

ТРИНАДЦАТАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

УГЛЕРОД:

ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ НАУКИ,
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, ТЕХНОЛОГИЯ

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ



УГЛЕРОДНОЕ
ОБЩЕСТВО

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

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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

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

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ГНЦ РФ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

ООО «Остек-АртТул»

ГК УНИХИМТЕК

ООО «ИНФРА Технологии»

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

ООО «ДИАТОН»

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



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

Сопредседатели:

- АВДЕЕВ**
Виктор Васильевич – Профессор, д.х.н., Генеральный секретарь Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», ЗАО «Унихимтек», г. Москва
- БЛАНК**
Владимир Давыдович – Профессор, д.ф.-м.н., Президент Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Научный руководитель ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- ЗАЙЦЕВ**
Павел Александрович – Директор АО «Наука и инновации» – управляющей организации АО «НИИГрафит» и АО «Гиредмет», г. Москва
- ТЕРЕНТЬЕВ**
Сергей Александрович – к.т.н., Директор ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

Члены Организационного комитета:

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

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

СОСТАВ

Программного комитета по проведению 13-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

- БЕЙЛИНА
Наталья Юрьевна – д.т.н., зам. руководителя Московского регионального отделения
Общероссийской общественной организации специалистов в
области углерода и углеродных материалов «Углеродное
общество», АО «НИИГрафит», г. Москва
- МОРДКОВИЧ
Владимир Зальманович – Профессор, д.х.н., заместитель директора по научной работе
ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- ПРОХОРОВ
Вячеслав Максимович – к.ф.-м.н., ГНЦ РФ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

Члены Программного комитета:

- БУБНЕНКОВ
Игорь Анатольевич – д.т.н., АО «НИИГрафит», г. Москва
- ДАВЫДОВ
Валерий Александрович – д.х.н., с.н.с., ИФВД РАН, Москва, Россия
- ИОНОВ
Сергей Геннадьевич – д.ф.-м.н., ЗАО «Унихимтек», г. Москва
- НОЖКИНА
Алла Викторовна – д.т.н., АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Алешкевич В.В., Булгаков Б.А., Афанасьева Е.С., Авдеев В.В.</u> УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПКМ С ФТАЛОНИТРИЛЬНЫМИ МАТРИЦАМИ	18
<u>Антанович А.А.</u> СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОГРАФИТА	20
<u>Апкадилова Н.Г., Крылова К.А.</u> ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	23
<u>Апостолова М.О., Бобылёва З.В., Дрожжин О.А.</u> ВЛИЯНИЕ ТИПА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ САХАРОВ НА СВОЙСТВА НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА КАК АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	26
<u>Афанасьев В.П., Прууэл Э.Р., Громилов С.А.</u> СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВОМ	27
<u>Ахунова А.Х., Сафина Л.Р.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ ПЛАСТИН ИЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА И НИКЕЛЯ	29
<u>Баграмов Р.Х.</u> СИНТЕЗ БОРИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ	30
<u>Петров Е.А., Ветрова А.А., Балахнина А.В.</u> АЛМАЗНЫЕ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА	32
<u>Бейлина Н.Ю., Петров А.В., Трухин Г.О., Швецов А.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ, КАМЕННОУГОЛЬНЫХ И СЛАНЦЕВЫХ ПЕКОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ КОКСОВ	34
<u>Бирюков В.П.</u> УМЕНЬШЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ИСХОДНОМ ПАН ВОЛОКНЕ НА СТРУКТУРУ ОКИСЛЕННОГО ВОЛОКНА МЕТОДАМИ УПРАВЛЕНИЯ	36
<u>Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Рязанцев С.В., Алексеева А.М., Петерс Г.С., Абакумов А.М., Антипов Е.В.</u> ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ В НЕГРАФИТИЗИРУЕМОМ УГЛЕРОДЕ КАК АНОДНОМ МАТЕРИАЛЕ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	39

Богданов А.В. ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОД И ФЕРРОМАГНЕТИК	41
Бойко Е.В., Костогруд И.А., Пильник А.А., Смовж Д.В. ТЕМПЕРАТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕР-ГРАФЕНОВОГО КОМПОЗИТА ПРИ ТЕРМОАКУСТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ	43
Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Чеблакова Е.Г. ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ПОРИСТЫХ СРЕДНЕЗЕРНИСТЫХ ГРАФИТОВ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПЕКОВЫХ КОКСОВ	45
Буга С.Г., Кузнецов М.С., Лупарев Н.В., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А., Терентьев С.А., Бланк В.Д. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ В ВИДЕ С-ЦЕНТРОВ, В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 450-973К	47
Буга С.Г., Галкин А.С., Квашнин Г.М., Кузнецов М.С., Кулагина Д.А., Лупарев Н.В. АДМИТТАНС-СПЕКТРОСКОПИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 2-400К	49
Буга С.Г., Бланк В.Д., Кузнецов М.С., Терентьев С.А., Сетцер А., Эскинази П.Д. МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С-ЦЕНТРОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ	51
Варламов С.А., Данилов Е.А. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ОРИЕНТАЦИИ ЧАСТИЦ ГРАФИТА НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН И ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ: ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ	53
Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Маркова И.Ю., Кошелев Ю.И., <u>Степарева Н.Н.</u> ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ	55
Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А., Бучнев Л.М., Маркова И.Ю., Находнова А.В., <u>Степарева Н.Н.</u> ВЫТЯЖКА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ГРАФИТАЦИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЫ	57
Высотина Е.А., Ризаханов Р.Н., Сигалаев С.К., Полушин Н.И., Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Хасаншин Р.Х. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ	59

<u>Гайдамавичюте В.В.</u> , Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СКООРДИНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ТОЛУОЛА	61
<u>Клявлинка А.И.</u> , Галиахметова Л.Х., Крылова К.А. ДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ В РЕШЕТКЕ ГРАФЕНА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	63
<u>Галиахметова Л.Х.</u> , Дмитриев С.В., Корзникова Е.А. МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПУЧКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ПОПЕРЕЧНОМ СЖАТИИ	65
<u>Гордеева Т. А.</u> , Кульницкий Б.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗОК	67
<u>Грошкова Ю.А.</u> , Губин С.П. ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ УЛЬТРАЗВУКОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ЛАТЕРАЛЬНЫЙ РАЗМЕР ЧЕШУЕК ОКСИДА ГРАФЕНА	69
<u>Грязнов К.О.</u> , Синева Л.В., Овсянников Д.А., Наливайко Е.О., Мордкович В.З. ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕГО СКЕЛЕТА В ГРАНУЛАХ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША	71
<u>Грязнова М.И.</u> , Лугвищук Д.С., Грязнов К.О., Митберг Э.Б., Караева А.Р., Мордкович В.З. ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩАЯ ПАСТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ЭЛЕКТРОДОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	73
Давыдов В.А. НАНОАЛМАЗЫ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ КВАНТОВО-ФИЗИЧЕСКИХ И БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ	75
<u>Данилов И.В.</u> , Громницкая Е.Л., Бражкин В.В. ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЕНЗОФЕНОНЕ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 77-300 К	77
<u>Данилов Е.А.</u> , Веретенников М.Р., Дарханов Е.В. ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА	79
<u>Дворниченко М.Е.</u> , Васильев А.Д., Михайлов А.Д. ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ НЕЙТРАЛЬНОГО И ЗАРЯЖЕННОГО ФУЛЛЕРЕНА	81
Зиатдинов А.М. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОТОВИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР	83

<u>Зиатдинов А.М., Цветников А.К.</u> IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ ВНЕДРЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПЕНТАФТОРИДА МОЛИБДЕНА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ГРАФИТ	85
<u>Зинин П.В., Акоста-Маеда Т.Е., Мизра А.К., Шарма С.К.</u> УСИЛЕНИЕ АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НИТРИДА УГЛЕРОДА	87
<u>Йе Мин Хтуе, Шешин Е.П., Чжо Мое Аунг, Тхет Хму Маунг, Чит Фон Паинг, Саи Тхвин Наинг Зо</u> РАЗРАБОТАННЫЕ ПРОТОТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК С АВТОКАТОДАМИ ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН	89
<u>Катин К.П., Калика Е.Б., Маслов М.М.</u> ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ МОЛЕКУЛ С ФТОРИРОВАННЫМИ ФуЛЛЕРЕНАМИ ПОСРЕДСТВОМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ	91
<u>Кванин А.Л., Бутакова Т.В., Киреев В.В.</u> РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОНАБИВНОЙ МАССЫ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ	92
<u>Квашнин Г.М., Овсянников Д.А., Сорокин Б.П., Попов М.Ю.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ТВЁРДОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	94
<u>Клеусов Б.С., Антонов Д.О., Чеблакова Е.Г., Шаронова В.Г., Силькис Э.Г.</u> ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАДОЛИНИЯ И САМАРИЯ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДУГОВЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ	96
<u>Кобзев В.А., Чеченин Н.Г., Воробьев А.А., Воробьева Е.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ	98
<u>Козлов А.П., Столбов Д.Н., Сусллова Е.В., Савилов С.В., Новодворский О.А.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	99
<u>Попов М.В., Козлов М.А., Латыпова А.Р.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА	101
<u>Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н.</u> ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА РЕАКЦИЕЙ ТАНТАЛА С ТОЛУОЛОМ	103

<u>Корнилова К.Д.</u> , Афзал А.М., Трусова Е.А. СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА ГРАФЕН-Al_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОДЕЦИЛАМИНА	105
<u>Короткова М.А.</u> , Гожикова И.О., Лермонтов С.А., Кулаков В.И., Ефимченко В.С., Баркалов О.И. СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НАНОАЛМАЗ/КРЕМНЕЗЕМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ	107
<u>Кравцов А.В.</u> , Шорникова О.Н., Булыгина А.И., Солопов А.Б., Леванов А.В., Исайкина О.Я., Авдеев В.В. ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА	109
<u>Кудряшова О.Б.</u> , Петров Е.А., Ветрова А.А. СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОРБЦИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ	110
<u>Кудряшова О.Б.</u> , Петров Е.А. КОМПОЗИТЫ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОАЛМАЗ-МЕТАЛЛ	112
<u>Кульницкий Б.А.</u> , Кузнецов М.С., Носухин С.А., Терентьев С.А., Бланк В.Д. СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА, ДОПИРОВАННОГО БОРОМ. ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ	114
<u>Куржумбаев Д.Ж.</u> , Митберг Э.Б., Каленов Д.С., Пархоменко М.П., Урванов С.А., Казеннов Н.В., Караева А.Р., Мордкович В.З., Коледов В.В. РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СВЕРХДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	116
Богомоллов А.Б., <u>Кутуза И.Б.</u> , Галкин А.С., Зинин П.В. ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕГРАДИРУЮЩИХ ФАЗ $g-C_3N_4$	118
<u>Лакиенко Г.П.</u> , Бобылёва З.В., Дрожжин О.А., Антипов Е.В. СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	120
<u>Лешок А.В.</u> , Роговой А.Н., Бейлина Н.Ю. ВЛИЯНИЕ ПОРОШКА ГРАФИТА КОЛЛОИДНОГО НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ И ИЗНОС ФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДИ	121
Ильющенко А.Ф., <u>Лешок А.В.</u> , Роговой А.Н., Криволапов П.Н., Лазарчик М.В. ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СУХОГО ТРЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ-ПОРОШОК ЖЕЛЕЗА	123
<u>Логинов Д.В.</u> , Лешок А.В., Роговой А.Н., Солонинкина М.В., Бейлина Н.Ю. АНАЛИЗ КАРТИН РАССЕЙЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ГРАФИТА	126

<u>Маковский С.Г.</u> , Клочихин В.В., Шаломеев В.А., Ткач Д.В. СТРУКТУРА ЛИТЕЙНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Al-Zn-Mn, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ АЛЛОТРОПНЫМИ ФОРМАМИ НАНОУГЛЕРОДА	128
<u>Малахо А.П.</u> , Юрков А.Л., Авдеев В.В. О ПОРИСТОСТИ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ С РАЗНОЙ ВНУТРЕННЕЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	130
<u>Маркова И.Ю.</u> , Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Самойлов В.М., Кошелев Ю.И., Биндюг Д.В., <u>Степарева Н.Н.</u> СПОСОБ ПРОБОПОДГОТОВКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ. ОСОБЕННОСТИ СЪЕМКИ УВ НА ДИФРАКТОМЕТРЕ	132
<u>Меметова А.Е.</u> , Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Герасимова А.В. СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАДАЧ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА	134
<u>Меньщиков И.Е.</u> , Школин А.В., Фомкин А.А. ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА НАНОПОРИСТОМ УГЛЕРОДНОМ АДСОРБЕНТЕ С УЧЕТОМ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ И АДСОРБЦИОННОЙ НЕИНЕРТНОСТИ	136
<u>Милович Ф.О.</u> , Чичков М.В., Андреев Н.В., Александров Н.В., Быков А.С., Пархоменко Ю.Н. ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ УСИЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ГРАФЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ	138
<u>Минкин А.С.</u> , Лебедева И.В., Попов А.М., Книжник А.А. МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИСЛОЯ ГРАФЕНА С ПОВЕРНУТЫМИ СЛОЯМИ	140
<u>Мухамедзянова А.А.</u> , Хайбуллин А.А. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО МЕЗОФАЗНОГО ПЕКА	142
<u>Нескоромная Е.А.</u> , Бабкин А.В., Мкртчян Э.С., Меметова А.Е., Кузнецова Т.С., Пасько Т.В., Мележик А.В., Ткачев А.Г. ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД	145
<u>Нечаев Ю.С.</u> , Денисов Е.А., Давыдов С.Ю., Костикова Е.К., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О. О ФИЗИКЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ H₂ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ	147
<u>Николаева Е.А.</u> , Филимоненков И.С., Урванов С.А., Мордкович В.З. БЕСФЕРМЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ	149

<u>Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Ладьянов В.И.</u> САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА Ti-Si-C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУЛЛЕРИТОВ	151
<u>Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И.</u> СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ ФУЛЛЕРИТ-ЖЕЛЕЗО ПРИ НАГРЕВЕ	153
<u>Ножкина А.В., Костиков В.И., Лаптев А.И., Ягудаев Ю.В., Катаева Э.Р., Кручинина А.П.</u> ОБРАБОТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА	154
<u>Петров И.С., Липовка А.А., Фаткуллин М.И., Мурастов Г., Иванов А.А., Вилла Н.Е., Сакиб М., Щаденко С.В., Шенг В., Чен Д., Канун О., Амин И., Родригес Р.Д., Шеремет Е.С.</u> ОДНОШАГОВАЯ ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕН-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СЕНСОРИКЕ	156
<u>Азаров С.М., Петюшик Е.Е., Дробыш А.А., Балыдко Д.Н.</u> ФОРМИРОВАНИЕ SiC В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ	158
<u>Пономарев И.В., Афзал А.М., Трусова Е.А., Кириченко А.Н.</u> СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА ГРАФЕН-CeO₂	160
<u>Пономарев И.В., Афзал А.М., Трусова Е.А., Кириченко А.Н.</u> СОНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА В ЖИДКИХ СРЕДАХ	162
<u>Пономарева Д.В., Тимошук Е.И., Зейналова С.З., Васильева Е.В., Тахтин В.Ю., Ляпин И.И.</u> ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ ПЕН ОТ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ КАРБОНИЗАЦИИ	164
<u>Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Кульницкий Б.А., Зинин П.В., Бланк В.Д.</u> ФОРМИРОВАНИЕ C-N СТРУКТУР ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 80 ГПа	166
<u>Прибавкин А.Б., Петров Е.А., Удалова А.Ю.</u> НАНОАЛМАЗЫ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ООО НПП «СИДАЛ»	167
<u>Прокудин С.В., Усеинов А.С., Гребенев В.В.</u> ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРДИФФУЗИОННЫХ МЕМБРАН CsH₂PO₄ и CsHSO₄ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 150 °С МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ	169

<u>Разгулов А.А.,</u> Ляпин С.Г., Новиков А.П., Екимов Е.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В GeV ЦЕНТРАХ В АЛМАЗЕ ПОСРЕДСТВОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР	171
<u>Разгулов А.А.,</u> Ляпин С.Г., Новиков А.П., Екимов Е.А. ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ SnV ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР	173
<u>Родионова А.С.,</u> Максимова Д.С., Клеусов Б.С. ВЫЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СФОРМИРОВАВШЕЙСЯ СТРУКТУРЫ КОКСА ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА	175
<u>Романов Н.С.,</u> Данилов Е.А., Варламов С.А., Ворхлик А.В. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ТЕПЛОРАССЕИВАЮЩИХ ПЛЕНОК	176
<u>Савичев И.А.,</u> Таикин А.Ю., Шешин Е.П. СТРУКТУРНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК	178
<u>Саенко Н.С.,</u> Железнов В.В. СТРУКТУРА УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА ДОПИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ	180
<u>Сафина Л.Р.,</u> Мурзаев Р.Т., Крылова К.А., Баимова Ю.А. СООТНОШЕНИЕ АТОМОВ НИКЕЛЯ И УГЛЕРОДА КАК РЕШАЮЩИЙ ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА ГРАФЕН-НИКЕЛЬ	182
<u>Сергеев П.Б.,</u> Кравчук К.С., Морозов Н.В. СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ЛЕЙКОСАПФИРЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ МОЩНОГО KrF-ЛАЗЕРА	184
<u>Ронжин Н.О.,</u> Посохина Е.Д., Михлина Е.В., Михлин Ю.Л., <u>Симунин М.М.,</u> Тарасова Л.С., Воробьев С.А., Бондарь В.С., Рыжков И.И. НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ	186
<u>Соколовский Д.Н.,</u> Волкова Я.Ю., Бабушкин А.Н. ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖГУТОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 46 ГПа	188
<u>Соловцова О.В.,</u> Меньшиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А., Хозина Е.В. ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО УЛАВЛИВАНИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ	190

<u>Стебелева О.П., Кобяков А.В., Жуйков А.В.</u> ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД И САЖА: СВОЙСТВА И РАЗЛИЧИЯ	192
<u>Султанова Г. Х., Федоткин А. П.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ НА ЗНАЧЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ЗРЕНИЯ	194
<u>Тарелкин С.А., Буга С.Г., Большедворский С.В., Дроздова Т.Е., Галкин А.С., Винс В.Г., Носухин С.А., Кузнецов М.С., Трофимов С.Д., Приходько Д.Д.</u> СОЗДАНИЕ ПЛОТНЫХ МАССИВОВ NV ЦЕНТРОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ НРНТ-АЛМАЗАХ ДЛЯ СЕНСОРОВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И СПИНОВЫХ ГИРОСКОПОВ	196
<u>Тахтин В.Ю., Тимощук Е.И., Пономарева Д.В., Зейналова С.З., Васильева Е.В., Ляпин И.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ ПРИ СОЕДИНЕНИИ ЧАСТЕЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1600 °С	198
<u>Тудупова Б.Б., Швидченко А.В.</u> ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА	200
<u>Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.</u> ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ГРАФИТАЦИИ И МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТА	201
<u>Урбанович В.С., Витязь П.А., Шипило Н.В., Григорьев С.В., Афанасьев В.П.</u> ВЛИЯНИЕ БОРА НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НРНТ СПЕКАНИЕМ	203
<u>Усеинов А.С., Решетов В.Н., Кудряшов И., Будич К.</u> ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ИНДЕНТИРОВАНИЕ – СОВМЕСТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ IN-SITU С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЗРАЧНОГО АЛМАЗНОГО ИНДЕНТОРА	205
<u>Филимоненков И.С., Урванов С.А., Казённов Н.В., Тарелкин С.А., Цирлина Г.А., Мордкович В.З.</u> НЕТКАНОЕ ПОЛОТНО ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЭЛЕКТРОД ГИБКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ	206
<u>Филиппов А.А., Брусенцева Т.А., Гольшев А.А.</u> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ	208

<u>Филоненко В.П., Зибров И.П., Баграмов Р.Х., Краснорусский В.Н.</u> ВЫСОКОБОРИРОВАННЫЕ АЛМАЗНЫЕ МИКРОПОРОШКИ: СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ	210
<u>Фомин Ю.Д.</u> КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ	212
<u>Фролова М.Г., Лысенков А.С., Кравчук К.С., Истомина Е.И., Каргин Ю.Ф.</u> ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛОКОН КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ СИЛИЦИРОВАНИЕМ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ ПАРАМИ SiO	213
<u>Хабашеску В.Н., Филоненко В.П.</u> ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ	215
<u>Хоробрых Ф.С., Чуркин В.Д., Овсянников Д.А., Кульницкий Б.А., Скрылева Е.А., Бланк В.Д., Жолудев С.И., Попов М.Ю.</u> МЕХАНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИ ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО 3D C₆₀	217
<u>Целуйкин В.Н., Джумиева А.С., Яковлев А.В.</u> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ	219
<u>Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Лукина И.Н., Сиротинкин В.П., Хомич А.А., Клямкин С.Н., Кондрин М.В., Екимов Е.А.</u> ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ	221
<u>Чжо Мое Аунг, Шешин Е.П., Йе Мин Хтуе, Тхет Хму Маунг, Сай Твин Найнг Зо, Чит Фон Пайнг</u> СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АВТОЭЛЕКТРОННЫХ КАТОДОВ	223
<u>Чичкань А.С., Чесноков В.В., Пармон В.Н.</u> СВОЙСТВА КОМПОЗИТА «УНТ-НЕФТЯНОЙ КОКС»	225
<u>Чугаев С.С., Стриженов Е.М., Школин А.В., Меньшиков И.Е.</u> УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МОНОЛИТЫ ДЛЯ ТЕРМОРЕГУЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА	227
<u>Чуркин В.Д., Хоробрых Ф.С., Попов М.Ю.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 150 ГПа	229

<u>Шаталин А.А.</u> , Будник Д.А., Тарасов К.А., Гончарова Н.Н., Находнова А.В., Самойлов В.М. ОЦЕНКА ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ УГЛЕВОЛОКНИТА ОТ ВРЕМЕНИ СМЕШИВАНИЯ КОМПОЗИЦИИ УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО – ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА	230
<u>Шипков А.Н.</u> , Урсеев П.А., Кванин А.Л., Рябов Ф.С., Дмитриев А.Н. ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧАХ ПРЯМОЙ ГРАФИТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ	232
<u>Школин А.В.</u> , Меньщиков И.Е., Фомкин А.А. ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДСОРБЦИЕЙ И ТЕМПЕРАТУРОЙ	234
<u>Щербакова В.С.</u> , Голованов А.В., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А. ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ	236
Малахо А.П., <u>Юрков А.Л.</u> , Авдеев В.В. МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	238
<u>Брудник С.В.</u> , Яковлева Е.В., Яковлев А.В., Мостовой А.С., Целуйкин В.Н., Неверная О.Г. СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ЭТИЛЕНДИАМИНОМ	240
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	242

УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПКМ С ФТАЛОНИТРИЛЬНЫМИ МАТРИЦАМИ

Алешкевич В.В.^{1,2}, Булгаков Б.А.^{1,2}, Афанасьева Е.С., Авдеев В.В.

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедра ХТИНМ, г. Москва

² АО ИНУМиТ, г. Москва

vladislav.aleshkevich@gmail.com

Постоянно развивающаяся отрасль аэрокосмического машиностроения продиктовала необходимость в прочных и лёгких материалах, которые смогут работать в жёстких температурных условиях. Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) позволили удовлетворить этот спрос. Так большая часть современных тормозных дисков для тяжёлых аппаратов, а также абляционные щиты изготавливаются из УУКМ [1,2]. Данный материал представляет собой углеродное волокно в виде ткани, ленты либо дисперсного наполнителя, находящегося в матрице из углерода. Такое строение позволяет не только демонстрировать высокие механические характеристики, но также и сохранять химическую и термическую устойчивость при повышенных температурах.

Наиболее распространённым методом получения УУКМ является карбонизация ПКМ. Самыми распространёнными связующими для получения ПКМ для дальнейшей карбонизации стали фенолформальдегидные смолы за их низкую стоимость и высокую технологичность. Тем не менее, низкие значения коксового остатка приводят к образованию большого количества пустот в материале в процессе карбонизации. Поэтому для получения материала с желаемыми характеристиками необходимо проводить от пяти до восьми циклов пропитки-карбонизации [3,4]. Так на получение готового материала может уходить от трёх до шести месяцев. Фталонитрильные связующие позволяют решить эту проблему за счёт более высокого коксового остатка. В дополнение к высокой технологичности это делает фталонитрильные связующие перспективным источником углерода для получения УУКМ [5–7].

В данной работе получение УУКМ из ПКМ проводилось в два цикла. Сначала образцы подвергались карбонизации при 1000°C со следующим режимом нагрева: 20°C → 450°C за 10ч, 450°C → 700°C за 34ч, 700°C → 1000°C за 10ч, выдержка при 1000°C в течение часа. После этого часть образцов была повторно проинфузирована фталонитрильным связующим. Последующая графитация проводилась при температуре в 1800°C по следующему режиму: RT → 1800°C за 6ч, выдержка при 1800°C в течение 1ч. Ниже представлены характеристики полученных образцов.

Таблица

Характеристики полученных образцов

	Карбонизация	Карбонизация + графитация
Плотность, г/см ³	1.71	1.73
Прочность при межслоевом сдвиге, МПа	7.1	14.1
Прочность при сжатии	107.6	139.8
Коэффициент трения	0.31 – 0.33	0.32 – 0.34
Средний диаметр пор, мкм	14	7.1 (без дополнительной инфузии — 18)
Площадь поверхности пор, м ² /г	0.024	0.106 (без дополнительной инфузии — 0.132)

Работа выполнена в рамках государственного задания Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова. Номер соглашения АААА-А21-121011590086-0

Исследование выполнено в рамках Программы развития Междисциплинарной научно-образовательной школы Московского университета "Будущее планеты и глобальные изменения окружающей среды"

ЛИТЕРАТУРА

1. Mohanty R., Mohanty R.M. Climate Based Performance of Carbon-Carbon Disc Brake for High Speed Aircraft Braking System // Def. Sci. J. 2013. Vol. 63, № 5. P. 531–538.
2. Taylor R., Venkata Siva S.B., Rama Sreekanth P.S. Carbon matrix composites // Comprehensive Composite Materials II. 2017. Vol. 5, № December 2015. 339–378 p.
3. Fathollahi B. et al. Integrated mesophase injection and in situ transformation in fabrication of high-density carbon-carbon composites // Carbon N. Y. 2006. Vol. 44, № 5. P. 854–858.
4. Fitzer E., Manocha L.M. Carbon Reinforcements and Carbon/Carbon Composites. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1998.
5. Bulgakov B.A. et al. Bisphthalonitrile-based Thermosets as Heat-resistant Matrices for Fiber Reinforced Plastics // Polym. Sci. Ser. C. 2021. Vol. 63, № 1. P. 64–101.
6. Bulgakov B. et al. Phthalonitrile-carbon fiber composites produced by vacuum infusion process // J. Compos. Mater. SAGE PublicationsSage UK: London, England, 2017. Vol. 51, № 30. P. 4157–4164.
7. Aleshkevich V. V, Babkin A. V, Avdeev V. V. C/C composites developed from phthalonitrile based composites // {IOP} Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. {IOP} Publishing, 2019. Vol. 683. P. 12023.

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛОГРАФИТА

Антанович А.А.

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

Изделия из металлографита, благодаря уникальным свойствам материала, находят широкое применение в различных технических устройствах, например, в качестве подшипников, работающих в сложных условиях, а также контактных токосъемников на электротранспорте. Обычно металлографит производится путем спекания смеси порошков графита и металла. Однако, наиболее эффективной с точки зрения качества получаемого композита представляется жидкофазная пропитка пористого графита расплавленными металлами под высоким давлением.

Жидкофазную пропитку пористых тел металлами под высоким давлением можно производить различными способами. В одном из них [1] заготовка графита целиком погружается в ванну с расплавленным металлом, на зеркало которой затем подается высокое газовое давление. Другой, безгазостатный, способ пропитки [2] основан на создании давления при термическом расширении пропитываемого металла, когда заготовка графита помещается в расплав металла, полностью заполняющего герметично закрытый металлический сосуд высокого давления, и давление в сосуде создается за счет разницы коэффициентов объемного термического расширения матричного металла и металла, из которого изготовлен сосуд высокого давления, при перегреве матричного металла существенно выше температуры его плавления. Описанные методы обладают рядом недостатков, ограничивающих их применение. В обоих случаях не удастся применять давление пропитки выше 15 МПа. В первом случае это вызвано взрывоопасностью, во втором – недостаточностью разницы коэффициентов объемного расширения матричного металла и стали. Кроме того, реализация обоих способов пропитки требует неоправданно большого количества матричного металла. Например, для пропитки свинцом заготовки графита с открытой пористостью 18% объемом 100 см³ потребовался сосуд высокого давления с внутренним объемом 3000 см³ [2] и, следовательно, ~ 33 кг свинца. Хотя легко определить, что для заполнения открытых пор такой заготовки графита достаточно ~ 200 г свинца. По той же причине весьма проблематично применение описанных способов пропитки для получения заготовок металлографита большого объема. И наконец указанные выше способы неприменимы для пропитки графита более тугоплавкими по сравнению со свинцом матричными металлами (алюминий, медь, серебро) из-за того, что прочностные свойства используемой аппаратуры высокого давления при необходимых температурах пропитки не позволят обеспечить требуемые давления пропитки.

Целью настоящей работы является описание альтернативного способа жидкофазной пропитки графита металлами при высоких давлениях. Этот способ основан на применении для пропитки аппарата высокого давления и высокой температуры типа цилиндр-поршень, в котором в качестве среды, передающей давление, используется обычный кварцевый песок, речной или карьерный. Высокое давление создается передачей на поршни усилия гидравлического пресса. Подобный аппарат высокого давления был разработан нами и внедрен в производстве углерод-углеродных композиционных материалов [3, 4]. Устройство обеспечивает давление до 2 килобар при соответствующем усилии гидравлического пресса. Схема устройства для реализации предлагаемого способа пропитки представлена на Рисунке 1.

Основные особенности предлагаемого способа пропитки заключаются в следующем. Графитовый каркас 3 и расчетное по пористости графита количество пропитываемого металла 7 в тонкостенном металлическом контейнере 8 подвергают высокотемпературной обработке в вакуумной печи при температуре, превышающей температуру плавления металла. Эта операция обеспечивает дегазацию графитового каркаса, плавления всего количества металла и пропитку металлом поверхностного слоя графитового каркаса под атмосферным давлением после окончания вакуумирования печи при сохранении в ней максимальной температуры. После остывания контейнер вынимается из печи, герметизируется и помещается в аппарат высокого

давления. Нагрев контейнера с заготовкой композиционного материала осуществляется с помощью омического нагревателя 4 и токоподводов 6. Применение песка 5 в качестве среды, передающей давление, снимает вопрос об уплотнениях в аппарате высокого давления. Поэтому цилиндр 2 аппарата высокого давления можно делать составным из отдельных колец (на рисунке показано два кольца).

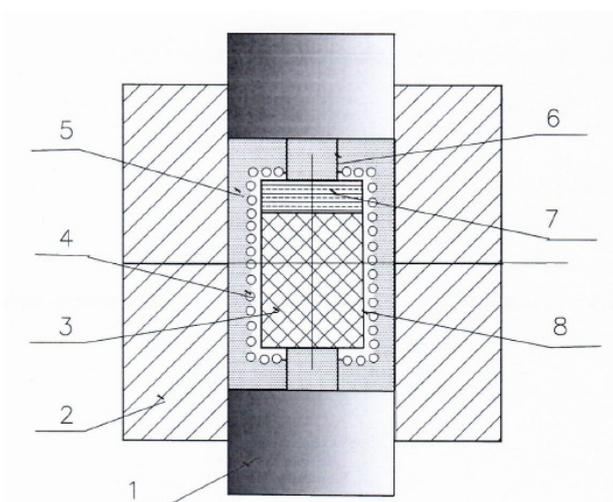


Рис. 1. Аппарат высокого давления для пропитки графита металлами

Применение сыпучего вещества в качестве среды, передающей давление, снимает вопрос об уплотнениях в аппарате высокого давления. Поэтому цилиндр аппарата высокого давления можно делать составным из отдельных колец (на рисунке показано два кольца), что облегчает сборку устройства последовательно снизу вверх. При выбранном внутреннем диаметре цилиндра можно обрабатывать заготовки в достаточно большом диапазоне их диаметров, используя контейнеры соответствующих размеров. Можно также использовать различное количество колец цилиндра, что позволяет проводить пропитку каркасов различных типоразмеров или помещать в один контейнер несколько таких каркасов. Кроме того, между кольцами цилиндра вводятся термодары, контролирующие температуру контейнера.

После сборки аппарата контейнер с заготовкой нагревают до температуры, соответствующей минимальной вязкости расплавленного металла. Слой сыпучего вещества (песка) между внутренней поверхностью цилиндра и поверхностью контейнера является хорошим теплоизолятором и защищает стенки цилиндра и поршни от перегрева. В случае применения устройства для пропитки графита металлами с высокой температурой плавления в кольцах цилиндра и поршнях могут быть предусмотрены каналы водяного охлаждения. После нагрева контейнера до заданной температуры графитовый каркас находится в гидростатической среде жидкого металла, а сам контейнер может выполнять роль «резинового мешка». При увеличении усилия пресса на поршни устройства до заданного значения это усилие передается через сыпучую среду на поверхность тонкостенного контейнера, в котором создается давление жидкого металла, необходимое для пропитки. После остывания устройство разбирается в обратном порядке сверху вниз и заготовка полученного композита извлекается из контейнера.

Предложенный способ был апробирован при пропитке графита свинцом. При этом использовали описанное устройство высокого давления с внутренним диаметром 150 мм, цилиндрическую заготовку графита с пористостью ~ 50% диаметром 40 мм и высотой 30 мм и навеску свинца с расчетной по пористости графита массой ~ 200 г, помещенные в тонкостенный стальной контейнер с толщиной стенки 0,5 мм. Полученная заготовка композиционного материала извлекалась из контейнера и обрабатывалась на токарном станке «как чисто» для проведения исследований материала.

На рисунке 1 приведены фотографии внешнего вида использованного графита и двух заготовок композиционного материала различной плотности, полученных пропиткой каркаса свинцом по предложенному способу, а также текстуры боковых поверхностей этих материалов.

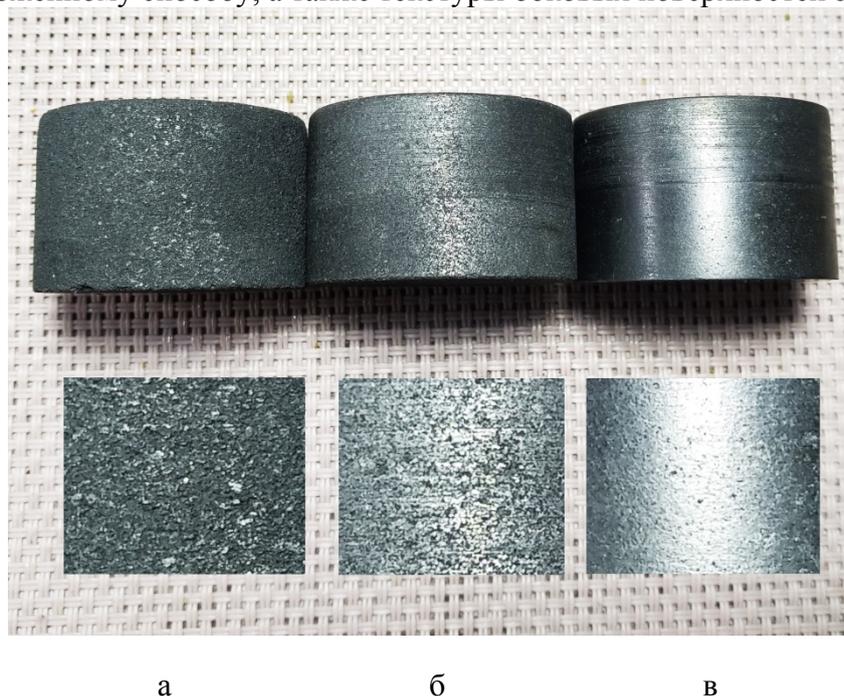


Рис. 1. Фотографии заготовок и текстуры поверхностей графита (а) и металлографитов с пористостью 38% (б) и 16 % (в)

Из рисунка видно, как с увеличением плотности композита и, соответственно, уменьшением его пористости появляется металлический блеск обработанных поверхностей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рубенчик Ю.И., Бусалаев И.Д, Соловьев И.А. и др. Способ получения композиционных отливок // Патент. 1668026. Российская Федерация. МПК В 22 Д 19/02. ВолгГТУ. опубл. 07.08.91. Бюл. № 29.
2. Бусалаев И.Д., Соловьев И.А., Рубенчик Ю.И. и др. Способ изготовления композиционных материалов // Патент 1759932. Российская Федерация. МПК С 22 С 1/09 В22 F 3/26. ВолгГТУ. опубл. 07.09.92. Бюл. № 33.
3. Антанович А.А. Способ и аппаратура для пропитки и карбонизации под высоким давлением в технологии производства углерод-углеродных композиционных материалов // Материалы. Технологии. Инструменты. 2009. т. 14. № 4. С. 78-81.
4. Антанович А.А. Устройство для создания высокого давления и температуры в большом объеме для производства углерод-углеродного композиционного материала// Патент № 185022. Российская Федерация. СПК С04В 35/83. ИФВД РАН. опубл. 19.11.18, Бюл. № 32.

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ ЕМКОСТЬ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Апкадилова Н.Г.¹, Крылова К.А.²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г.Уфа

apkadirovanerkes@gmail.com

Благодаря своим уникальным свойствам углеродные материалы широко применяются во многих отраслях промышленности. Трехмерные материалы на основе графена, в том числе и скомканный графен (СГ), обладают высокой удельной площадью поверхности и пористостью [1]. Эти свойства открывают возможность применения таких структур в водородной энергетике в качестве среды для хранения и транспортировки водорода [2].

Скомканный графен представляет собой трехмерные чешуйки графена, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса. В данном исследовании исходная структура скомканного графена создавалась в 3 этапа: (1) из нанотрубки хиральностью (7,7) и длиной 2,5 нм было вырезано 2 атомных ряда вдоль ее длины; (2) во внутреннюю полость полученной единичной чешуйки графена помещалось 224 атома водорода; (3) создавалась трехмерная структура за счет повторения $3 \times 3 \times 3$ единичных чешуек графена вдоль направлений x , y и z (см. рис. 1). Для создания более плотных структур скомканного графена в данной работе применялось гидростатическое сжатие до степени деформации $\varepsilon = 0,77$. Деформация проводилась при 1 К. Процесс разводороживания скомканного графена исследовался при двух температурах 77 и 300 К.

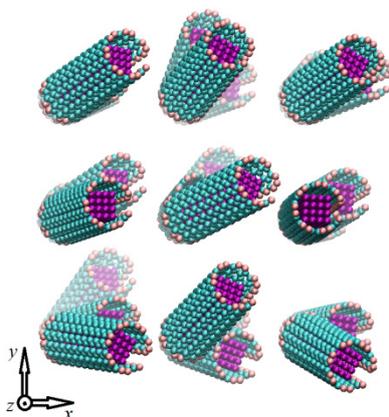


Рис. 1. Исходная структура скомканного графена.

Молекулярно-динамическое моделирование проводилось с помощью программном пакета LAMMPS со встроенным межатомным потенциалом AIREBO [3], который хорошо воспроизводит свойства различных углеродных материалов [4], в том числе и наводороженных [5]. Анализ результатов проводился с использованием собственных программных пакетов.

В результате моделирования установлено, что гидростатическое сжатие приводит к уменьшению количества водорода, вышедшего из структуры, при 77 К (см. рис. 2). Связано это с тем, что молекулам водорода, удерживаемым в СГ за счет сил Ван-дер-Ваальса, труднее выйти из структуры подвергнутой гидростатическому сжатию, чем из не деформированной структуры, в которой графеновые чешуйки легко раскрываются, облегчая отрыв водорода.

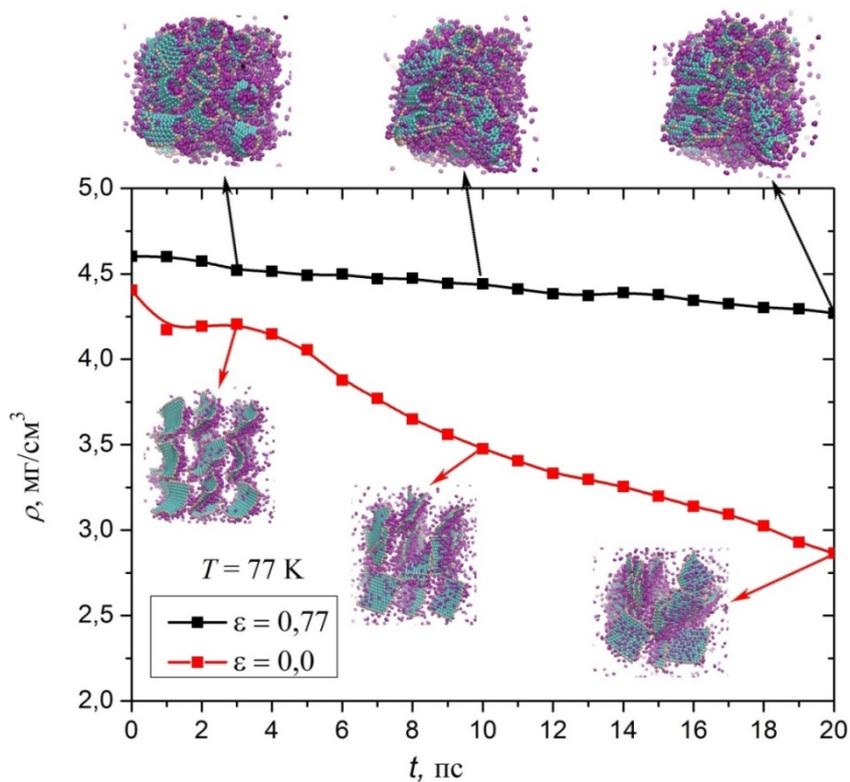


Рис. 2. График изменения объёмной плотности водорода СГ при температуре 77 К и изображение структур при 3, 10 и 20 пс

Однако при повышении температуры отжига до 300 К гидростатическое сжатие практически не оказывает влияние на процесс разводороживания структуры, поскольку силы Ван-дер-Ваальса быстро разрываются тепловыми колебаниями атомов (см. рис. 3). Отметим, что в процессе отжига наблюдается разрушение недеформированного.

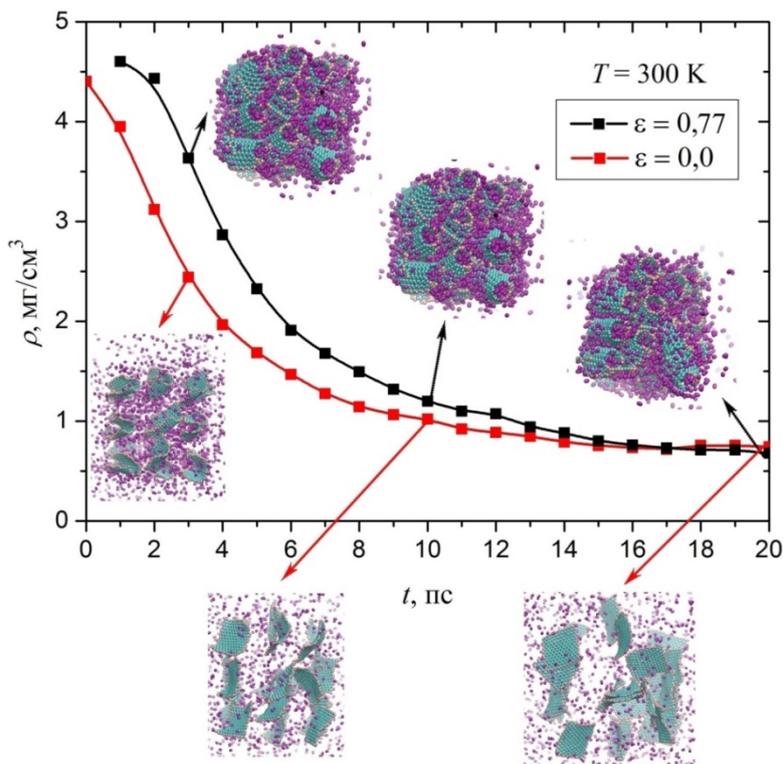


Рис. 3. График изменения объёмной плотности водорода СГ при температуре 300 К и изображение структур при 3, 10 и 20 пс

Таким образом, чем меньше температура отжига и чем больше степень сжатия наводороженного СГ, тем меньше водорода будет выделяться из него. В первую очередь это связано с разрушением сил Ван-дер-Ваальса между атомами из-за тепловых флуктуаций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang L., Zhang F., Yang X. et al. Porous 3D graphene-based bulk materials with exceptional high surface area and excellent conductivity for supercapacitors // *Sci. Rep.* 2013. V. 3. P. 1408.
2. Broom D., Webb C., Fanourgakis G., et al. Concepts for improving hydrogen storage in nanoporous materials // *Int. J. Hydrogen Energy* 2019. P. 15-44.
3. Stuart S., Tutein A., J. Harrison J. et al. A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions // *J. Phys.* 2000. 112.
4. Krylova K., Baimova J., Murzaev R., Mulyukov R. Hydrostatic compression as the way of property improvement of crumpled graphene: atomistic simulation // *Phys. Lett.* 2019. A 383.
5. Krylova K., Baimova J., Mulyukov R. The effect of deformation on the process of disengaging crumpled graphene: molecular dynamics modeling // *Lett. on Mater.* 2019. V.9. P. 81-85.

ВЛИЯНИЕ ТИПА ОРГАНИЧЕСКИХ ПРЕКУРСОРОВ НА ОСНОВЕ САХАРОВ НА СВОЙСТВА НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА КАК АНОДНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Апостолова М.О.¹, Бобылёва З.В.¹, Дрожжин О.А.^{2,3}

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

³ Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

hellocolors2@gmail.com

В настоящее время термин «твердый углерод» используется для описания углеродистых материалов, не превращающихся в графит при температуре выше 3000 K. Твердый углерод активно используется в натрий-ионных аккумуляторах в качестве анодного материала, так как отличается высокой емкостью, простотой синтеза и наличием большого количества прекурсоров. Причиной высокой емкости является способность ионов натрия аккумулироваться на поверхности неграфитизированного углерода, а также внедряться как в расширенное по сравнению с графитом межплоскостное расстояние, так и в закрытые микропоры материала [1].

Как правило, твердый углерод получают в ходе многоступенчатого синтеза, одним из этапов которого является карамелизация или карбонизация органического прекурсора. Основной реакцией в процессе карамелизации является дегидратация, которая ведет к образованию таких продуктов как карамелан, карамелен, карамелин [2]. Одним из вопросов, который возникает при синтезе неграфитизируемого углерода из различных прекурсоров, является влияние типа прекурсора, температурный режим первой и второй ступени синтеза на электрохимические свойства твердого углерода в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов.

В ходе данной работы было исследовано влияние прекурсора и температурного режима карамелизации на электрохимические свойства твердого углерода в качестве анодного материала для натрий-ионных аккумуляторов. В качестве прекурсоров были выбраны несколько типов моносахаридов и дисахаридов (сахароза, глюкоза, фруктоза, лактоза), варьировался температурный режим карамелизации для каждого из прекурсоров. Состав и свойства промежуточных продуктов карамелизации были исследованы с помощью сканирующей электронной микроскопии, ИК-спектроскопии, КР-спектроскопии, а также термогравиметрического анализа.

