов в полимерной матрице с образованием новых ковалентных связей между молекулами ПВС и УНТ, но и увеличению электрических контактов в волокнах за счёт их уплотнения.

Показано, что допирование исходных УНТ-волокон йодом путём их непрерывной пропитки в медицинском водно-спиртовом растворе йода и йодида калия позволяет при относительно простых технологических решениях повышать удельную электропроводность в 4 и более раз. На основании данных спектроскопии комбинационного рассеяния (Рис.1а) выдвинуто предположение, что увеличение электропроводности обусловлено сорбцией заряженных полигалогенидных частиц, таких как $(I_5)^-$, на поверхности УНТ, что приводит к перераспределению их электронной плотности и увеличению суммарного количества носителей тока в УНТ-волокнах. Стоит отметить, что йодирование УНТ-волокна в медицинском водно-спиртовом растворе йода приводит к относительно равномерному распределению йода по образцу, видимо с локальным превышением концентрации в области частиц non-CNT (Рис.1в).

Дополнительная обработка допированных йодом УНТ-волокон путём их пропитки в растворе ПВС с последующей стадией ВЗВ приводит к частичной десорбции полигалогенных частиц и частичному падению электропроводности.

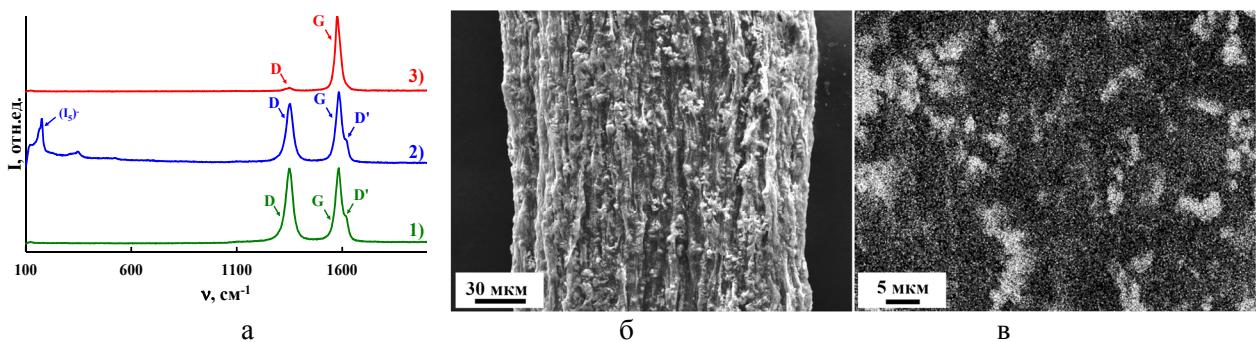


Рис. 1. КР-спектры исходных УНТ-волокон (1), после их допирования йодом (2) и после их обработки при 2800°C в течение 20 минут (3) (а); РЭМ-микрофотография йодированного УНТ-волокна (в); Карта распределения йода согласно данным энергодисперсионной спектроскопии в йодированном УНТ-волокне (в)

Методами растровой электронной микроскопии с энергодисперсионной спектроскопией показано, что кратковременная (20 мин) обработка УНТ-волокон в атмосфере аргона при 2000°C в течение 20 минут приводит к полному удалению остаточного железного катализатора, которого в исходных УНТ-волокнах находится свыше 13 мас.%, а также частичной коагуляции ненанотрубочного углерода (non-CNT частиц) при сохранении морфологии основного массива длинномерных УНТ (Рис.2Б).

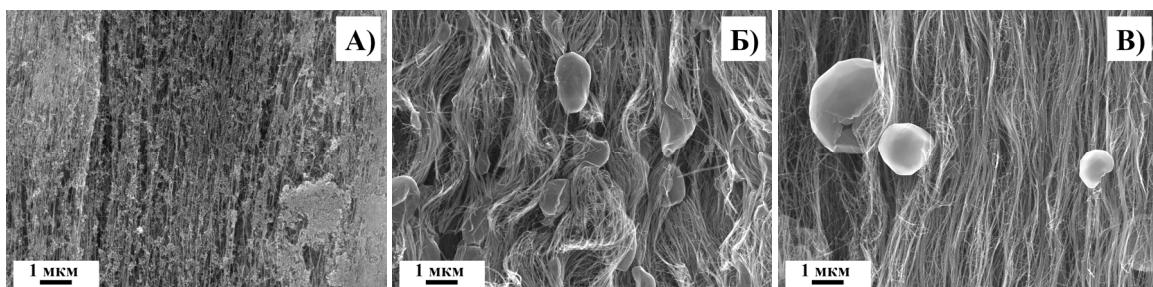


Рис. 2. РЭМ-микрофотографии исходных УНТ-волокон (А) и после их обработки в течение 20 минут при 2000°C (Б) и 2800°C (В)

Кратковременная (20 мин) обработка УНТ-волокон в атмосфере аргона при 2800°C в течение 20 минут приводит к дальнейшей коагуляции ненанотрубочного углерода (non-CNT частиц) с образованием квазисферических частиц превышающей размеры в несколько микрометров при сохранении морфологии основного массива длинномерных УНТ (Рис.2В).

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsentalovich D.E., Headrick R.J., Mirri F. et al. Influence of Carbon Nanotube Characteristics on Macroscopic Fiber Properties // ACS Applied Materials & Interfaces. 2017. V. 9. N 41. P. 36189-36198.
2. Хасков М.А., Караева А.Р., Мордкович В.З. Влияние условий мокрого формования и постобработки волокон на основе длинномерных углеродных нанотрубок и поливинилового спирта на свойства получаемых продуктов // Изв. Вузов. Химия и Хим. технология. 2025. Принята к печати.
3. Хасков М.А., Караева А.Р., Митберг Э.Б. и др. Влияние серы на выход и морфологию длинных углеродных нанотрубок // Журнал технической физики. 2025. Т. 95. № 2. С. 344-350.

ВЛИЯНИЕ ВЕКТОРА НАПРЯЖЁННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ОРИЕНТАЦИЮ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Хомленко Д.Н.¹, Ильин О.И.², Ильина М.В.¹

¹ Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения, Россия, г. Таганрог

² Южный федеральный университет, Научно-исследовательская лаборатория технологии функциональных наноматериалов, Россия, г. Таганрог

khomlenko@sedu.ru

Введение

Углеродные нанотрубки (УНТ) широко востребованы в наноэлектронике благодаря их уникальным механическим и электрическим свойствам [1]. Однако важной задачей остаётся управляемая ориентация роста УНТ на подложке. Один из эффективных способов добиться требуемой ориентации УНТ является возможность изменять вектор напряжённости электрического поля в методе плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD). Так благодаря высокой поляризуемости нанотрубок приложенное внешнее поле позволяет ориентировать преимущественный рост УНТ вдоль заданной оси [2]. При этом, для обеспечения ровного и контролируемого выравнивания горизонтально ориентированных УНТ (ГУНТ) методом PECVD электрическая напряжённость поля должна находиться в диапазоне 0,1–10 В/мм [3]. Целью данной работы было исследование зависимости ориентации ГУНТ от величины напряжённости поля, возникающего между электродами установки PECVD. Предполагается, что при достижении достаточной напряжённости поля возможно направленное горизонтальное формирование нанотрубок, что позволит упростить дальнейшую интеграцию УНТ в электронные устройства.

Экспериментальная часть

Эксперименты проводились в модернизированной PECVD-установке с горизонтально установленными электродами. На подложке формировались два плоских электрода треугольной формы, расположенных на расстоянии $b \approx 2,5$ см. Их задача — создавать локальное горизонтальное поле непосредственно в зоне роста УНТ и, таким образом, влиять на ориентацию нанотрубок. В то же время основные электроды PECVD обеспечивали плазмообразование и поддерживали процесс осаждения технологических газов. Параметры роста указаны в таблице 1. Анализ результатов роста проводили при подаче 200 В и при 500 В, тогда как остальные условия оставались неизменными. Контроль морфологии выращенных УНТ осуществляли методом растровой электронной микроскопии (РЭМ).