Электрохимические свойства твердых углеродов были определены с помощью гальваностатического зарядно-разрядного циклирования в полуячейке с металлическим натрием. Показано, что температурный режим карамелизации, а также выбор прекурсора, во многом определяют электрохимические свойства твердых углеродов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Xinwei Dou, Ivana Hasa, Damien Saurel, Christoph Vaalma, Liming Wu, Daniel Buchholz, Dominic Bresser, Shinichi Komaba, Stefano Passerini. Hard carbons for sodium-ion batteries: Structure, analysis, sustainability, and electrochemistry, *Materials Today*, Elsevier, Vol. 23. 2019. P. 87.
2. P. P. Tomasik, M. Pakasinski, S. Wiekak. The thermal decomposition of carbohydrates. Part I. The decomposition of mono-, di-, and oligo-saccharides / *Adv. Carbohydr. Chem. Biochem.* 1989 Vol. 47 P. 203.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ВЗРЫВОМ

Афанасьев В.П.¹, Прууэл Э.Р.², Громилов С.А.³

¹ Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, г. Новосибирск

² Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, г. Новосибирск

³ Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

avp-diamond@mail.ru; morpho@igm.nsc.ru

Импактные алмазы Попигайской астроблемы представляют собой уникальный природный углеродный материал, образовавшийся при столкновении с Землей космического тела диаметром 5 – 6 км, из хорошо окристаллизованного графита пород мишени [1]. Эти алмазы представляют собой нанополикристаллический композит кубической (алмазной) и гексагональной (лонсдейлитовой) фаз с размером кристаллитов до 50 нм (рис. 1) [2]. Уникальность этого материала в том, что он в среднем вдвое превосходит по абразивной способности обычные природные и синтетические монокристаллические алмазы и превосходит синтетические алмазы по термической устойчивости на 200-250°, т.е. это технические алмазы с уникальными свойствами (в ювелирном отношении они никакой роли не играют). Размер импактных алмазов в коренной породе – тагамите от долей мм до 2 – 3 см. Кроме того, запасы импактных алмазов в пределах Попигайского кратера практически не ограничены (по авторской оценке исследователей Попигайского кратера более триллиона каратов), и при промышленной добыче этих алмазов они могут успешно заместить синтетические и природные технические алмазы в наиболее ответственных технологиях.

Естественно возникает вопрос – нельзя ли синтезировать подобные алмазы, используя, например, энергию взрыва. Такие технологии существуют и в ограниченных масштабах внедрены в производство.

Одна из таких технологий – получение наноразмерных алмазных частиц 5-7 нм при взрыве в закрытой камере углеродсодержащего взрывчатого вещества смеси тротила с гексогеном. Эти алмазы состоят только из кубической фазы (рис. 1). Синтезировать их можно в большом количестве, но они до сих пор не нашли достойного технологического применения, в частности из-за низкой термической устойчивости, примерно на 400° ниже, чем у попигайских алмазов.

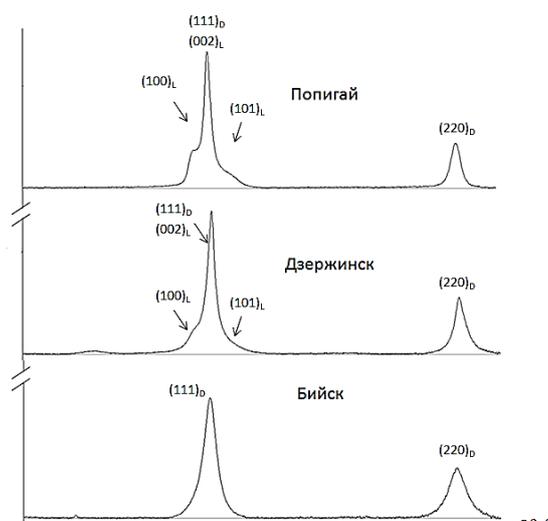


Рис. 1. Дифрактограммы (Bruker D8, CuK α -излучение) различных образцов алмаза:

а – получены из Попигайского кратера;

б – получены в результате подрыва смеси взрывчатки гексагена и графита в закрытой камере (г. Бийск);

в – получены при взрыве в закрытой камере смеси гексогена и графита (г. Дзержинск).

Другой путь – подрыв смеси взрывчатки гексогена и графита в закрытой камере. При этом образуются нанополикристаллические агрегаты алмазной и лонсдейлитовой фаз, соответствующие импактным попигайским алмазам. Дифрактограммы попигайских импактных алмазов и синтезированных близки (рис. 1), но размер этих агрегатов не превышает 100 нм (рис. 2). Их технологическое применение также пока неопределенно.

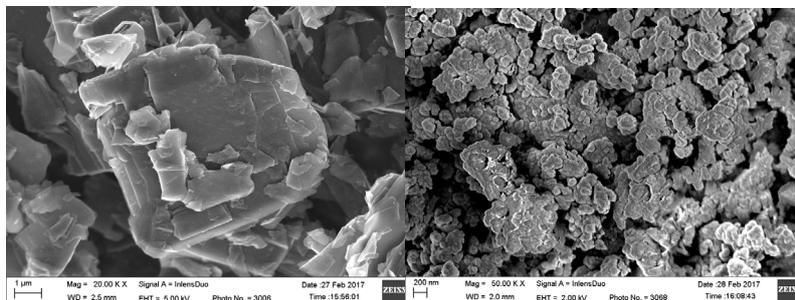


Рис. 2: Фотография исходной графитовой добавки (слева) и синтезированного из нее алмаза (справа).

Следовательно, можно получить частицы, по фазовому составу соответствующие природным импактным алмазам, но очень малого размера, что снижает их технологические свойства.

Попытки получить более крупные алмазные агрегаты взрывом в закрытой камере с использованием ампул сохранения также не дало значительный результат: полученные частицы были рыхлыми и трещиноватыми.

В итоге на сегодняшний день не видно путей получения полных аналогов природных импактных алмазов, подобных попигайским алмазам. Важно то, что аналоги можно получить только с использованием графита как исходного компонента.

Работа выполнена за счет средств гранта Министерства науки и высшего образования № 075-15-2020-781.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масайтис В.Л., Машак М.С., Райхлин А.И., Селивановская Т.В., Шафрановский Г.И. Алмазные импактиты Попигайской астроблемы. СПб, Изд. ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
2. Ohfuji, H., Irifune, T., Litasov, K.D., Yamashita, T., Isobe, F., Afanasiev, V.P., Pokhilenko, N.P., Natural occurrence of pure nano-polycrystalline diamond from impact crater // Scientific Reports. 2015. 5. doi: 10.1038/srep14702.

МОДЕЛИРОВАНИЕ УДАРНОГО НАГРУЖЕНИЯ ПЛАСТИН ИЗ КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА И НИКЕЛЯ

Ахунова А.Х.¹, Сафина Л.Р.^{1,2}

¹ ФГБУН Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

² ФГБОУ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

akhunova.a.a@gmail.com

Метод молекулярной динамики является одним из важнейших инструментов для разработки нанотехнологий в механике материалов, поскольку позволяет исследовать поведение материала при нагружении не только на макро-, но и на мезоуровне. Помимо напряжения, деформации и скоростей тела, посредством молекулярной динамики также можно получать распределение скоростей частиц по всему объему образца, что особенно важно при ударных нагружениях.

В работе проведено исследование деформирования и разрушения твердого тела методом молекулярной динамики. Моделировались эксперименты по плоскому ударному взаимодействию пластин из композита на основе скомканного графена и никеля. Целью исследования являлось качественное описание процессов, возникающих в материале при прохождении по нему ударной волны.

На рис. 1 приведено схематическое изображение компьютерной модели, которая представляет собой два прямоугольника, состоящих из одинаковых частиц. Верхний (меньший) прямоугольник играет роль ударника, нижний (больший) прямоугольник является образцом. Геометрические размеры ударника и образца были взяты в соответствии с работой [1]. Толщина (размер по y) ударника и образца составляла 2 и 7 мм, ширина (размер по x) – 52 мм. На внешних границах были наложены свободные граничные условия. Скорость ударника была направлена вдоль оси y . В экспериментах варьировалось расстояние между ударником и образцом, а также скорость ударника.

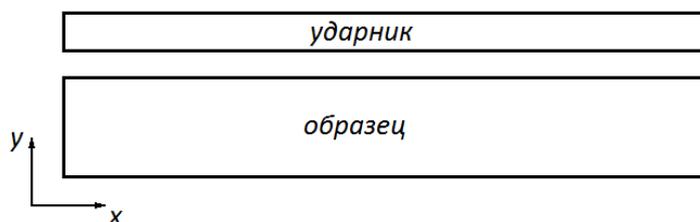


Рис. 1. Схематическое изображение компьютерной модели

Проведено исследование взаимного влияния макроскопических и мезоскопических характеристик динамических процессов в композите графен - никель при ударном нагружении. Установлено, что соседние частицы, после сильного деформирования оказываются в различных областях образца, слои материала в процессе деформирования приобретают разрывную структуру. Установлены основные параметры, влияющие на прочность материала и появление откольной трещины.

Исследование выполнено при финансовой поддержке госзадания ИПСМ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривцов А. М. Деформирование и разрушение твердых тел с микроструктурой. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2007. 304 с.

СИНТЕЗ БОРИРОВАННЫХ ГРАФИТОВ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

Баграмов Р.Х.

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

bagramov@mail.ru

Показано, что синтез алмазов из исходных материалов, содержащих бор происходит при меньших давлениях и температурах [1-4], чем из чистых углеродных веществ путем прямого перехода [5]. А также известно, что бор способствует графитизации в условиях обычных давлений [6]. Графит часто рассматривают, как промежуточную стадию при синтезе алмаза из углеродсодержащих веществ, поэтому, возможно, положительная роль бора в синтезе алмаза может быть связана с особенностями структуры борированного графита.

Борированные углеродные материалы становятся все более востребованными в высокотехнологичных отраслях. Например, допированные бором графены и графиты представляют значительный практический интерес [7] и считаются перспективными для использования в Li-ионных батареях [8], электрохимии [9, 10] и катализаторах [11]. Найдено, что борирование улучшает способность графита аккумулировать водород [12, 13]. Таким образом, исследование процессов синтеза и структуры борированных графитов представляет в том числе и практический интерес.

Известно, что бор и его соединения высокоактивны, и часто частицы содержат много нежелательных примесей на своей поверхности. Поскольку в настоящей работе в качестве исходного, содержащего бор вещества, был выбран орто-карборан, это позволило исключить влияние кислорода и других веществ на исследуемую систему.

Исходные компоненты, адамантан (Sigma-Aldrich, 99,5%) и орто-карборан (Yuanli Technology, 98.0%), смешивали так, чтобы атомное соотношение В/С составило 5/95. Термобарическую обработку проводили в аппаратах «тороид» [14]. Спектры рентгеновской дифракции получали при помощи Huber Imaging Plate Guinier camera G670 (Cu $K_{\alpha 1}$ radiation, Huber Technology, Tutzing, Germany). Для анализов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии использовали спектрометр PHI5500VersaProbeII. Спектры комбинационного рассеяния получали при комнатной температуре на микрорамановской установке на основе спектрометра TriVista 555 с CCD детектором. Сканирующую электронную микроскопию проводили на установке JSM-6390 JEOL.

Результаты проведенных экспериментов показали, что из смеси адамантан-карборан (В/С=5/95 атомн.) при 5 ГПа и 1400⁰С может быть получен графит с размером областей когерентного рассеяния $L_a > 500$ нм.

Результаты анализа данных рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показывают, что бор входит в решетку графита по принципу замещения. Его концентрация при 1400⁰С составляет примерно 1.13 ат.%. Это достаточно много, поскольку максимальная растворимость бора в графите составляет 2.35 ат% [15] и достигается при температуре 2350⁰С.

Проведенные расчеты для небольших углеродных кластеров показали, что при замещении углерода бором они остаются плоскими, при этом средняя длина В-С и С-С связей увеличивается на 0.02 Å, что согласуется с данными рентгеновского анализа. Из расчетов также вытекает, что вокруг примеси бора формируется эффективный отрицательный заряд, который приводит к кулоновскому отталкиванию соседних примесей и объясняет их регулярно равноудаленное положение в графитовом слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ekimov E.A., Kudryavtsev O.S., Khomich A.A., et al. *Adv. Mater.* 27 (2015) 5518.
2. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Rakhmanina A.V., et al. *Inorg. Mater.* 42 (2006) 1198.
3. I. P. Zibrov, V. P. Filonenko. *Crystal*, 8 (2018) 297.
4. Bagramov R., Filonenko V., Zibrov I., et al. *Phys. Status Solidi RRL*. 14 (2020) 2000247.
5. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., et al. *Nature*. 421 (2003) 599.
6. Murty H.N., Biedermant D.L., Heintz E.A. *Fuel*. 56 (1977) 305.
7. Agnoli S., Favaro M. *J. Mater. Chem. A*. 4 (2016) 5002.
8. Fujimoto H., Mabuchi A., Natarajan C., Kasuh T. *Carbon*. 40 (2002) 567–574.
9. Lv R., Chend G., Lie Q., et al. *PNAS*. 112 (2015) 14527.
10. Duan M., Tian C., Hu Y., Mei A., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 9 (2017) 37,
11. Jiang Z., Zhao X., Tian X., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7 (2015) 19398.
12. Zhu Z.H., Lu G.Q., Hatori H. *J. Phys. Chem. B*. 110 (2006) 1249.
13. Qajar A., Holbrook B-P.M., Peer M., et al. *Carbon*. 89 (2015) 392.
14. Khvostantsev L.G., Slesarev V.N., Brazhkin V.V. *High Press. Research*. 24 (2004) 371.
15. Lowell C.E. *J. Amer. Ceram. Society*. 50 (1967) 142-144.

АЛМАЗНЫЕ И УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Петров Е.А., Ветрова А.А., Балахнина А.В.

БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, Наукоград, г. Бийск

balahninaav@mail.ru

Получение наноалмазов (*НА*) является приоритетной разработкой российских ученых, а детонационный синтез наноматериалов - это новый вид базовой технологии. Синтез *НА* осуществляется во взрывных камерах при детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ (*ВВ*) с отрицательным кислородным балансом. Промышленный выпуск *НА* в России освоен в 1986 году, найдены рациональные области промышленного применения *НА* в науке и технике [1]. Однако, несмотря на достигнутые успехи промышленный детонационный синтез, ограничен по номенклатуре и дисперсности продукции. Необходимы новые фундаментальные исследования в области синтеза: управление размерами кристаллитов (d), зерна и агломератов; сохранение энергонасыщенности и реакционной способности наночастиц; получение новых углеродных структур. Это позволит целенаправленно синтезировать наноматериалы с новыми физико-химическими свойствами.

В науке и технике находят применение *НА* как из углерода молекулы *ВВ*, так из смеси *ВВ* с добавкой графита или сажи. Размеры d для них примерно равны, а удельная площадь поверхности отличается на порядок (примерно 300 и 25 м²/г соответственно). В последнем случае, алмазы являются поликристаллическими (*ПА*) [2].

Алмазы образуются в детонационной волне с высоким выходом (содержание в продуктах синтеза 70-80%) при давлении 22-24 ГПа и температуре 3000–4000⁰С. Главный вопрос – где образуется алмаз: в зоне химических реакций или вблизи нее. Наши исследования показали, что, для *НА* и *ПА* зарождение и рост d на стадии детонационного синтеза завершается в зоне химических реакций, остальные углеродные структуры продолжают расти в волне Тейлора. В равных условиях эксперимента при изменении массы *ВВ* от 0.1 до 2.0 кг размеры d , параметры решетки, содержание кристаллической фазы не меняются.

В зависимости от мощности, гетерогенности состава и пористости *ВВ* в экспериментах получены *НА* с размерами d в диапазоне 1.25-32.4 нм. Чем крупнее d , тем больше доля кристаллической фазы и ниже микроискажения кристаллической решетки *НА*. Дальнейший рост частиц происходит за счет коагуляции d в волне Тейлора в области высоких давлений и температур, соответствующих области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода (Лейпунский-Банди). Размеры частиц могут достигать 200 нм. Разработана математическая модель, получены простые закономерности для управления процессом агломерации частиц углерода в условиях детонационного синтеза. Параметры процесса, которыми можно управлять, это – размер взрывной камеры, масса заряда, размер d алмаза. Увеличение характерного размера детонационной камеры (пропорционально квадрату линейного размера) и уменьшение массы заряда приведет к уменьшению размеров агломератов, а увеличение среднего размера d приведет к увеличению размеров агломератов пропорционально четвертой степени d [3].

При использовании смесевых, пористых *ВВ* были получены новые углеродные структуры: октокарбон; фуллерен C-60; лонсдейлит; углеродные структуры с параметрами решетки близкими к алмазу, типа ($a=0,35611$ нм, $c=0,36414$ нм) или ($a=3,5924$ нм, $c=3,6404$ нм). Содержание их достигает в смеси с кубическим алмазом от 7 до 30 %, а размеры d от 15 до 60 нм. Как правило, новые структуры появляются, в термодинамических условиях отличных от промышленного синтеза.

В первичных продуктах синтеза, наряду с алмазными структурами, присутствуют три вида графитовых структур: гексагональная ($a=2,4486$ нм; $c=6,6399$ нм); тригональная ($a=2,4749$ нм; $c=9,0755$ нм); тригональная, дважды объёмно-центрированная ($a=2,4453$ нм; $c=34,7230$ нм). Общее содержание их составляет 50 - 70%, а размеры d от 12 до 70 нм.

НА образуются в весьма неравновесных условиях, в результате этого структура их дефектна, а размеры частиц малы. По данным рентгенофазового анализа параметры решетки *НА* и *ПА* по сравнению с эталоном (0,35672 нм) имеют значения от 0,3547 до 0,3562 нм, микроискажения достигают $(30 - 70) \times 10^{-3}$, то есть решетка сжата давлением 35,4-71,2 ГПа. В продуктах детонации первичного синтеза и в обогащенном алмазе присутствует аморфная фаза до 70%. По данным ИК-спектроскопии искажение кристаллической решетки также связано с наличием и количеством в ее составе примесей атомов кислорода и азота [4]. Следствием изложенного выше, является высокая реакционная способность и наличие избыточной поверхностной энергии в *НА* [5]. Теоретическое значение энтальпии образования, рассчитанное с учетом энергетического вклада отдельных кристаллографических областей и удельной поверхности, составляет 3340-3970 кДж/кг. Экспериментальная величина, рассчитанная по результатам определения теплоты сгорания, составляет 2560-2950 кДж/кг. Избыточная энергия также обнаружена и в первичных продуктах синтеза. В практическом плане этот эффект проявился в росте *d* и зерна *НА* при внешнем воздействии на первичные продукты синтеза. Так установлено, что *d* могут расти в процессе последующего обогащения. Размеры *d* для *НА* и *ПА* выше в 1,5-2 раза, чем их размеры в первичных продуктах синтеза из которых они были выделены [6]. По данным термогравиметрического анализа и дифференциально-сканирующей калориметрии при нагреве образцов первичных и обогащенных продуктов синтеза в области температур 200–400⁰С выделяется энергия иногда соизмеримая с теплотой сгорания, при этом потери массы не происходит. Это свидетельствует, что при нагревании в продуктах синтеза происходит рекристаллизация частиц. Размеры *d* и зерна больше там, где выше температура процесса. При этом увеличивается степень кристалличности и снижаются микроискажения кристаллической решетки. Этот результат имеет не только фундаментальное значение, но и большую практическую значимость. Показывает, что рост кристаллитов *НА* происходит не только на стадии синтеза, но и при их обогащении и последующем температурном воздействии. Важно отметить, что вклад второй стадии на рост микрокристаллитов и зерна *НА* превосходит стадию синтеза. Например, в *НА* удалось увеличить размеры *d* с 3,4 нм до 22,6 нм. При прокаливании также увеличиваются зерна, формируются углеродные структуры высшего порядка (агломераты, пластины, луковички) с размерами от 0,2 до 3-4 мкм и выше. Многие исследователи предполагают, что образование поликристаллов для алмазов *ПА* происходит в волне Тейлора в области термодинамической стабильности алмаза, однако возможно это происходит при обогащении.

Появление новых промышленных образцов детонационных *НА* с разными размерами и реакционной способностью позволит расширить области эффективного использования их в различных областях науки и техники.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакович Г.В., Жарков А.С., Петров Е.А. /Результаты исследований физико-химических процессов детонационного синтеза наноалмазов // Российские нанотехнологии, 2013. Т. 8. №9-10. С. 11-20.
2. Петров, Е.А. Физико-химические свойства наноалмазов детонационного синтеза / Е.А. Петров, А.А. Колесова, А.В. Балахнина, Н.В. Кузнецова, Н.В. Аверьянова, А.Б. Прибавкин // Южно-Сибирский научный вестник.– 2019. – № 3. – с. 121-125.
3. Соловьева, К.Н. Текстура поверхности и субструктура промышленных детонационных наноалмазов / К.Н. Соловьёва, А.А. Колесова, Е.А. Петров, М.А. Химич // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – Т. 34. № 6. – С. 96-100.
4. Kudryashova, O. V. The growth of agglomerates in the conditions of detonation synthesis of diamond / O.V. Kudryashova, E.A. Petrov, A.A. Kolesová // Journal of Physics: Conference Series 1666 (2020) 012024 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1666/1/012024.
5. Кудряшова О.Б. ИЗБЫТОЧНАЯ ЭНЕРГИЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ / О.Б.Кудряшова, Е.А. Петров, А.А. Ветрова // Южно-Сибирский научный вестник.– 2021. – № 3. – с. 58-62.
6. Петров Е.А., Колесова А.А. Эволюция углеродных частиц в процессе получения детонационных наноалмазов // XV всероссийский симпозиум по горению и взрыву. Москва. 2020. с. 124-125.

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕФТЯНЫХ, КАМЕННОУГОЛЬНЫХ И СЛАНЦЕВЫХ ПЕКОВ В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЕВЫХ ИСТОЧНИКОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗОТРОПНЫХ КОКСОВ

Бейлина Н.Ю.^{1,2}, Петров А.В.¹, Трухин Г.О.¹, Швецов А.А.¹

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

beilinan@mail.ru

С 1961 г. при разработке конструкционных графитов производства изделий для атомной отрасли металлургии, авиационной и космической, инструментальной техники других отраслей разработчики и производители продукции использовали существовавшие в России сырьевые источники – изотропный кокс КНПС из пиролизных смол краснодарской малосернистой нефти и каменноугольный пек коксохимических предприятий. В последующий период 1990-1996 годы из-за нерентабельности и устаревшего способа эта технология была утрачена, а производство искусственных графитов переведено на новый для России вид сырья – кокс из каменноугольного пека. В 2009-2015 гг. институтом АО «НИИГрафит» созданы конструкционные графиты нового поколения на основе кокса из каменноугольных и сланцевых смол. Технический уровень разработанных материалов соответствует мировому уровню качества (графиты фирмы TOREY – Япония), или превосходит таковой (графиты фирмы Schunk), но в настоящее время в России не существует стабильного производства сырьевых материалов надлежащего качества, например кокса-наполнителя с уровнем свойств, соответствующих марке КНПС-СМ по ГОСТ 22898-78 и среднетемпературного пека марки А или Б по ГОСТ 10200-2017.

Настоящая работа посвящена теоретическим и экспериментальным исследованиям процесса получения специального кокса с изотропной структурой, отработке технологических параметров подготовки сырья, коксования и прокалики кокса из сырья различной природы: сланцевых, нефтяных и каменноугольных пеков. В лабораторных условиях получено 15 образцов непрокаленных коксов, 35 образцов прокаленных коксов и 3 партии в промышленных электрических печах. Исследован состав, свойства, параметры пиролиза пеков, влияние скорости подъема температуры в процессе нагрева пеков, введения в пеки добавки тонкодисперсных порошков (сажа, кокс) на температуру и скорость газовыделения, выход готового продукта и материальный баланс процесса. Объектами исследования были среднетемпературные (с Тр 65-90 °С) и высокотемпературные (с Тр выше 135°С) пеки и коксы из них. Наибольший выход кокса наблюдается из высокотемпературных пеков. Наивысший выход кокса получен из высокотемпературного каменноугольного пека (86,81 % масс.), наименьший - из сланцевого. С ростом концентрации вводимого в пек углеродного порошка наблюдается увеличение выхода кокса для всех видов сырья. При некоторых различиях в скорости процессов дистилляции и газовыделения из пеков разной природы основные процессы дистилляции жидких продуктов (отгон легких фракций) заканчиваются до 300 °С, далее начинаются процессы термического разложения-термополиконденсации, протекающие параллельно вплоть до образования полукокса.

Исследуя состав и свойства коксов, наряду с изменением действительной плотности (d_n) и текстуры кокса, обращали внимание на изменение в них содержания гетероэлементов (серы, азота), а также зольных примесей в зависимости от природы сырья и концентрации углеродной добавки. d_n полученных коксов снижается пропорционально росту содержания добавки к исходному сырью для всех типов сырья. Так, при использовании каменноугольного сырья d_n с ростом содержания сажи в исходном сырье снижается с 2,10 г/см³ до 2,00 г/см³. Это связано с изменением текстуры образующегося кокса изотропной и менее плотной структуры. Пропорционально снижается средний балл микроструктуры (Бср) с 4,0 до 2,0-3,0. Аналогичное изменение d_n и Бср наблюдается для коксов из нефтяных и сланцевых смол. Введение добавок (5-

10 %) сажи в пеки позволяет при коксовании получить переход от кокса регулярной структуры к изотропному (рис. 1-3)

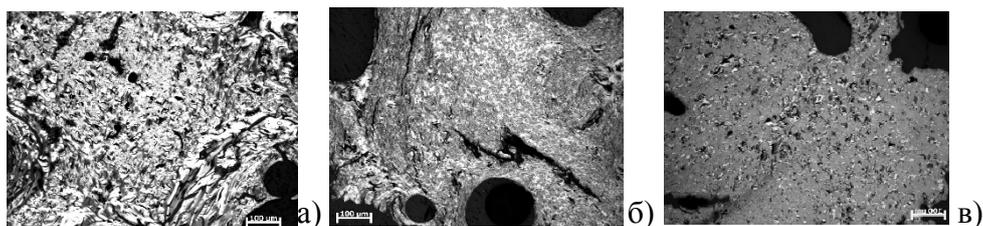


Рис. 1. Микроструктура кокса на основе среднетемпературного каменноугольного пека
а – без добавки, б – с добавкой 5 % сажи, в – с 10 % сажи. Ув. x100

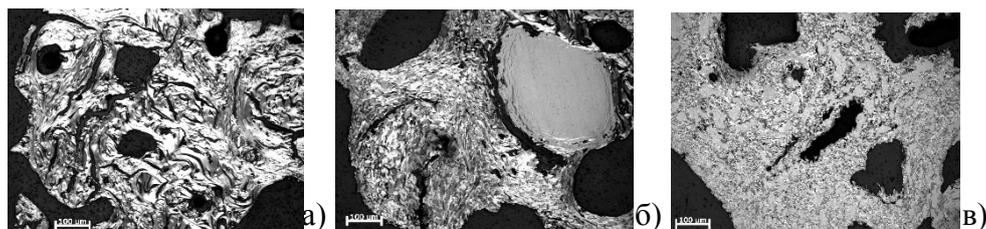


Рис. 2. Микроструктура кокса а – из среднетемпературного нефтяного пека,
б – из нефтяного пека с добавкой 5 % сажи, в – из нефтяного пека с 10 % сажи. Ув. x100

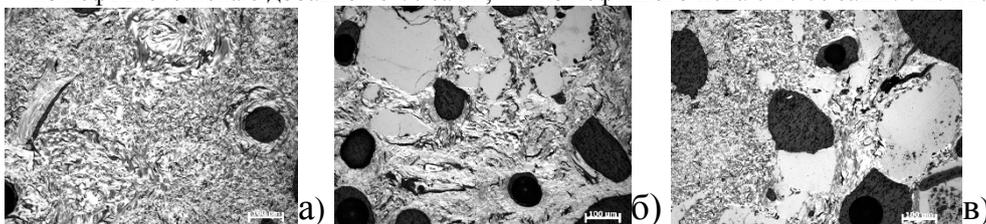


Рис. 3. Микроструктура кокса а – из среднетемпературного сланцевого пека,
б – из пека с добавкой 5% сажи, в – из сланцевого пека с 10 % сажи. Ув. x100

Из параметров d_n и $B_{ср}$ ясно видно, что введением изотропной добавки в сырье коксования можно направленно воздействовать на морфологию кокса. Однако использование углеродной добавки к сырью приводит к достаточно большой неоднородности микроструктуры получаемых коксов, что связано с неоднородностью распределения добавки в исходном сырье.

Анализ экспериментальных данных по прокаливанию коксов при температурах (1100-1300) °С показывает, что с увеличением количества сажи в исходном сырье, в коксе наблюдается незначительное уменьшение содержания азота (на 15 % для каменноугольного сырья с 1,45 % масс. до 1,23 % масс., на ~ 7 % для сланцевого и нефтяного сырья). При этом содержание серы в получаемых коксах с ростом количества добавки в сырье существенно не изменяется (0,27-0,28)% масс. для каменноугольного сырья, (0,31-0,32)% для сланцевого и (0,05-0,07)% для нефтяного. Открытая пористость кокса из различного сырья изменяется по-разному. Так для каменноугольного и нефтяного сырья характерно снижение открытой пористости с увеличением количества добавки в сырье (с 35 до 22 % и с 51 до 43 % соответственно), в то время как на образцах сланцевого кокса наблюдается рост значения открытой пористости с ростом содержания добавки в сырье (с 25 до 30 %). С ростом температуры прокаливания зольность прокаленных коксов на всех видах сырья увеличивается на 40% отн. при температуре 1300 °С, по сравнению с непрокаленными коксами. Показано, что оптимальным для плотности, пористости, микроструктуры получаемых прокаленных коксов является диапазон температур (1200-1300) °С.

Отмечено, что наилучшим на данном этапе из исследованного сырья для получения специального прокаленного кокса с изотропной структурой следует признать среднетемпературный каменноугольный пек с добавкой 10 % масс. сажи и высокотемпературный каменноугольный пек с температурой размягчения выше 135 °С. Полученные данные были использованы для разработки технологической инструкции по получению непрокаленного и прокаленного коксов на производственной площадке АО «НИИГрафит».

УМЕНЬШЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ В ИСХОДНОМ ПАН ВОЛОКНЕ НА СТРУКТУРУ ОКИСЛЕННОГО ВОЛОКНА МЕТОДАМИ УПРАВЛЕНИЯ

Бирюков В.П.

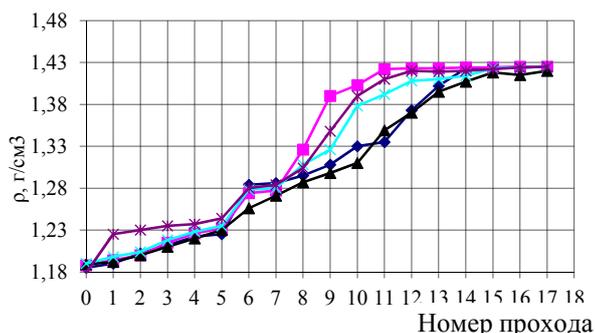
Балаковский инженерно-технологический институт - филиал Национального
исследовательского ядерного университета «МИФИ», г. Балаково

bvp-bittu@mail.ru

Одной из основных проблем, сдерживающих рост механических характеристик углеродных волокон российского производства является недостаточная химическая чистота ПАН-прекурсора отечественного производства. Неорганические примеси, играя роль катализаторов и ингибиторов, случайным образом изменяют реакционную способность ПАН-волокон и приводят к неоднородности структуры и характеристик окисленных волокон [1-5]. Основным решением данной проблемы является создание производства ПАН-волокна с повышенной чистотой и более стабильными свойствами. Но данная проблема может иметь место и для более чистых ПАН волокон при меньшей концентрации примесей на более высоком уровне прочности. Поэтому необходимо использовать и другие возможности для повышения характеристик углеродного волокна. В работе рассматривается постановка задачи снижения влияния нестабильности реакционной способности ПАН волокна на структуру и характеристики окисленного волокна путем применения методов управления.

Большой уровень неорганических примесей в отечественных ПАН волокнах позволил выявить механизмы влияния примесей на процесс термостабилизации [3-5]. На рис. 1 приведены графики изменения плотности ПАН волокон по длине вытянутых из четырехзонной печи термостабилизации жгутов ПАН волокна. При достаточной стабильности средней плотности на выходе печи имеется большой разброс плотности по зонам печи. Т.к. режимы обработки для всех образцов были одинаковые, то полученный разброс определяется изменением реакционной способности исходного ПАН волокна, приводящим к изменению процесса от сигмовидного до экспоненциального.

Анализ в градиентной колонке распределения плотности измельченного ПАН волокна по переходам процесса показал, что процесс идет одновременно



по всему сечению ПАН волокна. В [6] показана возможность малого влияния диффузионных процессов на химические процессы в волокнах малого диаметра и при наличии пор. Но переход от экспоненциального механизма к сигмовидному приводит к увеличению ширины коридора разброса плотности и появлению крупных частиц с высокой плотностью [3-5]. Изменение механизма процесса, ширины коридора по плотности, образование крупных частиц с повышенной плотностью может быть объяснено изменением соотношения скоростей образования и роста зародышей [7].

Если скорость зародышеобразования меньше скорости их роста процесс образуется и проходит в меньшем количестве локальных зерен. Процесс гетерогенный, кинетическая кривая сигмовидная, полимер имеет зернистую структуру. При повышении скорости зародышеобразования образуется большее количество мелких зерен, равномерность структуры повышается, кинетическая кривая смещается к экспоненциальной. Наличие недоокисленных и переокисленных зон в окисленном ПАН волокне при сигмовидном процессе приводит, соответственно, к возможности их деструкции на термостабилизации или термическому разложению на предкарбонизации. Это приводит к снижению характеристик получаемого углеродного волокна. Кроме того, получение сигмовидных кривых кинетики приводит к увеличению времени активации и снижению производительности.

Таким образом, для повышения равномерности структуры окисленного ПАН волокна необходимо стремиться к экспоненциальному закону изменения плотности, что является косвенным показателем получения мелкозернистой структуры. Управляющим фактором, с помощью которого можно влиять на вид кинетической кривой, является температура обработки. Теоретический анализ и экспериментальные кинетические кривые при разных температурах [3-5] показывают, что повышение температуры сдвигает процесс в сторону экспоненциальной кинетики. Это объясняется тем, что при повышении температуры при текущих составе и концентрации примесей температурный порог начала химических процессов превышает в большем количестве элементарных точек, что также приводит к увеличению количества ядер, уменьшению их размеров и повышению равномерности структуры. Таким образом, для получения максимальной мелкозернистости структуры окисленного ПАН волокна необходимо вести процесс на максимальной возможной температуре, ограниченной сверху возможностью термического разложения ПАН-волокна. Следует отметить, что такой режим также соответствует максимальной возможной производительности линии. Для реализации процессов на максимальной возможной температуре с ограничениями используются системы экстремального управления, которые отслеживают движения экстремума, или производят управление по косвенным показателям, стабилизация которых обеспечивает экстремальное управление процессом [8].

Структурная схема системы управления для четырехзонной печи окисления, в основу работы которой заложены оба данных принципа управления, приведена на рис. 2. Система включает печь термостабилизации, трое валцов с блоками управления скоростями В1-В3 для натяжения и ориентационной вытяжки ПАН-волокна, датчики скорости волокна v_1-v_3 , датчики температуры воздуха на входах $T_{11}-T_{41}$ и выходах зон $T_{12}-T_{42}$, датчики плотности ПАН волокна на выходах зон (лабораторные анализы) $\rho_1-\rho_4$. На схеме также обозначены управляющие воздействия на скорости валцов $u_{v1}-u_{v3}$ и на температуру воздуха на входе в зоны $u_{T11}-u_{T14}$.

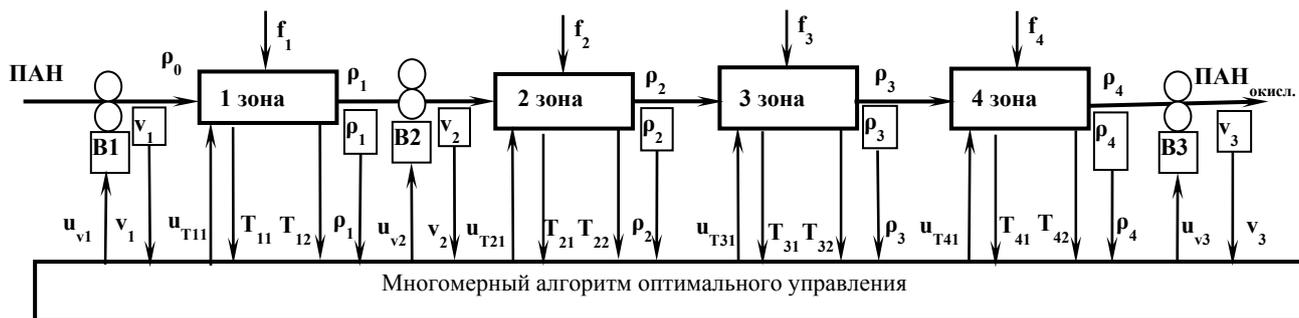


Рис. 2. Оптимальная система управления

Термическая обработка ПАН-волокна производится нагретым воздухом, циркулирующим по замкнутому контуру – калорифер-зона печи-калорифер. Вначале воздух разогревает волокно до температуры начала химических процессов, затем волокно, вследствие экзоэффекта, начинает выделять тепло. Часть выделяющегося тепла идет на нагрев волокна, часть снимается и уносится циркулирующим воздухом. Перепад температур воздуха на входе и выходе является косвенным показателем соотношения количества выделяющегося тепла и уносимого воздушным потоком.

Пусть в начальный момент процесс настроен и идет стабильно. Температура входного воздуха обеспечивает получение экспоненциального процесса. Выделяющееся тепло снимается воздухом. При этом имеется стабильный перепад температур входного и выходного воздуха. Повышение реакционной способности ПАН волокна приводит к появлению градиента перепада температур. Это является показателем, что при данной температуре увеличилось выделение тепла, а возможности печи по съему тепла исчерпаны. Система уменьшает температуру входного воздуха на величину, обеспечивающую нулевой градиент перепада температур и заданный запас от термического разложения волокна.

При падении реакционной способности исходного ПАН волокна появляются отрицательный градиент и снижение самого перепада температур. Это показывает, что происходит снижение интенсивности химических процессов и возможен переход к сигмоидальному режиму. Система совершает цикл поиска новой экстремальной температуры. Она медленно непрерывно (или пошагово) поднимает температуру входного воздуха до получения нулевого градиента перепада темпера-

тур и затем (возможно) несколько снижает температуру для обеспечения запаса устойчивости процесса от термического разложения волокна.

Изменение реакционной способности ПАН волокна, температур по зонам будет приводить к перераспределению плотностей на выходах зон. Влияние изменения температуры на плотность могут частично компенсироваться путем корректировки скоростей вальцов по прямым каналам управления. Для устранения оставшейся вследствие неточности моделей прямых каналов управления ошибки служит система стабилизации плотности окисленного ПАН волокна на выходе печи путем корректировки скорости входных вальцов. При этом скорости промежуточных и выходных вальцов корректируются согласно заданных режимов по удлинению или усадке ПАН волокна на переходах печи. Таким образом система отслеживает изменение реакционной способности ПАН волокна и ведет процесс на максимальной возможной температуре, обеспечивая максимальное приближение к экспоненциальной кинетической кривой и максимальной мелкозернистости и, следовательно, к максимальной равномерности структуры окисленного ПАН волокна. Одновременно система проводит процесс на максимальной возможной производительности.

Полученные результаты.

1. Показано, что для повышения равномерности микроструктуры окисленного ПАН волокна путем обеспечения ее максимальной возможной мелкозернистости необходимо стремиться к экспоненциальному закону изменения плотности. Для этого необходимо проводить термостабилизацию ПАН волокна на максимальных возможных температурах с учетом запаса для исключения термического травмирования волокна.
2. Предложен способ и система экстремального управления температурным режимом процесса термостабилизации по косвенному показателю – перепаду температуры на входе и выходе зон печи, обеспечивающий проведение процесса на максимальных возможных температурах для смещения процесса к экспоненциальной кинетике с исключением возможности попадания в зону термического разложения.
3. Возможность применения данного подхода подтверждена применением режима температурной активации в производственных условиях при обработке двойного [9] и тройного ПАН сополимеров, показавших смещение процессов в сторону экспоненциальной кинетики и снижение продолжительности обработки. Возможность выявления экзоэффекта датчиками температуры подтверждена экспериментально при обработке тройного ПАН сополимера в лабораторной печи.
4. Возможность создания надежной системы управления, реализующей алгоритм управления градиентом температуры, подтверждается существующими надежными системами управления мощностью ядерных реакторов на АЭС, обеспечивающих изменение мощности путем переключения на управление скоростью изменения мощности с возвратом на управление мощностью после выхода на заданную мощность [8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие материалы.- М.: Химия, 1974.-376 с.
2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. –М.:Варшавский, 2007. –500с.
3. Бирюков В.П. Оптимизация процесса термостабилизации при получении углеродного волокна на основе ПАН. Автореферат дисс. докт. техн. наук. ФГУП «НИИГрафит». М. 2002.44с.
4. Бирюков В.П., Мурина А.С. Температурная активация процесса термостабилизации в производстве углеродных волокон. Материалы VIII ежегодной международной научно-практической конференции (научная статья). Композитный мир, 2015, с.20-26.
5. Virukov V., Murina A., Murin S. Reduction of mineral impurities influence on thermal treatment of acrylic fibers. Materials Today: Proceedings 5(2018) 26160-26165.
6. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. Л.: Химия, 1990.-288 с.
7. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. -М.: Мир, 1972. -556 с.
8. Методы классической и современной теории автоматического управления. Т.1-5/Под ред. К.А.Пупкова, Н.Д.Ягупова.-М.:МГТУ им. Н.Э Баумана, 2004.
9. Бирюков В.П., Плотников А.М. Способ получения углеродного волокна. D01F9/22. 1999.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЗМА ЗАПАСАНИЯ ЭНЕРГИИ В НЕГРАФИТИЗИРУЕМОМ УГЛЕРОДЕ КАК АНОДНОМ МАТЕРИАЛЕ ДЛЯ МЕТАЛЛ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

**Бобылёва З.В.¹, Дрожжин О.А.^{2,3}, Рязанцев С.В.³, Алексеева А.М.², Петерс Г.С.⁴,
Абакумов А.М.³, Антипов Е.В.^{2,3}**

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

³ Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

⁴ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", г. Москва

zoyamostovik@gmail.com

Неграфитизируемый углерод (в англоязычной литературе “hard carbon”) является одним из самых перспективных анодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Данные материалы отличаются высокой емкостью (выше 250 мАч/г) и стабильным циклированием, простотой синтеза и недорогой стоимостью прекурсоров [1]. Наибольший интерес данный материал представляет в области натрий-ионных аккумуляторов (НИА), так как графит, известный материал в технологии литий-ионных аккумуляторов (ЛИА), отличается низкой емкостью в случае с НИА [2].

Для неграфитизируемых углеродных материалов характерна турбостратно-разупорядоченная структура, где на стыке графеноподобных слоев присутствуют закрытые микропоры со средним диаметром до 2 нм [3]. Предполагается, что такие материалы включают в себя несколько позиций для взаимодействия с ионами щелочных металлов [4]. Существует несколько моделей, которые по-разному интерпретируют процессы, происходящие в ходе зарядно-разрядного циклирования неграфитизируемого углерода [1]. Выявление особенностей взаимодействия неграфитизируемого углерода и катионов различных щелочных металлов остается актуальной научной задачей.

Данная работа посвящена синтезу неграфитизируемых углеродов из глюкозы. Показано, как методика предобработки глюкозы влияет на морфологию неграфитизируемого углерода. Электроды из полученных материалов были исследованы методом гальваностатического циклирования в электрохимической ячейке с противоэлектродом из металлического натрия/лития. Было продемонстрировано, что оптимизация синтеза неграфитизируемых углеродов способствует увеличению кулоновской эффективности до 89% с удельной емкостью до 330 мАч/г в натрий-ионной полуячейке и с удельной емкостью до 480 мАч/г в литий-ионной полуячейке.

Механизм внедрения ионов натрия в структуру неграфитизируемого углерода был исследован с помощью линейной вольтамперометрии, *in operando* КР-спектроскопии, *in operando* порошковой дифракции, *ex situ* просвечивающей электронной микроскопии и *ex situ* малоуглового рассеяния рентгеновских лучей. Комбинация данных методов позволила установить взаимосвязь между электрохимическими характеристиками и физическими параметрами неграфитизируемого углерода. Предложена модель запасания энергии в неграфитизируемом углероде. Так, первая стадия процесса условно может быть разделена на поверхностно-контролируемые процессы, в которые может входить адсорбция на дефектах в графеноподобных слоях, и внутренние: помимо адсорбции на наклонном участке осуществляется интеркаляция ионов натрия в наиболее доступные участки между слоями в графитоподобной упаковке. На участке плато интеркаляция становится энергетически более затрудненной (вероятно, из-за уменьшения концентрации доступных позиций) и может быть сопряжена с внедрением ионов натрия в микропоры материала.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 17-73-30006-П.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saurel D. et al. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization //Advanced Energy Materials. – 2018. – Т. 8. – №. 17. – С. 1703268.
2. Moriwake H. et al. Why is sodium-intercalated graphite unstable? //RSC Advances. – 2017. – Т. 7. – №. 58. – С. 36550-36554.
3. Kubota K. et al. Structural analysis of sucrose-derived hard carbon and correlation with the electrochemical properties for lithium, sodium, and potassium insertion //Chemistry of Materials. – 2020. – Т. 32. – №. 7. – С. 2961-2977.
4. Stratford J. M. et al. Correlating local structure and sodium storage in hard carbon anodes: insights from pair distribution function analysis and solid-state NMR //Journal of the American Chemical Society. – 2021.

ВЗАИМОСВЯЗЬ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ СТРУКТУР, СОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОД И ФЕРРОМАГНЕТИК

Богданов А.В.

Новороссийский политехнический институт (филиал)
федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования
«Кубанского государственного технологического университета»

bogdanov50@gmail.com

Введение. Механическая прочность и электропроводность структур, содержащих углерод и ферромагнетик, когда одно из этих веществ является основным – матрицей, а второе – незначительным, порядка одного процента молекулярным включением, но существенно определяющим электрофизические свойства матрицы взаимосвязаны, так как обусловлены одинаковым потенциальным полем – кулоновским. Целью работы является построение обобщённого механизма электрофизических свойств синтетических алмазов, содержащих включения ферромагнитных металлов-растворителей и обуславливающих появление магнитных свойств, а также металлов, содержащих включения карбидов [1, с. 85-99].

Кинетическая энергия микрочастиц в узлах кристаллической решётки твёрдых тел отождествляется с квазичастицами – фононами, максимальная частота которых ω_{MAX} определяет **температуру Дебая** T_D , характеризующую основные их электрофизические свойства:

$$T_D = \frac{h}{k} \omega_{MAX}, \quad (1)$$

где h, k - постоянные Планка и Больцмана, соответственно.

Описание электрофизических свойств веществ, содержащих инородные включения (кристаллиты) по размеру на несколько порядков больших за размеры атомов, в квантовой теории твёрдого тела встречает серьёзные трудности:

Результаты. Предлагаемая модель включает потенциальный барьер между матрицей и включением, по обе стороны которого образуются донорно-акцепторные пары (ДАП). Статистическое распределение ДАП по их размеру r определяется вероятностью найти от нейтрального акцептора N_0 (для вещества с дырочной проводимостью) парный атом компенсирующей примеси нейтрального донора N_{do} .

$$G(r) = 4\pi r^2 N_{do} \exp\left(-\frac{4\pi N_{do} r^3}{3}\right). \quad (2)$$

Потенциальный барьер между матрицей и включением обнаружен нами в СПА при исследовании синхронных скачков тока и люминесценции в местах металлических включений (наблюдаемых под микроскопом), характерных для микроплазм [2]. Микроплазмы образуются только в выпрямляющих переходах при обратном смещении, когда напряжённость электрического поля достаточна для создания ударной ионизации носителей заряда.

Прочность металлов, рассчитанная теоретически с учётом силы сцепления между двумя атомами в кристаллической решётке, оказалась в десятки и сотни раз выше определяемой экспериментальным путём. Поэтому в настоящее время основной моделью разрушения металлов является дислокационная модель трещин Гриффитса. Учёт электрических зарядов противоположной полярности на поверхности трещин Гриффитса в предлагаемой модели (рис. 1) поясняет возникновение максимальной напряжённости механических напряжений σ_0 на краях трещины, поверхностную плотность энергии, накопление механических напряжений и необратимую пластическую деформацию на концах трещины

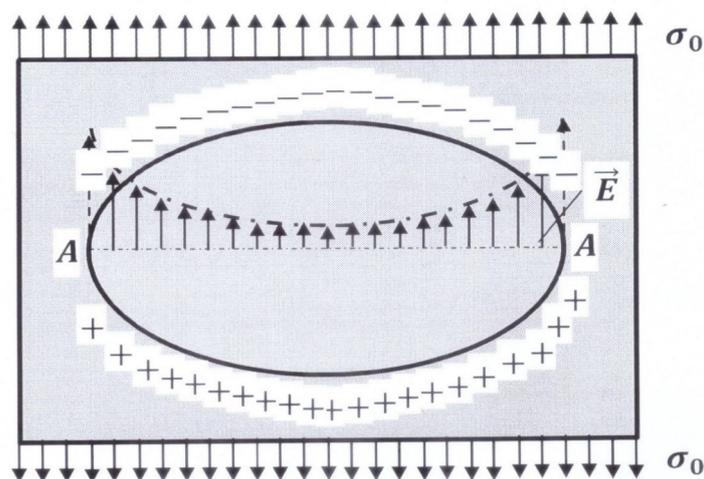


Рис. 1. Распределение напряжённостей электрического поля внутри щели Гриффитса

Расстояния между противоположными поверхностями трещин Гриффитса соответствует в нашей модели размеру ДАП. При достижении напряжённости электрического поля \vec{E} в этих областях, достаточных для ударной ионизации атомов, возникают, как и в алмазе, микроплазмы, приводящие к точечному разогреву на сотни градусов и необратимой пластической деформации. Таков механизм усталостных напряжений в металлах. Разрушение металла соответствует исчезновению зарядов на стенках трещины в результате рекомбинации носителей заряда в ДАП.

Предположим, что при температуре Дебая скорость захвата дырок на акцептор (для СПА p – типа проводимости), пропорциональная $\exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$ равна скорости рекомбинации носителей заряда в ДАП, пропорциональной $\exp\left(-\frac{2R}{a_B}\right)$. Отсюда получаем линейную зависимость температуры Дебая T_D от Боровского радиуса атома в ДАП a_B , расположенной между разнородными молекулами, относительной диэлектрической проницаемости ε и размера ДАП R .

$$T_D = \frac{q^2}{4(2\pi)^{\frac{1}{3}} \cdot k \cdot \varepsilon_0} \frac{a_B}{\varepsilon R^2} = 2,84 \cdot 10^{-5} \frac{a_B}{\varepsilon R^2}. \quad (3)$$

Полученная прямая пропорциональность температуры Дебая от прочности (3), определяемой силой кулона $F = \frac{q^2}{4\pi\varepsilon_0 R^2}$, подтверждена экспериментально [3], но трудно объяснима в квантовой модели. Причиной существенного изменения свойств вещества при наличии в нём незначительного, порядка одного процента включений является неоднородное по объёму распределение напряжённости электрического поля и вызываемого им неоднородное распределение механических напряжений. Данная модель поясняет изменение структуры металлов при их магнитно-импульсной обработке, необъяснимую в квантовой модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. Новиков Н.В., Кочержинский Ю.А., Шульман Л.А. и др. Физические свойства алмаза. Справочник. Киев: «Наукова думка», 1987. 192 с.
2. Богданов, А.В., Викулин И.М., Богданова Т.В. Исследование микроплазменного пробоя в контакте металл – полупроводниковый алмаз // ФТП. 1982. Т. 16, вып. 6. - С. 1124.
3. Хентов, В.Я. Связь прочностных характеристик металлов с температурой Дебая [Электронный ресурс] // Международный научно-исследовательский журнал. 2014. №1 (20), часть 1. – С. 96-98. URL: <http://www.research-journal.org>.

ТЕМПЕРАТУРНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕР-ГРАФЕНОВОГО КОМПОЗИТА ПРИ ТЕРМОАКУСТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

Бойко Е.В.^{1,2}, Костогруд И.А.², Пильник А.А.², Смовж Д.В.²

¹ Новосибирский Государственный Университет, Новосибирск

² Институт теплофизики им. С. С. Кутателадзе СО РАН, Новосибирск

renboyko@gmail.com

Физическая картина термоакустического эффекта может быть описана следующим образом: при прохождении переменного электрического тока через тонкую проводящую плёнку, происходит выделение тепла на её поверхности, что приводит к локальному нагреву окружающей атмосферы. Периодические изменения температуры поверхности, приводят к локальному изменению давления воздуха и возникновению звуковых колебаний.

Отличительная особенность устройств, генерирующих звук благодаря термоакустическому эффекту (в сравнении с традиционными звуковыми эмиттерами), является отсутствие механически подвижных частей. Также термоакустические устройства позволяют получать звуковое излучение с частотой вплоть до 500 кГц [1]. Однако, несмотря на то, что данный эффект известен уже достаточно продолжительное время, существует ряд трудностей, нерешенных до сих пор. Основные проблемы заключаются в ряде ограничений при выборе материала, из которого будет выполнено термоакустическое устройство. Эффективный термоакустический эмиттер должен отвечать следующим требованиям: 1) Обладать низкой удельной теплоемкостью и высокой теплопроводностью, для равномерного прогрева всей поверхности, формирования плоской (насколько это возможно) звуковой волны и, соответственно, для возможности генерации высокочастотного звукового излучения; 2) Эффективно передавать тепло окружающей среде, с минимальными тепловыми потерями, связанными с контактом проводящего слоя с подложкой; 3) Обладать достаточной площадью проводящей поверхности для создания необходимого звукового поля.

Идеальным материалом, отвечающим всем вышеперечисленным требованиям, является графен, выращиваемый методом химического осаждения из газовой фазы. Данный материал, обладая стабильной двумерной структурой, имеет высокую теплопроводность 5300 Вт/м*К [2] и по этому критерию превосходит большинство материалов. Кроме того, толщина однослойной графеновой пленки составляет 0.3 нм [3], что обеспечивает очень низкую удельную теплоемкость в сравнении с тонкими металлическими пленками, традиционно используемыми в качестве термоакустического преобразователя. Такое сочетание свойств в одном материале делает графен превосходным кандидатом при создании термоакустических устройств. Однако, остается вопрос об эффективной передаче тепла окружающей атмосфере, а также вопрос выбора подложки [4], на которой будет располагаться проводящий графеновый слой.

С целью более глубокого изучения влияния подложки на эффективность термоакустического преобразователя, в данной работе будет рассмотрено температурное распределение на поверхности полимер-графенового композита, а также оценена температура, которой достигает проводящее графеновое покрытие в течение одного периода нагрева.

Синтез графена был произведен при помощи метода химического осаждения из газовой фазы. Подробное описание процедуры приведено в работе [5].

Экспериментально исследован процесс распределения тепла в многослойном композите, состоящем из графена, полимера PET/EVA и медной подложки, при термоакустическом эффекте. Была сформирована теоретическая модель, на основании которой получено распределение температуры вдоль поверхности полимер-графеновых образцов. Рассчитаны значения температур, до которых нагревается графеновая плёнка за один период нагрева при различных мощностях, рис. 1.

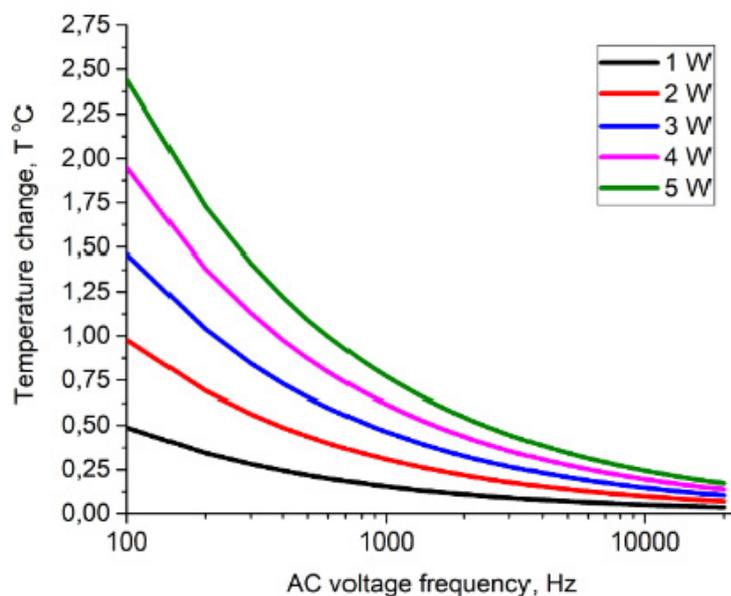


Рисунок 1. Максимальные значения температуры прогрева графенового покрытия в зависимости от частоты прикладываемого напряжения для различных величин вкладываемой электрической мощности.

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИТ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Q. Zhou, J. Zheng, S. Onishi, M.F. Crommie, A.K. Zettl, Graphene electrostatic microphone and ultrasonic radio // Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 112 (2015) 8942–8946
2. A.A. Balandin, S. Ghosh, W. Bao, I. Calizo, D. Teweldebrhan, F. Miao, C.N. Lau, Superior thermal conductivity of single-layer graphene // Nano Lett. 8 (2008) 902–907
3. Z.H. Ni, H.M. Wang, J. Kasim, H.M. Fan, T. Yu, Y.H. Wu, Y.P. Feng, Z.X. Shen, Graphene Thickness Determination Using Reflection and Contrast Spectroscopy // Nano Lett. 7, 9, (2007), 2758–2763
4. J.W. Suk, K. Kirk, Y. Hao, N.A. Hall, R.S. Ruoff, Thermoacoustic sound generation from monolayer graphene for transparent and flexible sound sources // Adv. Mater. 24 (2012) 6342–6347
5. Kostogrud I. A., Boyko E. V., Smovzh D. V., Formation of graphene on the surface of copper under the conditions of chemical deposition from the gas phase // J. Phys.: Conf. Ser. (2018) 1105 012139

ОПЫТ РАЗРАБОТКИ ПОРИСТЫХ СРЕДНЕЗЕРНИСТЫХ ГРАФИТОВ ДЛЯ ОБЪЕМНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ НА ОСНОВЕ ПЕКОВЫХ КОКСОВ

Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Вербец Д.Б., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

i.bubnenkov@mail.ru

Прекращение выпуска в 1994 году нефтяного пиролизного кокса (КНПС), используемого при производстве практически всех видов конструкционных графитов в РФ, в том числе для объемного силицирования потребовало создание технологий с использованием альтернативных видов коксов.

В качестве наполнителей среднезернистых графитов (СЗГ) для объемного силицирования были использованы несколько видов пековых коксов: АО «Мечел-Кокс», ОАО «Северсталь», АО «Евраз НТМК».

Пористые графиты получали на производственном участке АО «НИИГрафит». После процесса карбонизации из заготовок диаметром 195 мм и высотой 220 – 250 мм были изготовлены образцы диаметром 25 мм и высотой 50 мм, которые затем обрабатывали в электровакуумной печи в атмосфере аргона в широком диапазоне температур от 1000 до 2800 °С. Рентгеноструктурный анализ материалов проводили на рентгеновской установке ДРОН-4 со сцинтилляционным счетчиком и автоматической записью рефлексов отражения и их интенсивности. Съемку осуществляли на монохроматизированном медном излучении. Удельное электрическое сопротивление определяли четырехзондовым методом, также исследовали характеристики пористой структуры.

Цель работы состояла в сравнении характеристик исходных пористых графитов, полученных с использованием различных пековых коксов и определении основных факторов, определяющих процесс силицирования материалов данного класса.

Анализ полученных результатов по свойствам исходного среднезернистого графита и силицированного графита, полученного на его основе, показал, что на коксе АО «Мечел-Кокс» невозможно получить величины требуемых характеристик как на исходном графите, предназначенном для объемного силицирования, так и для силицированного материала. Исходный графит имеет пониженные значения общей и открытой пористости и высокие значения удельного электросопротивления, обусловленные низкой степенью графитации. Закономерным следствием указанных отклонений является низкая плотность силицированного графита и сравнительно невысокое содержание карбида кремния.

Проведен сравнительный анализ основных характеристик среднезернистых графитов для объемного силицирования, изготовленных на коксах ОАО «Северсталь» и АО «Евраз НТМК». Установлено, что графитируемость СЗГ, полученного на коксе АО «Евраз НТМК» значительно ниже данного параметра материала из кокса производства ОАО «Северсталь» (рис.1а, 1б, 2а, 2б). По этой причине содержание карбида кремния в широком диапазоне температур обработки (ТО) для силицированных графитов, полученных из СЗГ на коксе АО «Евраз НТМК» также меньше, чем на материале из кокса ОАО «Северсталь» (рис.3а). Для обоих материалов разупорядочение структуры в интервале 2000 – 2100 °С подтверждается на основе зависимостей изменения межплоскостного расстояния и содержания зольных примесей от ТО (рис.1а и 1б, 2б, 3б). На основе хода зависимостей изменения истинной плотности от ТО для исследованных материалов (рис. 2б) сделано предположение, что при температуре обработки 2600 °С также происходит разупорядочение структуры перед дальнейшей графитацией. По характеру изменения удельного электрического сопротивления порошка изотопа ¹³С ранее [1] была высказана возможность ступенчатого характера изменения структуры углерода при графитации, причем при температурах 2000-2100 °С и 2600 °С наблюдается частичное разупорядочение.

Показано на двух видах СЗГ, что основными параметрами, определяющими процесс силицирования являются: высота кристаллитов, межплоскостное расстояние, истинная плотность, открытая и общая пористость.

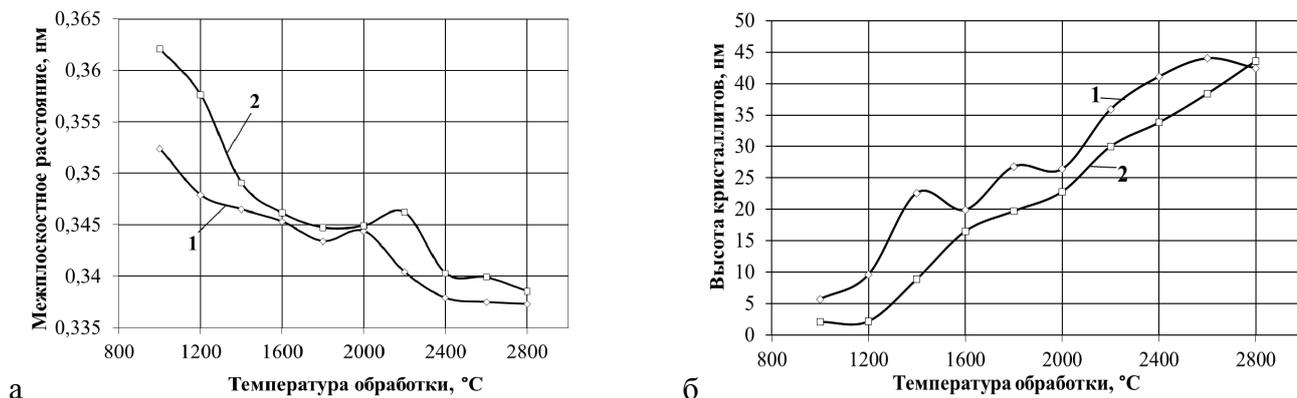


Рисунок 1 – Зависимость межслоевого расстояния (а) и высоты кристаллитов (б) от температуры обработки для СЗГ на коксе ОАО «Северсталь» (1) и АО «Евраз НТМК» (2).

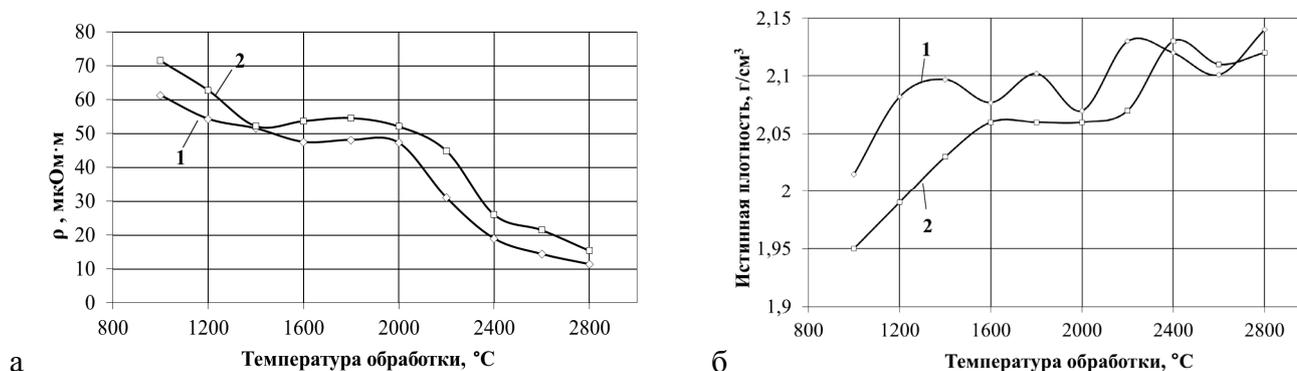


Рисунок 2 – Изменение удельного электрического сопротивления (а) и истинной плотности (б) от температуры обработки для СЗГ на коксе ОАО «Северсталь» (1) и АО «Евраз НТМК» (2).

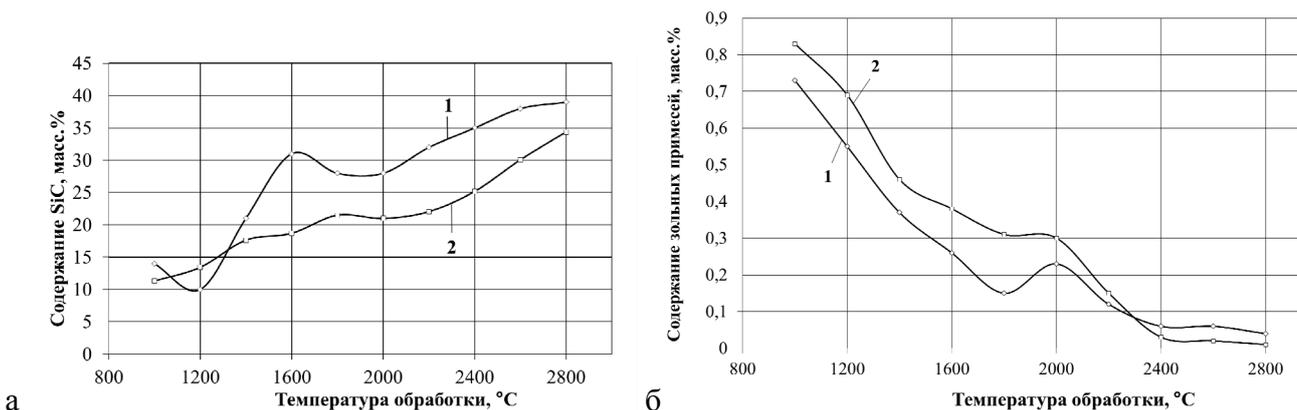


Рисунок 3 – Влияние температуры обработки СЗГ на коксе ОАО «Северсталь» (1) и АО «Евраз НТМК» (2) на содержание карбида кремния (а) и зольных примесей (б).

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубненко И.А., Сорокин А.И., Котосонов А.С., Виргильев Ю.С. и др. Особенности графитации углерода на основе изотопа ^{13}C // Химия и химическая технология. 2010. Т 53. Вып. 10. С. 64 – 68.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ В ВИДЕ С-ЦЕНТРОВ, В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 450-973К

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

ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

buga@tisnum.ru

Впервые был изучен эффект Холла в синтетических монокристаллических алмазах, умеренно легированных азотом, в диапазоне температур 450К-973К. Кристаллы с $(2,4-3,6) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ концентрацией донорного азота в виде изолированных атомов замещения (С-центры), и менее 10^{18} см^{-3} А-центров, были выращены методом температурного градиента при высоком давлении и высокой температуре (TG-HPHT). Два тонких образца квадратной формы с кристаллографическими ориентациями (100) и (334) были изготовлены из разных кристаллов, а омические электрические контакты Ti-Pt были изготовлены методом магнетронного напыления для измерений электрической проводимости и коэффициента Холла методом ван дер Пау (Рис.1).

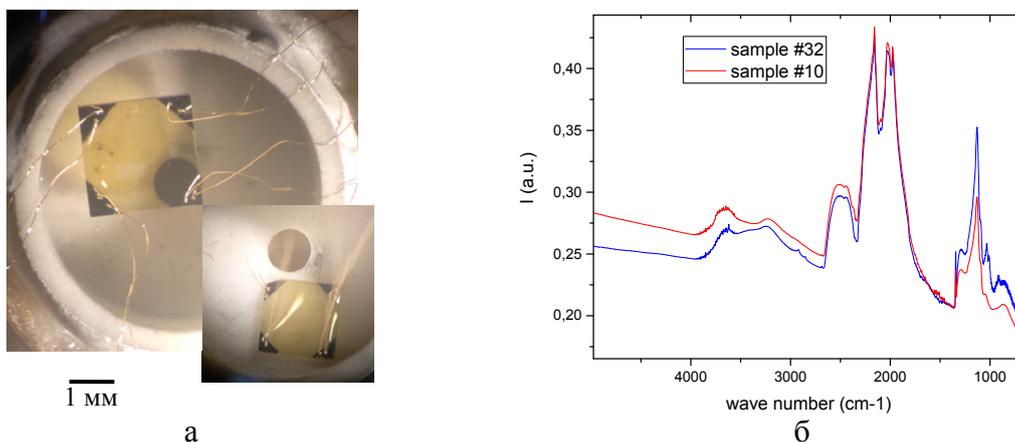


Рис. 1. Фотографии экспериментальных образцов, вырезанных из легированных азотом монокристаллов синтетического алмаза, в нагревателе (а); ИК-спектры поглощения исследованных образцов (б).

На рис. 1,б) приведены ИК-спектры поглощения исследованных экспериментальных образцов. Измерения электрического сопротивления и коэффициента Холла проводились с помощью установки LakeShore Cryotronics -775 Hall Measurement System в нагревательной системе Linkam-TS1000. Анизотропия электрических свойств не наблюдалась.

На рис. 2 а,б) приведены результаты измерения зависимости удельного сопротивления и модуля отрицательного коэффициента Холла от температуры. В первом приближении эти зависимости в Аррениусовых координатах близки к линейным. На рис 2 в,г) показаны рассчитанные на основании экспериментальных данных температурные зависимости Холловской подвижности свободных электронов и их концентрация в приближении слабой компенсации.

Концентрация свободных электронов достигала $5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ при $T=973\text{К}$, в то время как электрическое сопротивление уменьшилось до $2 \text{ кОм} \cdot \text{см}$. Холловская подвижность электронов уменьшилась с 300 до $70 \text{ см}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ в диапазоне температур $550 - 973 \text{ К}$, что сопоставимо с подвижностью дырок в этом диапазоне температур в монокристаллических алмазах, легированных бором с аналогичной концентрацией акцепторов. Энергия активации электропроводности составляла $E_a = 1,35 \pm 0,01 \text{ эВ}$, в то время как расчетное значение энергии ионизации доноров $E_D = 1,40 \pm 0,02 \text{ эВ}$. Расчетная величина компенсации оказалась равной около $N_A/N_D \sim 0,13$.

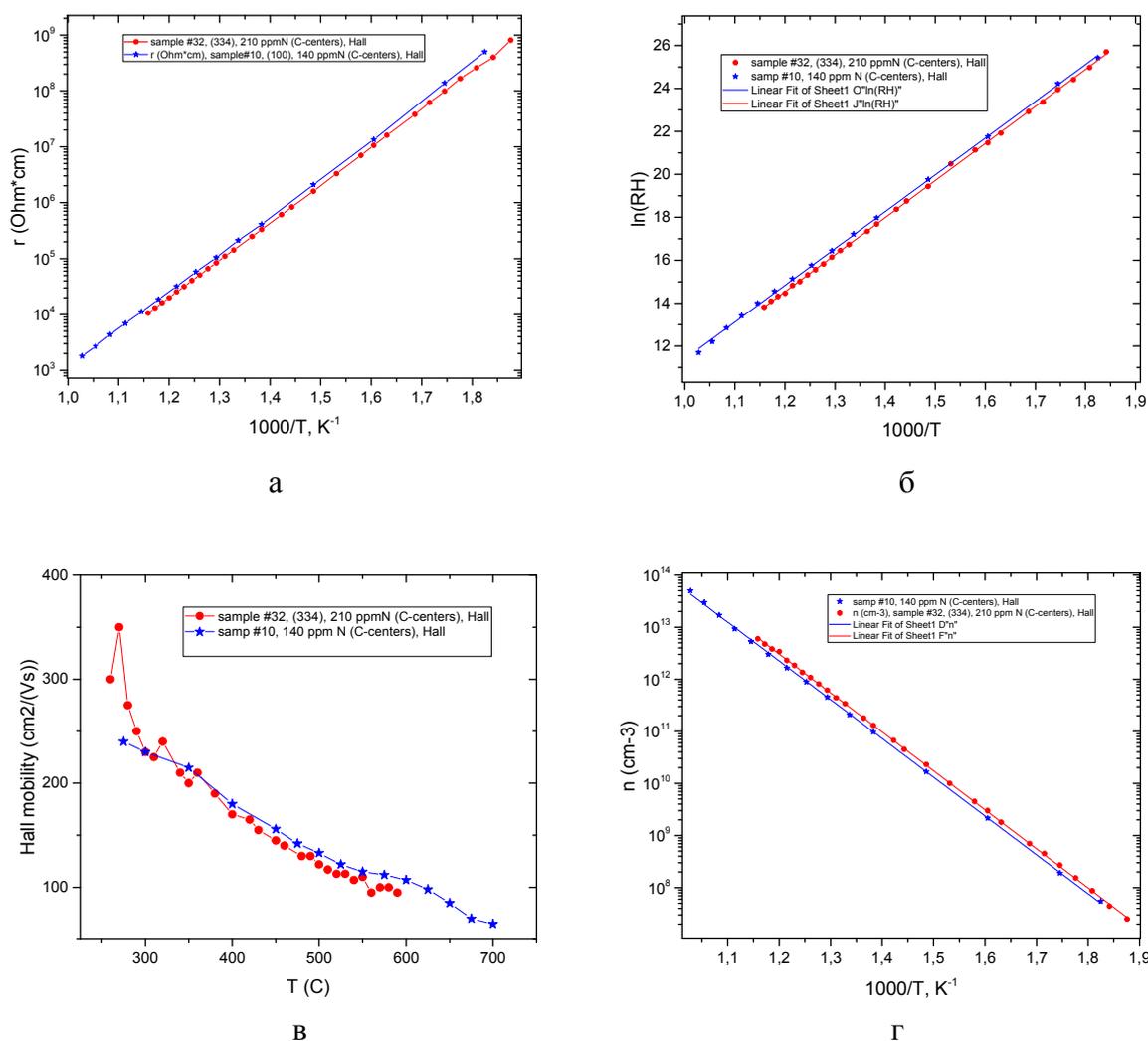


Рис.2. Температурные зависимости экспериментально измеренных значений удельного сопротивления (а) и модуля отрицательного коэффициента Холла (б), и рассчитанные на основании этих данных в приближении слабой компенсации зависимости Холловской подвижности (в) и концентрации свободных электронов (г).

Полученные экспериментальные данные были проанализированы теоретически с использованием известных моделей глубоких донорных центров в алмазе [1]. На основании этих моделей были рассчитаны температурные зависимости Холловской и дрейфовой подвижности свободных электронов. Измеренные значения Холловской подвижности близки к значениям для беспримесного алмаза в выбранном диапазоне температур. Полученные данные будут использованы при разработке новых алмазных электронных устройств, в частности для высокотемпературных применений.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта РФФИ-ГФЕН № 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

1. I. Stenger, M.-A. Pinault-Thaury, N. Temahuki, R. Gillet, S. Temgoua, H. Bensalah, E. Chikoidze, Y. Dumont, and J. Barjon : J. Appl. Phys. 129, 105701 (2021); doi: 10.1063/5.0044326

АДМИТТАНС-СПЕКТРОСКОПИЯ ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР 2-400К

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

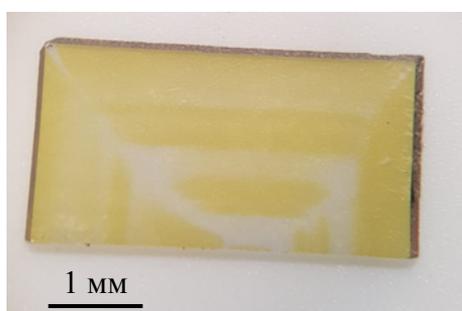
ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

buga@tisnum.ru

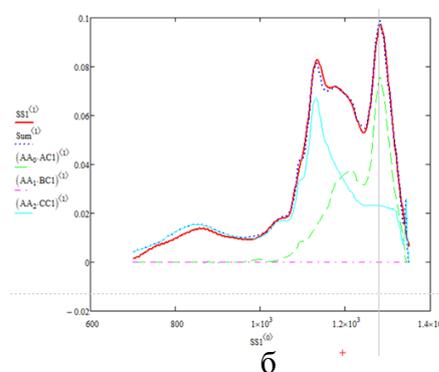
Адмиттанс-спектроскопия является разновидностью импедансной спектроскопии легированных широкозонных полупроводников [1-3]. В основе этого метода лежит явление увеличения электрической проводимости в структуре металл-полупроводник с барьером Шоттки при характерном значении температуры, когда частота процессов захвата носителей заряда сравнивается с характерной частотой их высвобождения из локализованных состояний. В таком случае наблюдается гауссовский пик зависимости реальной части проводимости от температуры (адмиттанс-пик) и ступенчатое изменение мнимой части адмиттанса. Амплитуда адмиттанс-пика, его полуширина и зависимость от частоты переменного напряжения позволяют оценить важные параметры носителей заряда, такие как энергия активации и сечение захвата. В частности, этим методом были исследованы кристаллы алмазов, легированных фосфором [1] и бором [2,3].

Азот в виде одиночных примесных атомов (С-центры), также является донорной примесью в алмазе, однако помимо С-центров, обычно наблюдаются также другие азотные примесные центры, как например А- и В-центры, состоящие из 2-х и 4-х атомов азота, соответственно. Помимо азота, В-центр включает в себя вакансию. Кроме того, важными с точки зрения применения легированных азотом алмазов, являются азот-вакансионные комплексы (NV-центры). Поэтому высокочастотные исследования легированных азотом алмазов представляют большой интерес как с фундаментальной точки зрения, так и для практических применений.

В данной работе были выращены методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT) синтетические азот-содержащие монокристаллы алмаза, из них методом лазерной резки были вырезаны тонкие пластины со средними размерами $4,0 \times 4,0 \times 0,15$ мм³, отполированы механически, и к ним методом магнетронного напыления были изготовлены омические контакты с одной стороны – в виде тонких слоев Ti-Pt, отожженных в вакууме, и контакты Шоттки в виде слоя Pt с другой стороны. Перед изготовлением контактов были исследованы ИК-спектры алмазных пластин для определения типа и концентрации азотных примесных центров в них. На рис. 1 приведен вид одного из исследованных экспериментальных образцов и его ИК-спектр в области поглощения азотных примесных центров. Рассчитанная на основании полученных спектров концентрация С-центров составила 170 ppm, А-центров 130 ppm в желтой области образца; и 20 ppm С-центров, 270 ppm А-центров в светлых участках.



а



б

Рис. 1. Фотография экспериментального образца, вырезанного из легированного азотом монокристалла синтетического алмаза (а);

ИК-спектр образца в области поглощения примесными центрами азота (красная линия) с разложением на компоненты, соответствующие С-центрам (голубая линия) и А-центрам (зеленая линия) (б).

Измерения комплексной электрической проводимости проводились в диапазоне частот 0.3-2 МГц. Температурная зависимость адмиттанса от температуры в диапазоне 2-400 К и магнитного поля до 9Т исследовалась с помощью комплекса Quantum Design PPMS EverCool II. На рис. 2 показаны примеры зависимостей реальной части адмиттанса и электрической емкости экспериментального образца алмаза, легированного азотом, и для сравнения образца, легированного бором в концентрации 1 ppm.

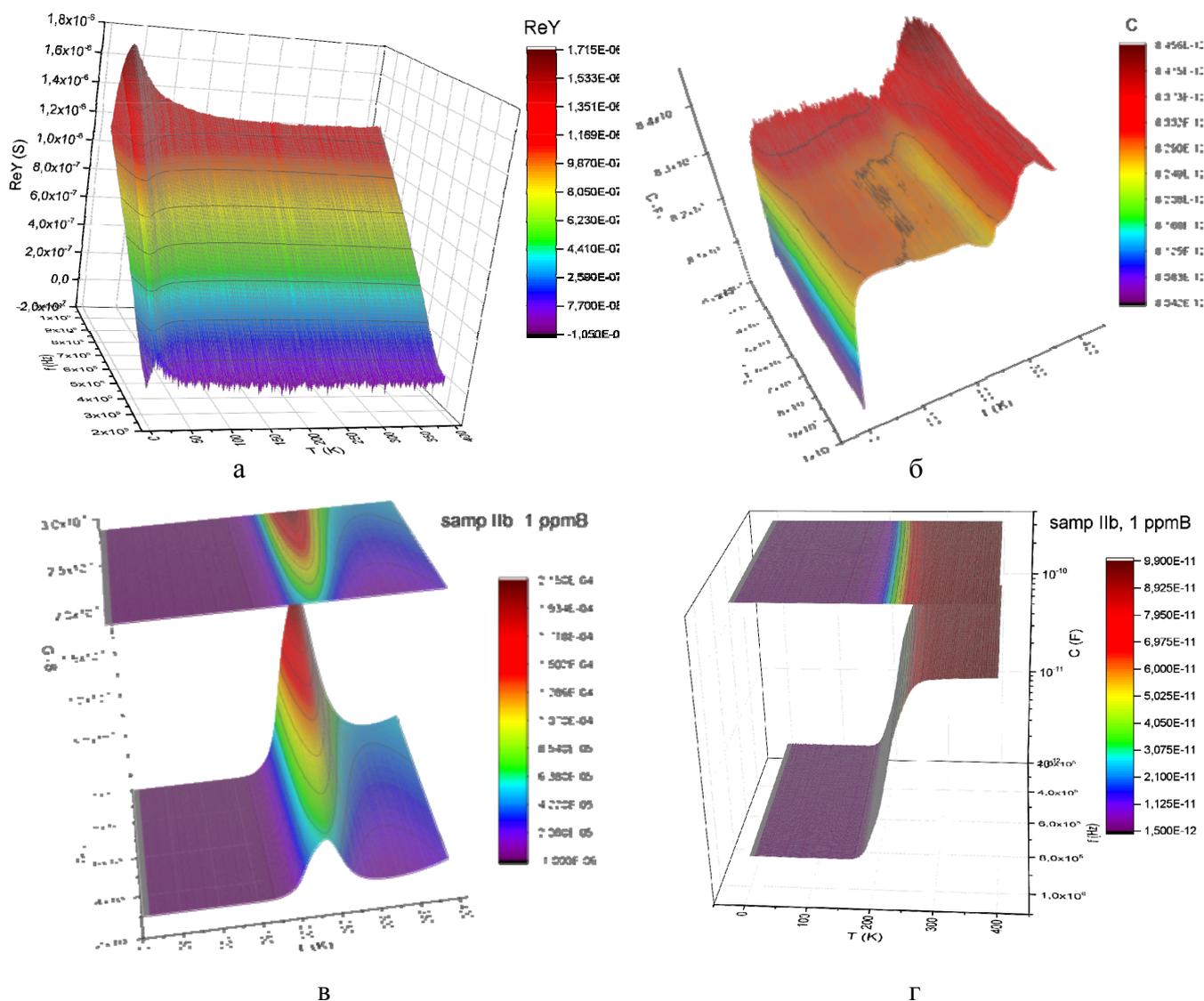


Рис. 2. Реальная часть адмиттанса (проводимость) и электрическая емкость образцов алмаза, легированного азотом (а) и (б), соответственно; и образца сравнения, легированного бором в концентрации 1 ppm, (в,г), в зависимости от температуры и частоты переменного напряжения.

В образце алмаза, легированного азотом, впервые обнаружен адмиттанс-пик и ступенчатое уменьшение емкости при $T < 20\text{K}$. В образце, легированном бором наблюдается известный адмиттанс-пик с максимумом в области 250K, и ступенчатое уменьшение емкости в этой же области температур, аналогично опубликованным ранее результатам [2,3].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта РФФИ-ГФЕН № 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

1. Y. Koide, S. Koizumi, H. Kanda et al., *Diam. & Rel. Mat.* 14 (2005) 2011 – 2014.
2. V.I. Zubkov, O.V. Kucherova, S.A. Bogdanov et al., *J. of Appl. Phys.* 118 (2015) 145703.
3. V.I. Zubkov, A.V. Solomnikova, J.E. Post et al., *Diam. & Rel. Mat.* 72 (2017) 87–93.

МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ С-ЦЕНТРОВ В ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

Буга С.Г.¹, Бланк В.Д.¹, Кузнецов М.С.¹, Терентьев С.А.¹, Сетцер А.², Эскинази П.Д.²

¹ ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² Университет г. Лейпциг, г. Лейпциг, Германия

buga@tisnum.ru

Содержащие бор и азот алмазы представляют значительный интерес в качестве широкозонных легированных полупроводников с рядом уникальных свойств, которыми алмаз выделяется в ряду других твердых тел – высочайшая механическая прочность, самая высокая теплопроводность, высокая тепловая, химическая стойкость и др. Однако энергия ионизации доноров и акцепторов в алмазе достаточно высокие, что приводит к очень слабой электрической проводимости при нормальных температурах. Только при высоких концентрациях легирующей примеси уровень Ферми свободных носителей заряда смещается в сторону границ разрешенных зон, и легированные бором алмазы могут обладать достаточно высокой проводимостью, вплоть до перехода полупроводник-металл и даже сверхпроводник [1,2]. Однако критическая концентрация примеси бора для перехода полупроводник-металл, и в сверхпроводник, достаточно высокая, около $4 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ [2]. При таких высоких концентрациях нельзя игнорировать возможность концентрационного фазового перехода в твердых растворах, который происходит в процессе кристаллизации [3], и в результате которого возникает значительная пространственная неоднородность распределения концентрации примеси. В частности, возможно формирование концентрационных доменов и упорядоченных наноструктур с сечением 5-10 нм, как например показано в [4,5]. Это обусловлено релаксацией упругих напряжений, возникающих при формировании сплавов и твердых растворов. Формирование доменов с повышенной концентрацией бора в сильнолегированных бором синтетических монокристаллах алмазов, выращенных методом температурного градиента при высоком давлении и температуре (TG-HPHT) впервые было обнаружено и описано в [6-8].

Монокристаллы с высокой концентрацией азота, порядка 10^{20} см^{-3} и более, также успешно выращиваются методом TG-HPHT [9,10] и встречаются в природе, при этом хорошо известно, что помимо одиночных атомов замещения (С-центры), образуются различные комплексы, такие как парные атомы азота (А-центры), азот-вакансионные (NV-центры), комплексы из 4-х атомов азота и вакансии (В-центры) и более сложные. При больших концентрациях азота следует рассмотреть возможность формирования доменов с повышенной концентрацией азота относительно среднего уровня, подобно сильнолегированному бором алмазам. Теоретическое моделирование указывает на возможность сверхпроводимости в структуре алмаза с 5% азота в виде С-центров [11]. Вырастить монокристаллы алмаза с такой средней концентрацией С-центров не удастся, однако представляет интерес возможность обнаружения доменов с такой высокой концентрацией в сильнолегированных азотом кристаллах алмаза. В работе [12] проведены исследования ИК-спектров монокристаллов алмаза, содержащих в среднем $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ С-центров, с высоким пространственным разрешением порядка 1 мкм^2 по поверхности пластин толщиной $\sim 200 \text{ мкм}$, и впервые обнаружены микроструктуры с перепадом концентрации С-центров до 50%.

В настоящей работе методом TG-HPHT был выращен монокристалл алмаза со средней концентрацией С-центров $\sim 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, из него вырезана методом лазерной резки пластина толщиной 0.5 мм кристаллографической ориентации (100), механически отполирована, и также исследована методом ИК-спектроскопии с высоким пространственным разрешением в плоскости образца, аналогично [12]. Исследования проводились на FTIR-спектрометре Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany, с микроскопом Hyperion 3000 IR и матричным FPA детектором 64x64 пикселей

со спектральным разрешением 4 cm^{-1} . На Рис. 1 приведены общий вид образца, характерные ИК-спектры и относительное распределение по концентрациям С-центров с максимум $0.5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$.

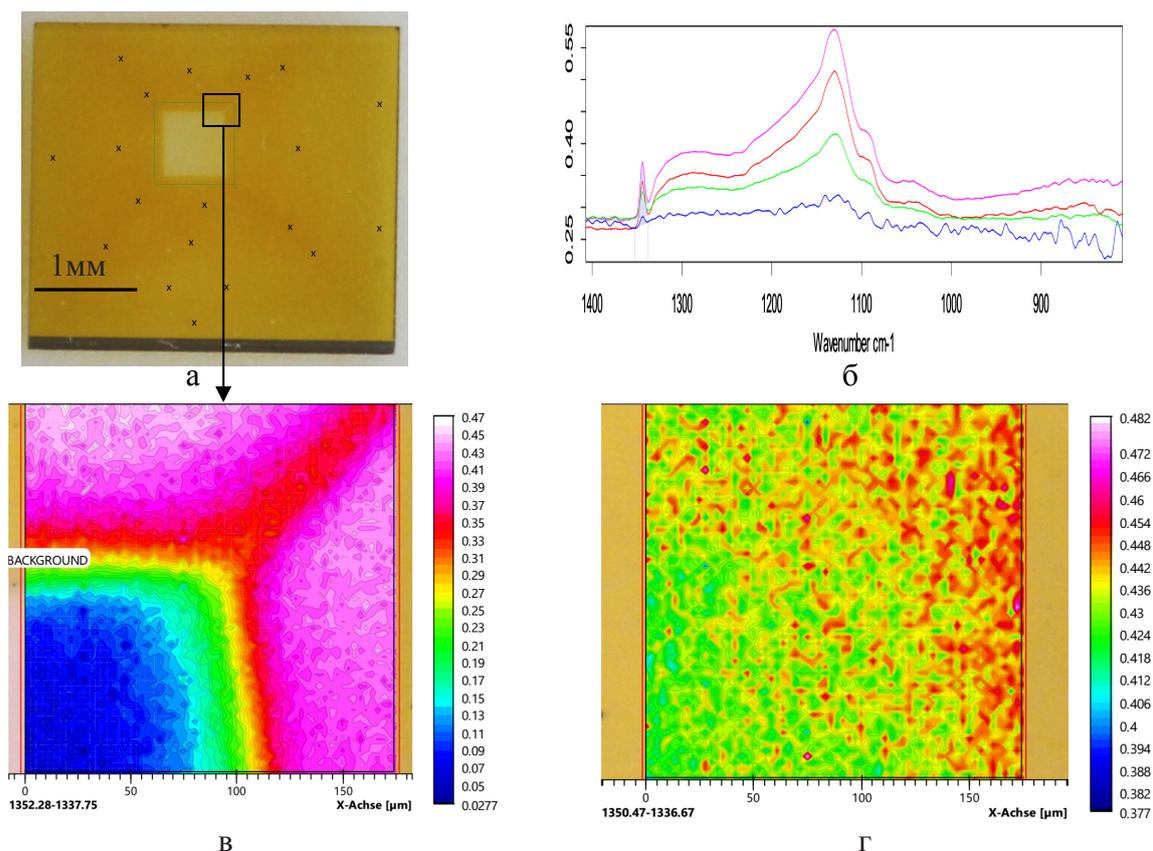


Рис. 1. Фотография экспериментального образца, вырезанного из легированного азотом монокристалла алмаза (а); ИК-спектры образца в области поглощения примесными центрами азота в различных точках (б), цвет линий соответствует фрагменту (в); вид микрокластеров с более высоким разрешением по концентрации С-центров (г).

Характерный размер микроструктур составляет 5-10 мкм с локальным перепадом концентраций $\sim 10\%$. Ввиду того, что данный метод позволяет исследовать пространственную локализацию только в плоскости поверхности образца, а по глубине 500 мкм в объеме образца происходит некое усреднение, следует считать эту величину предельно консервативной оценкой. Для более детального анализа пространственного распределения необходимо исследовать существенно более тонкие образцы, и применять другие методы анализа. Такая информация необходима для понимания электрических, оптических свойств легированных азотом алмазов, для разработки и для создания новых квантовых сенсоров на основе NV-центров в алмазе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта РФФИ-ГФЕН № 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, et al., Nature **428** (2004) 542.
2. T. Klein, P. Achatz, J. Kasmarcik, et al., Phys. Rev. B **75**, (2007) 165313
3. А.Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М., Наука, 1974, с. 379.
4. C. L. Zhang, C. M. Tseng, C. H. Chen, et al., Appl. Phys. Lett. **91**, (2007) 233110
5. Y. Ni, A.G. Khachatryan, Acta Materialia **56** (2008) 4498–4509.
6. V. D. Blank, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, et al., Mater. Res. Express **1** (2014) 035905.
7. S. N. Polyakov, V. N. Denisov, B. N. Mavrin, et al., Nanoscale Res. Lett. **11** (2016) 11.
8. S.N. Polyakov, V.N. Denisov, V.V. Denisov, et al., Nanoscale Res Lett. (2021) 16:25.
9. Y.N. Palyanov, I.N. Kupriyanov, A.F. Khokhryakov, V.G. Ralchenko, Handbook of Crystal Growth, Elsevier B.V., 2015, PP 671-713.
10. L Chen, X Miao, H. Ma, et al., CrystEngComm, **20** (2018) 7164.
11. F. J. R. Costa, and J. S. de Almeida J. Appl. Phys. **129**, 043903 (2021).
12. A. Setzer, P.D. Esquinazi, O. Daikos et al., Phys. Status Solidi B (2021), 2100395.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ОРИЕНТАЦИИ ЧАСТИЦ ГРАФИТА НА ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ УГЛЕПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПАН-ВОЛОКОН И ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ: ЧИСЛЕННЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

Варламов С.А.^{1,2}, Данилов Е.А.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

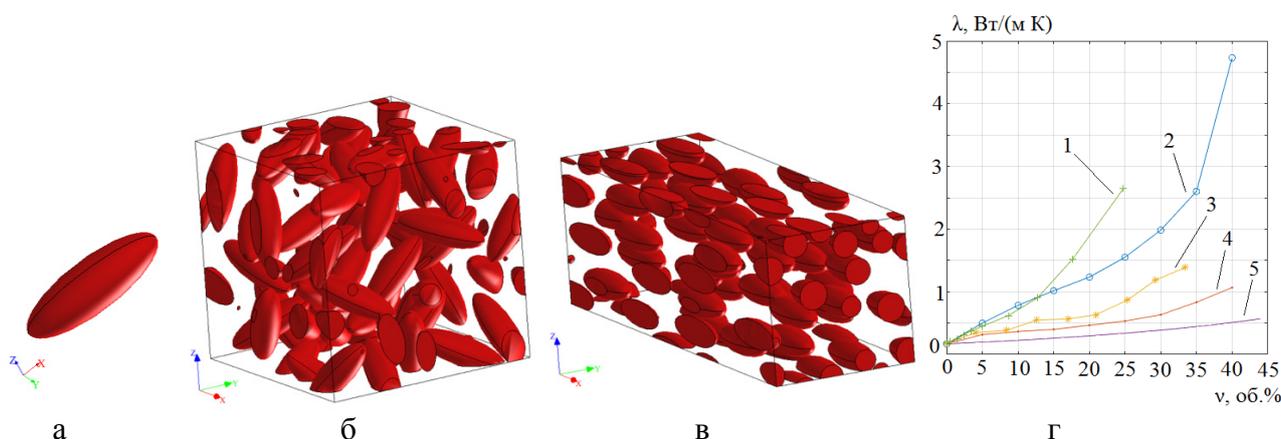
² МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

Semen_varl@mail.ru

Задача повышения теплопроводности конструкционных углепластиков (КУ) для применения в ракетно-космической технике привлекает значительный исследовательский интерес. Широко используемые в настоящее время теплообменные конструкции из алюминия зачастую не удовлетворяют растущим требованиям к массе и жесткости элементов, с другой стороны, КУ обладают низкой поперечной теплопроводностью (около 0,30 Вт/(м*К)) и не позволяют обеспечить эффективный отвод тепла в современных и перспективных бортовых системах.