Таблица 1
Параметры роста УНТ методом PECVD

Режим	Газы	Время, мин	Поток газа, см ³ /мин (сccm)	Остаточное давление, Торр	Рабочее давление, Торр	Начальная температура, °	Температура роста, °
Нагрев	Ar	15	40	0,05	4,5	22	550
	NH ₃		15				
Активация	NH ₃	1	210	0,05	4,5	22	550
Рост	NH ₃	15	210				
	C ₂ H ₂		35				
Охлаждение	Ar	120	100				

Результаты и обсуждение

Анализ полученных результатов показал, что при напряжении 200 В сформированное электрическое поле 8 В\мм оказалось недостаточным для изменения преимущественно вертикального роста УНТ (рис. 1 (а)). Увеличение потенциала до 500 В повысило напряжённость поля до 20 В\м и позволило достичь преимущественно горизонтального роста (рис. 1 (б, в)). Однако полученные структуры имели заметную хаотичность и переплетение, что говорит о необходимости дополнительной оптимизации конфигурации электродов и режимов роста PECVD. Возможно, более высокая напряжённость или иная геометрия электродов позволят добиться более равномерного роста ГУНТ.

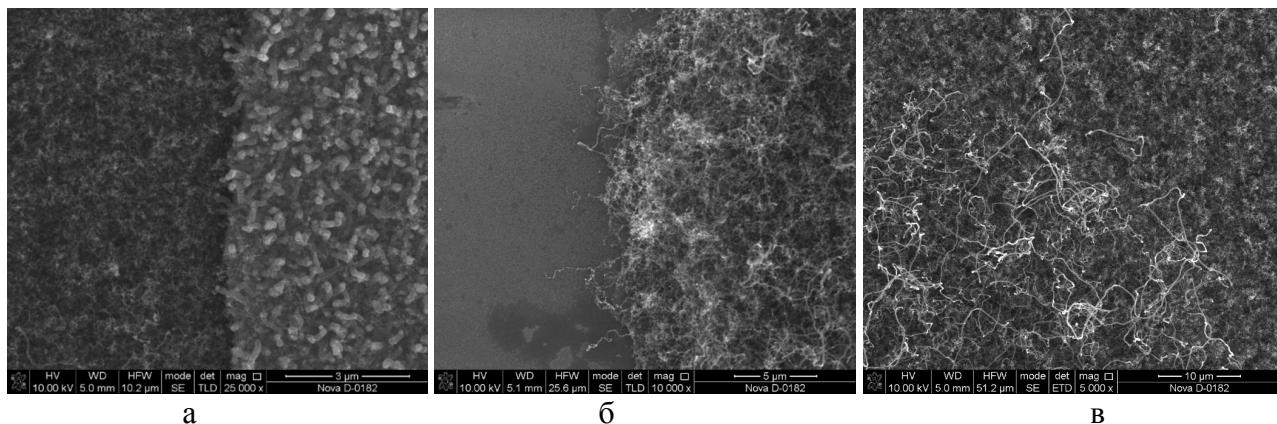


Рис. 1. РЭМ-изображения ориентированных углеродных нанотрубок, выращенные при напряжении 200 В (а) и 500 В (б,) (в)

Вывод

Результаты исследований подтвердили, что при 200 В слабое электрическое поле не обеспечивает горизонтальный рост УНТ, тогда как повышение напряжения до 500 В заметно укрепляет направляющее действие поля и приводит к доминированию горизонтально ориентированных нанотрубок. Тем не менее, сохраняется переплетение, указывающее на необходимость дальнейших исследований, связанных с увеличением напряжённости, совершенствованием конфигурации электродов и уточнением параметров PECVD-процесса, что в перспективе позволит добиться более упорядоченного роста УНТ в плоскости подложки.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в области научной деятельности, грант № FENW-2025-0003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gupta N., Gupta S.M., Sharma S.K. Carbon nanotubes: synthesis, properties and engineering applications // Carbon Lett. Springer Singapore, 2019. Vol. 29, № 5. P. 419–447.
2. Wang B. et al. Facile and Scalable Fabrication of Well-Aligned and Closely Packed Single-Walled Carbon Nanotube Films on Various Substrates // Adv. Mater. 2010. Vol. 22, № 28. P. 3067–3070.
3. Lin C.H. et al. Comparisons on properties and growth mechanisms of carbon nanotubes fabricated by high-pressure and low-pressure plasma-enhanced chemical vapor deposition // Diam. Relat. Mater. 2004. Vol. 13, № 11–12. P. 2147–2151.

МАЛОМОЩНЫЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ПУШКИ С АВТОКАТОДАМИ

Чит Фон Паинг¹, Шешин Е.П.²

^{1,2}Московский физико-технический институт(национальный исследовательский университет),
Москва

chitphonepaing6@gmail.com

Маломощные электронные пушки, использующие катоды с автокатодами, предлагают многообещающее решение для компактных и энергоэффективных приложений с электронным пучком, преодолевая ограничения термоионных катодов за счет обеспечения быстрого переключения, снижения энергопотребления и повышения долговечности устройства. В этом исследовании рассматриваются конструкция, производительность и потенциальные области применения электронных пушек с полевой эмиссией в различных отраслях промышленности: от микроскопии до космических двигателей.

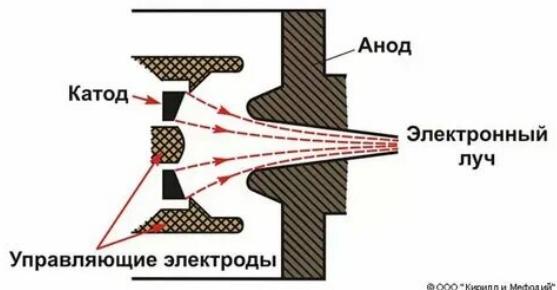


Рис.1. основная структура электронной пушки.

Структура маломощных электронных пушек обычно включает острые кремниевые или углеродные нанотрубчатые (УНТ) катоды для усиления электронной эмиссии, а также многоэлектродные системы для точной фокусировки и управления пучком. С точки зрения производительности эти устройства достигают стабильной эмиссии при относительно низких напряжениях (менее 1000 В) при подаче больших токов, обычно около 90 мА. Несмотря на свои преимущества, маломощные электронные пушки сталкиваются с определенными проблемами, включая поддержание стабильности в течение длительных периодов работы.

Маломощные электронные пушки с автоэмиссионными катодами обладают значительными преимуществами в эффективности и компактности. Они идеально подходят для приложений, требующих точных электронных пучков с минимальным потреблением энергии. В целом, их инновационная конструкция и работа делают их перспективной технологией для будущих научных и промышленных приложений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spindt CA, Brodie I, Humphrey L, Westerberg ER. Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum

- cones. J. Appl. Phys. 1976;47:5248. doi: 10.1063/1.322600. [DOI][Google Scholar]
- 2. Bocharov GS, Eletskii AV. Theory of carbon nanotube (CNT)-based electron field emitters. Nanomaterials. 2013;3:393–442. doi: 10.3390/nano3030393.[DOI] [PMC free article] [PubMed] [Google Scholar]
 - 3. Arxiv.org [Электронный ресурс]: Field emission in diode and triode vacuum nanostructures / Davidovich M.V., Buhuev N.A., Yafarov R.K. Режим доступа: <http://arxiv.org/abs/1411.3738>.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО АДСОРБЕНТА ДЛЯ СИСТЕМ АДСОРБИРОВАННОГО ПРИРОДНОГО ГАЗА

Чугаев С.С.¹, Меньщиков И.Е.¹, Гринченко А.Е.¹, Шелякин И.Д.¹, Школин А.В.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва

chugaev@phyche.ac.ru

Технология адсорбционного аккумулирования в настоящее время является одним из наиболее актуальных направлений развития систем хранения энергетически важных газов, таких как природный газ, метан – основной компонент природного газа и водород.

Важным аспектом эффективной работы адсорбционных систем аккумулирования является применение сорбирующих материалов со специально созданной пористой структурой, структурные и энергетические характеристики которых должны быть оптимальными для термодинамических условий работы адсорбционных систем хранения [1]. Наиболее перспективными адсорбентами для использования в системах адсорбированного природного газа (АПГ) являются нанопористые активированные угли, которые обычно получают в виде гранул или порошка. При этом наиболее эффективные решения в области адсорбционного аккумулирования природного газа основаны на использовании нанопористых материалов высокой плотности упаковки [2], что обеспечивает максимальную удельную объемную емкость системы.

В работе исследованы фазовый состав, морфология поверхности и пористая структура гранулированного промышленного нанопористого активного угля KS-HA, синтезированного из скорлупы кокосового ореха методом парогазовой активации, а также полученного на его основе методом холодного формования под давлением в присутствии полимерного связующего монолитного адсорбента KS-HAM. Для KS-HA измерена адсорбция метана в диапазоне давлений до 20 МПа и температур от 243 до 333К, получены значения дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции.

На рисунке 1 представлены экспериментальные изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К на исходном гранулированном адсорбенте KS-HA и монолитном KS-HAM.