В настоящей работе приведены результаты исследования зависимости коэффициента теплопроводности (λ) полимерных композиций и эпоксидных углепластиков на базе ПАН-волокон, модифицированных частицами природного графита, от ориентации и объемной концентрации модифицирующих частиц (v) методами численного эксперимента. Показано, что ориентирование частиц в полимерных матрицах позволяет увеличить коэффициент теплопроводности материала до 1-2 порядков. Установлено, что при ориентировании модифицирующих частиц появляется ярко выраженная анизотропия теплопроводности материала, что позволяет получать необходимые значения теплопроводности в заданном направлении.

Природный графит характеризуется выраженной анизотропией теплопроводности и геометрических размеров частиц при максимальном уровне теплопроводности 420-1000 Вт/м*К[1], что делает его интересным объектом исследования и перспективным наполнителем матриц КУ. Усредненные геометрические характеристики природного графита были взяты из электронно-микроскопических данных и средних размеров частиц по данным лазерной дифракции; принята модель эллипсоида вращения вокруг большой оси (рис. 1а). Численный эксперимент проводили в программных пакетах Digimat 2016 и Ansys 2019.



Микрогеометрия и данные теплопроводности: а – модель частицы графита (эллипсоид, соотношение полуосей 3); б, в – элементарный объем матрицы, г – расчетные концентрационные зависимости коэффициента теплопроводности (1 – эксперимент, направление преимущественной ориентации [2], 2 - одноосная ориентация, направление x; 3 – случайная ориентация; 4 – одноосная ориентация, направление z, 5 – модель Максвелла [3])

Рассматривались две принципиальные схемы заполнения объема полимерной матрицы: частицы имеют случайную ориентацию (рис. 1б) или одноосно направлены по оси x (рис. 1в). Для КУ рассматривались случаи, когда частицы имеют случайную ориентацию; ось ориентации лежит в плоскости армирования или по нормали к ней. Во всех расчетных случаях принималось приближение единичных точечных контактов.

Из рисунка 1г видно, что случайная ориентация частиц с точки зрения теплопроводности приводит к результатам, близким к худшему варианту теплопереноса перпендикулярно направлению преимущественной ориентации частиц, особенно при невысоких концентрациях. Стоит отметить, что полученные методом численного эксперимента данные близки к опубликованным экспериментальным [2]. Отклонения в области высоких концентраций (свыше 15-20 об.%) можно связать с ограниченной применимостью гипотезы точечных контактов. Простые аналитические модели, не учитывающие межчастичных контактов, в случае сильно анизотричных частиц приводят к заниженным результатам во всем исследованном концентрационном интервале.

Оценка прочностных свойств показывает, что разупрочнение КУ с модифицированной матрицей связано, в первую очередь, с уменьшением деформируемости матрицы. Несмотря на это, уровень прочности КУ с матрицей, модифицированной 30-40 об.% графита, остается на уровне или выше большинства конструкционных алюминиевых сплавов (более 400 МПа) при сохранении плотности на уровне не более 1700 кг/м³. В табл. 2 приведены расчетные теплопроводности модифицированных матриц и соответствующих КУ. Из геометрических соображений содержание графита принимали равным 33 об.% для случайной ориентации и 41 об.% - для одноосной, направления теплового потока показаны относительно семейства плоскостей армирования. Теплопроводность полимера принималась равной 0,17 Вт/(м*К), расчетная теплопроводность КУ без частиц в направлении армирования 12,0 Вт/(м*К), по нормали – 0,32 Вт/(м*К).

Таблица 2

Прирост теплопроводности композиционных материалов

Материал	Теплопроводность, Вт/(м*К)
Матрица, случайная ориентация	1,42
Матрица, фиксированная ориентация (\perp)	5,37/1,14
КУ, случайная ориентация (\perp)	12,79/1,59
КУ, ориентация в плоскости армирования (\perp)	15,32/1,38
КУ, ориентация по нормали к плоскости армирования (\perp)	12,65/3,80

Расчет показывает, что при ориентировании частиц модифицирующего наполнителя теплопроводность КУ можно повысить на порядок, причем, задавая определенную ориентацию модифицирующих частиц, возможно за счет анизотропии теплофизических характеристик частиц получить требуемые теплофизические свойства КУ (см. табл. 2). При модифицировании КУ особенно эффективно ориентировать частицы по нормали к плоскости армирования, т.к. в этом случае усредненная теплопроводность материала получается наибольшей, и возможно максимально эффективное распределение тепла во всем объеме изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Idumah C.I., Hassan A. Recently emerging trends in thermal conductivity of polymer nanocomposites // Reviews in Chemical Engineering. 2016. 32(4). P. 413–457.
2. Mokhena, T.C., Thermal conductivity of graphite-based polymer composites / Mokhena, T.C., Mochane, M.J., Sefadi, J.S. // Impact of Thermal Conductivity on Energy Technologies. 2018. No 11. pp. 181-197.
3. Terentyeva, V., Analyzing theoretical models for predicting thermal conductivity of composite materials for LED heat sink applications / Terentyeva, V., Perera, I.U., Narendran, N. // Proceedings of the IES. 2017. pp. 1-17.

ОСОБЕННОСТИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНЫХ ПРОИЗВОДИТЕЛЕЙ

Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А., Бучнев Л.М., Находнова А.В.,
Маркова И.Ю., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н.

АО «НИИГРАФИТ», г Москва

room20907@rambler.ru

Производство УВ характеризует промышленный потенциал страны. Углеродное волокно (УВ) являются основным составляющим компонентом углеродных композиционных материалов (УКМ).

УВ – в основном понятия жгут из элементарных УВ. Элементарное УВ – филамент. Филамент УВ – углеродный материал, имеющий фибриллярное строение, где ориентация кристаллитов углерода находится в одном направлении, вдоль оси волокна.

В настоящее время высокопрочные (ВП) и высокомодульные (ВМ) УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН), нашли широкое применение в космической отрасли, авиастроении, медицине, автомобилестроении, ветроэнергетике, спортивной индустрии, строительстве и т.д. Основными драйверами роста производства УВ является гражданская авиация ветроэнергетика, автомобили премиум класса [1, 2].

Основными эксплуатационными свойствами УВ на основе ПАН являются их Физ-мех. свойства (прочность при разрыве и модуль Юнга). Именно на сочетании этих свойств, в основном, классифицируются УВ. С недавнего времени появился новый класс УВ: высокопрочно-высокомодульные (ВПВМ), который занял свою нишу на рынке УВ. В основном эту продукцию поставляют такие крупные производители как «Toray's torayusa», «Toho tenax» и «Mitsubishi Rayon», сведения о сырье и технология производства, на эту продукцию, не опубликовано в общедоступной литературе.

Целью настоящей работы было изучение возможности повышения физико-механических свойств УВ на стадии графитации.

Полученные образцы УВ, прошедшие ВТО в различных режимах, исследованы методами РСА и РАМАН-спектроскопией от вытяжки, газовой атмосферы, скорости протяжки. Надо отметить, что УВ различных производителей графитируются по-разному, в результате наследственной морфологии.

В случае применения вытяжки УВ, при проведении ВТО, показано совершенствование кристаллической структуры: снижение межплоскостного расстояния d_{002} , увеличение размера ОКР. Наблюдается снижение отношения спектральных интенсивностей I_D/I_G , что подтверждает совершенствование кристаллической структуры УВ по мере увеличения степени вытяжки [3].

Влияние газовой среды, на примере применения галогенов, на структурные характеристики УВ также хорошо ощутимы. На дифрактограммах видно влияние галогенов на совершенствование структуры – снижение полуширины пика (002), хотя межслоевое расстояние при этом не уменьшается. На романовском-спектре для УВ, прошедших ВТО в среде галогенов, наблюдается снижение I_D/I_G , что подтверждает совершенствование кристаллической структуры [4]. Надо особенно подчеркнуть, что ВТО ВП УВ в галоген содержащей среде проводили при существенно более низкой максимальной температуре 2500 °С и без использования вытяжки, в то время как режим ВТО с использованием разной степени вытяжки проходил при 3000 °С.

Методом РСА установлено присутствие по меньшей мере двух структурных составляющих, различающихся по степени графитации. Присутствие структурных составляющих с пониженной

степенью графитации в большей степени характерно для УВ, прошедших термообработку при 3000 °С при высоких скоростях протяжки [5].

Подтверждена возможность получения ВМ УВ, отвечающих современным требованиям, на основе ПАН с прочностью порядка 3 ГПа и модулем упругости порядка 400 ГПа путём графитации при 3000 °С ВП УВ со скоростью протяжки не более 38 м/ч. Однако при увеличении скорости протяжки от 38 до 300 м/ч, получение ВМ УВ становится невозможным из-за появления дефектов, предположительно связанных с гетерогенностью кристаллической структуры полученных УВ.

На примере ВТО с применением нагрузки УВ марки «Aksaca» и «T-700», графически показано различное «поведение» этих УВ (рис.1а), причём УВ марки «Aksaca» первоначально имевшее бобовидное сечение, при вытяжке $\omega \geq 8\%$ изменилось на круглое [6]. При увеличении скорости протяжки, т.е. при уменьшении времени ВТО, отмечается существенное изменение физико-механических свойств УВ (рис.1б). Следовательно, подбирая условия ВТО, для каждой марки УВ, можно оптимизировать получение требуемых физико-механических свойств УВ.

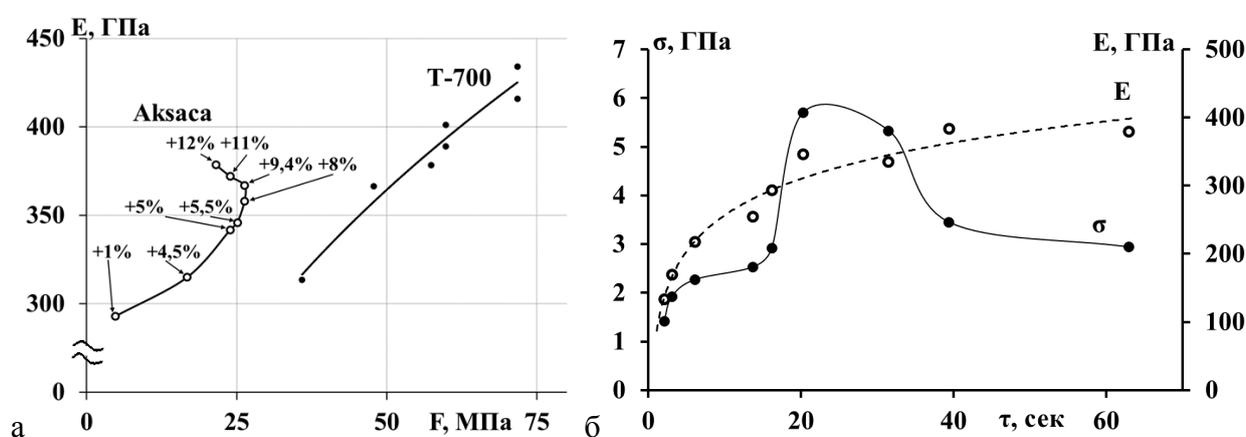


Рисунок 1. Зависимость изменения модуля Юнга на различных УВ от нагрузки при ВТО (а), зависимость изменения прочности и модуля Юнга от времени графитации на УВ «Aksaca» (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А.А «Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы». Изд. М: Химия, 1974, 281с
2. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science V. 210, Springer Netherlands, 2015, 330 p.
3. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов.А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В. «Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН-волокон» // тез. Докл. 9-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г.Москва, 5-8 11.14.
4. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10–18.
5. В.М. Самойлов, Д.Б. Вербец, И.А. Бубненко, Н.Н. Степарёва, А.В. Николаева, Е.А. Данилов, Д.В. Пономарёва и Е.И. Тимошук. «Влияние условий графитации при 3000°С на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила». // Перспективные материалы 2018 № 2, стр. 46-59.
6. Маянов Е.П., Вербец Д.Б., Бахаева Е.В., Бейлина Н.Ю., Бучнев Л.М., Данилов Е.А., Дворянчиков Ю.М., Леонова Т.В., Проценко А.К., Самойлов В.М. «Способ упрочнения углеродного волокна» // патент на изобретение РФ № 2634450

ВЫТЯЖКА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ПРИ ГРАФИТАЦИИ И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩЕЙ СРЕДЫ

**Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бубненко И.А., Бучнев Л.М., Маркова И.Ю.,
Находнова А.В., Степарева Н.Н.**

АО «НИИГРАФИТ», г Москва

room20907@rambler.ru

В работе представлены исследования влияние различных условий режима графитации углеродных волокон (УВ). Исходные физико-механические свойства УВ различных производителей представлена в таблице 1 [1-9], свойства полученных высокомодульных (ВМ) УВ показаны на рисунке 1.

Таблица 1

Физико-механические свойства исходных ВП УВ

Марка ВПУВ	Средний диаметр филамента, мкм	Средняя прочность при разрыве, ГПа	Средний модуль Юнга, ГПа	Удлинение ϵ , %	Плотность, г/см ³
ВМН-4	5,1	3,7	378	0,98	1,75
Ровилон-5,0	5,4	5,7	281	2,02	1,74
T-700	6,4	4,9	205	2,65	1,78
T-300	7,0	3,4	230	1,50	1,76
TKS-40	6,1	5,3	265	1,98	1,78
Tenax – J	6,3	5,3	245	2,15	1,73
Aksaca	6,6	5,3	229	2,31	1,79
GSL	5,8	6,1	273	2,26	1,81
UMT 42-12K-EP	6,5	4,9	223	1,65	1,77

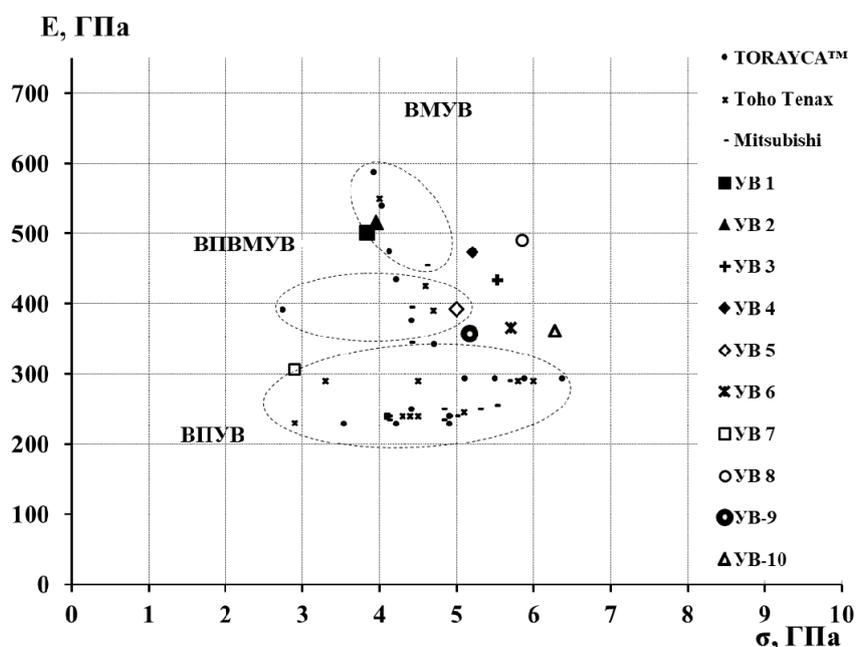


Рисунок 1. Соотношение модуля Юнга от прочности на разрыв для УВ ведущих мировых производителей «Toray», «Teijin», «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites» и лучшие значения экспериментальных образцов УВ всех 10 серий типа ВМ и ВПМ, полученных в данной работе (табл.2)

Графитация с вытяжкой, при температуре 3000°C [10] (образцы УВ1-УВ8), оказалось недостаточным условием для получения высокого модуля для УВ на основе полиакрилонитрила (ПАН). Показано, что увеличение степени вытяжки, от 1 до 12%, исходного высокопрочного (ВП) УВ при температуре 3000°C не всегда приводит к уменьшению прочности УВ, в случае высокой степени вытяжки прочность не снижается, а рост модуля упругости напрямую зависит от величины вытяжки и количества кремния в исходных ВП УВ [11,12]. Образцы УВ-9 и УВ-10 были получены при температуре графитации 2500°C с применением галогенсодержащей среды [13].

Таблица 2

Обозначение УВ, на рисунке 1

УВ прошедшее ВТО	Исходное УВ	УВ прошедшее ВТО	Исходное УВ
УВ-1	ВМН-4	УВ-6	Aksaca
УВ-2	Ровилон-5	УВ-7	T-300
УВ-3	T-700	УВ-8	TKS-40
УВ-4	GSL	УВ-9	* UMT 42-12K-EP
УВ-5	Tenax – J	УВ-10	* T-700

Примечание: (*) – ВТО УВ в галогенсодержащей среде.

Изучение кристаллической структуры от условий вытяжки, проводили методами РСА и Рамановской спектроскопии. Показано, что с увеличением степени вытяжки, до 8 %, для УВ «ВМН-4» и до 10,5%, для УВ «Т-700», наблюдается уменьшение межслоевого расстояния d_{002} и увеличение размеров ОКР. Методом рамановской спектроскопии было отмечено снижение параметра I_D/I_G , что также соответствует увеличению степени совершенства кристаллической структуры УВ.

При исследовании кристаллической структуры УВ, полученных с применением галогенсодержащей среды при температуре графитации 2500 °С, на дифрактограмме наблюдается снижение полуширины пика 002, а межслоевое расстояние при этом не уменьшается. На романовском спектре наблюдается снижение параметра I_D/I_G , что подтверждает более высокую степень совершенства кристаллической структуры этих УВ, прошедших графитацию в галогенсодержащей среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Компания «TORAY»: [Электронный ресурс] URL:<http://www.toray.com>.
2. Компания «Teijin Carbon»: [Электронный ресурс] URL:<https://www.teijincarbon.com>
3. Компания «Mitsubishi Chemical Carbon Fiber and Composites»: [Электронный ресурс]. URL:<http://mccfc.com/pan-fiber>
4. Компания ООО "Алабуга-Волокно": [Электронный ресурс] URL:<http://umatex.com>
5. Жгут углеродный ВП марки «Ровилон – 5,0». ТУ 1916 – 027 – 00200851 – 2009.
6. Жгут углеродный марки «ВМН - 4». ТУ 1916-122-00200851-2009.
7. Компания «Taekwang Industrial»: [Э/Р] URL:<http://taekwang.co.kr>
8. Компания «SGL Carbon» [Э/Р] URL: <https://www.sglcarbon.com>. www.sglgroup.com
9. Компания «AKSA» [Э/Р] URL:<https://polymer-additives.specialchem.com>.
10. Бучнев Л.М., Вербец Д.Б., Сергеев Д.В., Эйсмонт З.В. «Лабораторная линия получения и исследования углеродных волокон»// патент на изобретение РФ № 2639910
11. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Смыслов.А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В. «Изучение влияния ориентационной вытяжки (нагрузки) на стадии графитации на прочностные характеристики УВ на основе ПАН-волокон» // тез. Докл. 9-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Москва, 2014 г.
12. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Смыслов. А.И., Эйсмонт З.В., Сергеев Д.В. «Изучение влияния содержания кремния в УВ, на основе ПАН, на рост прочности и модуля Юнга при высокотемпературной обработке режима графитации». // Докл. 10-я Межд. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», г. Москва, 2016 г.
13. Вербец Д.Б., Самойлов В.М., Бучнев Л.М., Находнова А.В., Бубненко И.А., Степарева Н.Н. Влияние условий вытяжки и газовой среды при графитации на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон на основе полиакрилонитрила. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 11. С. 10–18.

РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

**Высотина Е.А.^{1,2}, Ризаханов Р.Н.¹, Сигалаев С.К.¹, Полушин Н.И.², Спицын Б.В.³,
Алексенко А.Е.³, Хасаншин Р.Х.⁴**

¹ АО ГНЦ «Центр Келдыша», г. Москва

² НИТУ «МИСиС», г. Москва

³ ИФХЭ РАН, г. Москва

⁴ АО «Композит», г. Королев

evysotina@gmail.com

Ионизирующее излучение космического пространства считается одним из основных факторов, оказывающих негативное влияние на работоспособность электронных приборов, входящих в состав изделий ракетно-космической техники (РКТ), в частности, на датчики механических величин. Поэтому для обеспечения надежности изделий РКТ требуется разработка датчиков механических величин, обеспечивающих контроль отдельных узлов и изделий в целом, обладающих высокой точностью измерений при воздействии высоких уровней радиации [1].

Современные микроэлектронные датчики механических величин изготавливаются в основном из монокристаллического кремния, имеющего ряд существенных недостатков, в том числе образование дефектов и рост токов утечки при поражении радиацией [2]. В последние годы широко изучается применение в микроэлектронике алмазных материалов. Алмаз обладает рядом уникальных свойств, в том числе его радиационная стойкость к нейтронам в 100 раз выше, чем у монокристаллического кремния [2]. Кроме того, метод химического осаждения из газовой фазы (CVD-метод) позволяет получать довольно чистые алмазные пленки и пластины на поверхности различных материалов, в том числе на кремнии и некоторых металлах, а возможность легирования алмаза позволяет придать ему свойства широкозонного полупроводника [3,4].

Алмазные поликристаллические пленки, легированные бором получали на кремниевых подложках CVD-методом «горячей нити» с дополнительно наложенным разрядом постоянного тока. Ростовой газовой средой являлся борэтиловый эфир, полученный пропусканием водорода через раствор борной кислоты в этиловом спирте.

Исследование радиационной стойкости алмазных поликристаллических пленок легированных бором проводили на испытательном стенде воздействием протонным излучением с энергиями частиц 45 кэВ в вакууме при комнатной температуре. Исследование структуры алмазных поликристаллических пленок, легированных бором до и после облучения проводили с помощью растрового электронного микроскопа и с помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Horiba Jobin Yvon T64000 с лазерным излучением с длиной волны 514 нм.

На рисунке 1 представлены спектры КРС алмазных поликристаллических пленок, легированных бором до и после облучения воздействием протонным излучением с энергиями частиц 45 кэВ. Проведенные исследования показали, что после воздействия протонным излучением алмазные поликристаллические пленки сохранили свою структуру и свойства.

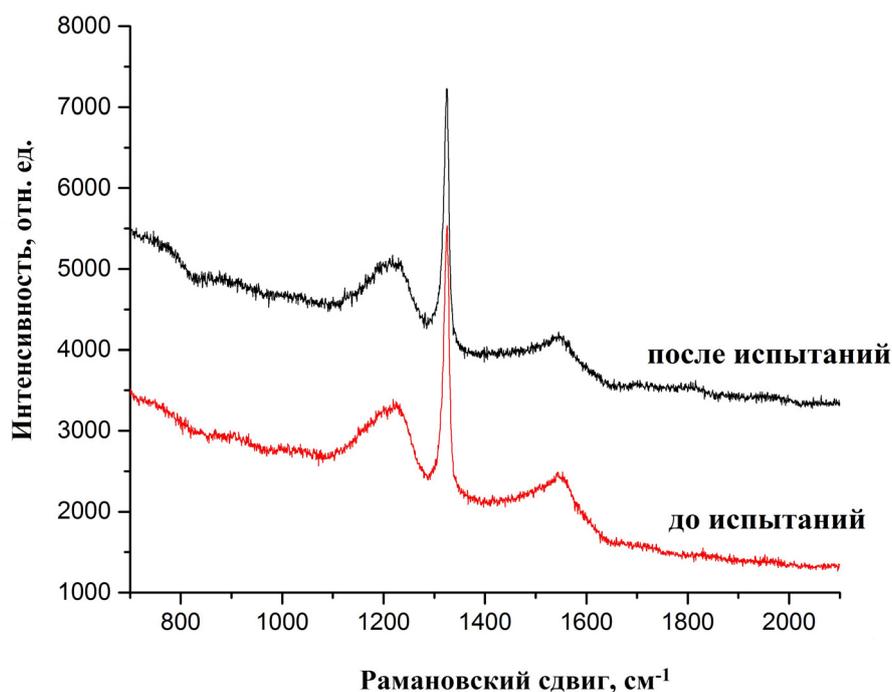


Рис. 1. Спектры КРС алмазных поликристаллических пленок, легированных бором до и после воздействия протонным излучением с энергиями частиц 45 кэВ

ЛИТЕРАТУРА

1. Ползунов И.В., Родионов А.А., Шокоров В.А. Способы повышения надежности и точности измерения полупроводниковых датчиков давления в составе изделий ракетно-космической техники при воздействии радиационного излучения // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. № 4(6). 2013. С. 71–75.
2. Михайлов П.Г., Мокров Е.А., Скотников В.В. и др. Вопросы создания высокотемпературных датчиков механических величин. Материалы Конструкции. Технологии // Измерение. Мониторинг. Управление. Контроль. № 4 (6). 2013. С. 61–70.
3. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Химическая кристаллизация алмаза и нанесение покрытий из газовой фазы // Защита металлов. Т. 43, № 5. 2007. С. 456–474.
4. Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза. М: Эдиториал УРСС. 2003. 104 С.

МОДЕЛИРОВАНИЕ АДСОРБЦИИ МЕТАНА В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ МАССИВОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК СКООРДИНИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛАМИ ТОЛУОЛА

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

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

mgaivik@yandex.ru

В работе был проведен численный эксперимент процесса образования супрамолекулярных структур на основе массивов одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) и молекул координаторов, при использовании метода молекулярной динамики, который был выбран за основу, так как позволяет наблюдать развитие модельной структуры во времени. В качестве рабочей гипотезы, положенной основу модели процесса синтеза массивов нанотрубок, было принято предположение об образовании супрамолекулярных структур на основе нанотрубок и молекул-координаторов [1, 2], которое также было подтверждено экспериментально [3, 4].

В качестве объекта исследования были выбраны нехиральные ОУНТ диаметром ~1 нм и длиной ~5 нм. Веществом координатором был выбран толуол. Численный эксперимент проводился в ячейке моделирования, представляющей собой куб с гранями 10 нм. Температура термостата составляла 298 К. Расчеты проводили при помощи программного пакета TINKER [5] при использовании универсального потенциала OPLS-AA [6].

Процесс моделирования самоорганизации супрамолекулярных структур описан в [1]. В результате проведения численного эксперимента по данной методике было установлено, что молекулы толуола “раздвигают” ОУНТ и ориентируют их параллельно друг другу, при этом преимущественно формируется триангулярная упаковка. Постепенное удаление молекул координаторов позволяет сохранить координацию ОУНТ и образовать пористость в пространстве между нанотрубками. Когда в ячейке моделирования остается малое количество молекул толуола (до 3), супрамолекулярная структура сохраняется, а молекулы-координаторы распределены, как правило, между ОУНТ ближе к центру образованной супрамолекулярной структуры.

Для полученной супрамолекулярной структуры МОУНТ+С₇Н₈ – массив из трех ОУНТ скоординированный тремя молекулами толуола, расположенными в центральной части поры перпендикулярно поверхностям ОУНТ, проводили моделирование адсорбции метана методом молекулярной динамики. Помимо этого проводили оценку влияния присутствия молекул толуола на аккумуляцию метана. Для этого проводили молекулярно-динамический эксперимент в условиях идентичных эксперименту, описанному выше, но в МОУНТ состоящем из 3-х ОУНТ упакованных на том же расстоянии между их центрами, но в отсутствие молекул толуола. Результаты численного эксперимента представлены на рис. 1.

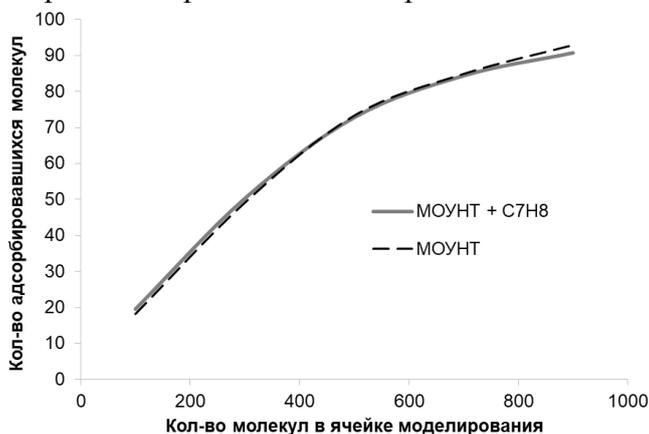


Рис. 1. Зависимость количества молекул адсорбированного метана от количества молекул метана в ячейке моделирования (от 100 до 900).

Поученные результаты, рис. 1., показали, что наличие молекул координаторов в поре, незначительно меняет среднее количество адсорбированных в поре молекул метана, а также оказывает малое влияние на крутизну изотермы адсорбции метана, т.е. на энергетику адсорбции. Это связано с преимущественной адсорбцией молекул метана вблизи поверхности нанотрубок, и существенно меньшей адсорбцией в объеме поры, вдали от стенок, рис. 2.

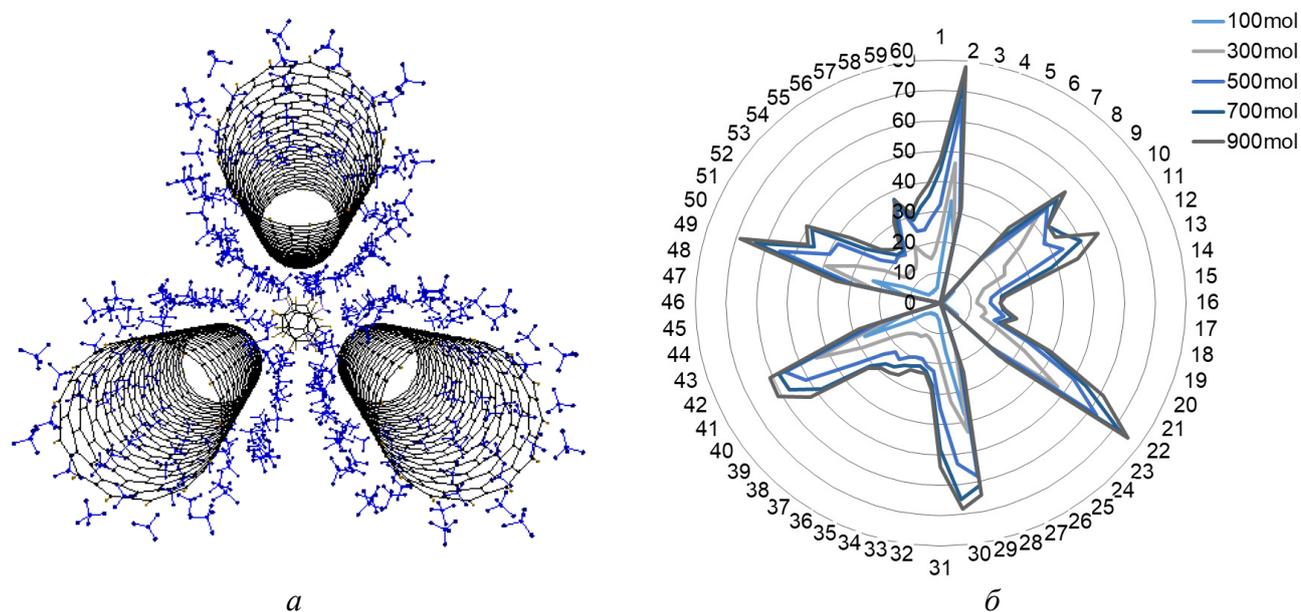


Рис. 2. Моделирование адсорбции молекул метана в массивах ОУНТ, скоординированных тремя молекулами толуола при температуре термостата 298 К:
а – мгновенный снимок молекулярно-динамической траектории при 200 молекулах метана в системе моделирования (не адсорбированные молекулы метана для наглядности не отражены),
б – радиальная плотность вероятности нахождения молекулы метана в модельной поре МОУНТ+С7Н8 при различном количестве молекул метана в системе моделирования.

Таким образом, микропористый материал, представляющий собой супрамолекулярную структуру на основе массивов углеродных нанотрубок МУНТ, скоординированных молекулами-координаторами толуола, может быть эффективным адсорбентом для аккумулялирования газов, и в частности метана. Наличие молекул координаторов в объеме образованной поры не оказывает значительного влияния на его адсорбцию. Это может определяться эффектом компенсации: наличие молекул координаторов уменьшает доступный для адсорбции молекул метана объем, но с другой стороны, они выступают адсорбционными центрами, создающими дополнительное поле адсорбционных сил.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Yakovlev V.Y., Men'shchikov I.E.. Colloid Journal. 2018. Т. 80. № 6. pp. 739-750.
2. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Men'shchikov I.E., Yakovlev V.Yu.. Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. № 12-3. P. 25911.
3. Школин А.В., Фомкин А.А.. Коллоид. журн. 2017. Т. 79. С. 137.
4. Школин А.В., Фомкин А.А.. Коллоид. журн. 2016. Т. 78. С. 800.
5. Rackers J.A., Wang Z., Lu C., Laury M.L., Lagardère L., Schnieders M.J., Piquemal J.P., Ren P., Ponder J.W.. Journal of Chemical Theory and Computation. 2018. Т. 14. № 10. pp. 5273-5289.
6. Jorgensen W.L., Maxwell D.S. Tirado-Rives J.. Journal of American Chemical Society. 1996. Т. 118. № 45. pp. 11225-11236

ДИНАМИКА ДЕФЕКТОВ В РЕШЕТКЕ ГРАФЕНА ПРИ ПОСТОЯННОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Клявли́на А.И.¹, Галиахметова Л.Х.², Крылова К.А.^{2,3}

¹ Башкирский государственный университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

³ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

alsou1961@yandex.ru

Со времен открытия графена, важную роль в изменении его свойств играют несовершенства кристаллической решетки. К данному моменту в графене наблюдаются различные виды дефектов, которые полностью изменяют структуру, а также влияют на его химические и физические свойства. В частности, дефекты могут изменять топологию или кривизну графена. Одними из самых распространенных дефектов в графене являются вакансии, примесные атомы, дисклинации и дефект Стоуна-Уэлса (СУ).

В данной работе проведено исследование динамики пары дефектов 5-7, которые рассматриваются как дислокации в графене, при постоянной температуре. Размер ячейки выбран таким образом, чтобы при применении периодических граничных условий дислокации в соседних ячейках периодичности не чувствовали друг друга. Пара таких дислокаций является дислокационным диполем. Причем дислокационный диполь с нулевым плечом представляет собой дефект СУ. В работе было исследовано два диполя с различной длиной плеча: диполь с плечом 9,3 Å (рис. 1а) и диполь с плечом 11,5 Å (рис. 1б). Исследование проводилось методом молекулярной динамики с использованием свободно распространяемого пакета LAMMPS с потенциалом межатомного взаимодействия AIREBO. Исходная структура с парой дефектов подвергается релаксации и затем выдерживается при различных температурах. Температура в системе поддерживалась при помощи термостата Носе-Хувера.

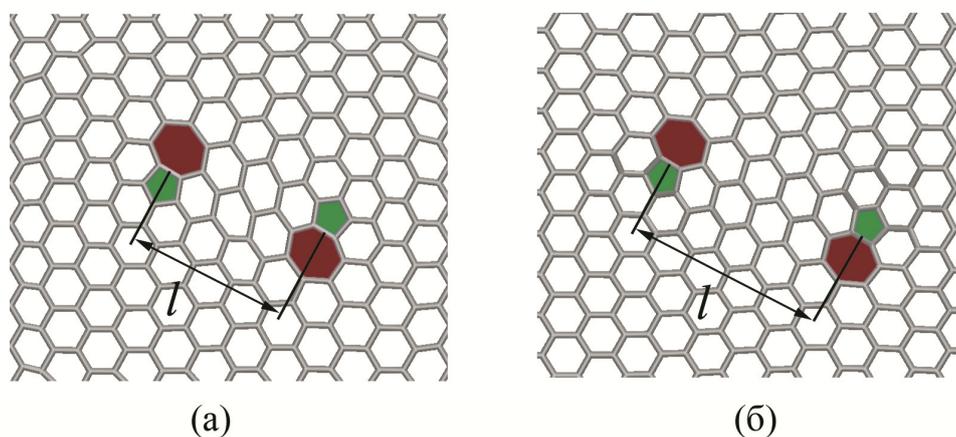


Рис. 1. Решетка графена, с диполями разной длины: 9,3 Å (а) и 11,5 Å (б).

Ранее были исследованы структуры с тремя другими расстояниями между дефектами [1,2]. Как показывают исследования основную роль в динамике дефектов играет температура. Температура увеличивает подвижность дислокационных диполей независимо от расстояния между дефектами. Было замечено несколько характерных типов перемещения дефектов: движение дислокаций, преобразование в два дефекта СУ и преобразование в один дефект СУ. Дислокации начинают аннигилировать уже при температуре 1400 К, в то время как переползание наблюдается при температуре 2800 К.

Результаты показали, что графен с дислокационными диполями остается устойчивым до температур, близких к температуре плавления бездефектного графена [3]. Повышение температуры (выше 1400 К) приводит к скольжению дислокаций, образованию нового диполя с другой длиной плеча или исчезновению дефекта из решетки графена из-за простого вращения связи С-С. Основным механизмом перемещения дислокаций является разрыв связи, что может привести к появлению новых дефектов 5-7 (дислокаций). В рамках данной работы было установлено критическое значение плеча диполя $\sim 11,5 \text{ \AA}$, при котором происходит аннигиляция.

При повышенных температурах происходят активные структурные преобразования – движение дислокаций в диполях, - закономерности которых можно описать в рамках молекулярной динамики, а затем перенести на феноменологические модели.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФИ № 20-72-10112 и частично поддержана гос. заданием ИПСМ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Klyavlina A.I., Rysaeva L.Kh., Murzaev R.T. Dislocation dipole in graphene at finite temperature // J. Phys.: Conf. Ser. 2020. V. 1435. P. 012063.
2. Рысаева Л.Х., Клявлино А.И. Динамика дислокационного диполя в графене при конечных температурах // ФПСМ. 2019. Т.16. № 2. С. 149-153.
3. Zakharchenko K. V., Los J. H., Katsnelson M. I., Fasolino A. Atomistic simulations of structural and thermodynamic properties of bilayer graphene // Physical Review B. 2010. V. 81. P. 235439.

МЕХАНИЧЕСКИЙ ОТКЛИК ПУЧКА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ПОПЕРЕЧНОМ СЖАТИИ

Галияхметова Л.Х.¹, Дмитриев С.В.^{1,2}, Корзникова Е.А.¹

¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

² Институт физики молекул и кристаллов УНЦ РАН, г. Уфа

rysaeva.l.h@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) притягиваются друг к другу относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса и могут создавать молекулярные кристаллы, называемые пучками УНТ [1]. Пучки УНТ могут быть получены различными способами. Они обладают превосходными механическими свойствами, поскольку отдельные УНТ имеют очень высокий предел прочности при растяжении в диапазоне от 11 до 63 ГПа, модуль Юнга при растяжении от 1,0 до 1,3 ТПа и высокую степень деформации до разрушения около 10% [2]. Кроме того, УНТ гибкие, легкие, имеют хорошую тепловую и электрическую проводимость; поэтому они могут быть предложены для ряда приложений [3]. Наиболее важными механическими применениями УНТ являются высокопрочные канаты [4], волокна [5], композиты с полимерной и металлической матрицей [6], твердые смазочные материалы [7], и т. д. Компьютерное моделирование способствует лучшему пониманию физических и механических свойств пучков УНТ.

В работе исследуется механический отклик пучка УНТ в условиях плоской деформации (одноосное и двухосное боковое сжатие) с помощью цепной модели с уменьшенным числом степеней свободы. Квазистатическое нагружение используется для расчета упругих постоянных пучка. Пучок УНТ состоит из однослойных УНТ одинакового диаметра с зигзагообразной ориентацией. Поперечные сечения УНТ образуют треугольную решетку с направлением плотной упаковки, совпадающим с осью x (рис. 1а). Расчетная ячейка включает 10×12 нанотрубок, в поперечном сечении каждой нанотрубки 30 атомов углерода. Граничные условия периодические. Пучок УНТ рассматривается в условиях деформирования с постоянной скоростью деформации.

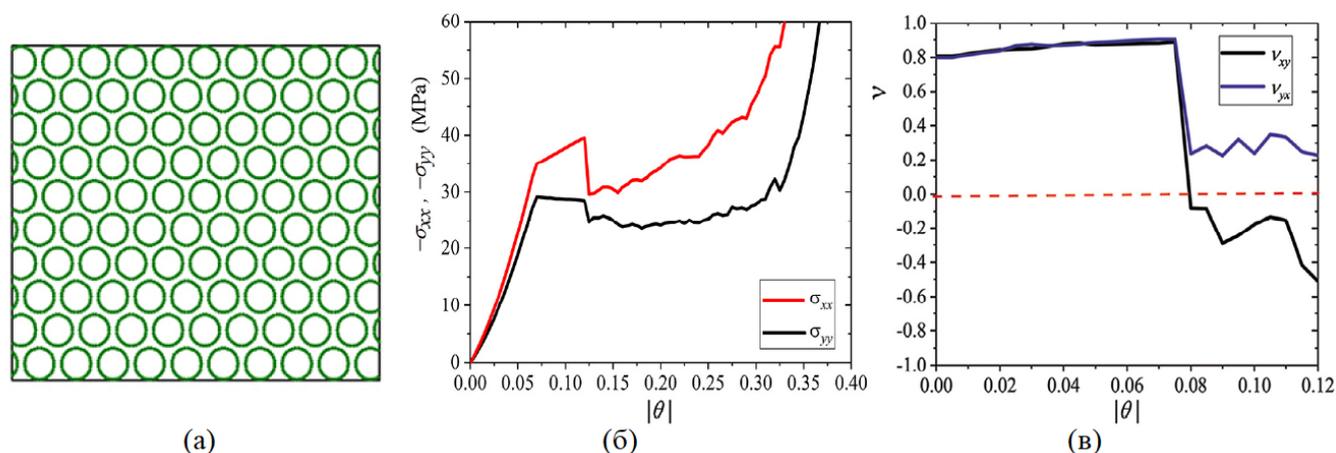


Рис. 1. Вид модели пучка УНТ в начальном состоянии (а), кривые напряжение-деформация (б) и зависимость коэффициента Пуассона от деформации (в) при одноосном сжатии вдоль оси x

Одной из целей работы было исследование упругих характеристик пучка УНТ. Для примера опишем некоторые результаты, полученные при одноосном сжатии вдоль оси x . На рисунке 1б и в представлены кривые напряжение-деформации и зависимость коэффициента Пуассона при одноосном сжатии. Из рисунка видно, что на первом этапе напряжения растут с деформацией (до $|\theta| = 0,07$), далее линейно изменяются в интервале деформации от 0,07 до 0,12; при $|\theta| > 0,12$ напряжения падают из-за схлопывания некоторых УНТ. Далее были рассчитаны упругие характеристики, такие как коэффициент Пуассона, модуль Юнга и модуль сдвига (рис 1.в). Было

замечено, что коэффициенты Пуассона в диапазоне $0 < |\theta| < 0,07$ близки к единице и приближаются к этому значению с увеличением деформации сжатия. Еще более интересно то, что в диапазоне $0,07 < |\theta| < 0,12$ ν_{yx} является отрицательным, а ν_{xy} остается положительным со значением, близким к 0,3. Это означает, что в этом диапазоне объемной деформации пучок УНТ является частичным ауксетиком.

Результаты исследования пучков УНТ в рамках предложенной молекулярно-динамической модели с уменьшенным числом степеней свободы были опубликованы в работах [8-11].

Представленные результаты могут быть использованы при изучении возможности использования пучков УНТ для создания механических устройств и сенсоров на их основе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта РФФ № 21-12-00229 и частично поддержана гос. заданием ИПСМ РАН, № АААА-А17-117041310220-8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tersoff J. and Ruoff R. S. Structural Properties of a Carbon-Nanotube Crystal // Physical Review Letters. 1994. V. 73. P. 676.
2. Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. Carbon Nanostructures // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2002. V. 27. P. 227-356.
3. Yao X., Hawkins S. C., Falzon B. G. An advanced anti-icing/de-icing system utilizing highly aligned carbon nanotube webs // Carbon. 2018. V. 136. P. 130-138.
4. Yu M.-F., Files B. S., Arepalli S., Ruoff R. S. Tensile Loading of Ropes of Single Wall Carbon Nanotubes and their Mechanical Properties // Physical Review Letters. 2020. V. 84. P. 5552-5555.
5. Bai Y., Zhang R., Ye X., Zhu Z., et al. Carbon nanotube bundles with tensile strength over 80 GPa // Nature Nanotechnology. 2018. V.13. P. 589-595.
6. Dang Z.-M., Yuan J.-K., Zha J.-W., Zhou T., Li S.-T., Hu G.-H. Fundamentals, processes and applications of high-permittivity polymer–matrix composites // Progress on Material Science. 2012. V. 57. P. 660.
7. Reinert L., Lasserre F., Gachot C., Grützmacher P., et al. Long-lasting solid lubrication by CNT-coated patterned surfaces // Science Reports. 2017. V. 7. P. 42873.
8. Dmitriev S.V., Semenov A.S., Savin A.V., Ilgamov M.A., Bachurin D.V. Rotobreather in a carbon nanotube bundle // Journal of Micromechanics and Molecular Physics. 2020. P. 52050010.
9. Rysaeva L. Kh., Korznikova E. A., Murzaev R. T., Abdullina D. U., Kudreyko A. A., Baimova J. A., Lisovenko D. S., Dmitriev S. V. Elastic damper based on the carbon nanotube bundle // Facta Universitatis Series: Mechanical Engineering. 2020. V. 18, № 1. P. 1 – 12
10. Korznikova E. A., Rysaeva L. Kh., Savin A. V., Soboleva E. G., Ekomasov E. G., Ilgamov M. A., S. V. Dmitriev Chain Model for Carbon Nanotube Bundle under Plane Strain Conditions // Materials. 2019. V. 12(23). P.3951.
11. Abdullina D. U., Rysaeva L. Kh., Korznikova E. A., Dmitriev S. V. Behavior of the mechanical system composed of highly deformable structural elements // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2020. V. 1008. P. 012069.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЦИКЛИЧЕСКИХ НАГРУЗОК

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

¹ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² МФТИ, г. Долгопрудный

gordeeva.ta@phystech.edu

Измельчение материалов в планетарной мельнице – популярный метод получения нанопорошка с помощью механического воздействия. Высокая механическая нагрузка, которую испытывают частицы порошка в процессе циклического нагружения, приводит к фазовым превращениям [1] и дефектообразованию. Таким образом, из-за циклического нагружения пластическая деформация и фазовые превращения возможны уже при сравнительно небольших скоростях соударения [1,2].

Однако только в небольшом числе опубликованных работ приводятся данные просвечивающей электронной микроскопии, иллюстрирующие возникновение дефектов и фаз высокого давления.

В настоящей работе методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010 исследовали структуру смеси порошков алмаза и кремния, обработанных в планетарной мельнице. В работе использовали планетарную мельницу Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line со стальным барабаном и стальными шарами. Время измельчения составляло 2,5, 5 и 10 ч при рабочем режиме, включающем 1 минуту измельчения и 3 минуты охлаждения. Шаровую мельницу можно считать своеобразной камерой высокого давления, где материал может подвергаться термобарической обработке, что приводит к реализации фазовые превращения.