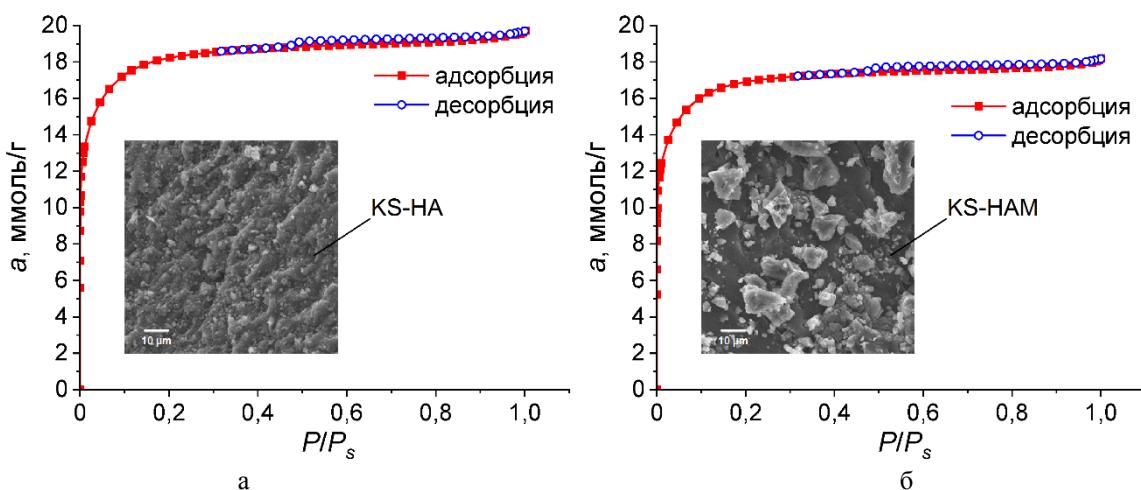


Рис. 1. Изотермы адсорбции и десорбции азота при температуре 77 К на исходном гранулированном KS-HA (а) и монолитном KS-HAM (б) адсорбентах. Показаны снимки СЭМ поверхности соответствующих образцов.

Из рисунка следует, что Г-образная форма изотерм с резким возрастанием величины адсорбции в области давлений P/P_s до 0,2 характеризует сорбенты как преимущественно микропористые (тип I(b) по ИЮПАК), при этом в интервале давлений 0,5-1,0 P/P_s имеется слабо выраженный участок с петлей гистерезиса адсорбции-десорбции, соответствующий порам

переходного типа. Параметры пористой структуры, плотность упаковки и теплопроводность адсорбентов KS-HA и KS-HAM представлены в таблице.

Таблица

Параметры пористой структуры, плотность упаковки и теплопроводность адсорбентов

Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	W_{me} , см ³ /г	S_{BET} , м ² /г	d , кг/м ³	λ_S , Вт/(м К)
KS-HA	0,65	20,1	0,60	0,03	1490	370	0,123
KS-HAM	0,60	20,1	0,60	0,03	1380	710	0,326

Примечания: W_0 и W_{me} – удельные объемы микропор и мезопор соответственно; E_0 – характеристическая энергия адсорбции по бензолу; x_0 – полуширина микропор; S_{BET} – удельная площадь поверхности по БЭТ; d – плотность упаковки адсорбента; λ_S – теплопроводность адсорбента

Стоит отметить, что формование под давлением не привело к существенной деградации пористой структуры KS-HAM – объем микропор и поверхность по БЭТ снизились менее, чем на 10 %, что свидетельствует об оптимально подобранных режимах формования. При этом плотность упаковки адсорбента увеличилась почти в 2 раза.

Поверхность исходного KS-HA (рис. 1(а)) характеризуется типичной морфологией для адсорбентов, полученных из скорлупы кокосового ореха [3]. Бугристая поверхность гранул имеет плотную «слоевую» структуру, унаследованную от исходного сырья, с мелкими порами диаметром до нескольких микрометров. При этом морфологической особенностью монолитного KS-HAM (рис. 1(б)) является наличие на поверхности мелких (до 10 мкм) фрагментов адсорбента, образованных из-за разрушения исходных гранул от механического воздействия в результате формования, при этом различимы транспортные поры и трещины шириной до 5 мкм.

Исходя из результатов фазового анализа образцов при помощи порошковой рентгеновской дифракции, можно сделать следующие выводы. Формование не привело к изменению фазовых характеристик материала. Наличие широких локальных пиков на углах $2\Theta \sim 20^\circ$ и $\sim 45^\circ$ свидетельствует о фазовой принадлежности сорбентов к классу графит-подобных материалов. Данные материалы можно охарактеризовать как преимущественно аморфные, что подтверждается отсутствием узких пиков дифракции на характерных для кристаллического sp^2 углерода (графита). Резкое возрастание фона на малых углах рассеяния 2Θ до 10° свидетельствует о высокой разупорядоченности и малости размеров нанокристаллитов (несколько нанометров), что характерно для углеродных микропористых сорбентов высокой степени активации [3].

В работе [4] показано, что при использовании системы терморегулирования резервуара АПГ, заполненного KS-HAM, можно достичь удельной объемной емкости $170 \text{ м}^3(\text{НТД})/\text{м}^3$ (НТД – нормальные температура 293,15 К и давление 101325 Па) при давлении заправки 7 МПа, что говорит о высоком потенциале использования данного адсорбента для систем АПГ.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsivadze A.Y., Aksyutin O.E., Ishkov A.G. et al. Porous carbon-based adsorption systems for natural gas (methane) storage // Russian Chemical Reviews. 2018. 87. P. 950-983.
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. Men'shchikov I.E., Shiryaev A.A., Shkolin A.V. et al. Carbon adsorbents for methane storage: genesis, synthesis, porosity, adsorption // Korean Journal of Chemical Engineering. 2021. 38. P. 276-291.
4. Chugaev S.S., Men'shchikov I.E., Shelyakin I.D. et al. Thermodynamic analysis of cyclic operation of on-board nanoporous carbon-based adsorbed methane storage tank with various thermal control systems // ChemEngineering. 2024. 8. P. 1-31.

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ГРАФЕНОВОГО СЛОЯ НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ СЕНСОРА НА ЛЕСКЕ

Антонова И.В.^{1,2}, Шавелкина М.Б.³, Иванов А.И.², Бузмакова А.А.²

¹ Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

² Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск

³ Объединенный институт высоких температур, Москва

mshavelkina@gmail.com

Цель данного исследования заключалась в создании нового дизайна для гибкого носимого химического сенсора. Для этого на леску был нанесен тонкий активный композитный слой из графена и проводящего полимера PEDOT:PSS (10^{-3} масс.%) [1] (рис.1). При тестировании полученный сенсор обладал высокой чувствительностью к различным химическим растворам, содержащим глюкозу, перекись водорода, соли и физиологические жидкости. Было обнаружено, что при варьировании толщины нанесенного слоя изменяются его структурно-морфологические свойства. С увеличением толщины наблюдается переход от структуры с вертикально расположенными чешуйками графена к более однородной пористой структуре.

Была продемонстрирована линейная зависимость сигнала сенсора (тока) на леске от концентрации глюкозы в жидкой среде. При содержании в растворе с глюкозой солевого комплекса, аналогичного по составу с потом, реакция сенсора слабее, и рост тока начинается с задержкой по времени. При анализе пота на коже максимальная чувствительность сенсора запаздывает на 8 минут по сравнению с пиковым уровнем глюкозы в крови, связанным с приемом пищи. В целом, можно сделать вывод, что датчики на лесках перспективны в качестве химических сенсоров при анализе растворов и их можно использовать для мониторинга уровня глюкозы на коже.

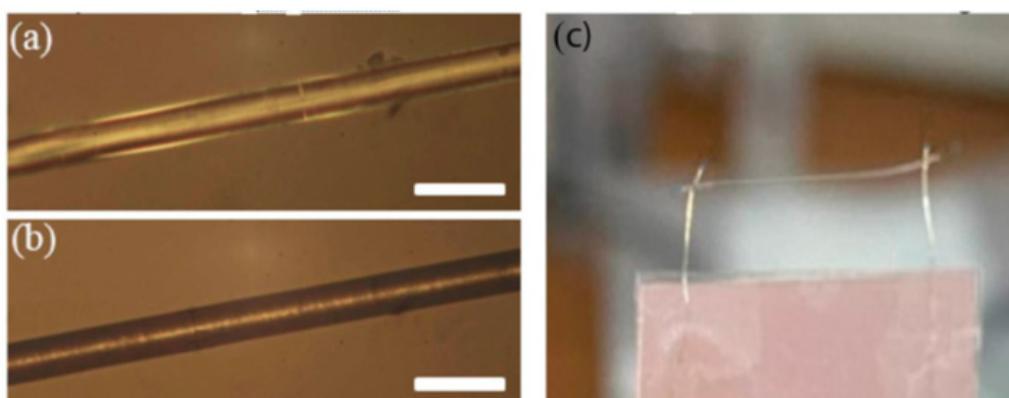


Рис. 1. Оптическое изображение лески диаметром 47 мкм (а) до и (б) после нанесения двух слоев композита на основе графена и полимера; маркер соответствует 100 мкм. (с) Общий вид сенсора на леске, закрепленного в держателе. Длина сенсора составляет 1 см.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта № 25-19-20035.