Наши наблюдения показали, что при обработке частиц алмаза в планетарной мельнице в течение двух часов, наблюдается образование двойников по плоскости (111). На рисунке 1а показана частица алмаза, содержащая двойниковую границу $\Sigma = 9$, образовавшуюся из двух двойников первого порядка ($\Sigma = 3$). При более длительной обработке в планетарной мельнице (после десятичасового измельчения) на поверхности частиц алмаза (рисунок 1б) образуются искривленные графитовые слои.

Также встречались частицы, в которых фазовое превращение графит-алмаз не произошло.

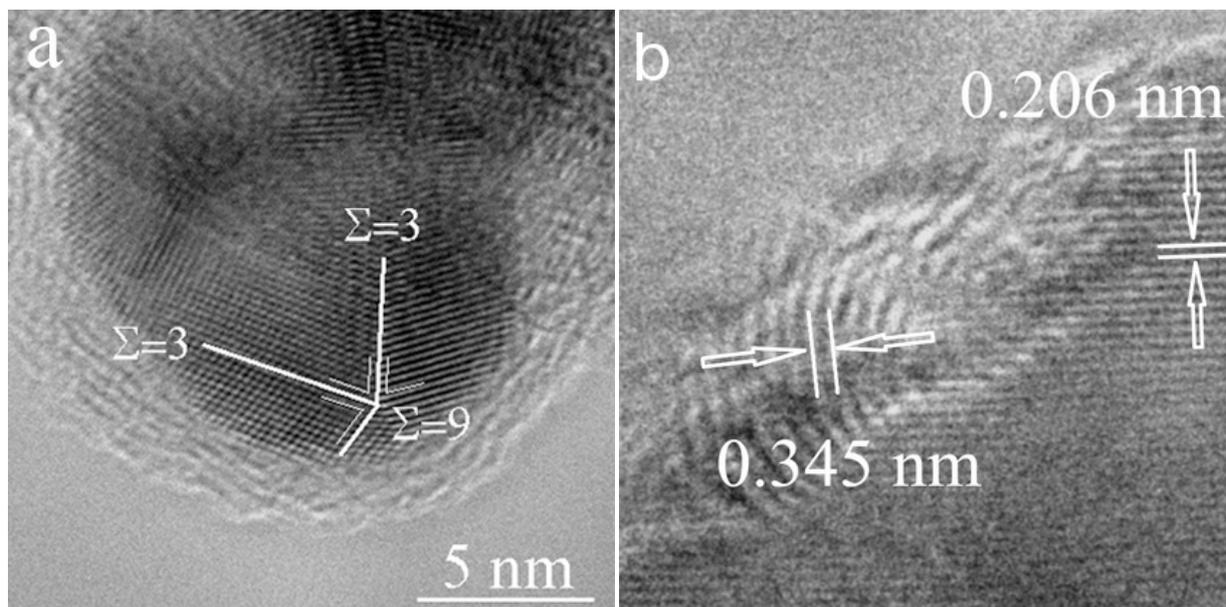


Рис.1. Частицы после деформации в шаровой мельнице:
 а) частица Ge, стрелками показаны двойниковые границы;
 б) частица алмаза с тремя двойниковыми границами.
 Двойниковая граница $\Sigma=9$ в частице алмаза после обработки в планетарной мельнице.
 Переход плоскости (111) алмаза в искривленные слои (002) графита.

При продолжении измельчения происходит образование онионоподобных структур радиусом менее ~ 5 нм. Таким образом, началом фазового превращения алмаз-графит является пластическая деформация механическим двойникованием. При более длительном измельчении образуются малоугловые и высокоугловые границы.

В результате обработки порошка алмаза в планетарной мельнице были обнаружены двойники, при более длительном измельчении образовывались фрагменты на краю алмазных частиц с межплоскостными расстояниями $0,255$ нм, а также онионоподобные структуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Kulnitskiy, M.Annenkov, I.Perezhogin, M.Popov, D.Ovsyannikov, Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies Acta Cryst. (2016). B72, 733–737
2. Huang Y., Williams C. C. Quantitative 2-dimensional dopant profile by scanning capacitance microscopy Appl. Phys. Lett. (1995). 66, № 3, 344-346.

ВЛИЯНИЕ ОБРАБОТКИ УЛЬТРАЗВУКОМ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ И ЛАТЕРАЛЬНЫЙ РАЗМЕР ЧЕШУЕК ОКСИДА ГРАФЕНА

Грошкова Ю.А.¹, Губин С.П.²

¹ ООО «НПО «Графеника», г. Москва

² Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова (ИОНХ РАН), г. Москва

alymova.yulya@mail.ru

В настоящее время к графену и его производным, в частности, оксиду графена (ОГ) [1], сосредоточено пристальное внимание многих специалистов в прикладной и фундаментальной химии. ОГ - уникальное соединение, содержащее графеновые чешуйки, связанные ковалентными связями с кислородсодержащими функциональными группами, такими как гидроксильные (-ОН), карбоксильные (-COOH), эпоксидные (-О-), карбонильные (C=O). Находятся обсуждаемые группы как в плоскости, так и на краях поверхности чешуек оксида графена [2]. Толщина одного слоя ОГ составляет около 1.1 ± 0.2 нм [3,4]. Процесс образования данной системы сложен и до сих пор изучается [5], предложено несколько моделей ОГ [6]. Предполагается, что механические, сорбционные, электрохимические и электронные свойства будут зависеть не только от латерального размера чешуек ОГ, но и от их функционализации.

Целью данной работы является изучение зависимости ультразвуковой обработки (УЗ) в течение разного времени при комнатной температуре на состав функциональных групп и латеральный размер чешуек оксида графена.

ОГ был получен по модифицированному методу Хаммерса [7] с использованием сильных окислителей и последующей обработкой УЗ (мощность 1 кВт, 22,4 кГц) до получения стабильной водной дисперсии с концентрацией ОГ 3 мг/мл. Затем приготовленную дисперсию темно-коричневого цвета разделили на 5 частей для дальнейших исследований, используя УЗ с разным временем.

Для изучения структуры, состава и свойств частиц оксида графена все полученные образцы были исследованы методами физико-химического анализа. Рентгенофазовый анализ (спектрометр Bruker D8 Advance, излучение CuK α) показал, что с увеличением количества часов обработки УЗ происходит уменьшение размера частиц и расстояния между графеновыми слоями.

Определение кислородсодержащих групп на поверхности ОГ по методу Боэма [8] выявило, что с увеличением времени УЗ обработки происходит уменьшение количества гидроксильных и лактонных групп.

Элементный состав (анализатор EA1108 CarloEbraInstruments) при этом не изменяется, а атомное отношение C/O оксида графена во всех образцах составило ~ 0,9.

Инфракрасная Фурье-спектроскопия (спектрометр VERTEX 70 v BRUKER методом НПВО с использованием приставки GladyATR), информирующая о колебаниях функциональных кислородсодержащих групп, показывает, что с увеличением количества часов обработки УЗ дисперсии, лактонные группы идентифицируются пиком меньшей интенсивности.

Спектроскопия комбинационного рассеяния (спектрометр RenishawInVia) указывает на уменьшение толщины чешуек ОГ (увеличивается область обертонов выше 2500 см^{-1}).

Химический состав поверхности оксида графена исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Деконволютированные рентгеновские спектры области C1s, записанные для каждого образца выявили, что происходит увеличение карбоксильных групп.

Морфология поверхности была исследована при помощи сканирующего электронного микроскопа (микроскоп CarlZeissSupra 40-30-87), который показал типичную структуру ОГ, состоящую из отдельных чешуек. При увеличении времени УЗ обработки происходит уменьшение латерального размера частиц, который достигают 100 нм (при обработки УЗ 8 ч.)

На просвечивающем электронном микроскопе (установка JEOL JEM 1011 при ускоряющем напряжении 80-100 кВ) была исследована слоистая структура оксида графена. Латеральный

размер полученных чешуек ОГ по гистограмме распределения по размерам достигает в случаях максимального количества обработки УЗ всего 100 нм.

По результатам работы комплексом методов физико-химического анализа показано, что в зависимости от времени ультразвуковой обработки изменяется не только латеральный размер чешуек ОГ, но и соотношение функциональных кислородсодержащих групп. Установлено, что процессы кавитации приводят к отшелушиванию чешуек ОГ и вызывают деформацию структуры. Следует отметить, что стабильность полученного углеродного наноматериала обеспечивается Ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между чешуйками ОГ и водородными связями кластеров воды в межслоевом пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Матвеев В. П., Ташкинов М. А. Моделирование влияния морфологии структуры на физико-механические свойства нанокompозитов на основе полимерной матрицы и оксида графена // Известия российской академии наук. Механика твердого тела. 2020. № 3. 20 с.
2. Singh V., Joung D., Zhai L., Khodaker S.I. Graphene based materials: Past, present and future // Progress in Material Science. 2011. V. 56. P. 1178.
3. Guo S., Dong S. Graphene nanosheet: Synthesis, molecular engineering, thin film, hybrids, and energy and analytical applications // Chem. Soc. Rev. The Royal Society of Chemistry. 2011. V. 40. № 5. P. 2644–2672.
4. Song S. et al. Biomedical application of graphene: From drug delivery, tumor therapy, to theranostics // Colloids Surfaces B Biointerfaces. Elsevier. 2020. V. 185, № July 2019. P. 110596.
5. Lu N., Li Z. Graphene Oxide: Theoretical Perspectives // Ch. 5 in: Quantum Simulations of Materials and Biological Systems. 2012. P. 69–85.
6. Dreyer D.R., Park S., Bielawski C.W. et al. The chemistry of graphene oxide // Chem. Soc. Rev. 2010. V.39. N.1. P. 228-240.
7. Hummers W.S., Offeman R.E. Preparation of Graphitic Oxide // J. Am. Chem. Soc. 1958. V. 80. P. 1339.
8. Бозм, Х. П. Химическая идентификация поверхностных групп. Катализ. Стереохимия и механизм органических реакций. Мир. 1968. 186—288 с.

ВЛИЯНИЕ ТИПА УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ФОРМИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДЯЩЕГО СКЕЛЕТА В ГРАНУЛАХ КОБАЛЬТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА–ТРОПША

Грязнов К.О., Синева Л.В., Овсянников Д.А., Наливайко Е.О., Мордкович В.З.

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

gryaznovkirill@tisnum.ru

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — технология получения углеводородов для производства высококачественных моторных топлив из углеродсодержащего сырья нефтяного происхождения (уголь, природный газ, биомасса). Основные проблемы, существенно ограничивающие промышленную реализацию процесса — собственная низкая производительность классических катализаторов процесса, а также значительная экзотермичность реакций СФТ, сопряженная с чувствительностью процесса к температуре его реализации [1]. Поэтому повышение производительности катализатора и катализаторного слоя на его основе — комплексная задача, сочетающая необходимость создания как высокоактивных центров основной реакции (гидрополимеризации СО) и вторичных превращений (крекинг, олигомеризация, изомеризация, гидрирование), так и развитой пористой системы для транспорта реагентов и продуктов синтеза, а также теплопроводящего скелета для эффективного отвода тепла реакции от активных центров. С этой точки зрения, решение поставленной задачи приводит к концепции композитного катализатора, в котором на уровне гранулы реализовано эффективное сочетание разнородных материалов, несущих отдельные либо взаимосвязанные функции и формирующих единую структурированную систему.

Для создания теплопроводящего катализаторного слоя чаще всего предлагают использовать структурированные катализаторы, например, монолиты из алюминия или сплавов [2, 3], пены из алюминия или меди [4, 5] или углеродные материалы: нановолокна, войлок и т.п. [6]. Основные недостатки данных каталитических систем заключаются в сложности равномерного закрепления активного в катализе компонента на металлической структуре монолитов, в ячейках пен, а также поверхности волокнистых углеродных материалов, возможности окисления либо собственной активности металлического компонента в реакциях с СО. Всё это существенно усложняет и препятствует производству катализаторов такого типа в промышленном масштабе. Опубликовано гораздо меньше работ, в которых теплопроводящая добавка является одним из компонентов в составе гранулы катализатора [7].

Целью настоящей работы являлось изучение возможности создания теплопроводящего скелета из различных порошкообразных углеродных материалов в гранулах кобальт-цеолитных катализаторов СФТ для повышения их коэффициента теплопроводности и, как следствие, увеличения производительности жидких углеводородов.

В качестве теплопроводящей добавки (рис. 1) использовали терморасширенный графит (ТРГ), углеродные нанотрубки (УНТ), канальную сажу (КС), элементный (ЭГ) и коллоидный графит (КГ). Носитель получали смешением теплопроводящей добавки с цеолитом и связующим в соотношении 2:3:5 с последующей экструзией и термической обработкой. Готовый катализатор содержал 20 масс. % кобальта, который наносили двухкратной пропиткой носителя с промежуточной и окончательной термообработкой в токе воздуха.

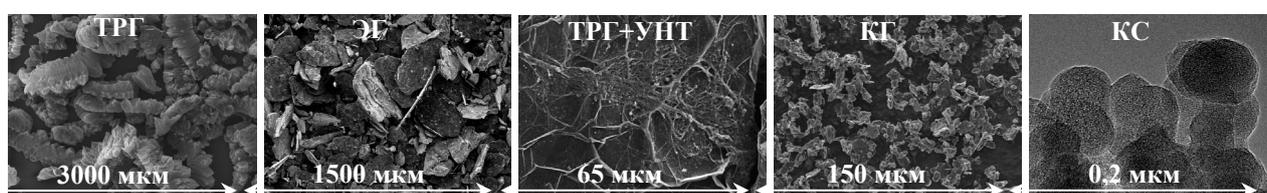


Рис. 1. Исходные порошки теплопроводящих добавок

Коэффициенты теплопроводности полученных катализаторов составили (Вт/(м·К)): «ТРГ+КС» — 10,67; «ТРГ+ЭГ» — 10,09; «ТРГ» — 8,99; «ТРГ+УНТ» — 8,5; «КГ» — 4,5. Объем макропор, определенный по влагоемкости, составлял (см³/г): 0,47; 0,46; 0,35; 0,32; 0,23, соответственно. Видно, что снижение объема макропор сопровождается снижением коэффициента теплопроводности. Такая нетривиальная зависимость может быть объяснена размером и геометрией углеродных частиц, а также их взаимной ориентацией и распределением по объёму гранулы катализатора.

Результаты испытаний катализаторов в СФТ выявили отсутствие прямой зависимости основных показателей процесса от коэффициента теплопроводности или объема макропор (рис. 2). Тем не менее, катализатор «КГ» с низким коэффициентом теплопроводности и объемом транспортных пор является наименее селективным и производительным в образовании жидких углеводородов, в то время как катализатор «ТРГ+КС», характеризующийся наибольшими значениями этих физических свойств, был наиболее селективным и производительным в условиях высоких объёмных скоростей синтез-газа. Катализатор «ТРГ+ЭГ», характеризующийся немного меньшим коэффициентом теплопроводности и сопоставимым объемом макропор, был заметно менее селективным, а катализатор «ТРГ» мало отличался от «ТРГ+КС» по производительности и селективности, несмотря на значительно меньший коэффициент теплопроводности и объём макропор. Поскольку содержание теплопроводящей добавки в готовом катализаторе достигает 16 масс. %, нельзя пренебрегать влиянием поверхности частиц углеродного материала на размер кристаллитов кобальта, образующихся при его нанесении из нитратного раствора с последующей термообработкой. Известно, что размер кристаллитов активного металла на поверхности катализатора влияет на показатели СФТ, в первую очередь на его селективность [8]. Кроме того, исследование катализатора «ТРГ+УНТ» методом растровой электронной микроскопии показало, что углеродные нанотрубки, связывающие частицы ТРГ, практически полностью разрушились, вероятно в процессе введения активного компонента в носитель. Наименьшая активность, производительность и селективность катализатора «КГ» связана с недостаточным для массообмена объемом макропор, а также низким коэффициентом теплопроводности [2, 9].

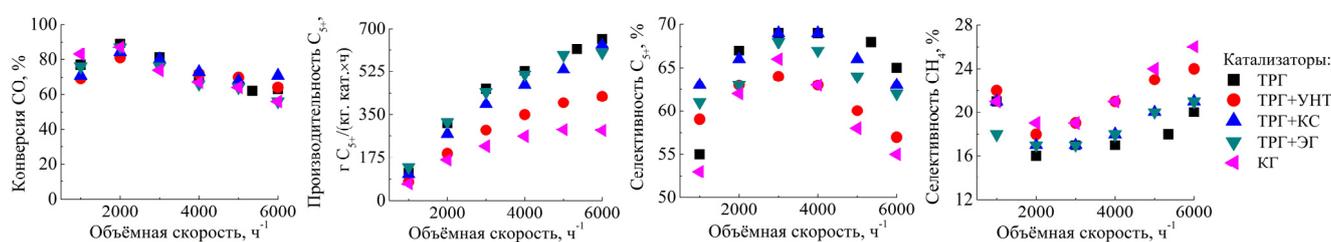


Рис. 2. Зависимость параметров синтеза от типа углеродного материала

Таким образом, все использованные в работе углеродные материалы образуют единый теплопроводящий скелет в гранулах кобальт-цеолитного катализатора СФТ, при этом повышение объёмной скорости синтез-газа способствует росту производительности. Наиболее производительными были катализаторы, содержащие только ТРГ и его смесь с КС, а более низкая производительность и/или селективность остальных катализаторов в частных случаях объясняется недостаточным объемом транспортных, низким коэффициентом теплопроводности пор и более крупными кристаллитами активного металла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Maitlis P.M., et al. Greener Fischer–Tropsch Processes. Weinheim: Wiley–VCH, 2013. 372 p.
2. Merino D., Sanz O., Montes M. // Fuel. 2017. V. 210. P. 49–57.
3. Visconti C.G., Tronconi E., Groppi G., et al // Chem. Eng. J. 2011. V. 171. No 3. P. 1294–1307.
4. Fratolocchi L., Visconti C.G., Groppi G., et al // Chem. Eng. J. 2018. V. 349. P. 829–837.
5. Park J. C., Roh N. S., Chun D. H., et al // Fuel Proc. Tech. 2014. V. 119. P. 60–66.
6. Fu T., Li Z. // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 135. P. 3–20.
7. Asaliev A., Gryaznov K., et al // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 505. P.260–266.
8. Rahmati M., Huang B., Mortensen M.K., et al // J. Cat. 2018. V. 359. P. 92–100.
9. Ermolaev V., Gryaznov K., Mitberg E., et al // Chem. Eng. Sci. 2015. V. 138. P. 1–8.

ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩАЯ ПАСТА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ДЛЯ ТРАФАРЕТНОЙ ПЕЧАТИ ЭЛЕКТРОДОВ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

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

ГНЦ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

mig@tisnum.ru

Технология трафаретной печати является наиболее доступным и самым популярным методом производства элементов гибкой электроники медицинского назначения. Проводящая паста, используемая для их изготовления, состоит из полимера-диэлектрика и проводящего твёрдого наполнителя, образуя после печати и отверждения электропроводящий полимерный композит.

Применение металлов в качестве электропроводящего наполнителя в пастах нежелательно в связи с их собственной каталитической активностью (генерирование паразитных электрохимических сигналов и шумов), а также в связи с проблемной биологической совместимостью.

Такие углеродные материалы, как технический углерод (сажа), графит, углеродные нанотрубки являются одними из самых распространённых неметаллических проводящих наполнителей проводящих паст. Однако стоимость ряда углеродных материалов всё ещё относительно высока, что создает проблемы с организацией крупного производства эффективных электродов на основе углерода [1].

Сложность изготовления графитовых электродов технологией трафаретной печати определяется сочетанием многих факторов и параметров. В частности, важны тип и свойства полимера, распределение частиц электропроводящего наполнителя по размерам, реологические свойства растворителя и специальных добавок к нему, способ и технологические параметры изготовления электрода. Влияние на электропроводность полимерного композита оказывает тип наполнителя и его концентрация, форма проводящих частиц, их способность к структурированию и морфология поверхности [2, 3].

Такие ведущие мировые компании, как GWENT (Великобритания), Dupont (США) или EMS (США) предлагают коммерчески доступные трафаретные пасты на основе различных углеродных компонентов с концентрацией твёрдой фазы около 35–40 масс. %. Полный состав импортных паст является коммерческой тайной [4].

В целях импортозамещения, а также уменьшения затрат на углеродную трафаретную пасту предлагается создать новый отечественный продукт с более низкой долей твёрдых углеродных компонентов в составе пасты, при этом сохранив высокую электропроводность конечного продукта, то есть напечатанного электрода. Терморасширенный графит (ТРГ) является перспективным углеродным материалом для снижения концентрации твёрдых компонентов в проводящих пастах. Его графитовые чешуйки имеют высокую электрическую проводимость – 10^{-4} Ом×м при комнатной температуре.

В настоящей работе разрабатывали графитовые пасты с различной массовой концентрацией проводящего углеродного компонента и исследовали физические свойства разработанных паст для трафаретной печати гибких электродов медицинского назначения.

Разработаны углеродные пасты на основе терморасширенного графита для трафаретной печати, обеспечивающие получение гибких электродов с различным удельным объёмным электрическим сопротивлением - от 525×10^{-7} до 300×10^{-5} Ом×м. Использование ТРГ позволило снизить массовую концентрацию углеродных проводящих частиц в 2,5 раза по сравнению с коммерчески доступными углеродными пастами и обеспечило высокую электропроводность полученных гибких графитовых электродов для электроники медицинского назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chu Z., Peng J., Jin W. Advanced nanomaterial inks for screen-printed chemical sensors // *Sensors Actuators B Chem.* 2017. Vol. 243. P. 919–926.
2. Чмутин И.А., Летягин С.В., Шевченко В.Г, Пономаренко А.Т. Электропроводящие полимерные композиты: структура, контактные явления, анизотропия // *Высокомолекулярные Соединения.* 1994. Т. 36. № 4. С. 669–713.
3. Kava A.A., Henry C.S. Exploring carbon particle type and plasma treatment to improve electrochemical properties of stencil-printed carbon electrodes // *Talanta.* 2021. Vol. 221. 12 p.
4. Fletcher S. Screen-Printed Carbon Electrodes // *Advances in Electrochemical Science and Engineering.* 2015. P. 425–444.

НАНОАЛМАЗЫ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ КВАНТОВО-ФИЗИЧЕСКИХ И БИМЕДИЦИНСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Давыдов В.А.

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

vdavydov@hppi.troitsk.ru

Примесно-вакансионные (MV, где $M = N, Si, Ge, Sn, Pb$) центры окраски в алмазе относятся к числу наиболее исследуемых физических объектов последнего десятилетия. Все возрастающий интерес к изучению алмазных материалов с данным типом оптических центров обусловлен прежде всего широкими перспективами их практического использования в качестве твердотельных источников одиночных фотонов и спиновых квантовых битов в разных типах квантовых систем обработки информации, а также в качестве микроразмерных датчиков температуры, прижизненных внутриклеточных маркеров и флуоресцентных базовых платформ для биомедицинских наноконструкций различного назначения. При этом наиболее перспективные направления использования связываются сейчас с применением наноразмерных фракций алмазных материалов с примесно-вакансионными оптическими центрами. Однако учитывая многочисленность и существенное разнообразие требований, предъявляемых к этим материалам со стороны различных направлений их использования, задача развития методов получения наноразмерных алмазов с заданными свойствами, максимально соответствующими предъявляемым требованиям, по-прежнему остается одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения.

В настоящей работе рассмотрены возможности получения наноразмерных фракций алмаза с SiV и GeV оптическими центрами, отвечающих требованиям их использования в качестве эмиттеров одиночных фотонов в квантовых оптических системах и прижизненных внутриклеточных маркеров, посредством индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений углеводородных ростовых систем, не содержащих традиционных металлов-катализаторов. При этом были рассмотрены возможности прямого целенаправленного синтеза наноалмазов с заданными свойствами на основе предлагаемого метода и возможности последующей модификации свойств получаемых алмазных материалов посредством разных вариантов их дополнительной физико-химической обработки с целью доведения их до уровня требований, предъявляемых со стороны различных потребителей.

Исследования превращений углеводородных соединений при высоких давлениях и температурах показали, что алмазные материалы, образующиеся в результате такого рода обработки чистых углеводородных систем, в основном, представляют собой смеси субмикронной и микроразмерных фракций алмаза [1]. Доля собственно наноразмерных (0/100 нм) алмазов при этом незначительна и не превышает нескольких массовых процентов. Поэтому в работе рассмотрены два варианта повышения содержания наноразмерных алмазов в продуктах превращения, связанные с введением в исходные ростовые смеси в качестве дополнительных компонентов галогенсодержащих соединений и детонационных ультрадисперсных алмазов со средним размером кристаллитов 3.5 нм. Синтез наноалмазов с SiV центрами осуществлялся на основе гомогенных смесей нафталина ($C_{10}H_8$), фторированного графита ($CF_{1.1}$) и тетракис(триметилсилил)силана ($C_{12}H_{36}Si_4$), тогда как для получения наноалмазов с GeV центрами использовались гомогенные смеси нафталина ($C_{10}H_8$), тетрафенил германия ($C_{24}H_{20}Ge$) и ультрадисперсного алмаза. Синтез проводился на аппарате высокого давления типа «Тороид» при давлении 8.0 ГПа, температурах 1300-1400°C и коротких временах изотермической выдержки.

Полученные алмазные материалы, как правило, представляли собой смеси ультрамикро- (3/10 нм), нано- (10/100 нм) и субмикронной (100/1000 нм) фракций алмаза, относительное содержание которых варьировалось в зависимости от состава исходных ростовых смесей, температуры и времени изотермической экспозиции. Размерное фракционное разделение алмазов после

первичной химической очистки материала от возможных не алмазных форм углерода, осуществлялось путем их ультразвукового диспергирования в воде и последующего центрифугирования полученных водных дисперсий. Характеризация выделенных фракций алмазов с SiV и GeV оптическими центрами осуществлялась методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света, конфокальной и атомной силовой микроскопии, просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей (СЭМ) электронной микроскопии.

Исследование спектров фотolumинесценции ультранано- (7.5 ± 5 нм) и нано- (50 ± 20 нм) размерных фракций алмазов с SiV и GeV центрами показало, что они демонстрируют рекордно узкие (738.06 ± 0.27 нм для SiV и 603.5 ± 2.0 нм для GeV центров) распределения положений центров бесфононных линий указанных оптических дефектов при комнатной температуре [2, 3]. Данный факт свидетельствует о малой степени внутренних напряжений получаемых наноалмазных материалов, сопоставимой с лучшими образцами низконапряженных объемных алмазов. Спектры комбинационного рассеяния света и ПЭМ изображения наноалмазов подтверждают высокую степень их кристаллического совершенства. Анализ статистики фотонов на основании измерения автокорреляционной функции фотolumинесценции второго порядка ($g^{(2)}$) показал, что предложенный метод синтеза позволяет успешно получать однофотонные и многофотонные эмиттеры на основе наноалмазов с SiV и GeV центрами, характеризующиеся к тому же высокой стабильностью фотolumинесценции. При этом было установлено, что обработка алмазных материалов водородной плазмой позволяет повысить долю наноалмазов, содержащих одиночные примесно-вакансионные оптические центры.

Изучение поляризационной зависимости фотolumинесценции наноалмазов с одиночными SiV и GeV центрами показало, что эти центры обладают выраженной линейной поляризацией излучения, что свидетельствует о том, что они действительно представляют собой одиночные излучающие диполи. Наличие линейной поляризации фотolumинесценции дефектного центра в алмазе является критически важным параметром, необходимым для эффективного интегрирования его в квантовые сети.

Учитывая высокие эмиссионные характеристики полученных наноалмазов, в ходе исследования были рассмотрены возможности их использования в качестве источников одиночных фотонов в квантовых системах [4]. Кроме того, было показано, что функционализированные флуоресцентные алмазы с SiV центрами могут успешно использоваться в качестве прижизненных внутриклеточных маркеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Davydov, A.V.Rakhmanina, V. Agafonov, B. Narymbetov, J.-P. Boudou, H. Szwarc. Conversion of polycyclic aromatic hydrocarbons to graphite and diamond at high pressures. *Carbon*. 2004. V. 42. P. 261-269.
2. А.И. Зеленева, С.В. Большедворский, В.В. Сошенко, О.Р. Рубинас, А.С. Гаранина, С.Г. Ляпин, В.Н. Агафонов, Р.Е. Узбеков, О.С. Кудрявцев, В.Н. Сорокин, А.Н. Смолянинов, В.А. Давыдов, А.В. Акимов. Наноалмазы с SiV-центрами окраски для квантовых технологий. *Квантовая электроника*. 2020. Т. 50 (3). С. 299-304.
3. M. Nahra, D. Alshamaa, R. Deturche, V. Davydov, L. Kulikova, V. Agafonov, C. Couteau. Single germanium vacancy centers in nanodiamonds with bulk-like spectral stability. *AVS Quantum Science*. 2021. V. 3. P. 012001.
4. S. Kumar, C. Wu, D. Komisar, Y. Kan, L.F. Kulikova, V.A. Davydov, V. N. Agafonov, S.I. Bozhevolnyi. Fluorescence enhancement of a single germanium vacancy center in a nanodiamond by a plasmonic Bragg cavity. *J. Chem. Phys.* 2021. V. 154. P. 044303.

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В БЕНЗОФЕНОНЕ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 77-300 К

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

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

idanilov@hppi.troitsk.ru

Бензофенон кристаллизуется из переохлажденного расплава в две монотропно связанные полиморфные формы: в стабильную орторомбическую альфа-форму и в метастабильную моноклинную бета-форму. Помимо двух кристаллических фаз резким охлаждением жидкой фазы может быть получено стеклообразное состояние бензофенона. При комнатной температуре стабильна только альфа-модификация, в то же время при 77 К все модификации: альфа, бета и стекло стабильны. Предполагается, что бета-форма может быть получена путем переохлаждения расплава до температур в диапазоне 238-250 К. Образование альфа-формы - выше этого диапазона температур, а ниже 203 К переохлажденный расплав переходит в стеклообразную фазу.

Ультразвуковые эксперименты были проведены на аппарате высокого давления типа поршень-цилиндр. Измерения проводились импульсным ультразвуковым методом с использованием LiNbO_3 в качестве пьезоэлектрических датчиков с несущими частотами 5 МГц для поперечных волн и 10 МГц для продольных волн. Фазовую диаграмму бензофенона определяли при 77-293 К в диапазоне давлений $0 < P < 1$ ГПа.

Температурные измерения (77-293 К) при постоянном давлении 0.05 ГПа представлены на рис. 1. При повышении температуры до 220 К мы наблюдали «размягчение» стекла, что выражалось в заметном падении модуля сдвига G и модуля объемной упругости B , а также слабым ростом коэффициента Пуассона σ . На амплитудах сигнала в этой области температур наблюдался интересный эффект «ультразвукового просветления», выражающийся в увеличении амплитуды перед расстеклованием. Мы идентифицируем переход стекло-жидкость, описанный в

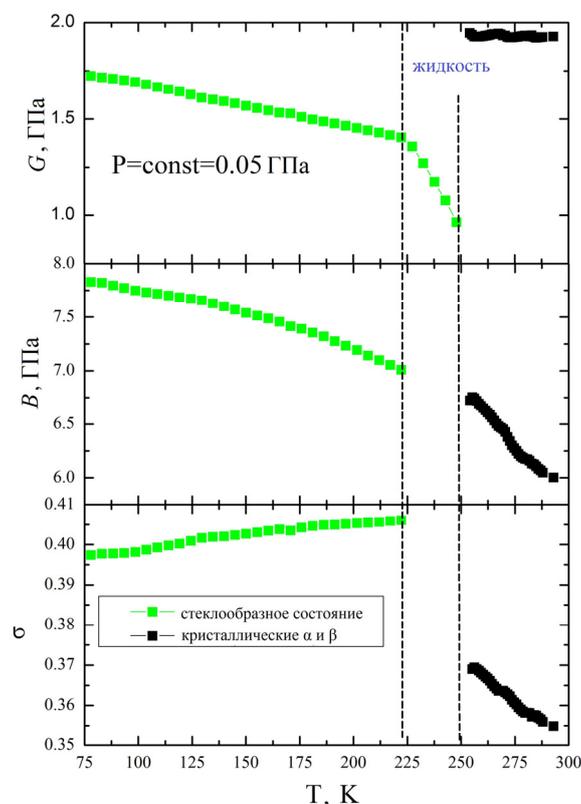


Рис. 1. Температурная зависимость модулей сдвига G и объемной упругости B , а также коэффициента Пуассона σ при изобарическом отогреве

работе [1], при температурах выше 220 К по резкому падению модуля сдвига, а также по исчезновению сигнала сдвиговой ультразвуковой волны. Предполагаем, что данное состояние жидкости является метастабильным переохлажденным состоянием, поскольку при 248 К происходит быстрая кристаллизация, сопровождающаяся скачком плотности, появлением четкого ультразвукового сигнала и треском из ячейки высокого давления. Полученная кристаллическая бета-фаза имеет более высокие значения модуля сдвига G и намного более низкий коэффициент Пуассона, чем стекло. При дальнейшем повышении температуры выше 280 К метастабильная бета-фаза превращается в стабильную альфа-модификацию.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Štejfa V., Fulem M., Růžička K., and Morávek P. // J. Chem. Eng. Data 2016, 61, 10, 3627–3639

ПОЛУЧЕНИЕ И ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ ПРОВОДЯЩИХ СУСПЕНЗИЙ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Данилов Е.А.¹, Веретенников М.Р.¹, Дарханов Е.В.^{1,2}

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

egadanilov@rosatom.ru

Суспензии на основе малослойных графеновых частиц имеют широкие перспективы применения в современной электронике, одной из наиболее значительных является получение проводящих чернил для изготовления устройств гибкой электроники методом струйной печати. К преимуществам использования графеноподобных частиц относят их высокие электропроводящие свойства, химическую стабильность, подходящую вязкость водных суспензий, а также перспективно низкую стоимость [1]. Вместе с тем, для графитовых и графеноподобных материалов характерно заметное влияние локальных контактных сопротивлений как в суспензиях, так и в пленках, что приводит к необходимости изыскания способов повышения проводимости за счет использования электропроводящих полимерных матриц, функционализации частиц или использования смесей материалов с различными морфологиями для создания гибридных перколяционных сеток [2].

В настоящей работе водные суспензии малослойных графеновых частиц получали методом прямой жидкофазной эксфолиации природного графита в водной среде в присутствии фторсодержащего ПАВ. Методика подробно описана в работе [3]. В качестве дополнительных компонентов гибридных суспензий были исследованы серебряные наностержни, полученные методом полиольного синтеза способом, аналогичным приведенному в работе [4], многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), полученные методом CVD-синтеза (любезно предоставлены кафедрой ХТУМ РХТУ им. Д.И. Менделеева), и серебряные наностержни, полученные методом электровзрыва проводника (ООО «Передовые порошковые технологии»). Частицы представляли собой глобулы размером 20-30 нм в виде агломератов со средним размером около 500 мкм. Микрофотографии использованных наноматериалов приведены на рис. 1.

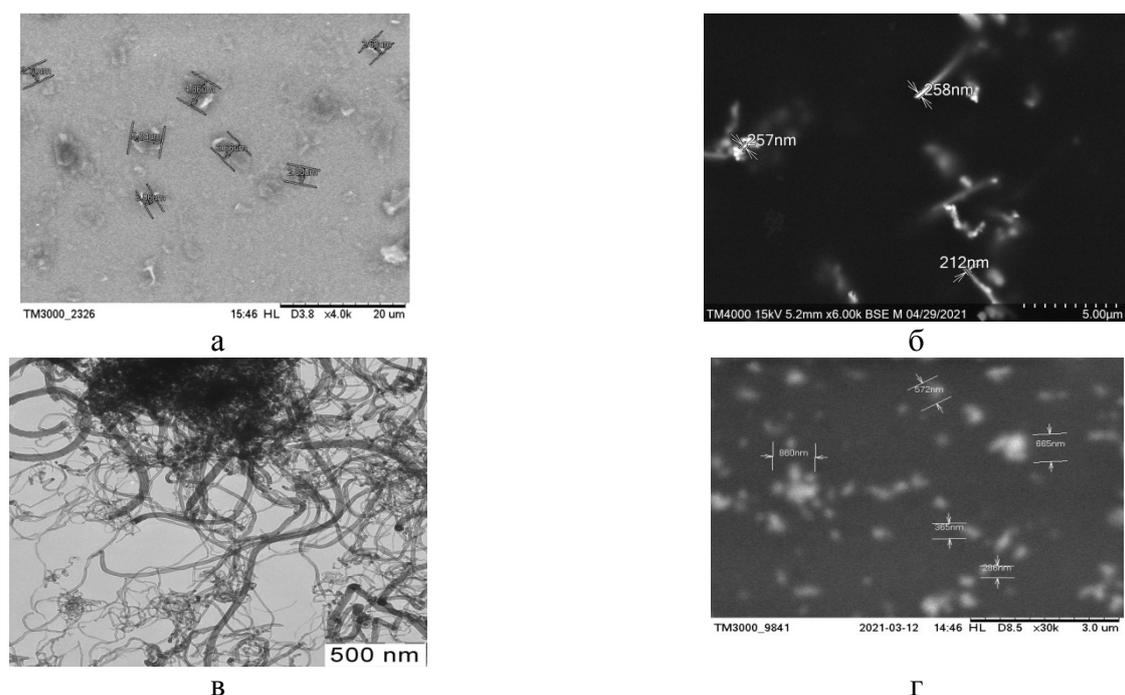


Рис. 1. Снимки электронной микроскопии (а) графеновых частиц (б) серебряных наностержней, (в) многослойных углеродных нанотрубок и (г) агломератов серебряных наночастиц

Из данных по концентрационной зависимости удельной электропроводности суспензий малослойных графеновых частиц (рис. 2а) видно, что она имеет выражено перколяционный характер. Вместе с тем, в технически обоснованном интервале концентраций (до 6 мг/мл) достигнутого значения (100-130 мкСм/см) недостаточно для ряда областей применения, связанных с гибкой электроникой, поэтому при общей концентрации наполнителя 6 мг/мл были приготовлены гибридные суспензии с варьированием соотношений компонентов (рис. 2).

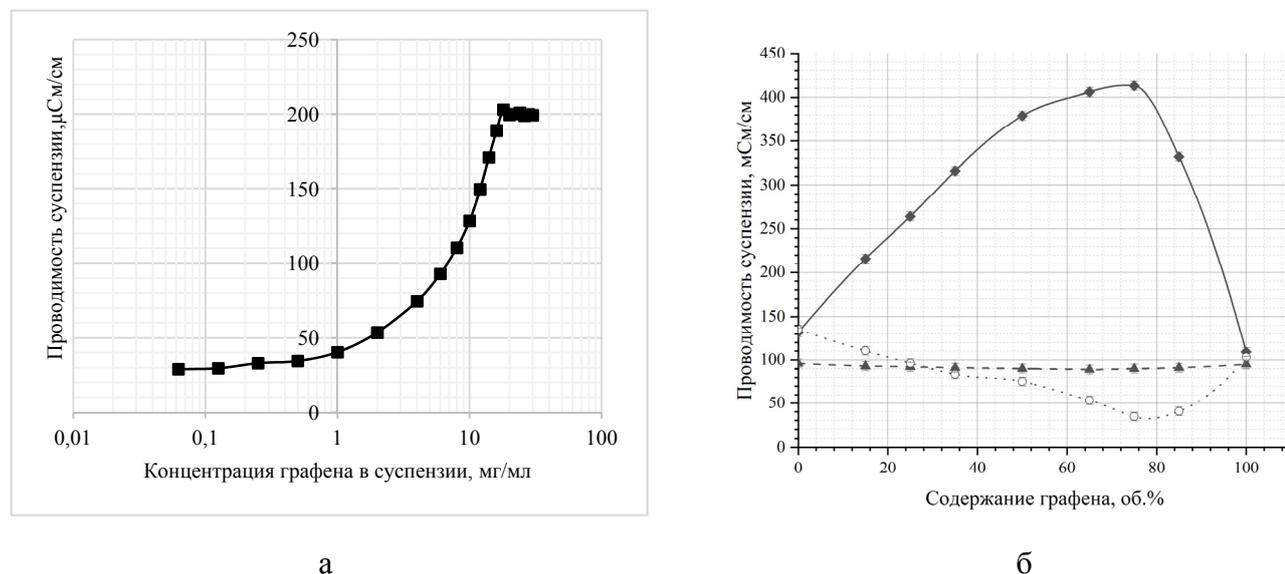


Рис. 2. Электропроводность суспензий на основе малослойных графеновых частиц: (а) концентрационная зависимость электропроводности, (б) зависимость электропроводности суспензий от взаимной концентрации графена и серебряных наностержней (\blacklozenge), серебряных наночастиц (\blacktriangle) и углеродных нанотрубок (\circ)

Из данных рисунка видно, что система графен-серебряные наночастицы близко следует правилу смесей, в то время как гибридные суспензии с морфологией частиц типа 2D+1D значительно от нее отклоняются, причем введение УНТ отрицательно влияет на электропроводность, что может быть связано с повышенным уровнем локальных контактных сопротивлений и адсорбцией ПАВ на развитой поверхности УНТ; в случае серебряных наностержней наблюдается заметный синергетический эффект, наиболее значительный при содержании графена ок. 75 об.%. Несмотря на необходимость дополнительного исследования указанного эффекта, полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности системы графен-серебряные наностержни для изготовления проводящих жидкостей и пленок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Saidina D.S. Recent Development of Graphene-Based Ink and Other Conductive Material-Based Inks for Flexible Electronics / Saidina D.S., Eawwiboonthanakit N., Mariatti M., Fontana S., Herold C. // *Journal of Electronic Materials* – 2019. - 23 p.
2. Karim N. All inkjet-printed graphene-silver composite ink on textiles for highly conductive wearable electronics applications / Karim N., Afroj S., Tan S., Novoselov K.S., Yeates S.G. // *Sci. Rep.* – 2019. – Vol. 9, No. 8035, 10 p.
3. Samoilov V.M. Formation of graphene aqueous suspensions using fluorinated surfactant-assisted ultrasonication of pristine graphite / Samoilov V.M., Danilov E.A., Nikolaeva A.V., Yerpuleva G.A., Trofimova N.N., Abramchuk S.S., Ponkratov K.V. // *Carbon* – 2015. – Vol. 84, P. 38–46.
4. Rosa da Silva R. Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method / Rosa da Silva R., Yang M., Choi S.I., Chi M., Luo M., Zhang C., Li Z.Y., Camargo P.H.C., Ribeiro S.J.L., Xia Y. // *ACS Nano* – 2016. – Vol. 10, P. 7892 –7900.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ СРАВНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОННЫХ УРОВНЕЙ НЕЙТРАЛЬНОГО И ЗАРЯЖЕННОГО ФУЛЛЕРЕНА

Дворниченко М.Е.¹, Васильев А.Д.², Михайлов А.Д.¹

¹ АО «ГНЦ РФ ТРИНИТИ», Москва, Троицк
dvornichenko@triniti.ru

² Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, г. Москва
vasil@ibrae.ac.ru

Объектом исследования являются электронные состояния фуллера C₆₀ и его ионов.

Целью работы является численный расчет электронных уровней, идентификация объемно-локализованных состояний, а также оценка времени жизни подобных состояний с использованием методов, основанных на теории функционала электронной плотности.

В работах [1,2] было теоретически показано существование короткоживущих дискретных объемно-локализованных электронных уровней (ОЛЭУ) в положительных ионах фуллера C₆₀^{+Z} (Z – степень ионизации), обязанных своим существованием наличию потенциальной ямы внутри положительно заряженного иона фуллера (рис.1). Волновые функции ОЛЭУ преимущественно локализируются внутри сферы заряженного фуллера в отличие от обычных поверхностно-локализованных электронных уровней (ПЛЭУ), связанных с остовом из ионов углерода на самой сфере фуллера (рис.2).

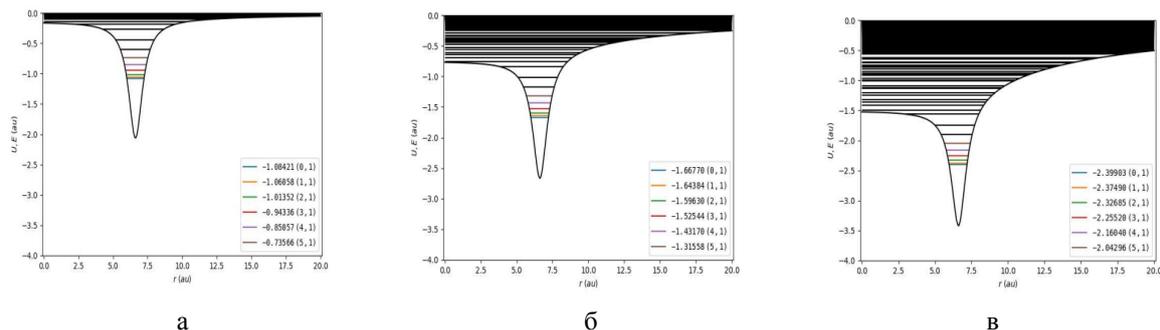


Рис.1. Потенциальная яма для фуллера Z=1e (а)
Z=5e (б)
Z=10e (в)

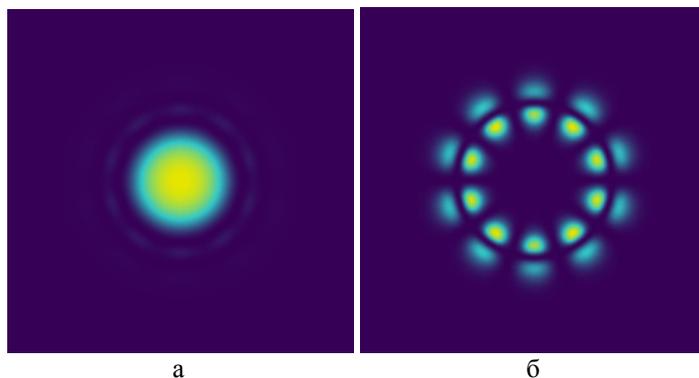


Рис.2. Электронная плотность для ОЛЭУ (а) и ПЛЭУ (б)

В процессе работы проводились расчеты энергий и волновых функций нейтрального фуллера C₆₀, а также ионов фуллеренов с различными зарядами (рис.3).

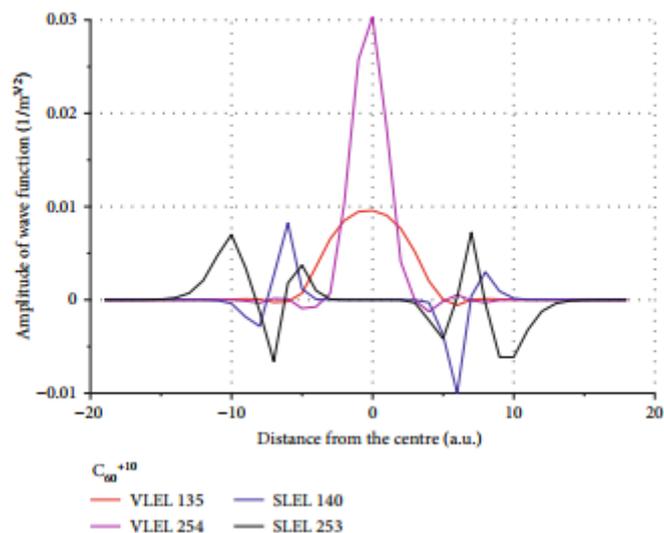


Рис.3. Волновые функции ОЛЭУ (VLEL) и ПЛЭУ (SLEL) для C_{60}^{+10}

Проведена идентификация объемно-локализованных состояний в заряженных фуллеренах, выполнен расчет времен жизни между объемно-локализованными состояниями и поверхностно-локализованными состояниями. Результаты исследования электронных уровней получены с использованием программных пакетов Quantum Espresso и ORCA [3].