ЛИТЕРАТУРА

1. Antonova I.V., Ivanov A.I., Shavelkina M.B, et al. Engineering of graphene-based composites with hexagonal boron nitride and PEDOT:PSS for sensing application //Phys. Chem. Chem. Phys. 2024 26, P. 7844.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕМРИСТИВНЫХ СВОЙСТВ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Шеляг А.Г., Полымянова М.Р., Ильина М.В.

Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий, электроники и приборостроения,
Россия, г. Таганрог

sheliag@sedu.ru

Актуальной задачей современной электроники является создание памяти, обладающей высокой эффективностью и быстродействием [1]. Одним из таких типов памяти является резистивная память с произвольным доступом (RRAM), принцип работы которой основан на переключении сопротивления активного слоя между низкоомным (LRS) и высокоомным (HRS) состояниями под действием приложенного напряжения [2]. Свойство изменения сопротивления активного слоя лежит в основе работы мемристоров, являющихся одними из перспективных структур для создания энергонезависимой памяти [1,2]. Проблемой является поиск функциональных материалов для мемристоров, обеспечивающих стабильное переключение с высоким соотношением сопротивлений. Предварительные исследования показали перспективность использования углеродных материалов для решения поставленной задачи [3, 4]. В данной работе исследовалась зависимость процесса резистивного переключения в легированных азотом углеродных нанотрубках (N-УНТ) от последовательности импульсов прикладываемого напряжения.

Образец N-УНТ выращивался методом плазмохимического осаждения из газовой фазы в потоках аммиака и ацетилена при температуре 575°C. Аспектное соотношение длины нанотрубок к диаметру составляло 25. Концентрация азота составляла около 10%. В качестве нижнего контакта выступала пленка молибдена толщиной 100 нм. Исследования выполнялись методом атомно-силовой микроскопии с использованием зонда с проводящим покрытием Pt. В процессе измерения на нижний контакт подавалась серия прямоугольных импульсов с амплитудой от 0 до 10 В и обратно. АСМ зонд был заземлен. Результаты экспериментальных исследований представлены на рисунке 1.

Анализ полученных результатов показал, что проводимость N-УНТ зависит от направления внешнего электрического поля и величины предшествующего импульса напряжения. Так, при подаче отрицательных импульсов напряжения от -10 до -4 В N-УНТ находится в низкоомном состоянии и в системе «нижний контакт- N-УНТ- АСМ зонд» протекает ток, пропорциональный величине внешнего электрического поля (рис. 1а). Затем при напряжении от -3 до 0 В ток в системе близок к нулю, что вызвано изначальной деформацией изгиба нанотрубки под действием прижима зонда и соответствующей ей величине положительного поверхностного потенциала. Далее при подаче импульсов напряжения от 0 до 7 В наблюдается высокий ток проводимости, обусловленный увеличением внешнего электрического поля положительным поверхностным потенциалом (рис. 1а). При увеличении амплитуды импульса напряжения до 8 В наблюдается переключение сопротивления N-УНТ в высокоомное состояние (рис. 1б), которое сохраняется до момента приложения импульса напряжения -8 В (рис. 1б). Таким образом, полученные результаты коррелируют с ранее предложенным механизмом мемристивного переключения N-УНТ, основанного на формировании внутреннего электрического поля в нанотрубке в результате проявления пьезоэлектрического эффекта [5].

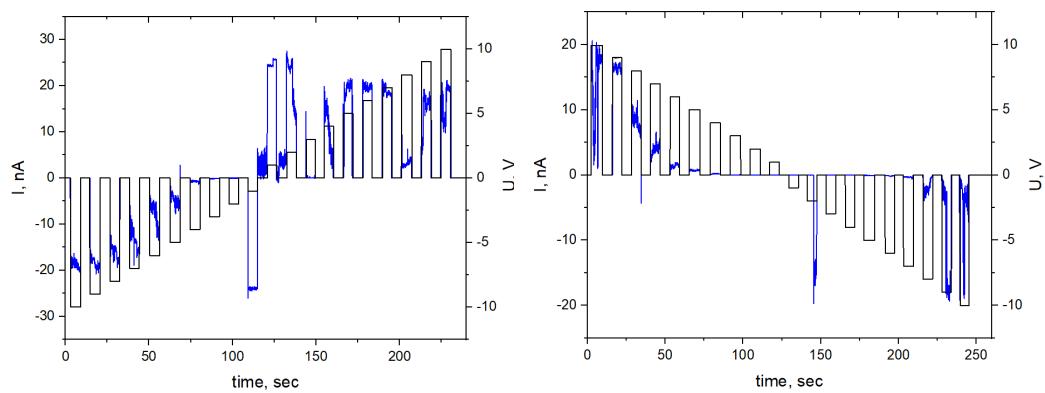


Рис. 1. Экспериментальные токо-временные зависимости тока, протекающего в системе «нижний контакт- N-УНТ-АСМ зонд», при приложении прямоугольных импульсов напряжения: от -10 до 10 В (а) и от 10 до -10 В (б)

Таким образом, показано, что процесс резистивного переключения в легированных азотом углеродных нанотрубках зависит от последовательности импульсов прикладываемого напряжения, что необходимо учитывать при разработке мемристорных структур на их основе. Полученные результаты также могут быть использованы при разработке энергонезависимых элементов памяти и нейроморфных систем.

Данное исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания в области научной деятельности, грант № FENW-2025-0003.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang F., Liu Z., Ding X. et al. Carbon-based memristors for RRAM and neuromorphic applications// Chip. 2024. V. 3. P.100086.
2. Chang T., Chang K., Tsai T. et al. Resistance random access memory// Materials Today. 2016. V. 19. P.254-264
3. Ильина М.В. и др. Мемристивный эффект в легированных азотом углеродных нанотрубках. Российские нанотехнологии. 2021. Том 16. №6. с. 857-864.
4. Il'ina M., Il'in O., Osotova O. et al. Memristors based on strained multi-walled carbon nanotubes// Diamond & Related Materials. 2022. V. 123, P. 108858.
5. Il'ina M.V., Il'in O.I., Blinov Yu.F., et al. Memristive switching mechanism of vertically alignedcarbon nanotubes // Carbon. 2017. V. 123. P. 514-524.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАПРАВКИ ОХЛАЖДЕННЫМ ГАЗОМ БОРТОВОЙ ПОЛНОРАЗМЕРНОЙ АПГ-СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ НАНОПОРИСТОГО АКТИВНОГО УГЛЯ ПРИ ПОМОЩИ CFD МОДЕЛИРОВАНИЯ

Шелякин И.Д.¹, Меньщиков И.Е.¹, Школин А.В.¹, Чугаев С.С.¹, Курбатов Н.С.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, г. Москва

shelyakinid@phyche.ac.ru

Несмотря на существенные преимущества технологии адсорбированного природного газа (АПГ) перед традиционными системами компримирования (КПГ) и ожигания (СПГ) метана, – сниженное рабочее давление, повышенная пожаро– и взрывобезопасность, а также высокая энергоэффективность системы [1] – важной составляющей является учет и минимизация тепловых эффектов, возникающих в процессах заправки адсорбционных систем и выдачи газа на потребителя.

Часто в качестве систем терморегулирования применяются теплообменные аппараты, установленные внутри или снаружи адсорбированных-аккумуляторов [1], также рассматривается наиболее эффективная прямая циркуляция охлажденного или нагретого газа через слой адсорбента [2]. В качестве альтернативного варианта при отсутствии возможности использования данных методов целесообразно рассмотреть режим заправки систем АПГ охлажденным газом.

В данной работе рассматривалась низкотемпературная (до -45 °C) заправка (до 50 бар) стандартного полноразмерного металло-композитного баллона объемом 65 л пред назначенного для КПГ, снаряженного рассыпным нанопористым активным углем KS-HA-1 с параметрами, представленными в Таблице 1.

Таблица 1

Параметры нанопористого углеродного адсорбента KS-HA-1

Удельный объем микропор W_0 , см ³ /г	0,57
Стандартная характеристическая энергия адсорбции бензола E_0 , кДж/моль	20,1
Средняя эффективная полуширина микропор x_0 , нм	0,6
Плотность упаковки, достигнутая при снаряжении адсорбера d , кг/м ³	400
Теплоемкость C_p , Дж/(кг·К)	801
Теплопроводность λ , Вт/(м·К)	0,13
Проницаемость адсорбционного слоя (по уравнению Эргуна) α , м ²	$0,36 \cdot 10^{-8}$
Коэффициент инерционных потерь слоя (по уравнению Эргуна) C_2 , 1/м	$1,14 \cdot 10^4$

Исследование термических параметров аккумулятора АПГ проводили при помощи двумерного CFD моделирования с верификацией по экспериментальным данным. Результаты численного исследования (распределение температур) сопоставляли с показаниями датчика температуры TE1, чувствительный элемент которого расположен в центре адсорбера, и датчиков на обечайки, установленных на разной высоте (TE3-10) согласно схеме на рисунке 1 (а). Изменение температуры и давления газа, поступающего в систему во время заправки, задавали согласно экспериментальным показаниям датчиков температуры (TE2) и давления (PT), установленных на входе.

Для корректного сравнения расчетной средней температуры стенок адсорбера t_w^{ave} с экспериментальными данными была вычислена средне интегральная (по массе обечайки) температура согласно показателям датчиков TE3-10.

На рисунке 1 (б) представлено сравнение средних температур обечайки t_w^{ave} по данным эксперимента с результатами численного моделирования, а также температуры t_{mid} в центре адсорбера.

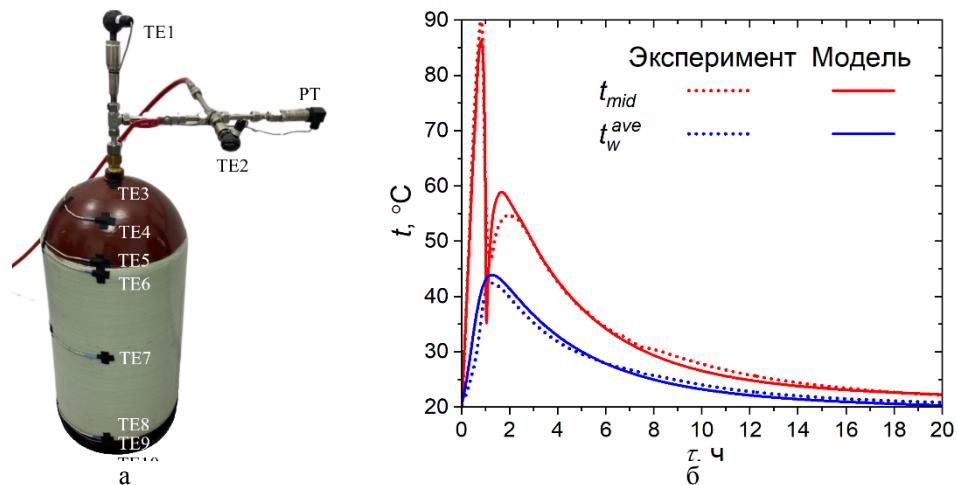


Рис. 1. Экспериментальный стенд на основе стандартного металло-композитного баллона объемом 65 л (а); изменение средней температуры t_w^{ave} на поверхности стенок адсорбера и в центре аккумулятора t_{mid} по данным численного моделирования и эксперимента во время заправки (б)

Из графиков видно, что модель хорошо соответствует экспериментальным данным как для зоны стенок адсорбера, так и для слоя адсорбента, в частности CFD модель корректно предсказывает локальное понижение и последующий подъем температуры в области центрального датчика. Данный эффект возникает из-за первоначального продвижения холодного фронта заправляемого газа и последующего встречного подъема теплых конвективных потоков из нижней части баллона (рисунок 2).

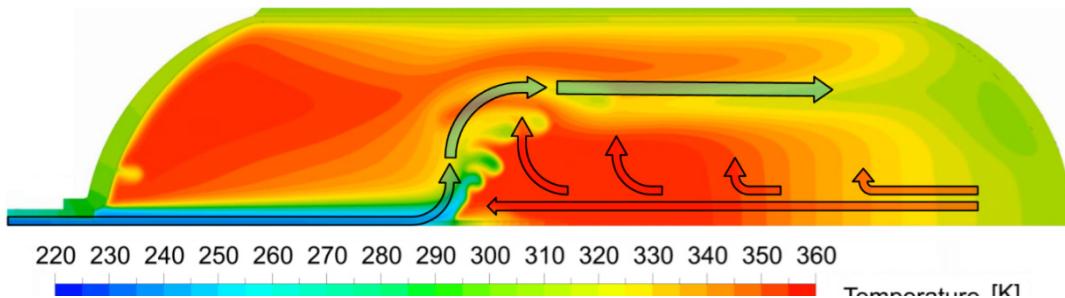


Рис. 2. Тепловое распределение внутри адсорбера в момент окончания заправки по результатам CFD моделирования

Из температурного распределения видно, что за время активного наполнения холодный фронт успевает достичь нижней части адсорбера в результате чего активно смешиивается со встречными горячими конвективными потоками, возникающими из-за достаточно высокой проницаемости слоя. Данный факт свидетельствует о достаточно интенсивном перемешивании газовых потоков и теплообмене внутри АПГ систем с рассыпным адсорбентом, что должно дополнительно учитываться при выборе пространственной ориентации подобных систем.

Исследование проведено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках проекта № 24-79-00135. <https://rscf.ru/project/24-79-00135/>

ЛИТЕРАТУРА

1. Men'shchikov I., Shkolin A., Strizhenov E. et al. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // Nanomaterials. 2020. P. 1–26.

2. Strizhenov E., Chugaev S., Men'shchikov I. et al. Heat and mass transfer in an adsorbed natural gas storage system filled with monolithic carbon adsorbent during circulating gas charging. *Nanomaterials*. 2021. P. 1–22.

ВЛИЯНИЕ АВТОЭМИССИИ НА НАПРЯЖЕНИЕ СЖАТИЯ В УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩИХ КАТОДАХ

Шешин Е.П.¹, Кундикова Н.Д.^{2,3}, Киреев В.Б.¹, Белов А.С.³, Бердников К.Н.³

¹ Московский физико-технический институт (НИУ), Москва

² Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

³ Южно-Уральский государственный университет (НИУ), Челябинск

sheshin.ep@mipt.ru

Углеродосодержащие материалы находят широкое применение в качестве катодов в различных источниках излучения. Автоэмиссионные процессы во время эксплуатации катодов могут привести к изменению их поверхностных свойств, причем характер изменения может влиять на срок службы и эффективность катодов. Возможны ситуации, когда определенный режим и условия работы на начальном, тренировочном этапе, могут привести к увеличению срока службы соответствующего источника излучения. Для определения оптимальных режимов эксплуатации необходимо разработать метод оценки изменений, которые возникают в катодах.

Одним из таких может являться спектроскопия комбинационного рассеяния света. При возникновении в материале напряжения сжатия или растяжения наблюдается изменение частоты линий комбинационного рассеяния. Это изменение позволяет оценить возникающее напряжение.

Основной линией, присутствующей в углеродных материалах, является линия G с частотой в максимуме примерно $\nu_0 = 1580 \text{ см}^{-1}$. Именно изменение частоты этой линии и позволяет оценить напряжение в исследуемом материале.

Цель настоящей работы – оценить напряжение в углеродосодержащих катодах используя спектроскопию комбинационного рассеяния света.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в образцах катодов, изготовленных из полиакрилонитриловых волокон (ПАН-волокон), углеродных нанотрубок (УНТ), мелкозернистого (МПГ-6) и пиролитического графита в трех различных точках: у крепежного элемента, в центре боковой поверхности и вблизи области, излучающей электроны. Для катодов, не подвергавшихся эксплуатации, измерения проводились в четырех точках по материалу, а затем усреднялись. Используя свободно распространяемую программу Fityk [1] для каждого зарегистрированного спектра, определялось значение частоты максимума линии G с точностью до $0,1 \text{ см}^{-1}$.