Показано, что времена жизни ОЛЭУ составляют порядка $10^{-6} \div 10^{-4}$ с. Время жизни при переходе ОЛЭУ-ПЛЭУ значительно больше времени жизни при переходе ПЛЭУ-ПЛЭУ. С ростом степени ионизации фуллерена растет число ОЛЭУ, а также увеличивается время жизни при переходе ОЛЭУ-ПЛЭУ. Данные тенденции являются обнадеживающими с точки зрения возможности использования ОЛЭУ для лазерной генерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Arutyunyan R.V., Osadchy A.V. The systems of volume-localized electron quantum levels of charged fullerenes. // Journal of Nanomaterials. 2018. P. 7526869-1 – 7526869-10.
2. Arutyunyan R.V., Vabishchevich P.N. and Obukhov Yu.N. Existence of a system of discrete volume-localized quantum levels for charged fullerenes // Phys. Rev. 2018. P. 98.
3. Vasiliev A., Matveev L., Mikhaylov A. *et al.* Theoretical study of electronic structure of charged fullerenes // Journal of Nanomaterials. 2021. P. 1-10.

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА И ОСОБЕННОСТИ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ НАНОРАЗМЕРНЫХ СОТОВИДНЫХ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР

Зиятдинов А.М.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

ziatdinov@ich.dvo.ru

Углеродные наноструктуры (наноалмазы, фуллерены, нанотрубки, графен и др.), а также их различные физические и химические производные, пленочные структуры и нанокompозиты образуют одно из наиболее перспективных направлений материаловедения. Спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света является важным инструментом изучения различных характеристик этих материалов. В частности, она широко используется для оценки латеральных размеров структурных блоков (кристаллитов) наноструктурированных углеродных материалов. Несмотря на то, что спектроскопия КР уже давно используется для этих целей, протоколы его применения все еще являются эмпирическими и в них имеются большие неопределенности. В данной работе, на примере активированных углеродных волокон (АУВ), оксида графена (ОГ) и его термически восстановленных производных (ТВОГ), обсуждаются преимущества и недостатки известных процедур определения латеральных размеров структурных блоков (кристаллитов) наноструктурированных углеродных материалов по их спектрам КР. Опираясь на полученные данные, обсуждается также происхождение нетривиальных магнитных свойств некоторых из них.

Хлопья ОГ были получены путем окисления частиц графита по модифицированной методике Хаммерса [1]. Образцы ТВОГ были получены из хлопьев ОГ, размещенных в кварцевых пробирках с аргоном, при различных температурах отжига ($T_{отж}$). АУВ имели коммерческое происхождение. Спектры КР всех образцов были записаны на конфокальном приборе Alpha 500 («Witec», ФРГ) с использованием длины волны лазера $\lambda = 531,8$ нм. Спектры ЭПР были записаны на приборе X-диапазона EMX-6.1 («Bruker», ФРГ); намагниченности образцов были измерены на приборе MPMS-5S SQUID («Quantum Design», США).

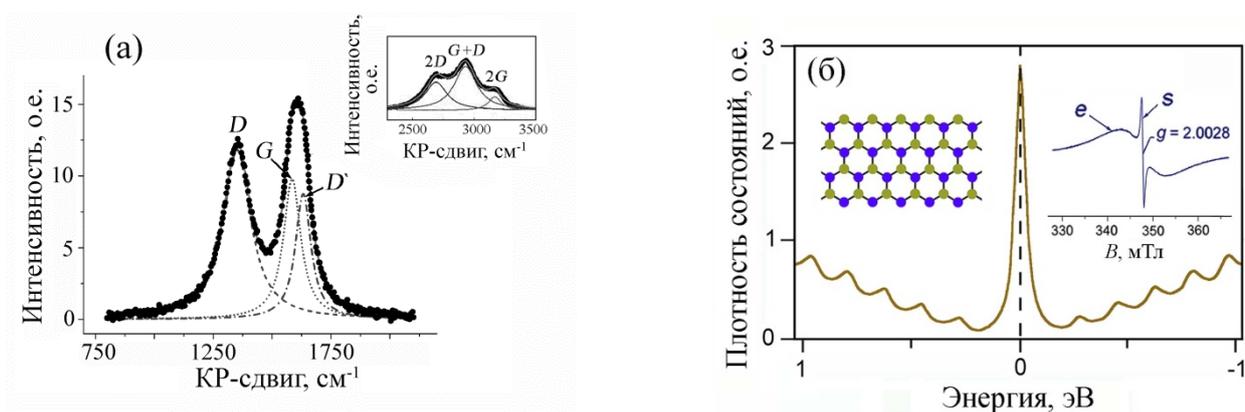


Рис. 1. (а) Типичный спектр комбинационного рассеяния ТВОГ (точки) и его разложение на лоренцианы G , D и D' . На врезке представлен спектр обертонов ТВОГ и его разложение на лоренцианы $2D$, $D+G$ и $2G$. Сплошные линии – суммы всех компонент разложения спектров. (б) Плотность электронных состояний вблизи зигзагообразных краев графеновой наноленты; левая вставка: графеновая нанолента с зигзагообразными краями; правая вставка: спектр ЭПР ТВОГ; стрелками показаны сигналы от подвижных (e) и локализованных (s) электронов.

Спектры КР всех исследованных углеродов содержат два не полностью разрешенных максимума с волновыми числами ~ 1347 и ~ 1607 см^{-1} . В качестве примера на рис. 1а показан типичный рамановский спектр ТВОГ и его разложение на лоренцевы (полосы G , D и D') и гауссианы (полосы T и D''). В литературе для оценки длины корреляции в плоскости

наноразмерных ароматических фрагментов (островков), L_a , широко используется отношение интегральной интенсивности полосы D (A_D) к сумме интегральной интенсивности полос G и D' ($A_{G+D'} = A_G + A_{D'}$). Канкадо и др. [2] предложили следующую формулу для оценки L_a исходя из значения указанного отношения для любой длины волны лазерного излучения λ видимого диапазона:

$$L_a \text{ (nm)} = (2.4 \times 10^{-10}) \times \lambda^4 \times (A_D / A_{G+D'})^{-1}.$$

Феррари и Баско [3] показали, что указанное соотношение справедливо только при $L_a > 2$ нм. При меньших длинах корреляции в плоскости следует использовать другое выражение [3]:

$$L_a^2 \text{ (nm}^2\text{)} = (1.26 \times 10^{11}) \times \lambda^{-4} \times (A_D / A_{G+D'}).$$

Таким образом, в общем случае, каждому экспериментальному значению $A_D / A_{G+D'}$ отвечают два существенно разных значения L_a и для правильного выбора между ними нужна дополнительная информация о размерах структурных блоков исследуемого материала. Маслова и др. [4], Рибейро-Соарес и др. [5] предложили принципиально иной подход к оценке значения L_a . Так, согласно данным Рибейро-Соареса и др. [5] значение L_a и ширина полосы G (Γ_G) связаны выражением:

$$L_a = l_c \times \ln[C / (\Gamma_G - \Gamma_{G(L_a=\infty)})],$$

где l_c - длина когерентности оптических фононов графене, равная 32 ± 7 нм, Γ_G - экспериментальная ширина полосы G, $\Gamma_{G(L_a=\infty)}$ - ширина полосы G в графене, равная $15 \pm 3 \text{ см}^{-1}$, а значение эмпирического параметра C равно $95 \pm 20 \text{ см}^{-1}$. Сравнение значений L_a , определенных из спектров КР и рентгеновской дифракции АУВ, ОГ и ТВОГ, показало, что наиболее достоверными являются те значения длины корреляции, которые определяются из ширины полосы G. Полученные сведения о наноразмерной структуре исследуемых материалов позволили объяснить происхождение необычно высоких значений плотности электронных состояний на уровне Ферми, выявленные в некоторых из них магнитными методами исследования (рис. 1б), как следствие наличия в образцах специфических π -электронных состояний (топологических нулевых мод), стабилизированных вблизи зигзагообразных краев разрывов (трещин) углеродной сетки (вблизи зигзагообразных краев нанографенов).

Автор признателен к.х.н. Герасименко А.В. и к.х.н. Звереву Г.А. (Институт химии ДВО РАН) за помощь при записи спектров рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния, соответственно; к.х.н. Богомякову А.С. (Международный томографический центр СО РАН) за предоставленные данные по магнитной восприимчивости.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (госзадание № 265-2019-0001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S. et al. Thin-film particles of graphite oxide: High yield synthesis and flexibility of the particles // Carbon. 2004. Vol. 42 P. 2929-2937.
2. Cancado L.G., Takai K., Enoki T. et al. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy // Appl. Phys. Lett. 2006. Vol. 88. Article number: 163106.
3. Ferrari A.C., Basko D.M. Raman spectroscopy as a versatile tool for studying the properties of graphene // Nature Nanotech. 2013. Vol. 8. P. 235-246.
4. Maslova O.A., Ammar M.R., Guimbretiere G. et al. Determination of crystallite size in polished graphitized carbon by Raman spectroscopy // Phys. Rev. B. 2012. Vol. 86. Article number: 134205.
5. Ribeiro-Soares J., Oliveros M.E., Garin C. et al. Structural analysis of polycrystalline graphene systems by Raman spectroscopy // Carbon. 2015. Vol. 95. P. 646-652.

IN SITU ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР МЕХАНИЗМОВ И КИНЕТИКИ ВНЕДРЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПЕНТАФТОРИДА МОЛИБДЕНА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ В ГРАФИТ

Зиятдинов А.М., Цветников А.К.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

ziatdinov@ich.dvo.ru

Знание механизмов внедрения в графит “гостевых” молекул является важным этапом работ, нацеленных на разработку методов синтеза его новых перспективных соединений внедрения (интеркалированных соединений графита – ИСГ). Одним из эффективных методов изучения кинетики и механизмов внедрения “гостевых” молекул в графит является метод ЭПР. К настоящему времени уже осуществлены *in situ* исследования этим методом механизмов внедрения в графит ряда молекул из газовой фазы [1-4]. В то же время, в литературе пока отсутствуют данные ЭПР-исследований процесса внедрения в графит молекул из жидкой фазы вещества. В настоящем докладе приводятся результаты первых *in situ* исследований методом ЭПР кинетики и механизмов внедрения в пластинку высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) молекул из жидкой фазы пентафторида молибдена (MoF_5).

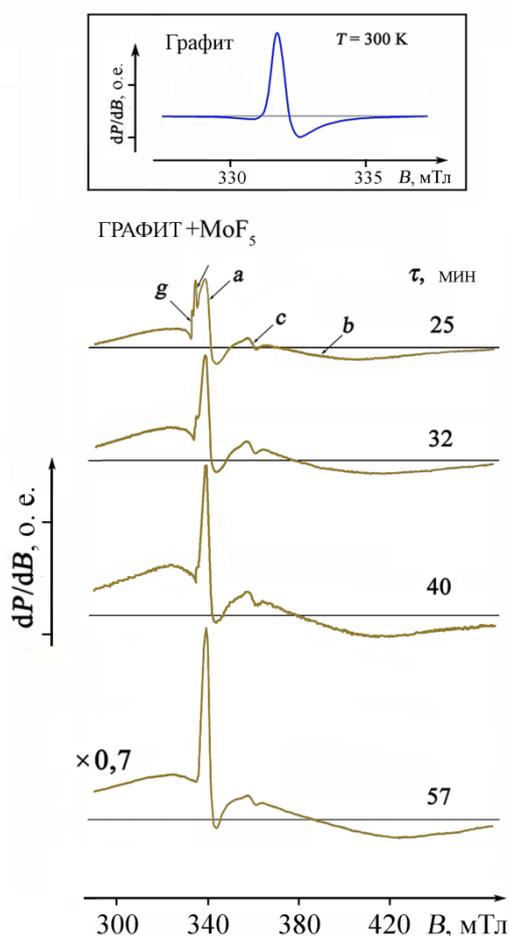


Рис. 1. Эволюция спектра ЭПР системы (ВОПГ+ MoF_5) при 360 К ($>T_m$). τ – время с начала реакции. В врезке представлен сигнал СРЭП пластинки графита. X-диапазон.

Асимметричный сигнал спинового резонанса на электронах проводимости (СРЭП) исходной пластинки графита (рис.1, врезка) вплоть до температуры плавления интеркалата (T_m) характеризуется значением g -фактора, равным $2,0413 \pm 0,0002$ и шириной на полувысоте интенсивного пика, равной $0,45 \pm 0,05$ мТл. С момента плавления порошка MoF_5 , полностью покрывающего пластинку графита, он монотонно убывает по интенсивности вплоть до исчезновения спустя ~ 45 мин. При этом в спектре ЭПР системы (графит+ MoF_5) появляются нескольких новых резонансов, чьи параметры изменяются со временем (рис. 1).

Компонента “a” спектра ЭПР (рис. 1), представляет собой резонанс на электронах проводимости углеродных слоев, примыкающих к двумерным твердофазным слоям интеркалата. С момента первой регистрации до конца реакции она характеризуется неизменным значением $g=2,001 \pm 0,001$. Его интенсивность, форма и ширина плавно изменяются в процессе реакции. Широкая компонента спектра “b” (рис. 1) принадлежит ионам Mo^{5+} в твердофазных слоях интеркалата и характеризуется $g \sim 1,95$. Его ширина ~ 70 мТл в начале реакции и уменьшается до ~ 100 мТл к его завершению.

Симметричная слабоинтенсивная компонента “c” (рис. 1) также принадлежит ионам Mo^{5+} , но к тем из них, которые находятся вне графита, в жидкой фазе внедряемого вещества. Эта компонента характеризуется значениями g -фактора и ширины, равными соответственно $1,89 \pm 0,02$ и $\sim 3,7$ мТл.

Слабоасимметричная компонента “ d ” (рис. 1) принадлежит электронам, локализованным на p_z -орбиталях атомов углеродных слоев, очевидно, примыкающих к фронту внедрения молекул MoF_5 . Фаза этой компоненты противоположна фазе сигнала СРЭП графита. В процессе реакции он несколько сужается, а отношение его пиковой интенсивности к таковой сигнала СРЭП графита увеличивается. Все это происходит при неизменном значении его g -фактора, равном $2,035 \pm 0,002$.

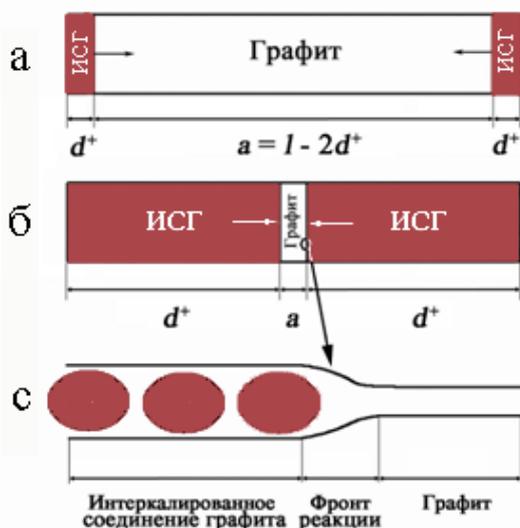


Рис. 2. Схематическое изображение начальной (а) и конечной (б) фазы внедрения молекул MoF_5 в пластинку графита. На рис. (в) фронт внедрения (реакции) представлен в увеличенном масштабе.

Присутствие в спектре ЭПР пластинки интеркалируемого графита одновременно резонансов на электронах проводимости углеродных слоев как неинтеркалированных, так и уже интеркалированных областей, свидетельствует о том, что носители тока обеих указанных участков в шкале времени ЭПР локализованы в пределах своих участков. Данный факт свидетельствует о существовании между рассматриваемыми областями высокоомного барьера. Очевидно, этот барьер порожден искажением углеродной сетки вблизи фронта внедрения молекул пентафторида сурьмы в графит (рис. 2с). Наблюдение резонанса на электронах, локализованных на p_z -орбиталях атомов углеродной сетки вблизи фронта внедрения MoF_5 в графит, согласуется с этим представлением. Одновременное наблюдение в продукте реакции - интеркалированном соединении графита с MoF_5 , резонансов на π -электронах углеродных слоев и на d -электронах молекул интеркалата свидетельствует о слабом обменном взаимодействии между ними (о пренебрежимо малом

смешивании волновых функций носителей тока и MoF_5), что является необычным для парамагнитных проводников.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (госзадание № 265-2019-0001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Davidov R., Milo O., Palchan I., Selig H. Synth. Met. 1983. Vol. 8. P. 83.
2. Nakajima M., Kawamura K., Tsuzuku T. J. Phys. Soc. Jpn. 1988. Vol. 57. P. 1572.
3. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M. J. Phys. Chem. Solids. 1997. Vol. 58. P. 1167.
4. Ziatdinov A.M., Sviridova A.G., Sereda V.V. et al.: Appl. Magn. Reson. 2008. Vol. 35. P. 221.

УСИЛЕНИЕ АНТИСТОКСОВОЙ ФЛУОРЕСЦЕНЦИИ ПОЛЫХ СФЕРИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ НИТРИДА УГЛЕРОДА

Зинин П.В.¹, Акоста-Маеда Т.Е.², Мизра А.К.², Шарма С.К.²

¹ Научно-технологический центр уникального приборостроения, Российская академия наук,
г. Москва

² Институт геофизики и планетологии, Гавайский университет, Гонолулу, Гавайи, США

zosimpvz@email.ru

Несмотря на растущее число публикаций, посвященных использованию свойств графитоподобных нитридов углерода в различных технологических приложениях, систематического исследования влияния наноструктуры на оптические свойства соединений C-N не проводилось. Недавно было обнаружено, что интенсивность флуоресценции, возбуждаемой в сферических графитоподобных наночастицах нитрида углерода (s-C₃N₄), более чем на три порядка выше, чем у разупорядоченной модификации графитоподобного нитрида углерода (g-C₃N₄) [1]. Изучение флуоресценции наночастиц s-C₃N₄ также показало, что флуоресценция s-C₃N₄ имеет высокоинтенсивную антистоксовую часть [2]. В данной работе исследуется нелинейное влияние импульсного лазерного возбуждения с различными графитовыми структурами C₃N₄, включая s-C₃N₄ и неупорядоченные модификации g-C₃N₄, на антистоксовую ветвь флуоресценции.

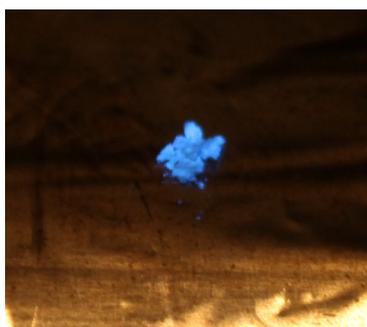


Рис. 1. Фотографии порошка s-C₃N₄, освещенного зеленым лазером мощностью 1500 МВт.

Свечение порошка на рис. 1 имеет ярко-синий цвет, что указывает на то, что интенсивность флуоресценции переместилась в область более низкой длины волны при высокой мощности освещения. На рис. 2 показаны спектры флуоресценции порошка s-C₃N₄ при различной мощности импульсного лазера. Антистоксовая компонента имеет минимальный порог ~ 100 МВт. Стоксова составляющая увеличивается при увеличении интенсивности лазера до 98 МВт, а затем начинает уменьшаться. Отношение интенсивности антистоксова пика (с центром в 480 нм) к интенсивности стоксова пика (с центром в 582 нм) составляет $I_{484/582} = 6,4 \times 10^{-3}$ при низком уровне интенсивности (5 МВт) с использованием зеленого импульсного лазера и возрастает в 300 раз ($I_{484/582} = 2,27$) при высоком уровне интенсивности зеленого лазера (1500 МВт).

Эксперименты по поведению флуоресценции наночастиц s-C₃N₄, возбуждаемой непрерывными лазерами с различной длиной волны, показали, что: (а) существует только один центр пика излучения с центром 480 нм, когда освещение s-C₃N₄ проводилось лазером с длиной волны 266 нм; (б) при использовании зеленого лазера (514 нм) положение пика флуоресценции находилось около 582 нм. Наклон логарифмической кривой (0,96) для интенсивности антистоксова пика дает основания предположить, что тепловой механизм отвечает за усиление антистоксовой флуоресценции в наночастицах s-C₃N₄, возбуждаемых зеленым лазером высокой интенсивности.

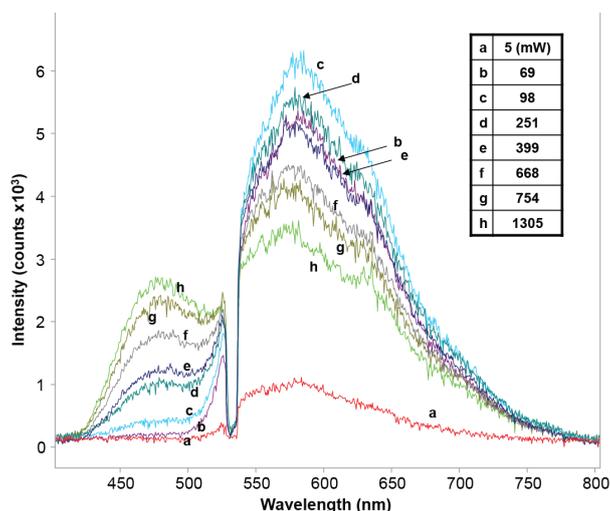


Рис. 1. Зависимость мощности видимого сигнала флуоресценции $s\text{-C}_3\text{N}_4$. Спектры получены при ширине затвора 500 нс в течение 1 лазерного импульса. Возбуждение 532 нм Nd-YAG лазер, 15 Гц, 6 нс-импульс. Лазерное пятно ~ 5 мм в диаметре. Измеренные мощности в мВт показаны в таблице.

Энергетическую диаграмму флуоресценции $s\text{-C}_3\text{N}_4$ можно рассматривать как комбинацию упрощенной диаграммы энергетического уровня, описанной в [3] и обсуждаемой в [4]. Когда интенсивность лазера низкая, мы наблюдаем обычную флуоресценцию, возбуждаемую зеленым лазером с пиком, сосредоточенным на 582 нм. Повышение температуры в наночастицах $s\text{-C}_3\text{N}_4$ с увеличением интенсивности лазера приводит к росту электронов в первом вибронном состоянии и, следовательно, к увеличению антистоксовой синей люминесценции. Увеличение антистоксовой флуоресценции в $s\text{-C}_3\text{N}_4$ структурах не наблюдались.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zinin, P.V., A.V. Ryabova, V.A. Davydov, et al. Anomalous fluorescence of the spherical carbon nitride nanostructures. *Chemical Physics Letters*. 2015. **633** P. 95-98.
2. Zinin, P.V., L.C. Ming, S.K. Sharma et al. Ultraviolet and near-infrared Raman spectroscopy of graphitic C_3N_4 phase. *Chemical Physics Letters*. 2009. **472**(1-3) P. 69-73.
3. Gan, Z.X., Y. Shan, J.R. Chen et al., The origins of the broadband photoluminescence from carbon nitrides and applications to white light emitting. *Nano Research*. 2016. **9**(6) P. 1801-1812.
4. Tran, T.T., B. Regan, E.A. Ekimov et al. Anti-Stokes excitation of solid-state quantum emitters for nanoscale thermometry. *Science Advances*. 2019. **5**(5).

РАЗРАБОТАННЫЕ ПРОТОТИПЫ РЕНТГЕНОВСКИХ ТРУБОК С АВТОКАТОДАМИ ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Йе Мин Хгүе, Шешин Е.П., Чжо Мое Аунг, Тхет Хму Маунг,
Чит Фон Паинг, Саи Тхвин Наинг Зо

Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Москва

nayyemin05@gmail.com, sheshin.ep@mipt.ru

В настоящее время очень востребованы маломощные рентгеновские трубки, область применения и потребности в них интенсивно расширяются. Это в первую очередь ионизация проходящего газового потока для обнаружения наркотиков, взрывчатых веществ и т.д.

Конструкция прототипа направленного низкоинерционного управляемого отпаянного рентгеновского источника изображена на рис.1. Прибор представляет собой стеклянную колбу, имеющую с одного конца выводы электродной системы, а с другого конца тонкое (сотни мкм толщиной) бериллиевое окно на металлической оправе для выхода излучения.

Электродная система представляет собой типичную электронную пушку ЭЛТ оксидный катод, модулятор, ускоряющий электрод (может отсутствовать). Следующим электродом (анодом, противокатодом) является тонкий слой порошка графита, нанесённый на внутреннюю поверхность стеклянной трубки с внутренним диаметром несколько мм. Потенциал на этом слое определяет энергию электронов. Постепенно поднимая напряжение на слое графита (на нашем аноде) мы получили начало выхода заметного нашими приборами излучения при величине напряжения в 2300 Вольт. Опыты проводились при величине анодного напряжения 2500 В.

Рис.1. Электронная пушка, состоящая из катода, модулятора и цилиндрического анода. Внутри анода вставлена стеклянная трубка с развёрткой на конце. На трубку внутри нанесен графит (или любой другой проводящий материал), Слой графита электрически соединён с цилиндром анода. Электроны вылетают из катода, формируют за счёт модулятора цилиндрический чуть расходящийся пучок, влетают в отверстие в аноде и попадают в стеклянную трубку. Двигаясь по траекториям, которые слегка расходятся от оси. Электроны под небольшим углом попадают на слой графита и при потенциале на графите более 2,5 кВ создают характеристическое рентгеновское излучение, которое выходит через противоположный конец трубки и окно наружу в виде направленного потока.

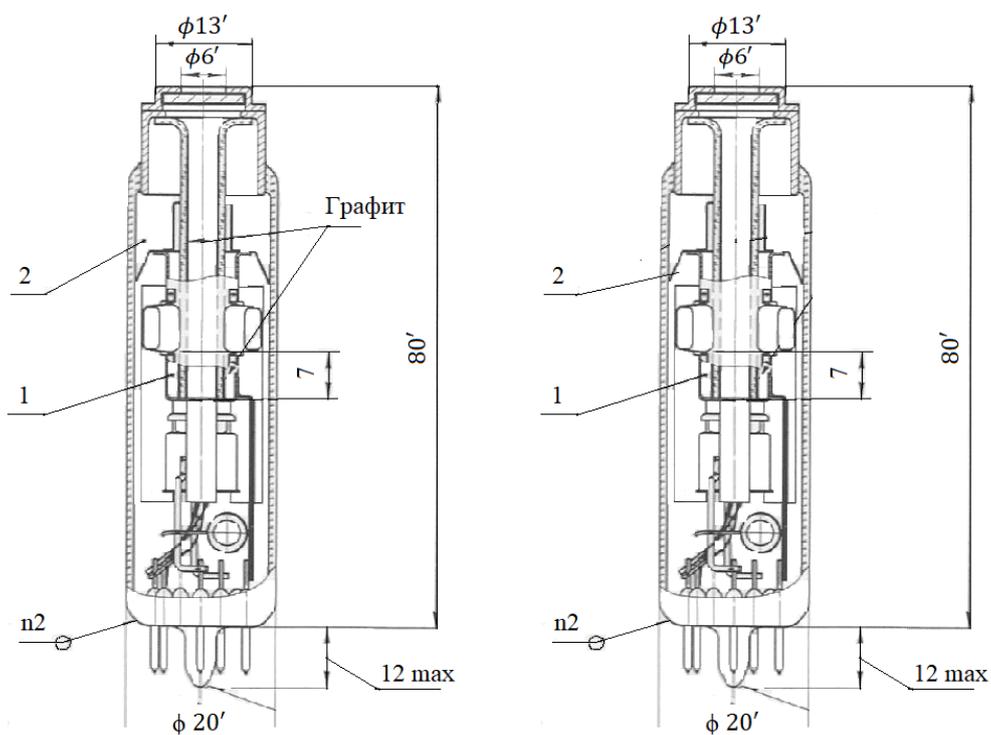


Рис .1. Конструкции рентгеновской трубки для аналитической аппаратуры
 А) с графитовым анодом
 Б) с металлическим анодом
 1-анод
 2-корпус

ЛИТЕРАТУРА

1. Шешин Е.П. Эмиссионные характеристики углеродных волокон. В кн.: физические процессы в приборах электронной техники. М.: МФТИ, 1980. С. 6–10.
2. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.; Издательство МФТИ. 2001. С. 288.
3. A Sheshin E. P. Properties of carbon materials, especially fibers, for field emitter applications // Applied Surface Science. 2003. V.215. P. 191–200.

ПЕРВОПРИНЦИПНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ МОЛЕКУЛ С ФТОРИРОВАННЫМИ ФУЛЛЕРЕНАМИ ПОСРЕДСТВОМ ВОДОРОДНЫХ СВЯЗЕЙ

Катин К.П.^{1,2}, Калика Е.Б.^{1,3}, Маслов М.М.^{1,2}

¹ НИИ Проблем развития научно-образовательного потенциала молодежи, г. Москва

² Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, г. Москва

³ Московский физико-технический институт (Национальный исследовательский университет),
г. Долгопрудный

KPKatin@yandex.ru

Углеродные фуллерены являются стабильными нетоксичными наночастицами и часто используются в качестве носителей для адресной доставки низкомолекулярных лекарств. В каркасе фуллерена каждый атом углерода формирует только три ковалентных связи, благодаря чему он может образовывать четвертую связь с различными функциональными группами. Наличие функциональных групп меняет электронное строение и адсорбционные свойства фуллерена. В частности, фторирование приводит к усилению взаимодействия фуллерена с лекарствами, содержащими группы OH, COOH и NH₂, за счет образования водородных связей. Фторированные фуллерены имеют и другие преимущества. Связи C-F обеспечивают усиленное поглощение радиоволн в ближнем инфракрасном диапазоне [1], к тому же атомы фтора позволяют отслеживать местонахождение частицы при помощи ядерного магнитного резонанса [2]. Указанные преимущества экспериментально наблюдались на примере систем доставки лекарств, изготовленных из фторированных наночешуек графена [3].

Структура фторированных фуллеренов довольно сложна. Сильное взаимодействие атомов фтора на поверхности фуллерена приводит к формированию изомеров со сложными узорами, образованными адсорбированными атомами. Полностью фторированные фуллерены C₆₀F₆₀ практически не получают ни при каких условиях; обычно продукты фторирования имеют состав C₆₀F_m, где *m* колеблется от 2 до 48 в зависимости от условий реакции [4].

В настоящей работе мы рассчитали энергию водородных связей фторированных фуллеренов с лекарственными молекулами. Исследовалась зависимость этой энергии от размера фуллерена, степени его фторирования и наличия раствора. Расчеты проводились в рамках теории функционала электронной плотности при помощи пакета TeraChem, адаптированного под расчеты на видеокартах. Для быстрой геометрической оптимизации использовался специальный алгоритм *geomTRIC*. Результаты исследования позволили детально понять механизм взаимодействия фторированных фуллеренов с функциональными группами OH, COOH и NH₂ лекарств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-73-00245.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sun, L., Gong, P., Liu, X. et al. Fluorinated Carbon Fiber as a Novel Nanocarrier for Cancer Chemo-Photothermal Therapy // J. Mater. Chem. B. Vol. 5 (30). 2017. P. 6128–6137.
2. Romero-Aburto, R., Narayanan, N.; Nagaoka, Y. et al. Fluorinated Graphene Oxide: a New Multimodal Material for Biological Applications. Adv. Mater. Vol. 25 (39). 2013. P. 5632–5637.
3. Khosravian, A., Moslehipour, A., Ashrafian, H. A Review on Bioimaging, Biosensing, and Drug Delivery Systems Based on Graphene Quantum Dots. Prog. Chem. Biochem. Res. Vol. 4(1). 2021. P. 44–56.
4. Boltalina, O., Galeva, N. Direct Fluorination of Fullerenes. Russ. Chem. Rev. Vol. 69(7). 2000. P. 609–621.

РАЗРАБОТКА И ОПТИМИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ХОЛОДНОНАБИВНОЙ МАССЫ АЛЮМИНИЕВЫХ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРОВ

Кванин А.Л.¹, Бутакова Т.В.², Киреев В.В.¹

¹ АО «ЭПМ – МЕНЕДЖМЕНТ», г. Москва

² АО «ЭПМ – НовЭЗ», р.п. Линево

akvanin@energoprom.ru

Развитие технологии производства алюминия во всем мире сводится главным образом к повышению силы тока в электролизерах для сокращения издержек и повышения производительности. В свою очередь, повышение токовой нагрузки приводит к повышению требований к стойкости углеродных футеровочных материалов, в частности масс холоднонабивных низкоусадочных (МХНУ) для заполнения межблочных швов.

Основными требованиями к холоднонабивным массам являются: высокие прочность, электропроводность, теплопроводность, низкая усадка при обжиге. Традиционно используемое в России для производства подовых масс сырье – газокальцинированный антрацит (ГКА) не может обеспечить достижения требуемых характеристик. Холоднонабивные массы для высокоамперных электролизеров производят на основе электрокальцинированного антрацита (ЭКА) и нефтяного технического графита.

На АО «ЭПМ – НовЭЗ» действует собственное прокалочное отделение, производящее ЭКА на основе антрацитов Горловского бассейна. По петрографическому составу антрацита Горловского бассейна относятся к фюзенитовым дюренам и кларенодюренам, представлены в основном матовыми и полуматовыми, реже полублестящими разновидностями. В кусковом виде они обладают высокой механической прочностью и термической стойкостью [1].

ЭКА характеризуется более высокой степенью проковки по сравнению с ГКА, так температура в электрокальцинаторе достигает 1600-1800°C против 1250-1350°C в газовой вращающейся печи.

Настоящая работа была выполнена в два этапа. На первом этапе в лабораторных условиях был разработан рецепт, позволяющий получить необходимые характеристики массы. На втором этапе была отработана технология производства МХНУ с использованием разработанного рецепта на промышленном оборудовании. Смешивание массы осуществлялось в смесителях с Z-образными лопастями. Режим смешивания, реализуемый в лабораторном и промышленном смесителях сильно отличаются, что приводит к значительному изменению характеристик конечного продукта. Наиболее чувствительными к режиму смешивания являются такие параметры как предел прочности при сжатии, удельное электрическое сопротивление, объемное расширение при обжиге. Остальные характеристики массы при масштабном переходе меняются сравнительно слабо.

Для разработки лабораторного рецепта сначала было подобрано несколько гранулометрических композиций, характеризующихся наибольшей насыпной плотностью после виброуплотнения. На основе выбранных композиций были изготовлены лабораторные образцы и определены все необходимые их характеристики. Рецепт, продемонстрировавший наиболее близкие к целевым свойства был подвергнут дальнейшей оптимизации. Путем варьирования содержания тонкого помола ЭКА и связующего пека были построены методом факторного анализа графики зависимости всех параметров массы от указанных величин. Примеры таких графиков показаны на Рис. 1.

На графиках черным прямоугольником выделена область, в которой все характеристики принимают требуемые значения. Предел прочности в выбранной области превышает требуемые значения, так как при переходе к промышленному масштабу данный параметр неминуемо снижается.

В ходе оптимизации режима смешивания массы на промышленном смесителе варьировались такие параметры как начальная температура массы, скорость вращения лопастей смесильной машины и время смешивания. Все остальные параметры работы машины являются производными от перечисленных. Критически важным параметром является температурный режим смешивания, но он зависит от времени смешивания и скорости вращения лопастей.

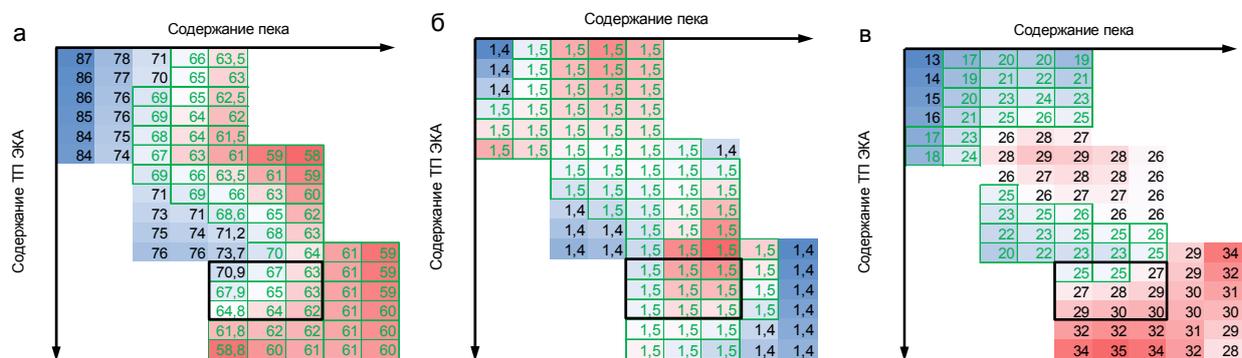


Рис. 1. Зависимости от содержания в рецепте тонкого помола ЭКА и пека: удельного электрического сопротивления (а); плотности после обжига (б); предела прочности при сжатии (в)

В результате применения аналогичного описанному выше подхода было установлено, что лучшие характеристики массы достигаются в двух случаях – при высокой стартовой температуре, высокой интенсивности смешивания и малом времени смешивания («горячий» режим) или же при низкой стартовой температуре, низкой интенсивности смешивания и длительном времени смешивания («холодный» режим). Похожая зависимость, показывающая приемлемость использования разных режимов смешивания была установлена в диссертации [2] и подтверждена в ходе выполнения НИР по другим темам в корпоративном научно-технологическом центре Группы ЭПМ. «Горячий» режим наилучшим образом может быть реализован в смесителе интенсивного действия типа Айрих, но также возможна его реализация в смесителе с Z-образными лопастями типа Анод-4, если время смешивания не превышает 15 минут, а стартовая температура не ниже 54°С при 100% скорости вращения лопастей. Реализация «холодного» режима возможна в смесителе с Z-образными лопастями, но при этом существует риск превышения токовой нагрузки на двигателе из-за высокой вязкости смешиваемой массы.

Полученные в результате выполнения работы рецептура и режим смешивания легли в основу промышленной технологии выпуска холоднотемпературной низкоусадочной массы для высокоамперных электролизеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Очков, В.В. Разработка и освоение технологии производства перспективных типов подовых блоков для алюминиевых электролизеров: дис. к-та техн. наук / В.В. Очков. Новосибирск, 2005. 122 с.
2. Балыкин, В. П. Физико-химическое состояние системы наполнитель-связующее и его роль при формировании пекоуглеродных композиций: дис ... д-ра хим. наук / В. П. Балыкин. Челябинск, 1993. 431 с.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ТВЁРДОСТИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Квашнин Г.М., Овсянников Д.А., Сорокин Б.П., Попов М.Ю.

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

genmih@yandex.ru, bpsorokin1953@yandex.ru

Поиск и создание новых сверхтвёрдых материалов являются актуальными с точки зрения физики конденсированного состояния и физического материаловедения, поскольку любое реальное продвижение в данной области быстро становится достоянием инновационных отраслей промышленности. Хорошим примером является применение алмаза в качестве абразивного материала. Однако природа ультратвёрдости такого материала, как фуллерит [1], который, согласно экспериментальным данным, является более твёрдым веществом, чем алмаз, до сих пор не получила объяснения. Одной из причин является проблема получения фуллерита с воспроизводимыми свойствами, связанная с технологией синтеза в условиях высокого давления.

В целях снижения величины операционного давления нами была применена полимеризация образцов наноструктурированных углеродных материалов – фуллеритов и карбида бора (с добавлением фуллерена), используя катализаторы, содержащие серу (сероуглерод CS₂ или тиофен C₄H₄S). Образцы подвергались горячему прессованию в камерах типа "Тороид" при различных давлениях, временах и температурах спекания (таблица 1).

Таблица 1

Образцы для исследований

Образец №	Состав для спекания	Плотность, кг/м ³	Давление, ГПа	Продолжительность, мин	Температура, °С
1	C ₆₀ &CS ₂	2106±10	5	0.5	1400
2	C ₆₀ &C ₄ H ₄ S	2060±10	5	0.5	1000
3	C ₆₀ &CS ₂	2050±10	8	3	1000
4	C ₆₀	3100±70	13	-	1400
5	B ₄ C&C ₄ H ₄ S	2218±10	2.5	5	1000
6	B ₄ C&C ₄ H ₄ S	2268±10	5	3	1000
7	50% B ₄ C&50% C ₆₀ &C ₄ H ₄ S	2143±10	4.5	2	1000
8	50% B ₄ C&50% C ₆₀ &CS ₂	2477±2	5	2	1000

Для исследования упругих свойств с помощью ультразвуковой установки RITEC RAM-5000 измеряли скорости продольной V_L и сдвиговой V_S объёмных акустических волн (ОАВ). Использован импульсно-фазовый метод в диапазоне частот 10 – 100 МГц. Длительность и амплитуда радиоимпульса составляли 5 мкс и 100 В соответственно. Образцы представляли собой пластины или цилиндры с двумя параллельными плоскостями толщиной от 1.8 до 3 мм с отклонением от плоскопараллельности $\pm 2 - 3$ мкм. Упругие модули C_{11} , C_{12} и C_{44} были рассчитаны в изотропном приближении с помощью соотношений $C_{11} = \rho V_L^2$ и $C_{44} = \frac{1}{2}(C_{11} - C_{12}) = \rho V_S^2$, где ρ – плотность материала. Исходя из погрешности определения скоростей ОАВ, точность вычисления модулей упругости оценивается как 5 – 7%. Были также рассчитаны модули Юнга, сдвига и всестороннего сжатия E , G и K , и коэффициент Пуассона ν , используя известные соотношения для изотропной упругой среды: $E = [C_{44}(3C_{11} - 4C_{44})]/(C_{11} - C_{44})$, $G = C_{44}$, $K = 1/3(C_{11} + 2C_{12}) = 1/3(3C_{11} - 4C_{44})$, $\nu = C_{12}/(C_{11} + C_{12}) = 1/2(C_{11} - 2C_{44})/(C_{11} - C_{44})$.

Микротвёрдость H измеряли с помощью индентирования пирамидой Виккерса с нагрузками от 1 до 10 Н. Образцы имеют упругое восстановление отпечатков более 90%. Твёрдость измеренных образцов приведена в в таблице 2. Образцы керамики V_4C имеют высокую трещиностойкость $K_{CLR} = 12 \pm 3$.

Результаты по упругим свойствам и микротвёрдости приведены в таблице 2. В последней строке таблицы для сравнения приводятся ранее опубликованные данные [2] по упругим свойствам горячепрессованной керамики на основе чистого карбида бора с плотностью $2510 - 2550 \text{ кг/м}^3$.

Таблица 2

Скорости ОАВ, упругие модули (ГПа), коэффициент Пуассона и микротвёрдость H (ГПа) исследованных образцов при комнатной температуре

Образец №	Скорости ОАВ, м/с		C_{11}	C_{12}	$G = C_{44}$	E	K	ν	H
	L	S							
1	5460	3420	62.8	13.6	24.6	58.0	30.0	0.18	7 ± 1
2	6270	4180	81.0	9.0	36.0	79.2	33.0	0.1	14 ± 2
3	5800	4000	69.0	3.40	32.8	68.9	25.3	0.05	10 ± 2
4	16590	10980	852.7	105.3	373.7	829.6	354.4	0.11	-
5	8030	4930	143.0	35.2	53.9	129.1	71.1	0.2	18 ± 4
6	8185	5114	151.9	33.3	59.3	139.9	72.8	0.18	25 ± 5
7	6940	4305	103.2	23.8	39.7	92.8	50.3	0.18	23 ± 5
8	11140	7430	307.4	34.0	136.7	300.6	125.1	0.1	27 ± 5
Керамика V_4C^*	13930	8618	486.3	114.1	186.1	443	238	0.19	-

Примечание: * Литературные данные взяты из работы [2]

Сравнение результатов по образцам № 5 и 6 показывает, что увеличение операционного давления приводит к улучшению упругих свойств керамики V_4C . Исследование керамик состава $50\% V_4C \& 50\% C_{60}$, синтезированных с применением тиофена или сероуглерода (образцы № 7 и 8 соответственно) указывает на улучшение упругих свойств при использовании сероуглерода. Однако горячепрессованная при давлении 5 ГПа керамика V_4C является более плотной с более высокими характеристиками упругости. Сравнение упругих свойств образцов фуллеритов № 1, 2, 3 и 4 показывает, что получение более жёстких материалов этого ряда, прежде всего, связано с увеличением давления при синтезе. Интересно, что в образце № 3 обнаружены малое значение упругого модуля C_{12} и, соответственно, коэффициента Пуассона ν , т.е. такие образцы при одноосном сжатии практически не деформируются в поперечных к оси давления направлениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 20-12-000-97.

ЛИТЕРАТУРА

- Blank V., Popov M., Pivovarov G., et al. Ultrahard and Superhard Phases of Fullerite C_{60} : Comparison with Diamond on Hardness and Wear // *Diamond and Related Materials*. 1998. V. 7 (2-5). P. 427–431.
- Бланк В.Д., Прохоров В.М., Сорокин Б.П. и др. Упругие постоянные второго и третьего порядков керамики V_4C // *ФТТ*. 2014. Т. 58, № 8. С. 1523 – 1527.

ВОЗМОЖНОСТИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГАДОЛИНИЯ И САМАРИЯ В УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛАХ ДУГОВЫМ АТОМНО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Клеусов Б.С.¹, Антонов Д.О.², Чеблакова Е.Г.¹, Шаронова В.Г.¹, Силькис Э.Г.³

¹ АО «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита»
(АО «НИИграфит»), г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН), г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Москва, г. Троицк

kleu-boris@yandex.ru

Изделия из углеродных материалов широко применяются в различных областях промышленности и техники. Это связано с уникальными свойствами графита, а именно высокая термостойкость, химическая стойкость, высокие прочностные характеристики, малая плотность, что делает изделия из него прочными и легкими, а также другие свойства.

В атомной промышленности также применяются изделия из графита, где к нему предъявляются достаточно жесткие требования. Особые требования предъявляются к чистоте реакторного графита. Из примесей выделяется особая группа элементов, которые оказывают серьезное влияние на захват нейтронов. К таким примесям относится бор, кадмий, самарий и гадолиний [1]. Наибольшее сечение захвата нейтронов у гадолиния. В связи с чрезвычайной химической стойкостью графита, для определения содержания примесей в нем используется прямой дуговой атомно-эмиссионный спектральный анализ (ДАЭСА). ДЭАСА редкоземельных элементов (РЗЭ) посвящены многочисленные публикации [2]. Определению РЗЭ сопутствуют ряд сложностей, в частности трудность ионизации (спектральные линии РЗЭ, пригодные для аналитической спектроскопии всегда ионные), карбидообразование, а так же то, что интенсивные линии этих элементов перекрываются молекулярным спектром циана (CN) в ближнем ультрафиолетовом диапазоне.

Целью настоящей работы является подбор оптимальных условий для определения гадолиния и самария в углеродных материалах.

В работе использованы спектрометры МФС-12 (ООО «ОКБ Спектр», г. Санкт-Петербург) и МС-300 (ООО «МОРС», г. Троицк).

Спектрометр типа МФС-12, построен по схеме Пашена-Рунге с регистратором на основе 11 линейных ПЗС-детекторов (Hamamatsu Photonics, Япония) расположенных на круге Роуланда. Генератор электрических разрядов СПАРК-500В и спектроаналитический штатив с вертикальным расположением электродов и водяным охлаждением захватов интегрированным в корпус спектрометра. Диаметр круга Роуланда составляет 500 мм. Дифракционная решётка спектрометра имеет 2400 шт/мм. Ширина входной щели 20 мкм. Разрешение составило 0,04 нм. Спектральный диапазон 192-420 нм. Максимальная сила тока дуги постоянного тока, поддерживаемой генератором составляет 15А.

Компактный перестраиваемый спектрометр МС-300 с волоконно-оптическим входом построен по вертикально-симметричной схеме Эберта с регистратором на основе одного линейного диодного детектора S13496N (Hamamatsu Photonics, Япония). Дифракционная решётка спектрометра имеет 1200 шт/мм. Спектрометр позволяет регистрировать одновременно отрезок спектра шириной 75 нм с разрешением 0,1 нм в диапазоне 190-1000 нм. Входная щель спектрометра освещается с помощью оптической системы, состоящей из двухлинзового кварцевого рефрактора с фокусным расстоянием 25 мм и оптического волокна диаметром 400 мкм (ООО «НТЦ Волоконно-Оптических Устройств» г. Москва).