Анализ напряжений проводился на основе следующего подхода. В точке i величина напряжения сжатия (растяжения) относительно кристаллического графита определяется следующим выражением [2]:

$$\sigma_i = \frac{\Delta\nu_i}{\alpha}$$

где $\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_0$ сдвиг частоты линии G в точке i , ν_i частота линии G в разных точках исследуемых катодов, $\nu_0 = 1580 \text{ см}^{-1}$ - частота линии G в кристаллическом графите, α - деформационный коэффициент. В различных углеродных материалах величина деформационного коэффициента α может отличаться от своего значения в кристаллическом графите. Учитывая этот факт, для оценки влияния процесса автоэмиссии на величину деформационного коэффициента можно предложить расчёт коэффициента относительного изменения напряжения сжатия углеродсодержащего материала до и после работы в качестве автокатода – $\sigma_i^{\text{отн}}$:

$$\sigma_i^{\text{отн}} = \frac{\Delta\nu_i \text{ после}}{\Delta\nu_i \text{ до}}$$

Результаты сравнения изменения напряжения сжатия в различных углеродсодержащих материалах: полиакрилонитриловых волокнах (ПАН-волокнах), углеродных нанотрубках (УНТ), мелкозернистом (МПГ-6) и пиролитическом графите до и после длительной автоэмиссии

представлены в таблице 1 и основаны на спектрах комбинационного рассеяния, полученных нами ранее [3].

Таблица 1

**Результаты исследований углеродсодержащих материалов
до и после работы в качестве автоэмиссионных катодов**

Материал до и после работы в качестве автокатода	Частота максимума линии G в спектре комбинационного рассеяния в см ⁻¹ ν_i	Сдвиг частоты максимума линии G по сравнению с кристаллическим графитом в см ⁻¹ $\Delta\nu_i = \nu_i - \nu_0$	Коэффициент относительного изменения напряжения сжатия в результате автоэмиссии в относит. единицах $\sigma_i^{\text{отн}}$
Пирографит до	1 581,7	1,7	2,76
Пирографит после	1 584,7	4,7	
ПАН-волокно до	1 592,6	12,6	1,51
ПАН-волокно после	1 599,0	19	
МПГ-6 до	1 583,0	3,0	1.17
МПГ-6 после	1 583,5	3,5	
УНТ- волокно до	1 582,1	2,1	3,04
УНТ- волокно после	1 586,4	6,4	

Результаты анализа показали, что наибольшие относительные изменения механических напряжений в результате процесса автоэмиссии наблюдались в катодах, выполненных из углеродных нанотрубок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wojdyr M., Fityk: A general-purpose peak fitting program. // Journal of Applied Crystallography, 2010. V.43. P. 1126–1128.
2. Ni Z.H., Chen W., Fan X.F. et al. Raman spectroscopy of epitaxial graphene on a SiC substrate. // Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 2008. V.77, P. 1–6.
3. Sheshin E.P., Kundikova N.D., Kireev V.B. et al. Structural and field emission characteristics of carbon-containing cathodes. // Journal of Advanced Materials and Technologies. 2024. Vol. 9, No. 1, P. 23–36.

АЛМАЗНЫЕ КОМПОЗИТЫ ИЗ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

Шипков А.Н.¹, Филоненко В.П.¹, Ткаченко В.В.², Анохин А.С.³, Бондарь И.В.¹

¹Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, Троицк, Москва, РФ

²ГО «НПЦ НАН Беларусь по материаловедению», Минск, РБ

³Институт metallurgии и материаловедения РАН им. А.А. Байкова, Москва, РФ

shipkov@hppi.troitsk.ru

В большинстве публикаций и патентов рассматриваются методы получения композитов с рабочим слоем из алмазных микропорошков на твердосплавной (WC-Co) подложке. Их получают при высоких давлениях в области термодинамической стабильности алмаза и температурах, обеспечивающих инфильтрацию кобальта из твердого сплава в алмазный слой, толщина которого обычно составляет от 0,5 до 3,0 миллиметров.

Целью данной работы было получение композитов из гомогенных смесей алмазов микронного и субмикронного размера, а также анализ связи их микроструктуры с эксплуатационными характеристиками. Для приготовления смесей использовали синтетические алмазные порошки с размерами частиц 8-12, 1-3 и 0.5-1 мкм производства компании Henan Huanghe Whirlwind Co., Ltd (КНР). Микронные порошки марки «О» имели гладкую поверхность, а марки «Н» сильно рельефную поверхность (Рис. 1). К алмазам добавляли порошок алюминия (0.5-2.0 мкм) и кобальта (1-3 мкм) в пропорции, которая обеспечивала формирование связующих фаз в виде интерметаллида AlCo и карбида AlCo₃C [1].

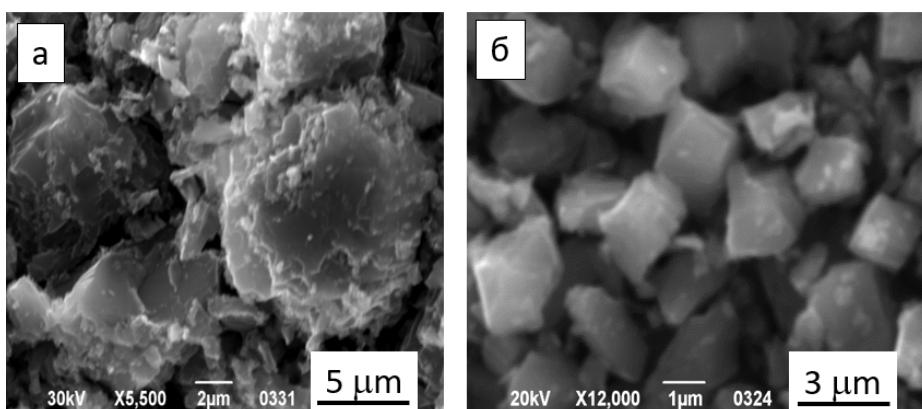


Рис. 1. Морфология исходных кристаллов алмаза: (а) – 8-12 марка «Н», (б) – 1-3 марка «О»

Для спекания из гомогенных смесей композитов диаметром 10 мм и высотой 5 мм использовали камеру высокого давления «тороид» [2]. После механической обработки проводили сравнительные испытания износостойкости композитов при резании цилиндрической заготовки из твердого сплава WC-8Co. Наилучшие результаты испытаний были получены для композитов из смеси микронных порошков марки «О» без добавки субмикронного порошка. Скол таких композитов полностью транскристаллитный, что отражает образование при спекании прочного алмазного каркаса, а распределение связующей фазы в объеме характеризуется как равномерное. При резании твердого сплава полученными композитами образуется витая стружка, характерная для пластичных материалов, а износостойкость лучших экспериментальных образцов значительно превосходит показатели высококачественных коммерческих PDC, используемых в буровых коронках [3].

Проведена оптимизация термобарических режимов получения композитов из гомогенных смесей с алюминий-кобальтовой связкой на кубическом аппарате высокого давления HP-700. Образцы диаметром 13 и высотой 4 мм были испытаны при точении заготовки из белого гранита

(Рис. 2). В результате испытаний установлено, что износостойкость экспериментальных композитов соответствует высокому уровню коммерческих образцов для бурения, изготавливаемых по традиционной технологии инфильтрации.

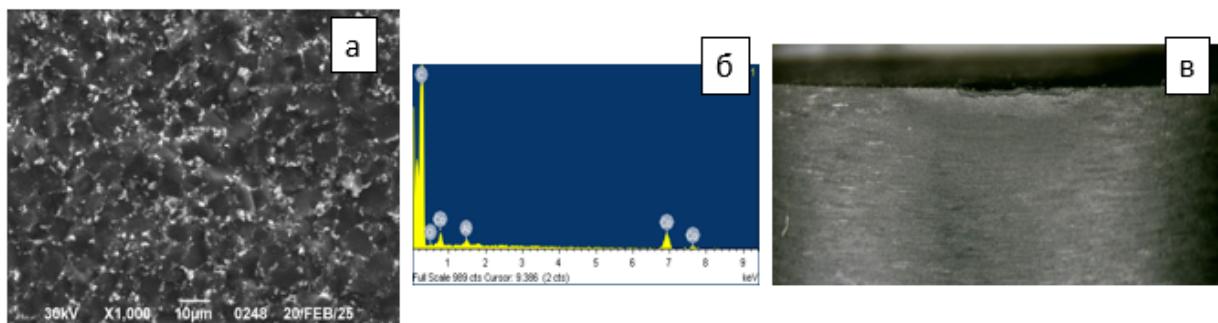


Рис. 1. Характеристики алмазного композита из гомогенной смеси: (а) – скол, (б) – элементный анализ скола, (в) – пятно износа после точения белого гранита

Таким образом, показано, что морфология и размеры алмазных частиц оказывают значительное влияние на эксплуатационные свойства композитов из гомогенных смесей. Их варьирование в сочетании с оптимизацией режимов спекания, количества и состава активирующих добавок позволяет получать композиты большого объема и управлять их физико-механическими свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khabashesku V., Filonenko V., Bagramov R., Zibrov I., Anokhin A. Nanoengineered Polycrystalline Diamond Composites with Advanced Wear Resistance and Thermal Stability. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2021. 13. 49. 59560–59566.
2. Khvostantsev L., Slesarev V., Brazhkin V. Toroid Type High-Pressure Device: History and Prospects. *High Pressure Research*. 2004. 24. 371–383.
3. Tkatchenko V., Filonenko V., Bagramov R., Zibrov I., Anokhin A., Bondar I., Andrianov M., Shipkov A. Diamond composites with Al-Co binder: synthesis, structure, wear resistance. *Materials Letters*. 2023. 330. 133317.