В качестве источника излучения применена дуга постоянного тока между фасонными графитовыми электродами диаметром 6 мм, типов I и IV. Масса навески образца в кратере электрода составила 50 мг. Верхний электрод служил катодом, нижний анодом, для оптимальной реализации фракционного испарения примесей из пробы в кратере нижнего электрода. Сила тока дуги составила 15А. Так как большинство эмиссионных линий РЗЭ и, в частности, Sm и Gd, расположены в области 300-400 нм, работа затрудняется присутствием молекулярных спектров фиолетовой серии CN. Для подавления молекулярных помех применено устройство типа Stallwood jet создающее инертную разрядную атмосферу. Для отделения разрядной области от окружающей среды, применен цилиндр из кварцевого стекла. Данное устройство подробно рассматривалось в работе по определению серы в углеродных материалах [3]. В качестве инертной атмосферы выбран аргон в силу доступности и удобства применения.

В качестве ионизирующих добавок испытывались LiF, NaF, NaCl, CsCl, вводимые в пробу в количестве 3,6 % масс.

Все примененные расходные материалы, такие как графитовые электроды, графитовый порошок, соли, используемые для ионизирующих добавок, оксиды гадолиния и самария, аргон, соответствуют классу особой чистоты (ОС.Ч.)

Для элиминирования остаточных примесей, графитовые электроды подвергались обжигу в дуге постоянного тока силой 15А на воздухе в течение 15 с.

Спектры регистрировались в режиме временной развертки (режим «Серия») на спектрометре МС-300 и в режиме усреднения на спектрометре МФС-12.

В качестве оптимальной аналитической линии гадолиния, выбрана линия Gd II 342.246, в следствие отсутствия спектральных помех от С, Ar, CN и примесных элементов характерных для ядерного графита. Для самария, оптимальной аналитической линией выбрана Sm II 388.529. К сожалению, выбранная линия не обладает максимальной интенсивностью, но тем не менее является единственной яркой линией самария, не подверженной спектральным помехам.

По результатам экспериментов с введением различных ионизирующих добавок и их комбинаций, обнаружено, что наиболее эффективная добавкой является хлорид цезия. Применение добавки 3.6% масс. CsCl позволяет получить максимальное усиление сигнала линий Sm и Gd при длительности экспозиции порядка 15 с с максимумом интенсивности на 6 с, воспроизводимое во всем диапазоне концентраций Sm и Gd. Таким образом, 15 с (63 кадра, при времени накопления одного кадра 240 мс) является оптимальной аналитической экспозицией.

Градуировка проводилась по среднему значению четырех параллельных измерений. Диапазон относительного стандартного отклонения для разных образцов составил 5-15%, что является приемлемым при определении микроконцентраций примесей в углеродном материале. Градуировочная зависимость построена с применением стандартного комплекта образцов состава графита СОГ-37 с нормированным содержанием самария и гадолиния.

Время полного цикла измерений не превышает 15 мин, что позволяет применять данный метод для рутинного контроля содержания самария и гадолиния в углеродных материалах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виргильев Ю.С. Примеси в реакторном графите и его работоспособность//Атомная энергия. 1998.Т.84.вып.1.С.7-16
2. Барановская В. Б., Кошель Е.С. Дуговой атомно-эмиссионный анализ редкоземельных металлов и их оксидов. М: Техносфера. 2020.132 с.
3. Антонов Д.О., Силькис Э.Г., Зуев Б.К. Прямой атомно-эмиссионный метод определения серы в углеродных материалах с дуговым источником излучения//Журнал аналитической химии.2021. Т.76. №5 . С.413-420

ИССЛЕДОВАНИЕ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ МНОГОСЛОЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Кобзев В.А.¹, Чеченин Н.Г.², Воробьев А.А.³, Воробьева Е.А.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,
физический факультет, г. Москва

² Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

kobzzzev@mail.ru

Одной из актуальных задач материаловедения является создание материалов, устойчивых к воздействию скоростных частиц. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются полимерные, армированные углеродными нанотрубками. Выраженная анизотропия свойств УНТ позволяет конструировать композиционные материалы с уникальными свойствами, актуальными для космических применений.

Наноконпозиты – новый тип материалов, отличающийся от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы. Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления наноконпозитов являются углеродные нанотрубки. В работе изучено изменение свойств композитных материалов при введении УНТ в матрицу полимера. Представлены результаты исследования ударной стойкости различных многослойных полимер наноконпозитов с различной концентрацией углеродных нанотрубок на ударных установках.

В работе помимо основной задачи показана компьютерная модель, воссоздающая эксперимент и проведена верификация модели по экспериментальным данным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. «Университетская книга» 2011 г.
2. Раков Э.Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес», Russ. Chem. Rev. 82(6), 538-566, (2013).
3. Воробьева Е.А., Бачурин К.Е., Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Синтез и исследование наноконпозитов с включением углеродных нанотрубок в сборнике. Труды XII Межвузовской научной школы молодых специалистов «Концентрированные потоки энергии в космической технике, электронике, экологии и медицине», Москва 21-22 ноября 2011. НИИЯФ МГУ Москва.
4. J. Njuguna, K. Pielichowski and J. R. Alcock. Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites: Current Status. *Advanced engineering materials*, volume 9, issue 10, pages 835-847, October 2007.
5. N.G. Chechenin, P.N. Chernykh, E. A. Vorobyeva, O.S. Timofeev Synthesis and electroconductivity of epoxy/aligned CNTs composites, *Appl. Surf. Sci.* (2013).
6. Laurent Maheo, Frédéric Dau, Damien Andre, Jean-Luc Charles, Ivan Iordanoff. A promising way to model cracks in composite using Discrete Element Method. *Composites Part B: Engineering*, Elsevier, 2015.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Козлов А.П.^{1,2}, Столбов Д.Н.¹, Сулова Е.В.¹, Савилов С.В.¹, Новодворский О.А.³

¹ Московский государственный университет

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

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)», г. Москва

³ Институт проблем лазерных и информационных технологий Российской академии наук – филиал Федерального научно-исследовательского центра «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук», г. Шатура

kozlov.aleksei.p@gmail.com

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются одними из наиболее исследуемых форм углерода благодаря своим исключительным механическим, электро- и теплопроводящим свойствам. Хотя и предполагается, что в будущем УНТ найдут применение в таких отраслях экономики, как автомобилестроение и космонавтика, уже в последние годы производители потребительских товаров внедряют УНТ в свои продукты [1]. На фоне этого в некоторых работах оценивают рынок УНТ как быстрорастущий, с множеством мелких и средних игроков, и, при совокупном среднегодовом темпе роста на уровне 10-20%, к 2030 г. прогнозируют рост рынка в несколько раз. Поэтому исследования в области УНТ в настоящее время можно считать исключительно актуальными.

Несмотря на существование множества различных методик получения УНТ, одной из самых применяемых является химическое осаждение из газовой фазы, поскольку это не только позволяет получать одностенные и многостенные УНТ (ОУНТ и МУНТ, соответственно), но также сочетает в себе высокие масштабируемость и выход продукта [2]. В рамках данного метода во многих работах описан рост УНТ на Si подложках, предварительно покрытых катализатором, с получением в результате плотного вертикально-ориентированного «леса» УНТ высотой вплоть до нескольких сантиметров. Но, как показывают недавние исследования, многократного увеличения высоты «леса» можно достичь, дополнительно осуществляя внешнее поступление катализатора [3].

В настоящей работе «лес» УНТ получен осаждением на Si подложку, предварительно покрытую Fe, продуктов пиролиза раствора металлоорганического соединения (МОС) в углеводороде (УВ). Fe, которым покрыта поверхность подложки, служит в качестве катализатора роста УНТ по корневому механизму, источником углерода для которых является УВ и МОС, в то время как частицы металла, образованные разложением МОС, служат катализатором и по корневому, и по концевому механизмам. Таким образом, дополнительно реализуя внешнее введение катализатора и обеспечивая в процессе синтеза УНТ два механизма роста, можно добиться значительного увеличения выхода продукта. В работе подробно описаны используемые материалы, метод синтеза УНТ и результаты их физико-химических анализов (рис. 1.).

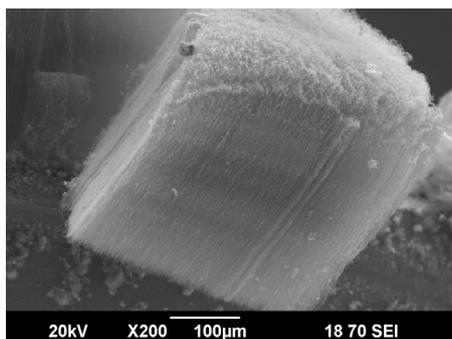


Рис. 1. СЭМ-изображение частицы «леса» УНТ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 18-13-00217.

ЛИТЕРАТУРА

1. Acquah S. F. A. et al. The beautiful molecule: 30 years of C₆₀ and its derivatives //ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2017. – Т. 6. – №. 6. – С. M3155.
2. Kharlamova M. V., Eder D. Carbon Nanotubes: Synthesis, Properties, and New Developments in Research //Synthesis and Applications of Nanocarbons. – 2020. – С. 107-147.
3. Sugime H. et al. Ultra-long carbon nanotube forest via in situ supplements of iron and aluminum vapor sources //Carbon. – 2021. – Т. 172. – С. 772-780.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН, ПОЛУЧЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕТАНА

Попов М.В.^{1,2,3}, Козлов М.А.^{1,2}, Латыпова А.Р.^{1,2}

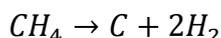
¹Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,
Ленинский проспект д.47, г. Москва

²Российский Химико-технологический Университет им. Д.И. Менделеева,
Миусская площадь д.9, г. Москва

³Новосибирский государственный технический университет,
г. Новосибирск

popovmaxvik@gmail.com

Углеродные наноматериалы (УНМ) – это новый класс соединений углерода, обладающие высокими физико-химическими и механическими свойствами. Благодаря особой структуре, УНМ можно разделить на несколько групп, среди которых углеродные нановолокна (УНВ). Различия в их структуре определяют такие их ценные свойства как электропроводность, устойчивость к механическим нагрузкам, плотность и удельную поверхность. Наибольший научный интерес представляют УНВ с различным количеством слоев в своей структуре. Промышленное применение в современном мире нашли углеродные нановолокна, поскольку их поточное производство проще наладить из-за невысоких требований к условиям их получения. Одним из методов получения УНВ является каталитическое разложение легких углеводородов, например, метана, по уравнению:



Как видно по уравнению реакции, из метана в продуктах получается водород и углерод различной структуры [1-3]. Катализатор в этой реакции определяет морфологию конечного углерода. Углеродные нановолокна можно определить, как графеновые слои свернутые в так называемые рулоны с имеющимися внутри перемычками. Интерес к УНВ вызван тем, что цена и требования к условиям производства на порядок ниже, чем у углеродных нанотрубок.

В работе рассмотрено влияние различных биметаллических катализаторов на поверхностные свойства получаемых углеродных нановолокон при различных давлениях. В качестве катализаторов были использовали никель-медные, никель-кобальтовые и никель-молибденовые системы с различными соотношениями никель/металл.

Полученные образцы УНВ были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Quantachrome Nova 1200e. Это позволило определить такие поверхностные характеристики как удельная площадь, объём пор, и сделать на их основе выводы о влиянии различных добавок металлов на структуру УНВ [4].

Установлено, что высокое содержание меди в катализаторе приводит к меньшему влиянию давления на удельную поверхность продукта. Предположено, что большее количество активной добавки позволяет получить УНВ с более развитой поверхностью. Добавка меди, в отличии от добавок кобальта и железа дает УНВ более развитую поверхность, но уменьшает объем пор при повышении давления в системе. Во всех случаях повышение давления приводит к увеличению удельной поверхности конечного продукта, что связано с большим количеством дефектов поверхности. Добавка меди в отличии от кобальта и железа, не приводит к увеличению объема пор при росте давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kuvshinov G.G., Parmon V.N., Sadykov V.A., Sobyenin V.A.*// New catalysts and catalytic processes to produce hydrogen and syngas from natural gas and other light hydrocarbons. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1998. Vol. 119. p. 677
2. *Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A.*// Carbon capacious Ni-Cu-Al₂O₃ catalysts for high-temperature methane decomposition. *Applied Catalysis A: General* 2003. V. 247. P. 51–63
3. *Kuvshinov G.G., Kuvshinov D.G., Glushenkov A.M.*// The influence of inert impurities on the catalyst lifetime and properties of nanofibrous carbon produced by utilization of diluted hydrocarbon gases. *Chemistry for sustainable development*. 2003. №11. P. 135-140
4. *Lowell S., Shields J.E., Thomas M.A., Thommes M.*// Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density. Netherlands. Springer. 2006

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКОВ КАРБИДОВ ТАНТАЛА РЕАКЦИЕЙ ТАНТАЛА С ТОЛУОЛОМ

Колосов В.Н., Мирошниченко М.Н.

Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья
им. И.В. Тананаева – обособленное подразделение ФГБУН ФИЦ КНЦ РАН, г. Апатиты

v.kolosov@ksc.ru

Порошки карбидов тантала обычно получают твердофазной реакцией металла с углеродом в интервале температур 1550-1750 °С. Для снижения температуры их синтеза используют альтернативные методы такие как, механосинтез, СВС, золь-гель метод и др. [1-3].

В настоящей работе представлены результаты исследований по получению карбидов тантала реакцией тантала с толуолом. Схема установки приведена на рис. 1. В качестве прекурсора использовали порошок тантала, полученный по методике [4] или его смесь с порошком магния. Прекурсор в количестве около 1 г загружали в тигель 6 и нагревали в печи 5 до температуры реакции в атмосфере аргона. Затем поток аргона направляли в колбу с жидким толуолом. Из нее пары толуола по трубопроводу 2 поступали в реактор. Температуру толуола поддерживали на уровне $20,0 \pm 0,3$ °С, скорость потока аргона регулировали ротаметром 1 в интервале 60-80 см³/мин. Науглероживание вели в течение 1.5-3,0 ч при температуре 650-800°С. Продукты реакции охлаждали в печи до комнатной температуры в атмосфере аргона. При использовании в качестве прекурсора смесей порошков тантала с магнием продукты обрабатывали 15 % раствором соляной кислоты (“х.ч.”). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометре SHIMADZU XRD-6000. Средний размер кристаллитов оценивали рентгеновским методом по формуле Шерера.

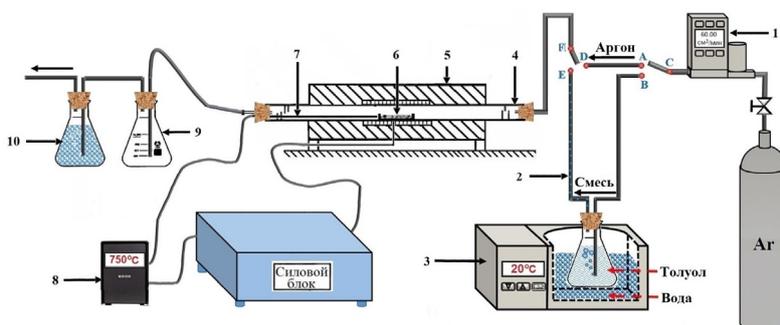


Рис. 1 – Схема экспериментальной установки: 1 – ротаметр, 2 – трубопровод толуола, 3 – термостат для толуола, 4 – трубка-реактор, 5 – трубчатая печь, 6 – кварцевый тигель, 7 – термопара, 8 – термометр, 9 – буферная емкость, 10- водяной затвор

Конверсия толуола при различных температурах в процессе пиролиза ранее была исследована авторами [5]. Как видно из данных таблицы, общий выход газа постепенно увеличивается с 57,72 мас.% при 650 °С до 87,86 мас.% при 800 °С. Причем основным компонентом является С₂Н₄. Также в пиролизном газе присутствуют Н₂, СН₄ и С₃Н₈. Вначале были проведены исследования возможности синтеза карбида с использованием порошка чистого металла (рис. 2а, дифрактограмма 1). Его удельная поверхность составляла $18,7 \pm 0,3$ м²·г⁻¹, средний размер кристаллитов - 20 нм. Установлено, что после науглероживания такого прекурсора в приведенных выше условиях во всех случаях образуется только пентаоксид Та₂О₅ (рис. 2а, дифрактограмма. 2). Его образование обусловлено следующим. На поверхности металлического тантала всегда существует естественная аморфная оксидная пленка толщиной около 2 нм. Таким образом, поверхностный оксид вносит в содержание кислорода в металле примерно 0,3 мас. % на 1 м² поверхности порошка. Кроме того, количество сорбированного кислорода обычно составляет 30-40 % от его содержания в поверхностном оксиде [6]. В результате в процессе нагрева

прекурсора до температуры науглероживания кислород диффундирует в объем металла и образует пентаоксид тантала, который не восстанавливается газами, образующимися при пиролизе толуола.

Таблица

Конверсия толуола при различных температурах [5]

Температура, °С	Выход газов, мас. %				Общий выход газа, мас.%
	H ₂	CH ₄	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	
650	1,73	5,77	32,49	17,73	57,72
700	3,60	5,44	39,77	14,65	63,47
750	5,94	5,50	50,69	12,09	74,22
800	7,37	11,71	52,12	10,64	81,87

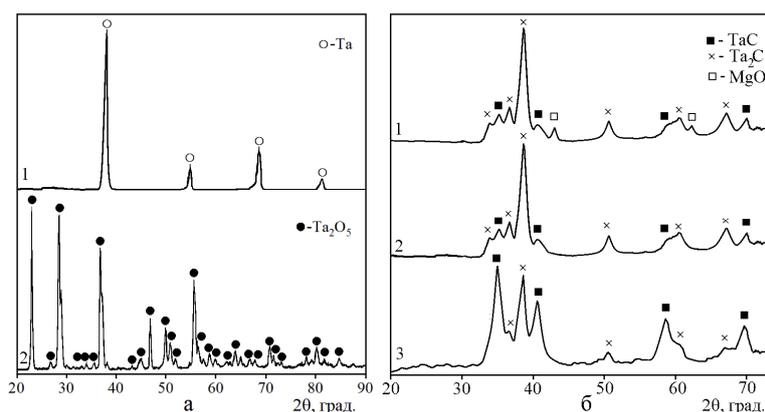


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм порошков исходного тантала (а1), после науглероживания тантала (а2) и после науглероживания смесей тантала и магния (б). Условия науглероживания: а2 – температура 700 °С, скорость потока аргона 60 см³/мин, время 2 ч; б1 и б2 – температура 650 °С, скорость потока аргона 60 см³/мин, время 3 ч; б3 – температура 800 °С, скорость потока аргона 70 см³/мин, время 2,5 ч.

Для раскисления тантала в качестве прекурсора использовали смеси из порошков тантала и магния. Согласно данным РФА, при науглероживании таких смесей продукты реакции содержали только карбиды TaC, Ta₂C и оксид MgO (рис. 2, дифрактограмма 1). После обработки реакционной массы раствором соляной кислоты конечный продукт содержал только смесь карбидов TaC и Ta₂C (рис. 2, дифрактограммы 2, 3). В зависимости от условий получения содержание карбида TaC в смеси составляло от 5 до 53 мас.%. Средний размер кристаллитов карбидов составил 7-16 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kwon D.-H., Hong S.-H., Kim B.-K. Fabrication of ultrafine TaC powders by mechano-chemical process // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2004. V. 30. P. 3863–3867.
2. Севастьянов В.Г., Симоненко Е.П., Игнатов Н.А. и др. Низкотемпературный синтез TaC через прозрачный тантал-углеродсодержащий гель // Неорганические материалы. 2010. 46, С. 563–569.
3. Liu E.W., Yeh C.L. Combustion synthesis of tantalum carbides TaC and Ta₂C // J. Alloys Compd. 2006. V. 415. P. 66–72.
4. Орлов В. М., Колосов В. Н. Особенности образования структуры металлических порошков при восстановлении оксидных соединений тугоплавких металлов V и VI группы парами магния и кальция // Наноструктурированные оксидные пленки и покрытия. Петрозаводск: Издательство ПетрГУ. 2021. С. 45–53.
5. Gai C., Dong Y., Fan P. et al. Kinetic study on thermal decomposition of toluene in a micro fluidized bed reactor // Energy Convers. Manage. 2015. V. 106. P. 721-727.
6. Розенберг Л.А., Штельман С.В. Состояние кислорода в танталовых порошках // Известия АН СССР. Металлы. – 1985. – № 4. – С. 163-164.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА ГРАФЕН- Al_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОДЕЦИЛАМИНА

Корнилова К.Д.^{1,2}, Афзал А.М.^{1,3}, Трусова Е.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

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

³ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», г. Москва

ksusha.kornilova99@yandex.ru

В настоящее время разработка технологически перспективных методов для синтеза композитных порошков на основе графена и Al_2O_3 — одна из ключевых проблем при создании широкого ассортимента новых материалов с заданными свойствами для электродов литий-ионных аккумуляторов, электропроводящих покрытий, устройств для хранения данных, гибких преобразователей энергии, суперконденсаторов, транзисторов, (фото)катализаторов, солнечных элементов, сенсорных материалов, топливных элементов и электрохромных устройств [1,2]. Уникальные физико-химические свойства композитам придает графен, повышающий прочность и улучшающий электрические и тепловые характеристики [3].

Нами разработан оригинальный способ синтеза с использованием золь-гель и сонохимической техник для получения наноструктурированных композитов на основе бескислородного графена и Al_2O_3 с использованием додециламина как на стадии синтеза Al-содержащего золя, так и при ультразвуковой эксфолиации листов графена с поверхности частиц графита. Для исследования морфологии и фазового состава использован комплекс инструментальных методов, включающий ПЭМ, ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР) с EDS-анализом, РФЭС, РФА, ИК-спектроскопию и адсорбцию-десорбцию N_2 .

Установлено, что при формировании композита в реакционной смеси, состоящей из Al-содержащего золя и суспензии графена, листы последнего принимают участие в качестве структурообразующего агента, а также ограничивают рост кристаллитов Al_2O_3 . Предлагаемый подход позволяет получать химически однородные композитные наноструктурированные порошки с равномерным распределением компонентов. Содержание углерода в композитах составляет менее 2 мас.%, что исключает дополнительное фазообразование. По данным ПЭМВР, кристаллиты Al_2O_3 с размерами 2-4 (3) нм дискретно инкорпорированы в листы графена или располагаются между ними (Рис. 1а). На Рис. 1б показан изогнутый край графенового листа на периферии слоистого агломерата, хорошо видно, что лист состоит из множества небольших, разноориентированных фрагментов, толщина которых не превышает 1,5 нм, а линейные размеры составляют 2-3 нм. Установлено, что дисперсность Al_2O_3 в композите в 2-3 раза выше, чем в нанопорошке чистого Al_2O_3 , полученного из того же золя; при этом наблюдается более высокая дефектность его кристаллической решетки, что, по-видимому, является результатом кристаллизации Al_2O_3 на листах графена. В результате, удельная поверхность синтезированного композита повышается по сравнению с нанопорошком чистого Al_2O_3 в 1,8-2,0 раза.

Комплексный анализ результатов инструментального исследования показывает, что разработанный способ позволяет синтезировать наноструктурированные ван-дер-ваальсовы системы, в которых графен играет определяющую роль в формировании структуры с равномерным распределением компонентов.

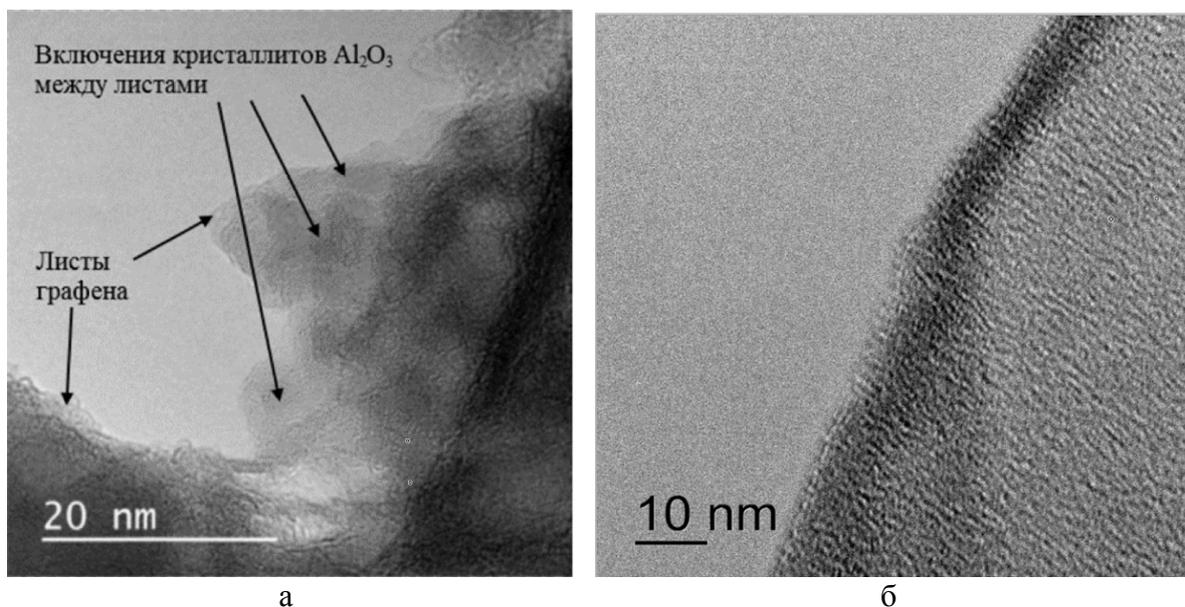


Рис. 1. Изображения порошкообразного композита графен- Al_2O_3 , полученные с использованием ПЭМБП (а) и изогнутого края графенового листа в суспензии, полученной сонохимическим методом (б).

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-00328-21-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00554_a)

ЛИТЕРАТУРА

1. Bartolucci, S.F.; Paras, J.; Rafiee, M.A.; Rafiee, J.; Lee, S.; Kapoor, D.; Koratkar, N. Graphene-Aluminum Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* 2011, 528, 7933-7937. DOI: 10.1016/j.msea.2011.07.043.
2. Fan, Y.; Jiang, W.; Kawasaki, A. Highly Conductive Few-Layer Graphene/ Al_2O_3 Nanocomposites with Tunable Charge Carrier Type. *Adv. Funct. Mater.* 2012, 22, 3882-3889. DOI: 10.1002/adfm.201200632.
3. Chen, Y.-F.; Bi, J.-Q.; Yin, C.-L.; You, G.-L. Microstructure and Fracture Toughness of Graphene Nanosheets/Alumina Composites. *Ceram. Int.* 2014, 40, 13883-13889. DOI:10.1016/j.ceramint.2014.05.107.

СИНТЕЗ КОМПОЗИТОВ НАНОАЛМАЗ/КРЕМНЕЗЕМ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

**Короткова М.А.¹, Гожикова И.О.², Лермонтов С.А.², Кулаков В.И.¹, Ефимченко В.С.¹,
Баркалов О.И.¹**

¹ Институт физики твердого тела Российской академии наук, г. Черноголовка

² Институт физиологически активных веществ Российской академии наук, г. Черноголовка

korotkova@issp.ac.ru

Наноалмазы считаются одним из перспективных материалов для квантовой фотоники как возможный источник одиночных фотонов [1]. Одной из основных проблем их применения является их коагуляция и образование конгломератов, состоящих из нескольких наноалмазов. Одним из способов предотвратить коагуляцию является растворение наноалмазов в твердом или жидком веществе, прозрачном в оптическом диапазоне. Ранее удалось добиться растворения некоагулированных одиночных наноалмазов размерами 2-4 нм в аэрогелях SiO₂ [2]. Известно, что аэрогели имеют низкую плотность и прочность, а из-за высокой удельной площади поверхности обладают большой гигроскопичностью. Для создания композита наноалмаз/кремнезем с более высокой плотностью наноалмазов в единице объема вещества и меньшей удельной поверхностью, исходный аэрогель содержащий 8 вес.% углерода, был выдержан при давлении 5 ГПа и температуре 500 °С в течении 5 часов. Полученный образец был исследован при атмосферном давлении и комнатной температуре методами рентгеновской дифракции на источнике синхротронного излучения и комбинационного рассеяния света. Согласно данным рентгеновской дифракции, после воздействия давления 5 ГПа и температуры 500 °С, исходный аморфный образец аэрогеля кристаллизовался с образованием коэсита – фазы высокого давления SiO₂. Полученная дифрактограмма не содержала линий наноалмазов, которые наблюдались в исходном образце. В то же время, спектр комбинационного рассеяния света данного образца, показанный на рисунке 1, не содержал линий соответствующих коэситу. Первые линии, возможно, соответствуют линиям опала SiO₂. Набор широких линий с частотами 1100-1400 и 1500-1700 см⁻¹ можно соотнести с растягивающими колебаниями C=C в наноалмазах, окруженных графитоподобной sp² оболочкой. Узкая и интенсивная линия на частоте 1454 см⁻¹ может быть отнесена к колебаниям углерода в фуллереноподобной C₆₀ структуре. Наличие широкой и интенсивной полосы 2800-3100 см⁻¹ может быть связано как с возможным наличием C-H связей в образце, так и с 2D колебаниями sp² углерода. Таким образом, опираясь на совокупность данных рентгеновской дифракции и комбинационного рассеяния света, можно предположить, что углерод с алмазоподобной структурой сохраняется внутри SiO₂ при давлениях до 5 ГПа и температурах до 500 °С.

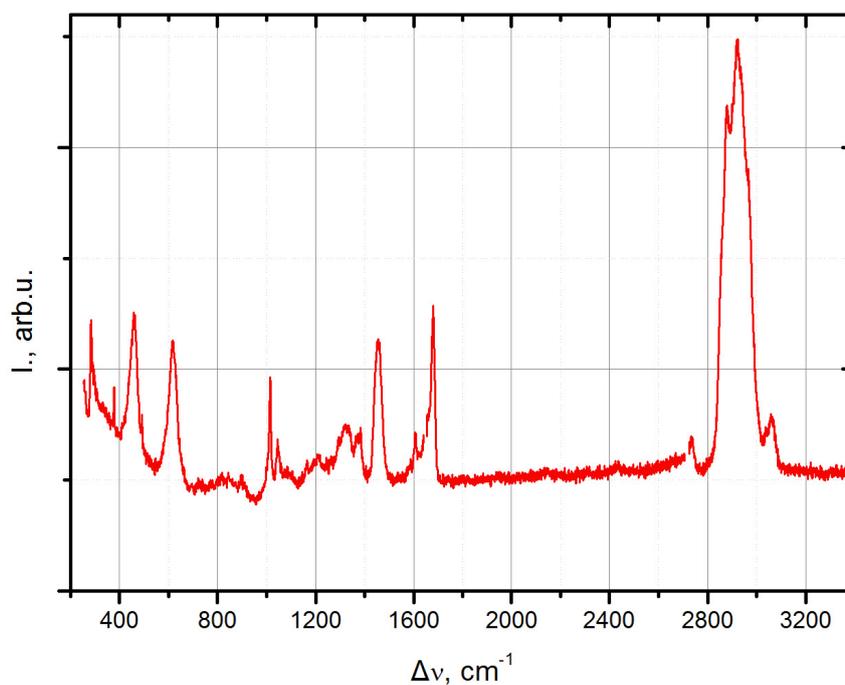


Рис. 1. Спектр комбинационного рассеяния света высокоплотного композита наноалмаз/SiO₂ синтезированного при P=5 ГПа и T=500 °С. Спектр получен при нормальных условиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zalagina A.S., Savelev R.S., Ushakova E.V. et. al. Purcell effect in active diamond nanoantennas // *Nanoscale*, 10, 8721-8727, 2018.
2. Lermontov S.A., Baranchikov A.E., Sipyagina N.A. et al. Is Supercritical So Critical? The Choice of Temperature to Synthesize SiO₂ Aerogels. // *Russ. J. Inorg. Chem.*, 65, 255–262, 2020.

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ОСНОВЕ НИТРАТА ВЫСОКООРИЕНТИРОВАННОГО ПИРОЛИТИЧЕСКОГО ГРАФИТА

**Кравцов А.В.¹, Шорникова О.Н.¹, Булыгина А.И.¹, Солопов А.Б.², Леванов А.В.¹,
Исайкина О.Я.¹, Авдеев В.В.¹**

¹ МГУ им. М.В. Ломоносова, химический факультет, г. Москва

² ИНХС РАН, г. Москва

kravtsov_1995@mail.ru

Окисленный и терморасширенный графит (ТРГ) является сырьём для получения целого ряда материалов, таких как уплотнительные материалы, огнезащитные покрытия, адсорбенты, тепловые панели и др. Свойства данных материалов (теплопроводность, газопроницаемость, сорбционная ёмкость) оказываются в прямой зависимости от параметров пористой структуры ТРГ [1]. Поэтому умение управлять пористой структурой является одним из решающих при проектировании и разработке как вышеупомянутых, так и новых материалов на основе ТРГ.

На данный момент в литературе имеется немало исследований, так или иначе касающихся данной темы. Однако эти результаты являются разрозненными, отсутствует систематическое описание пористой структуры ТРГ. Кроме того данные представлены главным образом для природного графита, а для монокристаллического практически отсутствуют. Но именно последний тип графита позволяет исключить из рассмотрения поры, образованные соседствующими частицами ТРГ, и сосредоточить внимание только на порах, расположенных непосредственно внутри частиц ТРГ.

Таким образом, цель данной работы заключается в изучении зависимости параметров внутренней пористой структуры ТРГ от способа его получения, а именно от глубины окисления исходного графита.

В данной работе интеркалированные соединения графита (ИСГ) со второй по пятую ступень были приготовлены химическим способом из высокоориентированного пиролитического графита (ВОПГ) и азотной кислоты. Затем полученные ИСГ были обработаны водой с образованием окисленного графита (ОГ), который в свою очередь был подвергнут термическому удару при 1173 К. Таким образом был получен главный объект для изучения – терморасширенный графит.

В ходе работы мы исследовали влияние глубины окисления графитовой матрицы на микро- и мезопористую структуру ТРГ методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. В частности, с помощью современного метода обработки изотерм адсорбции 2D-NLDFT, который учитывает, с одной стороны, щелевидную форму пор и, с другой стороны, влияние одновременного присутствия микро- и мезопор в образце [2], получены распределения пор по размерам, значения удельного объёма пор и удельной поверхности.

Также мы проследили за изменением макропористой структуры ТРГ при варьировании номера ступени ИСГ методом ртутной порометрии. Более того мы получили десятки микрофотографий сечений частиц ТРГ методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), путём цифровой обработки которых были получены количественные характеристики макропористой структуры ТРГ.

Кроме того было изучено влияние степени окисления графитовой матрицы на размер кристаллитов вдоль оси «а» и «с» для ИСГ и ТРГ, коэффициент термического расширения ОГ и общая пористость ТРГ.

Таким образом, мы установили строгую корреляцию между параметрами пористой структуры ТРГ и глубиной окисления графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chung D.D.L. A review of exfoliated graphite // Journal of Materials Science. 2016, V. 51. P. 554–568.
2. Jagiello J., Oliver J.P. 2D-NLDFT adsorption models for carbon slit-shaped pores with surface energetical heterogeneity and geometrical corrugation // Carbon. 2013, V. 55. P. 70–80.

СВОЙСТВА ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОРБЦИИ АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ

Кудряшова О.Б.¹, Петров Е.А.², Ветрова А.А.²

¹ ИПХЭТ СО РАН, наукоград г. Бийск

² БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, наукоград г. Бийск

olgakudr@inbox.ru

Детонационные наноалмазы отличаются уникальным сочетанием свойств, определяемых их кристаллической структурой, наноразмерами и теми характеристиками, которые они приобретают в результате особенностей синтеза [1]. Алмазы обладают высокой теплопроводностью, твердостью и прочностью, инертностью к агрессивным средам и химической стойкостью, прозрачностью в видимом диапазоне спектра и самым высоким показателем преломления [2]. Наноразмеры алмазов добавляют к этому перечню особых свойств большую площадь удельной поверхности частиц, новую физико-химию и размерные эффекты. Первичные кристаллиты алмазной фазы имеют размер около 4 нм, в то время как частицы порошка представляют собой агломераты размером 0.1 – 100 мкм [3, 4].

Несмотря на очевидные экстремальные свойства наноалмаза (уникальные оптические характеристики, теплопроводность, твердость и т.п.) до сих пор не все они были в полной мере использованы. Особый интерес представляют необычные электрофизические свойства наноалмаза, обнаруженные в [3].

Перспективы применения детонационных наноалмазов во многом связаны с обнаруженной экспериментально избыточной энергией по сравнению с природными и синтетическими алмазами [5]. Энергия может быть запасена конденсированным веществом с помощью различных механизмов; она может быть сосредоточена на поверхности вещества и в его объеме; источниками возникновения запасенной энергии могут быть условия синтеза или высокоэнергетические воздействия на частицы в дальнейшем. Возможные источники возникновения избыточной энергии частиц детонационного наноалмаза в процессе синтеза – это, прежде всего, большая доля (до 70 % объема) аморфной фазы и дефекты кристаллической структуры. Энергия в диэлектрике, которым является наноалмаз, может запасаться также за счет накопления и сохранения электростатического заряда.

В работе исследованы порошки двух видов. Порошок *ДАЛАН* получен из прессованных зарядов ВВ состава гексоген/графит в соотношении 80/20 % и плотности заряда 1.65-1.67 г/см³. Образцы *ДНА* получены из литых зарядов состава тротил/гексоген в соотношении 40/60 % и плотности заряда 1.63-1.64 г/см³. Первичные продукты синтеза и алмаз получены при детонации ВВ во взрывной камере объемом 4 м³ в среде собственных продуктов взрыва при массе заряда 1.0 – 1.2 кг.

Представлены данные термогравиметрического анализа образцов первичных продуктов синтеза (Г) и наноалмаза (А), полученных в различных условиях синтеза, а также удельная поверхность частиц $S_{уд.}$, их медианный диаметр D и удельный заряд, приобретенный частицами в коронном разряде q_s (Таблица). Удельная площадь поверхности частиц образцов *ДАЛАН* отличаются на порядок от образцов *ДНА*. Тепловой эффект Q является мерой запасенной энергии частиц. Чем больше поверхность частиц, тем больше тепла затрачено на её получение и выделилось при сжигании.

Приобретенный заряд частиц коррелирует с площадью поверхности частиц. Частицы *ДНА* приобретают более значительный заряд в поле коронного разряда, отнесенный к единице массы по сравнению с другими порошками той же дисперсности, приобретаемый заряд имеет отрицательный знак [6]. Избыточная энергия частиц и способность приобретать большой электростатический заряд может служить предпосылкой для выбора этого материала в качестве сорбента.

Тепловой эффект, удельная поверхность, медианный диаметр и удельный электрический заряд частиц детонационного наноалмаза

Образец	Вид порошка	Q , кДж/г	$S_{уд.}$, см ² /г	D , μm	$q_s \cdot 10^{-8}$ Кл/кг
УНГ-35	<i>ДНА</i>	50.94	261.2	2.4	24.21
УНА-35	<i>ДНА</i>	35.52	135.5	2.7	16.34
УДАГ-С	<i>ДНА</i>	26.01	330.0	4.5	26.31
УДА-С	<i>ДНА</i>	25.92	280.0	10.1	17.30
УНГ-40	<i>ДАЛАН</i>	26.54	42.6	2.9	16.63
УНА-40	<i>ДАЛАН</i>	24.93	17.6	3.5	12.08

В работе [7] проведен теоретический анализ и экспериментальные исследования динамики поведения аэрозоля нанодисперсного алмаза двух промышленных образцов наноалмаза (УДА-С и УДАГ-С, производства ФНПЦ «Алтай») при электростатическом распылении частиц. Показано, что при наличии электростатического заряда частиц они быстро (в течение примерно 45 секунд) коагулируют с распыленным в воздухе мелкодисперсным аэрозолем. Мелкие частицы наноалмаза, обладая большей удельной поверхностью, распыленные электростатическим способом, быстро коагулируют с частицами загрязнений в воздухе. При этом можно использовать меньшую массу порошка по сравнению с использованием порошковых сорбентов с меньшей дисперсностью.

Явление электростатической коагуляции может быть использовано при распылении частиц наноструктурного порошкового сорбента. Многочисленные исследования говорят о большом потенциале использования детонационного алмаза в сорбирующих составах, а использование электростатического распыления такого состава в воздухе, содержащем вредные аэрозольные загрязнения – предлагаемый авторами новый способ применения данного материала. Наноалмазный порошок не обладает цитотоксичностью, что делает его применение в технологиях очистки воздуха безопасным для человека.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 мк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сакович Г. В., Комаров В. Ф., Петров Е. А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства // Сверхтвердые материалы. 2002. №. 3. С. 3-18.
2. Кудряшова, О. Б., Жирнов, А. А., Балахнина, А. В., Петров, Е. А. Оптические свойства наноалмазов детонационного синтеза // Южно-Сибирский научный вестник. 2019. №. 3. С. 37-41.
3. Vereschagin, A. L., Sakovich, G. V., Komarov, V. F., & Petrov, E. A. Properties of ultrafine diamond clusters from detonation synthesis // Diamond and related materials. 1994. Т. 3. №. 1-2. – С. 160-162.
4. Petrov E. A., Kolesova A. A., Pribavkin A. B. Properties of nanodiamonds of industrial detonation synthesis // Machines. Technologies. Materials. 2019. Т. 13. №. 8. С. 373-375.
5. Петров Е. А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. 2015. 259 с.
6. Кудряшова О. Б., Петров Е. А. Электростатический заряд частиц наноалмаза детонационного синтеза // Южно-Сибирский научный вестник. – 2020. – №. 2. – С. 118-122.
7. Vereschagin A. L., Kudryashova O. B., Stepkina M. Y., Balakhnina A. V., Petrov E. A. Use of nanodiamond for absorption of aerosol particles // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. Т. 28. №. 1. С. 14-19.

КОМПОЗИТЫ ВЗРЫВНОГО КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОАЛМАЗ-МЕТАЛЛ

Кудряшова О.Б.¹, Петров Е.А.²

¹ ИПХЭТ СО РАН, наукоград г. Бийск

² БТИ АлтГТУ им. И.И. Ползунова, наукоград г. Бийск

olgakudr@inbox.ru

Взрывное компактирование порошковых материалов позволяет создавать композиции, недоступные для обычных способов изготовления. Такие материалы востребованы в экстремальных условиях эксплуатации, например, в космосе, в условиях высокой радиации, сверхвысоких или сверхнизких температур.

Перспективным материалом для создания взрывных компактов представляется нанодиамаз детонационного синтеза. Детонационные нанодиамазы отличаются уникальным сочетанием свойств, определяемых их кристаллической структурой и наноразмерами [1]: высокой теплопроводностью, твердостью и прочностью, инертностью к агрессивным средам и химической стойкостью. Использование частиц нанодиамаза, обладающего уникальными свойствами позволит получить композиционный материал с улучшенными физико-механическими характеристиками. Особое внимание привлекает уникальная твердость и химическая инертность этого материала. В качестве матрицы при создании композиционных материалов, содержащих нанодиамазы, могут быть использованы различные металлические порошки.

Иногда от композиционных материалов требуется высокая теплопроводность, в этих специальных случаях также может быть использован нанодиамаз, теплопроводность которого достигает 2300 Вт/(м К) [2]. Для получения материалов с высокой теплопроводностью рассматривают алмаз-медные композиты.

В материалах, полученных методом ударно-волнового компактирования порошков, наследуются свойства компактируемых материалов, и выявляются новые: высокая прочность при сохранении пластичности, износостойкость, термическая стабильность и т.п. Нанодиамазы, введенные в металлическую матрицу во время взрывного уплотнения, улучшают микроструктуру и механические свойства результирующего материала на основе алюминиевой матрицы, по данным [3, 4].

Но получить композиционные материалы из наночастиц сложно, так как они обладают большой площадью поверхности, по которой их необходимо соединить. Площадь удельной поверхности частиц порошка нанодиамаза детонационного синтеза может достигать 600 м²/г и выше [1]. При компактировании составов с нанодиамазом используются высокие давления (10-90 ГПа), важным для создания однородного прочного компакта также является фактор времени длительности импульса [5].

Уникальная твердость нанодиамаза, с одной стороны, является причиной его использования для упрочнения композиционного материала, с другой стороны, создает дополнительные сложности в процессе взрывного компактирования при стремлении создать наиболее плотный и однородный компакт. В работе [6] приведен пример расчета пороговых величин давления, характеризующего процесс взрывного компактирования, для композитов на основе металлической матрицы и нанодиамаза. В результате обнаружено, что при создании композиционных материалов металлическая матрица-нанодиамаз полезный диапазон величин давления достаточно узок и зависит от многих факторов: физико-химических свойств металла и частиц, массовой доли частиц, скорости нагружения и т.д.

На основе математического описания процесса ударно-волнового компактирования порошков металлов, содержащих нанодиамаз, получены выражения для пороговых давлений, характеризующих особенности компактирования: минимальное давление, при достижении которого ударная волна проходит по порошку p_{min} ; давление струйного очищения поверхности

частиц p_{cs} ; давление достижения максимальной плотности компакта p_{maxd} ; давление фазового перехода p_{pht} . Расчет пороговых величин давления приведен в Таблице.

Таблица

Расчетные величины пороговых давлений компактирования порошков металлов, наноалмаза и их смесей

Порошок	p_{min} , ГПа	p_{cs} , ГПа	p_{maxd} , ГПа	p_{pht} , ГПа
Cu	0.04	0.26	0.44	7.33
Al	0.02	0.07	0.12	3.19
УДА-С	5.98	29.5	50.0	11.6
20 масс.% УДА-С + Cu	1.23	6.10	10.35	7.50
20 масс.% УДА-С + Al	1.22	5.95	10.10	4.19

В данной работе экспериментально исследовались компакты на основе алмазного порошка марки УДА-С (производства ФНПЦ «Алтай», г. Бийск) – 20 % и алюминия – 80 %. Нанопорошок алюминия произведен методом электрического взрыва проволоки. Смесь порошков помещалась в медную трубку, которая вставлялась в цилиндрический контейнер и подвергалась ударно-волновому воздействию. Механические характеристики (предел текучести, предел прочности при сжатии, твердость, модуль упругости) для Al-УДА композита, полученного взрывным способом, превышают таковые у чистого алюминия в 5-6 раз. Образцы в процессе уплотнения порошка при давлении $p_{cs} < p < p_{pht}$ демонстрируют отсутствие макродефектов в структуре полученного материала. Однако если давление волны взрыва увеличивается свыше давления фазового перехода p_{pht} , появляются полости в центральной части образца; механические характеристики в этом случае ухудшаются.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19070 МК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров Е. А. Детонационный синтез наноматериалов. Наноалмазы и нанотехнологии. Бийск: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та. 2015. 259 с.
2. Shindé S. L., Goela J. High thermal conductivity materials. New York: Springer, 2006, vol. 91. P. 45-54.
3. Vorozhtsov S., Vorozhtsov A., Kudryashova O., Zhukov I., Promakhov V. Structural and mechanical properties of aluminium-based composites processed by explosive compaction // Powder Technology. 2017. Т. 313. С. 251-259.
4. Khalid F. A., Beffort O., Klotz U. E., Keller B. A., Gasser P. Microstructure and interfacial characteristics of aluminium–diamond composite materials // Diamond and related materials. 2004. Т. 13. №. 3. С. 393-400.
5. Дерibas А. А., Симонов П. А., Филимоненко В. Н., Штерцер А. А. Длинноимпульсное взрывное компактирование алмазного порошка // Физика горения и взрыва. 2000. Т.36(6). С. 91-103.
6. Solovyeva K. N., Kudryashova O. B., Balahnina A. V., Petrov E. A. Essential Factors for Explosive Compaction of Nanodiamond-Metal Composite // 2019 20th International Conference of Young Specialists on Micro/Nanotechnologies and Electron Devices (EDM). IEEE, 2019. С. 48-52.