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АДСОРБЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Школин А.В.¹, Фомкин А.А.¹, Меньщиков И.Е.¹, Яковлев В.Ю.¹

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

shkolin@phyche.ac.ru

Воздействие поля адсорбционных сил, создаваемого противоположными стенками микропор, на молекулы адсорбата приводит к обратной реакции, внешне проявляющейся в деформации адсорбентов. Деформация наиболее распространенных в промышленности углеродных адсорбентов в объемном выражении не превышает нескольких процентов [1, 2], однако она немонотонна и знакопеременна, что требует особого внимания при проектировании адсорбционных процессов, а усилия в твердом теле, вызываемые адсорбцией, достигают порядка ГПа [3]. Для адсорбционных систем работающих в области высоких давлений или при высоких концентрациях целевого компонента, влияние деформации становится заметным, что в особенности проявляется на термодинамических функциях процесса адсорбции. Это делает задачу учета деформации адсорбента при расчете адсорбционных процессов важной и актуальной. Тем не менее, экспериментальные исследования деформации микропористых адсорбентов до сих пор носят фрагментарный характер, а модели для описания и прогнозирования зависимостей адсорбционной деформации микропористых адсорбентов от адсорбции или давления целевого компонента все еще недостаточно разработаны.

В работе проведены исследования адсорбционно-стимулированной деформации микропористых углеродных адсорбентов, синтезированных из различного сырья (торфа, каменного угля, карбида кремния и полимерных смол) макроскопическим дилатометрическим методом. В эксперименте получали изотермы относительной линейной деформации стимулированной адсорбцией [3] различных веществ в состоянии газа и пара (диоксид углерода, метан, нормальные углеводороды). Исследования проводились в интервале температур от 213 до 393 К. Макроскопические дилатометрические измерения проводили при давлениях вплоть до 10 МПа.

Зависимости относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации от давления, полученные макроскопическим дилатометрическим методом, для всех исследованных систем имеют общий характер. На рисунке 1 приведены наиболее характерные для микропористых углеродных адсорбентов изотермы деформации стимулированной адсорбцией газа, на примере системы «СКТ-3 – CO₂» в координатах $\Delta l/l_0 = f(p)$.

Анализ комплекса измерений деформации микропористых углеродных адсорбентов, позволил сделать ряд ключевых выводов, характеризующих деформируемость углеродных материалов под действием адсорбции газов. На изотермах деформации адсорбента от давления / адсорбции газов можно условно выделить две области: область начального деформационного стресс-эффекта 1, сопровождающаяся резким знакопеременным изменением деформации в зависимости от температуры и определяемой преимущественно структурой и свойствами адсорбента, характеризующуюся переходом от однокомпонентной системы (адсорбент) к двухкомпонентной (адсорбент-адсорбат); и область 2 адсорбционной деформации сопровождающаяся плавным изменением эффектов с ростом давления и определяемой преимущественно межмолекулярными взаимодействиями молекул адсорбата со стенками микропор, характеризующейся изменением внутреннего давления в порах с ростом адсорбции.

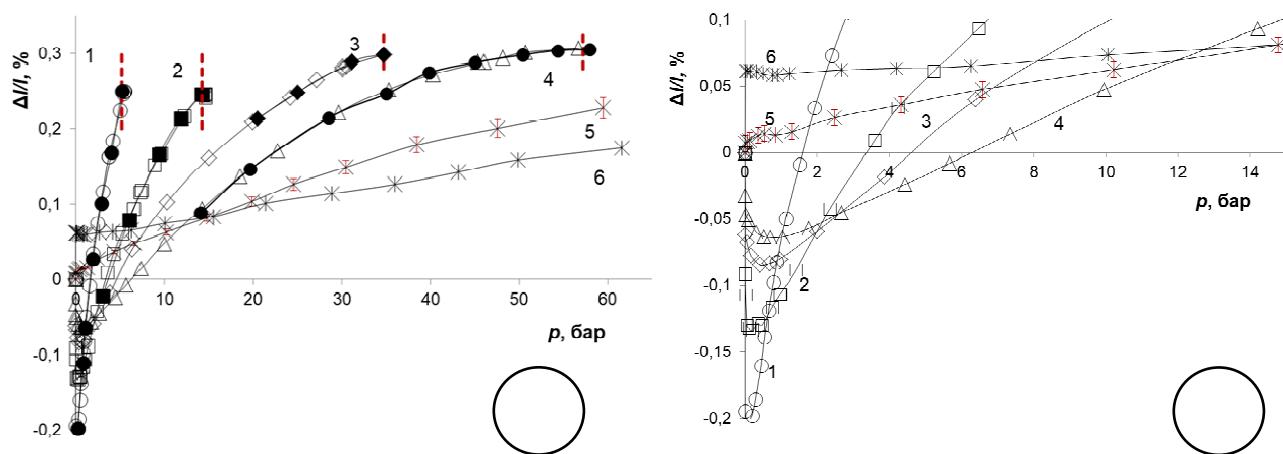


Рисунок 1 – Зависимость относительной линейной деформации углеродного адсорбента СКТ-3 от давления диоксида углерода при температурах T , К: 1 – 216,4, 2 – 243, 3 – 273, 4 – 293, 5 – 333 и 6 – 393. *a* – во всем исследованном интервале давлений; *b* – начальная область изотерм. Символы – экспериментальные данные: неокрашенные – деформация в процессе адсорбции, закрашенные – деформация в процессе десорбции. Линии – сплайн-аппроксимация. Пунктир – давление насыщенного пара при соответствующей температуре. Планки (на лин. 5) – неопределенность измерения деформации.

Начальный деформационный стресс-эффект наблюдается при малых заполнениях, в среднем до величины заполнения 1 молекула в микропоре. Температурная зависимость начального деформационного стресс-эффекта на углеродных адсорбентах имеет знакопеременный вид, амплитуда которого коррелирует с величиной взаимодействия адсорбат – адсорбат. Для всех исследованных адсорбционных систем изменение знака деформации, переход от сжатия к расширению, наблюдается в области температур 300...320 К. Увеличение температуры смены знака деформации, в первом приближении, коррелирует с распределением микропор по размерам: чем уже распределение, тем выше температура.

Область 2 наблюдается после прохождения начального стресс-эффекта и характеризуется плавными изменениями адсорбционной деформации, связанными с увеличением количества молекул адсорбата в микропорах адсорбента. При температурах в среднем меньше 310 К будет наблюдаться плавное сжатие, которое с ростом количества молекул увеличивается внутреннее давление в микропорах, увеличивается вклад взаимодействий адсорбат – адсорбат, что приводит к постепенному расширению адсорбента, нарастающему с ростом заполнения. При более высоких температурах наблюдается плавное расширение во всем интервале давлений. Вид деформационной зависимости, в первую очередь, будет определяться свойствами адсорбтива, определяющими дисперсионные силы взаимодействия адсорбат-адсорбент и адсорбат-адсорбат, а также наличием у него (адсорбтива) дипольного или квадрупольного момента, определяющим дополнительный вклад электростатических сил в адсорбционные взаимодействия.

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки РФ № 125012200583–5 «Физико-химия межфазных границ».

ЛИТЕРАТУРА

1. Фомкин А. А., Школин А. В., Пулин А. Л., Меньшиков И. Е., и др. Адсорбционная деформация адсорбентов // Коллоидный журнал. 2018. – Т. 80. №. 5. С. 610-619.
2. Vandamme M. Coupling between adsorption and mechanics (and vice versa) // Current Opinion in Chemical Engineering. 2019. – V. 24. P. 12-18.
3. Neimark A. V., Grenev I. Adsorption-induced deformation of microporous solids: A new insight from a century-old theory //The Journal of Physical Chemistry C. 2019. – V. 124. №. 1. P. 749-755.

FUNCTIONALIZED NANODIAMONDS: PREPARATION, CHARACTERIZATION, AND APPLICATION PROSPECTS

Khabashesku V.N.

¹Department of Material Science and Nanoengineering, Rice University, Houston, TX 77005, USA

khval@rice.edu

Nanometer scale diamond particles (nanodiamonds) are of growing interest due to their unique properties enabled by size, crystalline structure, and surface functionalities opening a large avenues for applications in biology, medicine, optics, electronics and energy sector. The developed in the last years chemical modification methods of nanodiamond surface with specific covalently bonded functional groups are capable of tuning the macroscopic (e.g. hydrophilicity and colloidal stability) and microscopic (e.g. reactivity) properties of nanodiamonds towards the applications on demand. Most of these methods use however a costly liquid phase multi-step protocols with the treatment of nanodiamond by strong oxidative acids as the first step producing oxygenated groups on the surface followed by reduction and further steps. Recently [1-3], a direct method of gas phase functionalization of nanodiamond using fluorine-helium mixture at temperature of 310 °C has been introduced at Rice (Chart 1a).

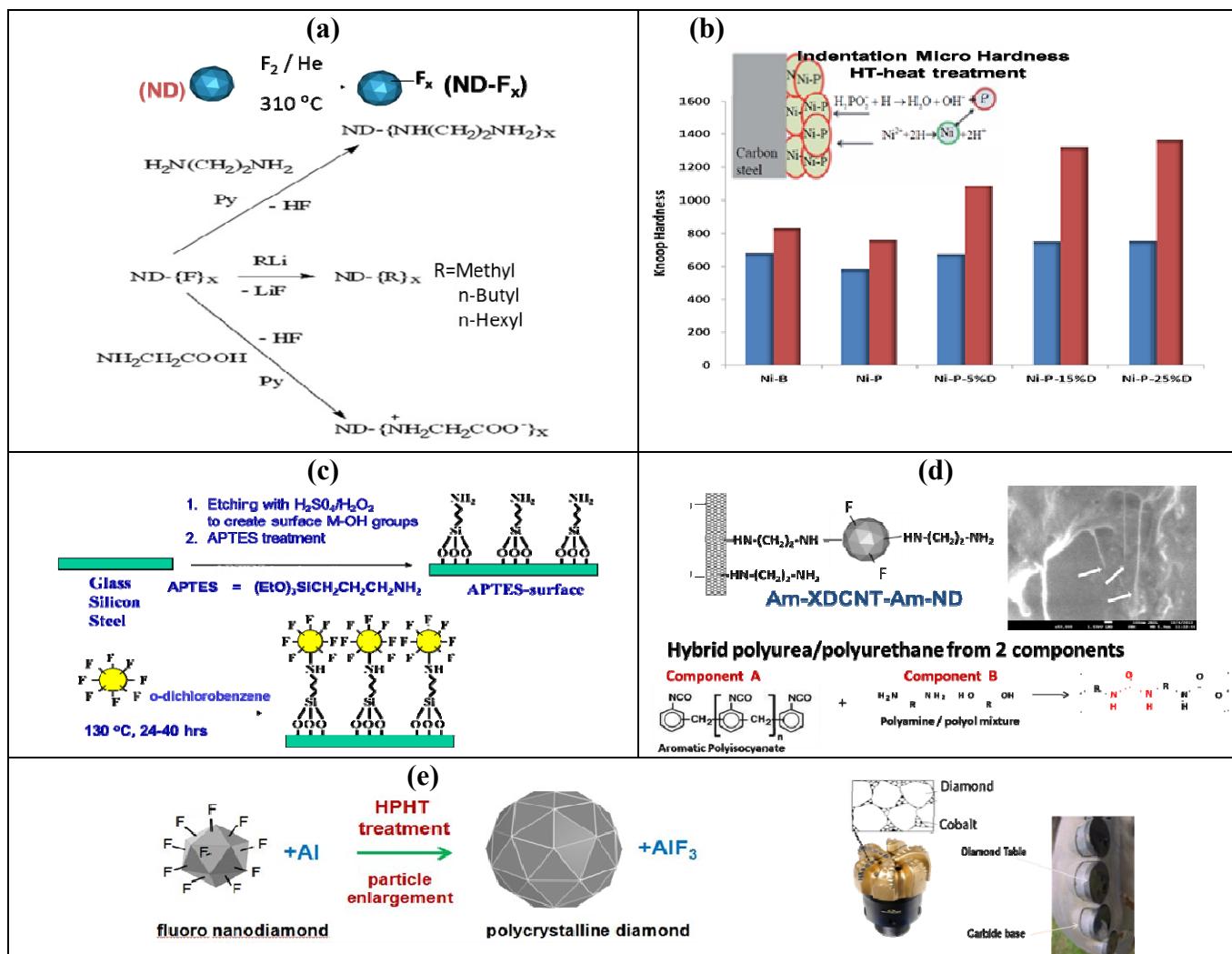


Chart 1. (a) Scheme of fluorination and further functionalization of nanodiamonds. (b) Hardness enhancement of Ni-P and Ni-B corrosion resistant coatings filled with 5-25 wt. % functionalized nanodiamonds before (shown by blue bars) and after (red bars) heat treatment. (c) Engineered surface

coatings through fluoronanodiamond wet chemistry. (d) CNT-nanodiamond hierarchical structures and SEM image of fracture surface of 0.2 wt.% Am-ND-Am-XDCNT / PU nanocomposite sample taken after the tensile test with arrows pointing at broken ends of the CNTs. (e) HPHT synthesis of polycrystalline diamond from F-nanodiamond for drilling applications.

The advantages of this method are: (i) formation of uniform monofunctional coverage of nanodiamond surface by covalently bonded fluorine atoms, (ii) imparting a solubility to fluoronanodiamonds in polar media and reduction of the nanoparticles agglomeration, (iii) reactivity enhancement to allow further surface modification through wet chemistry fluorine substitution reactions in F-nanodiamonds with nucleophilic reagents to generate terminal amino, carboxyl and other functional groups that can serve as binding sites for design of hardened corrosion resistant coatings [4], metasurfaces [5], hierarchical carbon nanostructures for integration into polymer composites [6], and nanoengineered diamond-diamond composites [7].

The results of the studies demonstrating the application prospects of fluoronanodiamonds and their derivatives in the fabrication of coatings with enhanced corrosion and erosion protection of oil field equipment (Chart 1b), bio-sensing potential (Chart 1c), reinforced polymer composites for pipeline leak repairs (Chart 1d), and polycrystalline diamond cutters (PDCs) with an improved thermal stability and wear rivaling the currently used PDCs in drilling technologies (Chart 1e) will be overviewed and discussed in the presentation.

REFERENCES

1. Liu Y., Gu Z., Margrave J.L., Khabashesku V.N. Functionalization of Nanoscale Diamond Powder: Fluoro-, Alkyl-, Amino and Aminoacid-Nanodiamond Derivatives. *Chem. Mater.* 2004, 16, 3924-3930.
2. Khabashesku V. N., Liu Y., Margrave J. L. US Patent No 7,820,130 B2 Issued on Oct. 26, 2010.
3. Kuznetsov O.V., Pulikkathara M.X., Lobo R.F.V., Khabashesku V.N. Solubilization of Nanocarbons, Nanotubes, Nano-Onions and Nanodiamonds Through Covalent Functionalization with Sucrose. *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.*, 2010, 1495 (Engl.).
4. Murugesan S., Monteiro O.R., Suresh R., Khabashesku V.N. Role of Diamond Nanoparticles in Ni Based Protective Coatings. *Research & Development in Material Science*, 2(4). 2017, 166-169.
5. Liu Y., Khabashesku V.N., Halas N.J., Fluorinated Nanodiamond as a Wet Chemistry Precursor for Diamond Coatings Covalently Bonded to Glass Surface, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 3712-3713; *Nature (Highlights)*, 2005, Vol. 434, 580.
6. Khabashesku V. N., Pulikkathara M.X., Lobo R.F.M. Synthesis of Carbon Nanotube-Nanodiamond Hierarchical Nanostructures and Their Polyurea Nanocomposites. *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* (Engl.), 2013, V. 62 Iss. 11, pp 2322-2326.
7. Khabashesku V., Filonenko V., Bagramov R., Zibrov I., Anokhin A.. Nanoengineered Polycrystalline Diamond Composites with Advanced Wear Resistance and Thermal Stability. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2021, 13, 49, 59560–59566.