СТРУКТУРА МОНОКРИСТАЛЛА АЛМАЗА, ДОПИРОВАННОГО БОРОМ. ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кульницкий Б.А.^{1,2}, Кузнецов М.С.¹, Носухин С.А.¹, Терентьев С.А.¹, Бланк В.Д.^{1,2}

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г.Москва, г.Троицк

² МФТИ (национальный исследовательский университет), г. Долгопрудный

boris@tisnum.ru

Создание материала для алмазной электроники сегодня представляется актуальной задачей. Это связано с тем, что традиционные полупроводниковые материалы значительно проигрывают алмазу по целому ряду параметров. В качестве возможного акцептора предполагается использование бора.

В настоящей работе методами трансмиссионной электронной микроскопии на приборе JEM-2010, оборудованном EDS и EELS приставками, исследована структура допированного бором алмаза (ДБА), выращенного методом температурного градиента в камере высокого давления типа «тороид».

ТЕМ анализ показал, что ДБА содержит темные полосы. Методом быстрого Фурье преобразования (БФП) было показано, что кроме рефлексов решетки алмаза ($d_{111}=0.206$ nm) наблюдаются также дополнительные слабые рефлексы, соответствующие слегка увеличенным межплоскостным расстояниям $\{111\}$ плоскостей и равные примерно 0.207 nm. Изменение межплоскостного расстояния связано с внедрением бора в решетку алмаза. На рисунке 1 показан набор деформированных $\{111\}$ плоскостей, содержащих бор. Стрелками на вкладке показаны два рефлекса. Слабый рефлекс соответствует указанной стрелками на рис.1a прослойке и равен примерно 0.207 nm.

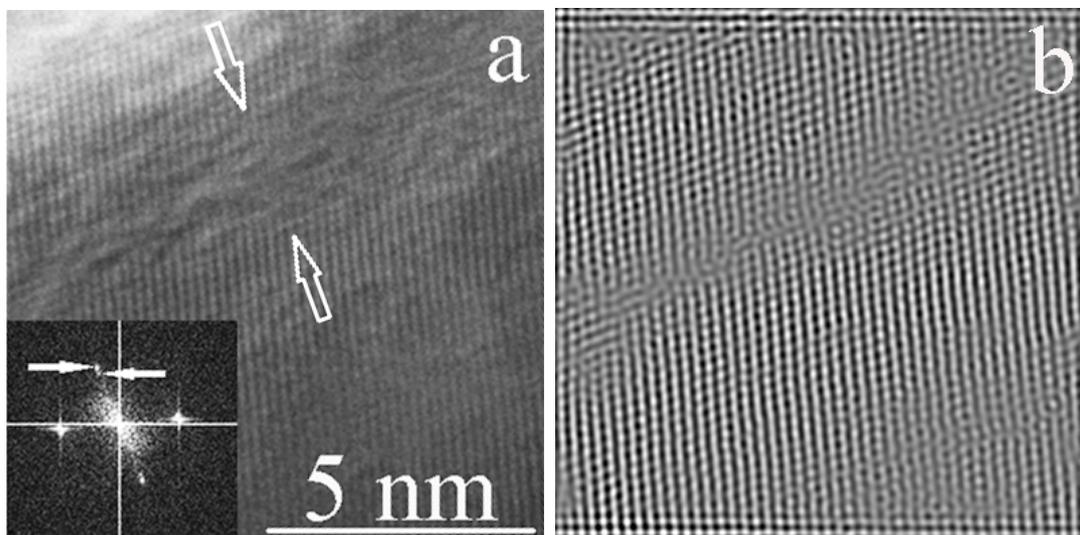


Рис.1 фрагмент допированного бором алмаза:
а) Слой деформированных $\{111\}$ плоскостей, содержащих бор;
б) фильтрованное изображение.

Кроме структуры, представленной на рис.1, наблюдали также деформированную структуру, на дифракционной картине которой присутствовали тяжи, проходящие через рефлексы решетки алмаза. Это свидетельствует о разориентировке. Угол расхождения составляет примерно 20° . В то же время дополнительных рефлексов обнаружено не было, что говорит об искажении решетки алмаза при допировании его бором, но без разрыва связей. Подобную структуру наблюдали в карбиде бора B_4C [1], где приведенные дефекты были названы «искаженными дефектами упаковки». Таким образом, можно говорить о разных механизмах искажения решетки алмаза в

присутствие бора: искажение без разрыва связей и искажение с разрывом связей. Кроме того, в решетке ДБА между $\{111\}$ плоскостями обнаружены фрагменты, состоящие из 3-5 слоев, с межплоскостным расстоянием порядка 0.260 нм, что свидетельствует об образовании в них промежуточной фазы углерода ПФУ. Такая фаза, промежуточная между графитом и алмазом, была обнаружена ранее в работе [2] обработке C_{60} в условиях высоких давлений и высоких температур. Кристаллическая решетка ПФУ содержит одновременно sp^3 и sp^2 связи в соотношении 1:2. Она была описана триклинной структурой (слегка искаженной гексагональной). Прослойки с максимальным межплоскостным расстоянием в 0.260 нм, наблюдавшиеся в настоящей работе, могут соответствовать этой промежуточной фазе (ПФУ), которая является устойчивой в данных условиях.

Выводы

1. Показано, что в ДБА наблюдается увеличение межплоскостных расстояний $\{111\}$ для боросодержащих слоев от 0.206 нм в углеродных слоях до 0.207 нм в слоях, насыщенных бором. Иногда взаимнопересекающиеся плоскости $\{111\}$ одновременно содержат бор, что приводит к образованию фрагментов треугольников, которые можно увидеть во флуоресцентном изображении поверхности алмаза.
2. Рост концентрации бора приводит к появлению искаженных фрагментов решетки алмаза, дифракционная картина которых содержит либо тяжи, проходящие через рефлексы решетки алмаза, либо дополнительные слабые рефлексы, которые свидетельствуют о разрывах между $\{111\}$ плоскостями алмаза.
3. В решетке ДБА между $\{111\}$ плоскостями обнаружены фрагменты, состоящие из 3-5 слоев, с межплоскостным расстоянием порядка 0.260 нм, что свидетельствует об образовании в них промежуточной фазы углерода ПФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Annenkov M., Blank V., Kulnitskiy B., Larionov K., Ovsyannikov D., Perezhogin I., Popov M., Sorokin P. Boron carbide nanoparticles for high-hardness ceramic: Crystal lattice defects after treatment in a planetary ball mill // Journal of the European Ceramic Society. 2017. 37 P. 1349-1353.
2. Blank V., Kulnitskiy B., Tatyagin Ye., Zhigalina O., A new phase of carbon // Carbon. 1999. 37. P.549-554.

РАСПРОСТРАНЕНИЕ СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ СВЕРХДЛИННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Куржумбаев Д.Ж.^{1,4}, Митберг Э.Б.¹, Каленов Д.С.², Пархоменко М.П.², Урванов С.А.¹,
Казеннов Н.В.¹, Караева А.Р.¹, Мордкович В.З.^{1,4}, Коледов В.В.³

¹ ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² ФИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино

³ ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН, г. Москва

⁴ Московский физико-технический институт, г. Москва

kurzhumbaev.dzh@phystech.edu

Разработка материалов с заданными электродинамическими свойствами в сверхвысококачастотном (СВЧ) диапазоне имеет большое значение для измерительной и контрольной техники, техники связи, радиолокации, медицины и других областей [1]. При этом вместе с требуемой частотной дисперсией диэлектрических и магнитных характеристик используемые материалы должны обладать минимальной удельной массой. В связи с этим повышенное внимание уделяется углеродным наноструктурам, обладающим низкой плотностью [2].

В настоящей работе было проведено экспериментальное и теоретическое исследование взаимодействия СВЧ излучения с материалами, содержащими сверхдлинные углеродные нанотрубки (УНТ). Процесс синтеза нанотрубок подробно описан в работе [3]. Данные УНТ обладают преимущественно двухстенной структурой с внешним диаметром от 5 до 40 нм. (рис. 1). Главной особенностью таких нанотрубок является их длина: известно, что в отличие от УНТ, получаемых другими методами, она может достигать нескольких миллиметров (экспериментально подтвержденная длина составляет 1.5 мм). Предварительно диспергированные УНТ были использованы в качестве наполнителя композиционных материалов с матрицей в виде резины на основе натурального каучука.

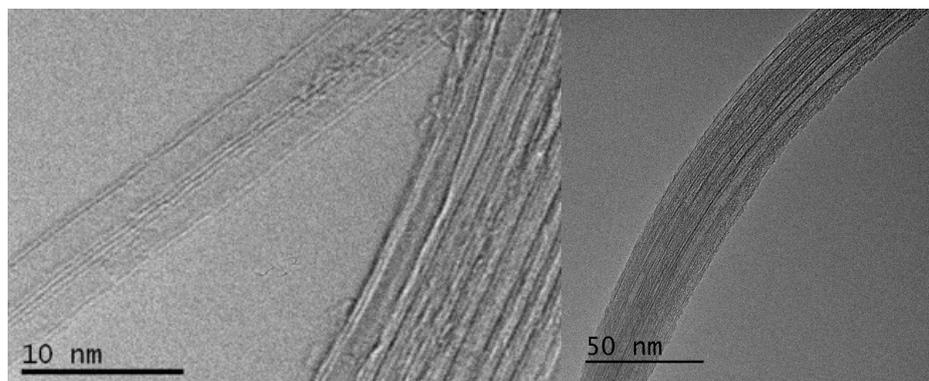


Рис. 1. ПЭМ изображения образцов УНТ

С помощью панорамного измерителя КСВН (коэффициент стоячей волны по напряжению) методом свободного пространства были определены коэффициенты прохождения (T) и отражения (R) СВЧ излучения для композиционных материалов, содержащих различное количество сверхдлинных УНТ: 0.6%, 1% и 2% по массе. Также были определены диэлектрическая проницаемость ϵ , тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg} \delta_\epsilon$ и постоянная затухания α (1). В ходе измерений подбиралась такая толщина (t) материала, которая позволяла исключить интерференцию отраженных волн. Результаты приведены в таблице 1.

$$\alpha = \frac{20 \lg \left(1 - 10^{\frac{R}{10}} \right) - T}{t}, \quad (1)$$

Таблица 1

Диэлектрические свойства композитов со сверхдлинными УНТ в диапазоне 26 – 38 ГГц

№	Содержание УНТ, масс. %	t , мм	T , дБ	R , дБ	ε	$\operatorname{tg} \delta_\varepsilon$	α , дБ/см
1	0.6	7	-13.2	-9.0	4.1	0.3	17.1
2	1.0	7	-20.0	-8.7	4.1	0.4	26.8
3	2.0	5	-15.3	-7.7	5.0	0.4	27.3

Примечания: 10 дБ соответствуют потерям 90% энергии ЭМ излучения, 20 дБ – 99%.

Помимо композитов для ряда задач на практике также применяются многослойные материалы с активными слоями в виде периодических решеток [1,4]. В данной работе было показано, что сверхдлинные углеродные нанотрубки также могут использоваться в указанном классе материалов. В частности, были изготовлены полупрозрачные сетки (рис. 2а) на основе нитей, состоящих из множества УНТ (рис. 2б). Установлено, что в СВЧ диапазоне несколько таких сеток могут использоваться для создания поглощающих покрытий интерференционного типа.

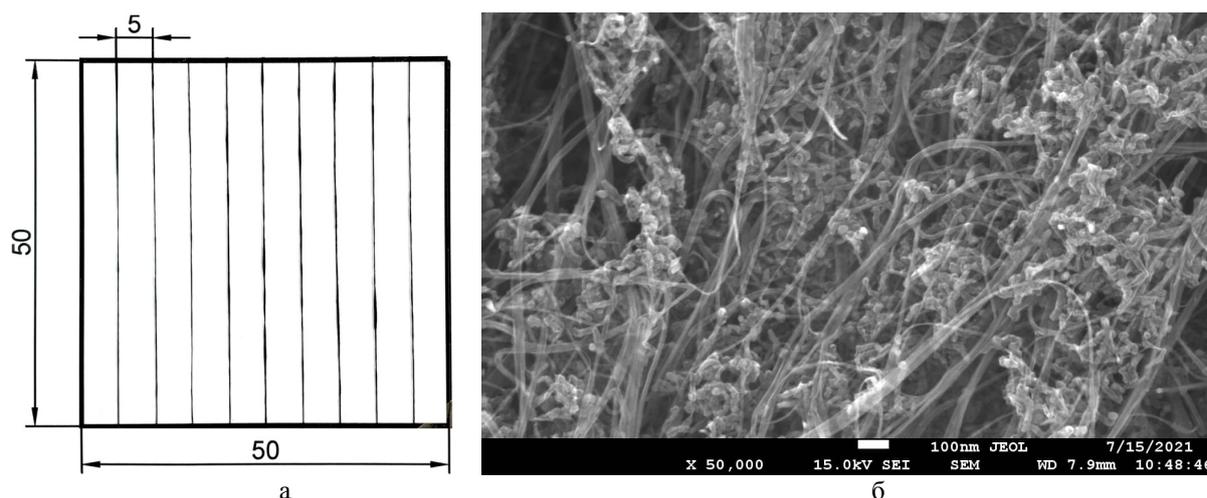


Рис. 2. Образец периодической структуры, сформированной из нитей УНТ (размеры указаны в мм) (а); СЭМ изображение нити УНТ (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Вербя В.С. Обнаружение наземных объектов. Радиолокационные системы обнаружения и наведения воздушного базирования. М.: Радиотехника. 2007. 360 с.
2. Green M., Chen X. Recent progress of nanomaterials for microwave absorption // Journal of Materiomics. 2019. V. 5(4). P. 503–541
3. Mordkovich V.Z. et al. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // Diam. Relat. Mater. 2018. V. 83. P. 15–20.
4. Yang Z. et al. Broadband polarization-insensitive microwave-absorbing composite material based on carbon nanotube film metamaterial and ferrite // J. Appl. Phys. 2019. V. 125(18). P. 185103.

ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ДЕГРАДИРУЮЩИХ ФАЗ g-C₃N₄

Богомолов А.Б.¹, Кутуза И.Б.¹, Галкин А.С.², Зинин П.В.¹

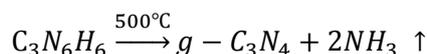
¹ НТЦ УП РАН, г. Москва

² ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

kutuza@mail.ru

Графитоподобный нитрид углерода – перспективный 2D полупроводник с шириной запрещённой зоны 2,7 эВ [1]. Фотоника является перспективной областью применения таких g-C₃N₄. В настоящий момент существуют прототипы LED, использующие в качестве люминофора g-C₃N₄ [2]. Изучение изменения структуры графитоподобного нитрида углерода является актуальной областью исследования. В работе проводится анализ 3 образцов: только что приготовленный образец, которому меньше 24 часов; образцы со сроками хранения в эксикаторе в течении одного месяца и в течении одного года.

Образцы были получены с помощью термического разложения меламина (C₃N₆H₆) в герметичном стеклянном реакторе при температуре 500 С в течение 3 часов. В процессе реакции выделялся аммиак:



Инфракрасная (ИК) Фурье-спектроскопия – это аналитический метод, используемый для понимания структуры отдельных молекул и состава молекулярных смесей. В работе исследования с помощью ИК Фурье-спектроскопии проводились в среднем ИК диапазоне. Поглощение в этой области связано с колебаниями молекул и функциональных групп, и оно может быть использовано для измерения энергии этих колебаний. Результатом измерения является характерный набор полос поглощения, который представляет собой колебательный спектр молекулы [3]. Для быстрого получения результатов использовался ИК Фурье-спектрометр Thermo Electron Nicolet Nexus на отражения. Для подтверждения результатов проводились измерения на спектрометре Bruker Vertex 80v, который был установлен на микроскоп Hyperion. Для измерения на нем изготавливались таблетки из исследуемого образца, смешанного с KBr.

Спектры ИК поглощения демонстрируют явную закономерность присутствия у свежеприготовленного образца 2 дополнительных характерных пиков в диапазон 3400-3500 см⁻¹. Дополнительные пики относятся к группам NH₂/NH, содержащим азот. Существование аминогрупп согласуется с элементарным анализом (C:N = 0,72, немного ниже идеальной стехиометрии 0,75). Пики при 801 см⁻¹ и 1470 см⁻¹ относятся к s-триазиновому кольцу. Пик поглощения при 1335 см⁻¹ относится к C – N. Острый пик при 1613 см⁻¹ приписывается C = N [4].

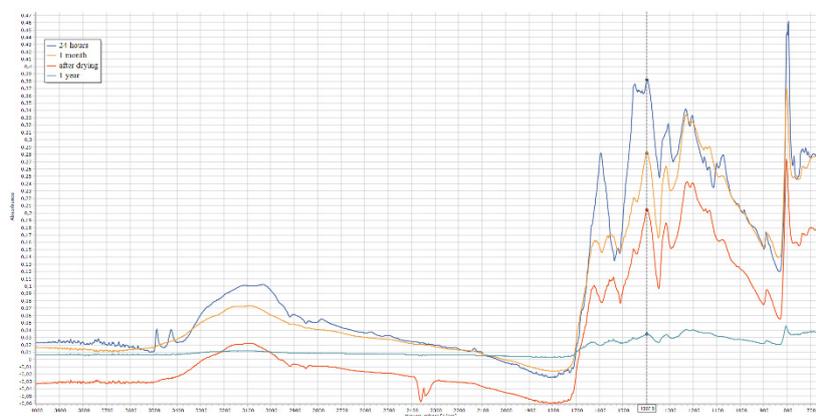


Рис. 1. ИК спектры полученных образцов

Таким образом, наблюдается изменение со временем фаз графитоподобного углерода. Особенностью деградации является то, что материалы теряют часть групп, содержащих азот. После длительного хранения возможно частичное восстановление фаз графитоподобного нитрида углерода.

Работа выполнена с использованием оборудования уникальной научной установки «Лазерный нагрев в ячейках высокого давления» Научно-технологического центра уникального приборостроения РАН [<http://ckp-rf.ru/usu/507563/>].

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Tyborski, C. Merschjann, S. Orthmann, F. Yang, M.-C. Lux-Steiner, and T. Schedel-Niedrig, “Tunable optical transition in polymeric carbon nitrides synthesized via bulk thermal condensation,” *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 24, no. 16, p. 162201, Mar. 2012.
2. S. Gu, C. Te Hsieh, Y. Ashraf Gandomi, J. Li, X. X. Yue, and J. K. Chang, “Tailoring fluorescence emissions, quantum yields, and white light emitting from nitrogen-doped graphene and carbon nitride quantum dots,” *Nanoscale*, vol. 11, no. 35, pp. 16553–16561, 2019.
3. A. H. Kuptsov and G. N. Zhizhin, Eds., “The essential principles of infrared absorption and Raman scattering,” in *Handbook of Fourier Transform Raman and Infrared Spectra of Polymers*, vol. 45, Elsevier, 1998, pp. viii–xii.
4. X. F. Li *et al.*, “Preparation and characterization of graphitic carbon nitride through pyrolysis of melamine,” *Appl. Phys. a-Materials Sci. Process.*, vol. 94, no. 2, pp. 387–392, 2009.

СИНТЕЗ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ НЕГРАФИТИЗИРУЕМОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Лакиенко Г.П.¹, Бобылёва З.В.¹, Дрожжин О.А.^{2,3}, Антипов Е.В.^{2,3}

¹ Факультет наук о материалах МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

² Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

³ Центр энергетических наук и технологий, Сколковский институт науки и технологий, г. Москва

bojk25@gmail.com

Сегодня все больше электроэнергии вырабатывается с помощью возобновляемых источников энергии. Из-за специфики таких источников возрастает потребность в системах аккумулирования энергии (САЭ), в качестве которых могут использоваться натрий-ионные аккумуляторы (НИА), которые являются перспективной альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Ключевая проблема при коммерциализации технологии состоит в поиске электродных материалов с удовлетворительными электрохимическими характеристиками. Графит, промышленно применяющийся как анодный материал в литий-ионных аккумуляторах, не подходит для НИА, так как ионы натрия практически не интеркалируются в межслоевое пространство графита. Для анодов НИА используют материалы на основе «твердого» углерода (hard carbon), в структуре которого присутствуют разупорядоченные графеноподобные слои [1].

Один из способов улучшить транспортные характеристики материала — это получение частиц маленького размера (~ 1 мкм), например, с помощью гидротермального синтеза. Другим подходом к улучшению электрохимических характеристик «твердого» углерода является создание композита на основе типов углерода с разной морфологией, например, неграфитизируемого и графитизируемого углеродов. При этом подбирая прекурсоры и варьируя массовое соотношение, можно получать материалы с различным электрохимическим поведением [2].

Для получения частиц «твердого» углерода размером ~ 1-10 мкм мы проводили карбонизацию глюкозы в гидротермальном реакторе с последующим отжигом в печи в инертной атмосфере. Композиты получали смешением в разных пропорциях «твердого» углерода и нефтяного пека, который выступал источником графитизируемого «мягкого» углерода, и последующим отжигом смеси в инертной атмосфере. При оптимизации условий синтеза удалось добиться кулоновской эффективности на первом цикле до 82% и разрядной емкости до 340 мАч/г при плотности тока с/10 (25 мА/г) в натриевой полуячейке. У полученных композитов наблюдалось заметное изменение электрохимического поведения. Композит на основе «твердого» и «мягкого» углерода продемонстрировал емкость 360 мАч/г, сравнимую с графитом в ЛИА, и кулоновскую эффективность 79%.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Saurel D. et al. From charge storage mechanism to performance: a roadmap toward high specific energy sodium-ion batteries through carbon anode optimization //Advanced Energy Materials. 2018. Т. 8. №. 17. С. 1703268.
2. Xie F. et al. Hard-soft carbon composite anodes with synergistic sodium storage performance //Advanced Functional Materials. 2019. Т. 29. №. 24. С. 1901072.

ВЛИЯНИЕ ПОРОШКА ГРАФИТА КОЛЛОИДНОГО НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ И ИЗНОС ФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕДИ

Лешок А.В.¹, Роговой А.Н.¹, Бейлина Н.Ю.²

¹ Государственное научное учреждение Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, г. Минск, Беларусь

² «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»», г. Москва; Российский технологический университет МИРЭА (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), г. Москва

sdilav@tut.by

Спеченные фрикционные материалы на металлической основе (далее фрикционные материалы) получают методом порошковой металлургии, которая позволяет создавать материалы, сочетающие в себе компоненты различной природы, химического состава, что другими методами невозможно [1-3]. Среди известных составов фрикционных материалов, предназначенных для работы в условиях смазки, наибольшее распространение получили спеченные материалы на основе меди. Они обладают высоким коэффициентом трения, теплопроводностью, износостойкостью. Однако, постоянно растущая энергонагруженность узлов трения требует повышения коэффициента трения, износостойкости. Это может быть достигнуто путем использования добавок металлических или керамических порошков, а также использования различного рода углеродсодержащих добавок. В большинстве случаев в качестве углеродсодержащей добавки используется графиты различных марок (карандашный, элементный, литейный), в меньшей степени порошки кокса, стеклоуглерода [4, 5].

В работе представлены результаты изучения влияния введения добавки графита коллоидного в состав углеродсодержащей добавки спеченного фрикционного материала на основе меди на триботехнические свойства при работе в условиях смазки.

Авторы работы [6, 7] показали, что графит коллоидный используется в материалах антифрикционного назначения, которые работают в течение длительного. Введение графита коллоидного в состав твердого сплава на 12–14 % снижает коэффициент трения (с 0,8–0,9 до 0,7–0,8), благодаря его слоистой структуре, а наиболее высокую износостойкость (0,99–1,06) 10–3 мг/м) имеет модифицированный графитом коллоидным твердый сплав, спеченный при повышенной температуре. Процесс работы фрикционных материалов кратковременный, при этом весьма энергонасыщенный. За время 0,4–4,5 с, в зависимости от узла трения, должно произойти замыкание или размыкание пары трения, количество выделяемой энергии при этом может составлять несколько мегаватт на метр квадратный [8].

Используемый в работе графит коллоидный, изготавливался из синтетического (искусственного) графита, прошедшего стадию термической обработки при температуре не ниже 2800° С, а затем стадию дробления и тонкого помола в планетарной мельнице до размера частиц 1,0–5 мкм, представляет собой агломерат средним размером 100 мкм, состоящий из отдельных тонкодисперсных пластин размером до 1 мкм и толщиной до 10 нм (рисунок 1а). Добавка графита коллоидного в состав фрикционного материала способствовала сохранению морфологии поверхности трения. Фиксируется равномерный износ металлической составляющей фрикционного материала с сохранением пористости и размера пор (рисунок 1б). На поверхности присутствуют отслоившиеся и перенесенные частицы графита коллоидного (рисунок 1в).

На рисунке 2 представлены зависимости изменения коэффициента трения и износа фрикционного материала на основе 12 % оловянистой бронзы. В материале в качестве углеродсодержащей добавки использовался графит марки ГЭ-1, в который вводилось до 15 об.% графита коллоидного. Установлено, что значение коэффициента трения изменилось 0,068 до 0,045, при этом износ материала также снизился с 6,0 до 4,0 мкм/км. Увеличение содержания добавки графита коллоидного более 15 об.% нецелесообразно, так как происходит существенное снижение коэффициента трения, что неприемлемо для фрикционного материала.

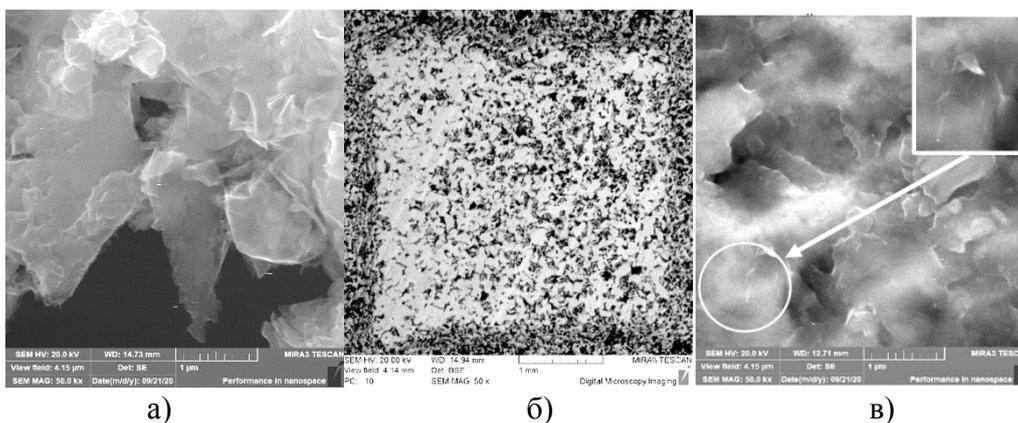


Рисунок 1 – Морфология поверхности частицы графита коллоидного (а) и поверхности трения фрикционного материала (б, в)

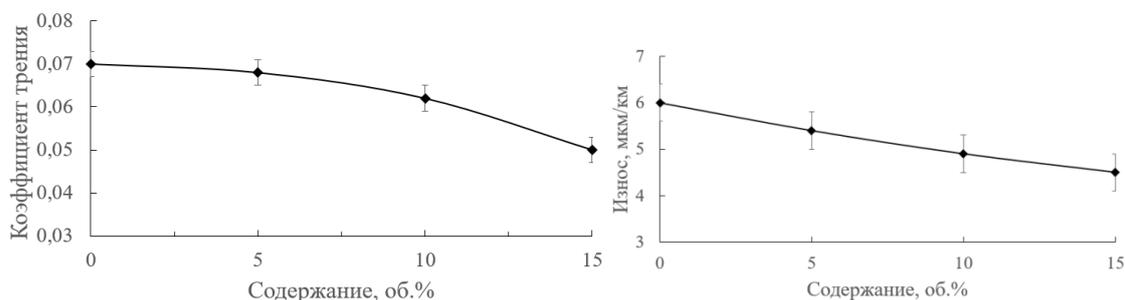


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента трения (а) и износа (б) фрикционного материала на основе бронзы с 12 % олова с 30 об.% углеродсодержащей добавки, содержащей графит коллоидный

Таким образом можно сделать вывод, что использование графита коллоидного, как добавки в состав углеродсодержащей добавки фрикционного материала не должно превышать 15 масс.%. Это способствует снижению коэффициента трения с 0,068 до 0,045, с одновременным снижением износа с 6,0 до 4,0 мкм/км. По нашему мнению, это может быть обусловлено модификацией ультрадисперсными частицами графита коллоидного поверхности трения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кипарисов С.С. Порошковая металлургия. М.: Металлургия. 1991. 432 с.
2. Федорченко И.М. Современные фрикционные материалы. Киев: Наук. Думка. 1975. 334 с.
3. Шатт, В. Порошковая металлургия, спеченные и композиционные материалы. М.: Металлургия. 1983. 520 с.
4. Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Дьячкова Л.Н., Роговой А.Н., Фомихина И.В. Особенности влияния графита карандашного и графита элементного на триботехнические свойства фрикционного материала на основе меди, работающего в условиях граничного трения. Порошковая металлургия. Межведомственный сборник научных трудов. № 42. 2019. 65-69 с.
5. Бирюков В.П., Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Пинчук Т.И. Влияние углеродсодержащих добавок в составе фрикционного материала на основе меди на процессы схватывания при граничном трении в минеральном и синтетических маслах. Трение и износ. №5. Том 41. 2020. 519-526 с.
6. Жорник В.И., Горанский Г.Г. Исследование структуры и свойств твердого сплава, модифицированного ультрадисперсными углеродными добавками. Актуальные вопросы машиноведения. №2. 2013. 424-427 с.
7. Гревнов, Л.М., Оглезнева С.А., Куликова А.А. Исследование легирования порошковых сталей разными формами углерода. Фундаментальные исследования. № 11. 2017. 284-288 с.
8. Тарасик, В.П. Шаповалова О.А., Региня В.В., Плякин Р.В. Проектирование фрикционных гидромеханических передач. Вестник Белорусско-Российского университета. №4. 2011. 107–116 с.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА НА ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФРИКЦИОННОГО МАТЕРИАЛА СУХОГО ТРЕНИЯ ПОЛИМЕРНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ- ПОРОШОК ЖЕЛЕЗА

Ильющенко А.Ф., Лешок А.В., Роговой А.Н., Криволапов П.Н., Лазарчик М.В.

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

sdilav@tut.by

Одной из основных проблем машиностроения является создание узлов и механизмов, обладающих высокими эксплуатационными требованиями, ресурсом работы, надёжностью. Постоянно растущая энергонагруженность при минимизации размеров узлов и механизмов требует создания новых материалов и совершенствования имеющихся технологий изготовления конструктивных элементов. Среди большого разнообразия фрикционных материалов особое место занимают материалы на полимерной основе. Основными достоинствами таких материалов являются: стабильное значение коэффициента трения; высокая износостойкость; низкая зависимость коэффициента трения от климатических условий; высокий срок службы.

Анализ литературных источников [1, 2] составов фрикционных материалов на полимерной основе показал, что повышение их триботехнических, физико-механических и эксплуатационных свойств достигается путем использования различного рода добавок. Для тяжело нагруженных узлов трения авиационной техники, железнодорожного и легкового транспорта, мотоциклов, использующих фрикционные элементы в виде дисков или сегментов, где в качестве добавок используются углеродные волокна [3, 4]. Использование углеродного волокна в составе фрикционного материала позволяет повысить: предел прочности; износостойкость; стабильность коэффициента трения; стойкость к высоким температурам; пластичность поверхностного слоя; трещиностойкость.

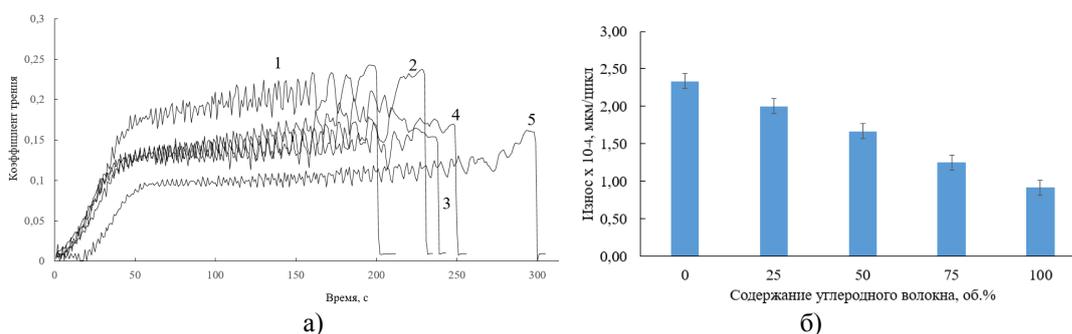
Цель работы являлось исследование влияния введения углеродного волокна на триботехнические свойства фрикционного материала на органической матрице с добавкой порошка железа.

Для проведения исследований был принят состав фрикционного материала на основе порошка железа легированного хромом ПХ-30 с 20 об.% углеродсодержащей добавки, баритового концентрата - 18 % и связующего марки СФП-012А в количестве 20 %. Содержание углеродного волокна (далее УВ) в составе 20 об.% углеродсодержащей добавки составляло 25-50-75-100 об.%.

Выбор порошка железа, легированного хромом ПХ-30 обусловлен его высокой твердостью. В качестве углеродсодержащей добавки использовался порошок графита марки ГЭ-1 и его смесь с углеродным волокном. Выбор графита марки ГЭ-1 обусловлен его способностью обеспечивать высокое значение коэффициента трения. В качестве антизадирной добавки в составе фрикционных материалов использовался серийно выпускаемый промышленностью порошок баритового концентрата ГОСТ 30240.1-95, обладающего высокими антифрикционными свойствами, отсутствием коагуляции в процессе смешивания с другими компонентами, способностью повышения уплотняемости материала и эффективного перераспределения компонентов, низкой токсичностью. Используемое УВ получено из гидратцеллюлозного волокна (ТУ ВУ 400031289Л27-2010 «Материалы углеродные измельченные»), серийно выпускается ОАО «Светлогорскхимволокно». Согласно техническим условиям степень графитизации волокна составляет 97-98 %, массовая доля золы не более 3 %, влажность не более 5 %, средний размер 30-50 мкм.

Максимальное значение динамического коэффициента трения – 0,2 (рисунок 1а, кривая 1) фиксируется для фрикционного материала без добавки УВ. Увеличение содержания волокна с 25 до 75 % приводит к снижению коэффициента трения с 0,15 до 0,11 (рисунок 1а, кривые 2, 3, 4). Минимальное значение коэффициента трения 0,1 получено в случае полной замены графита ГЭ-1 УВ (рисунок 1а, кривая 5). Для фрикционного материала, не содержащего УВ, износ составил $2,30 \cdot 10^{-4}$ мкм/цикл, тогда как при 100 % УВ - $0,92 \cdot 10^{-4}$ мкм/цикл (рисунок 1б). Как будет

показано далее, это обуславливается упрочняющим действием волокна на формируемую структуру материала. Таким образом, при содержании 25-75 % УВ в составе фрикционного материала приводит к изменению коэффициента трения не более чем на 8 %, при этом износостойкость фрикционного материала увеличивается до 2,0 раз.



1-100 % ГЭ-1; 2-75% ГЭ-1+25 % УВ; 3-50% ГЭ-1+50 % УВ; 4-25% ГЭ-1+75 % УВ; 5-100 % УВ

Рисунок 1 – Изменение коэффициента трения и износа фрикционного материала с различным содержанием УВ

УВ выступает в роли армирующей добавки, способствующей упрочнению полимерной матрицы, повышая эффективность крепления частиц наполнителя. На рисунке 2а приведена морфология поверхности трения фрикционного материала, наполненного графитом марки ГЭ-1. Поверхность характеризуется большим количеством участков с порами размером 20-70 мкм, которые образовались в процессе выкрашивания частиц графита и железа. Иной характер разрушения поверхности трения отмечается в случае использования углеродного волокна. Так при 50 % УВ на поверхности трения количество участков с выкрашиванием частиц графита минимально, размер которых не превышает 20 мкм (рисунок 2б).



а) 100 %ГЭ-1; б) 50% ГЭ-1+50 % УВ

Рисунок 2 – Морфология поверхности трения фрикционного материала

Частицы графита, имеющие слоистую структуру отделяются чешуйками, которые модифицируя поверхность трения. Углеродное волокно после трения имеет выглаженную поверхность, отсутствуют вырывы, отслоения, следы абразивного износа (рисунок 2б). Поверхностный слой трения фрикционного материала имеет сложную структуру, строение и химический состав, определяющий триботехнические свойства пары трения. В нем присутствуют продукты износа полимерного связующего, входящих в состав фрикционного материала компонентов, а также продуктов износа углеродсодержащей добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузеев В.В. Армированные и самоармированные полимерные композиционные материалы для узлов трения. - Труды 3 Международного симпозиума по трибологии фрикционных материалов ЯРОФРИ-97. - Ярославль, 1997. - 176-179 с.
2. Мелешко А. И. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты/ – М.: «Сайнс-пресс». - 2007. – 192с.
3. Дюваль Р. Пат. RU2211820. Способ изготовления деталей из композиционного материала на основе углеродного волокна и карбонизированной матрицы, в частности тормозных дисков. Заяв. 17.12.1997; Оpubл. 10.09.2003 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам.
4. Костиков В.И. Пат. SU1811568. Углеродный фрикционный диск. Заяв. 01.08.1993; Оpubл. 23.04.1993 // Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам.

АНАЛИЗ КАРТИН РАССЕЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ГРАФИТА

Логинов Д.В.¹, Лешок А.В.², Роговой А.Н.², Солонинкина М.В.¹, Бейлина Н.Ю.³

¹ Петрозаводский государственный университет, г. Петрозаводск

² Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, г. Минск, Беларусь

³ «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит»», г. Москва; Российский технологический университет МИРЭА (МИТХТ им. М.В. Ломоносова), г. Москва

logindm@mail.ru

Графит получил широкое распространение в различных областях техники, таких как приборостроение, машиностроение, металлургия. Используется при изготовлении смазочных материалов, тиглей, электрических компонентов, теплоизоляции [1]. Графит активно используется в порошковой металлургии, выступая в роли графитизирующей, карбидообразующей добавки, а также добавки требуемого функционального назначения [2]. Графиты выступают в роли основной добавки поликомпонентных фрикционных материалов, обеспечивающей требуемые триботехнические свойства [3].

В работе представлены результаты исследования влияния термической обработки графитов на структурные изменения, определяющие свойства фрикционного материала.

Исследовались графиты различных марок, в частности: элементный ГЭ-1 (ГОСТ 17022–81); карандашный ГК-1 (ГОСТ 17022–81); коксовый, полученный путем измельчения крупных кусков кокса литейного (ГОСТ 3340-88); коллоидный, представленный НИИ Графит, г. Москва (ГОСТ 5261-50). Образцы графитов ГЭ-1, ГК-1 и коксового предоставлены Институтом порошковой металлургии имени академика О.В. Романа НАН Белоруссии. Графиты ГЭ-1 и ГК-1 произведены из натурального графита руд Завальевского месторождения. Термообработка графитов проводилась в среде диссоциированного аммиака, при 840 °С в течение 4 часов, с последующим охлаждением с печью.

Изучение структуры образцов проводилось методами структурного анализа. Рентгенографирование материалов было выполнено на автоматизированном дифрактометре ДРОН-6 в MoK_{α} -излучении, монохроматизированном кристаллом пиролитического графита, установленном в первичных лучах, геометрия съемки на просвет, интервал углов сканирования от 2 до 145°. Экспериментальные кривые распределения интенсивности рассеяния $I_{изм}(2\theta)$ усреднялись по 8 съёмкам.

На рисунке 1 приведены рентгенограммы исследуемых образцов графитов. На фоне размытого диффузного фона характерного для аморфной составляющей образца присутствуют узкие дифракционные максимумы.

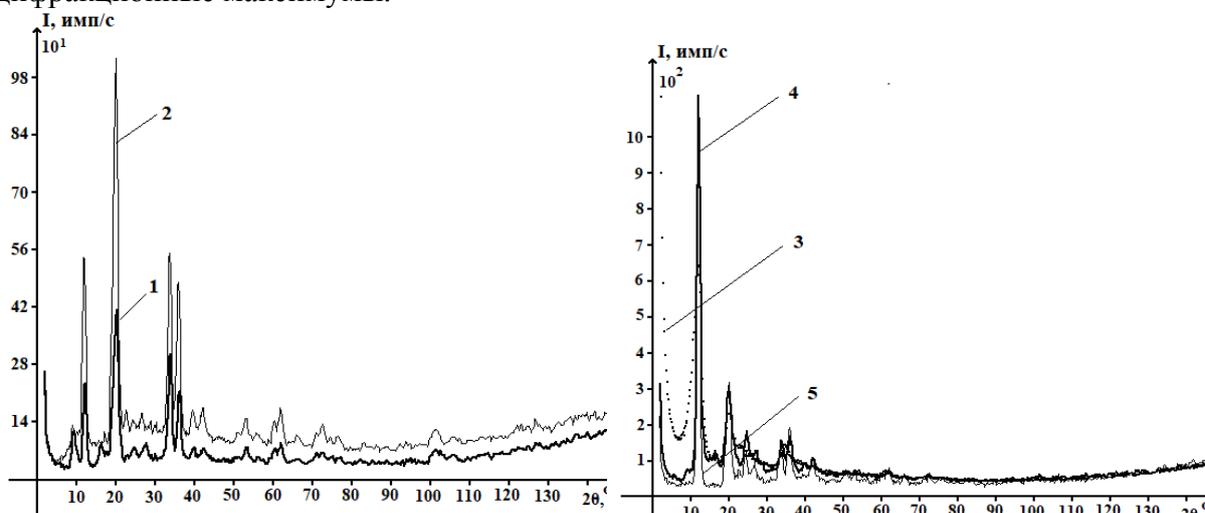


Рис. 1. Рентгенограммы образцов графитов в исходном состоянии и после термообработки, $I(2\theta)$:
1- графит элементный, 2- графит элементный термообработанный, 3- кокс, 4- графит коллоидный, 5 – графит карандашный

Положение интенсивного узкого максимума в области $2\theta \sim 12^\circ$, характерно для отражения семейства плоскостей 002 графита. Стоит отметить, что характер картин рассеяния рентгеновских лучей различен. Вид картин рассеяния образцов графитов элементного или карандашного характерен для кристаллических материалов, но наблюдается размытый диффузный фон. Из анализа рентгенограмм, представленных на рисунке 1, видно, что на кривой распределения интенсивности рассеяния ГЭ-1 присутствует ряд дифракционных максимумов, которые не наблюдаются на рентгенограмме ГК-1. Проведенный фазовый анализ, показал многофазность ГЭ-1: присутствует ромбическая и гексагональная фаза.

Для образца кокса и коллоидного графита, напротив, картина рассеяния характерна для большинства природных аморфных углеродных материалов, таких как шунгит, антрацит, и для синтезированных – стеклоуглерод.

Были рассчитаны и проанализированы характеристики ближнего порядка по методу Уоррена-Финбака. Зависимости интенсивности от угла рассеяния $I(2\theta)$ были перестроены в масштаб $I(s)$, где s – длина дифракционного вектора, исправлены на поглощение и поляризацию, переведены в электронные единицы (эл. ед.) и исправлены на комптоновское рассеяние [4].

Из нормированного кривого распределения интенсивности $I(s)$ рассчитывалась s -взвешенная интерференционная функция $H(s)$, и кривая распределения парных функций $D(r)$. Из кривой $D(r)$ для каждого образца были рассчитаны характеристики ближнего порядка. Расчеты были произведены до 12 координационной сферы, радиус которой составляет 7.06Å.

Анализ первых трех радиусов координационных сфер, соответствующих расстояниям в углеродном кольце, для образцов графита карандашного и элементного равны таковым для гексагонального графита. Числа атомов на рассматриваемых сферах сильно расходятся с теоретическими значениями для гексагонального графита у образца ГЭ в отличие от графита карандашного.

Межсеточное расстояние у графита элементного и карандашного составляет 3.35 и 3.34Å соответственно. Завышенное число атомов на данной сфере может быть обусловлено наличием атомов углерода в межсеточном пространстве, а также наличием в образце фрагментов стопок графеновых слоев.

Анализ первых трех координационных сфер кокса и графита коллоидного, свидетельствует о деформации углеродного кольца, а заниженное координационное число на рассматриваемых сферах может быть обусловлено наличием дефектов в виде вакансий в слоях.

Анализ кривых распределения интенсивности рассеяния и количественных характеристик ближнего порядка свидетельствует о различии структуры исследуемых материалов. Детальное исследование рассматриваемых объектов позволит объяснить особенности физико-химических свойств.

Стоит отметить, после термообработки для графита ГК-1 не отмечается изменение структуры, в отличие от кокса и графита элементного. Более существенные изменения параметров кристаллической структуры фиксируется для графита ГЭ-1. Так, на рентгенограмме в сравнении, у графита элементного термообработанного преобладает аморфная-кристаллическая составляющая и проявляются явно выраженные максимумы в углах 10.2° , 20° , 30.3° и 30.8° .

ЛИТЕРАТУРА

1. Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 55 лет. Сборник статей. М.: Научные технологии, 2015 - 246 с.\
2. Кипарисов, С.С. Порошковая металлургия / С.С. Кипарисов, Г.А. Либенсон. - М.: Металлургия. - 1991. – С.432.
3. Федорченко, И. М. Современные фрикционные материалы / И. М. Федорченко, В. М. Крячек, И. И. Панаиоти. - Киев : Наук. Думка. - 1975. – С.334.
4. Aleshina L.A., Malinenko V.P., Phouphanov A.D., Jakovleva N.M. // Journal of Non-Crystalline Solids 87, С. 350-360, 1986

СТРУКТУРА ЛИТЕЙНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Mg-Al-Zn-Mn, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАЗЛИЧНЫМИ АЛЛОТРОПНЫМИ ФОРМАМИ НАНОУГЛЕРОДА

Маковский С.Г.¹, Ключихин В.В.¹, Шаломеев В.А.², Ткач Д.В.²

¹ АО "МОТОР СИЧ", г. Запорожье, Украина

² Национальный Университет "Запорожская Политехника", г. Запорожье, Украина

tb.ugmet@motorsich.com

Магниевого сплавы занимают особое место в развитии аэрокосмической техники и технологий благодаря целому комплексу уникальных свойств: наименьшей из всех конструкционных материалов плотностью, высокой удельной прочностью и жесткостью, хорошими демпфирующими характеристиками и усталостной долговечностью и технологичностью [1]. Литейные магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn-Mn широко применяются в изготовлении отливок нагруженных корпусных деталей авиационных двигателей и узлов трансмиссии вертолетов благодаря совокупности хороших литейных и технологических свойств, и их дальнейшему усовершенствованию уделяется большое внимание [2].

Перспективным направлением в повышении эксплуатационных характеристик изделий из данной группы материалов является реализация эффективных механизмов управления структурой сплава за счет введения в расплав в малых количествах наночастиц тугоплавких веществ, являющихся готовыми центрами кристаллизации [3]. Большой интерес представляет модифицирование литейных магниевых сплавов системы Mg-Al-Zn-Mn, углеродными наночастицами [4]. Вместе с тем, на сегодня не сформулировано четкое объяснение механизма измельчения зерна магниевых сплавов системы магний-алюминий [5], а на рынке отсутствует предложение недорогих эффективных модификаторов для сплавов данной системы, оказывающих устойчивый модифицирующий эффект.

Выполнено модифицирование патентованным методом отдельных порций литейного магниевое сплава МЛ15 наночастицами различных аллотропных форм нанокремния: технического (аморфного) углерода, наногрифта и одностенных углеродных нанотрубок (SWCNT) в количестве 0,001...0,10% по массе с применением физического воздействия на расплав - роторного перемешивания с помощью крыльчатки (РП). Модифицированный сплав заливали в песчано-глинистые формы со стандартными образцами для испытаний механических свойств при растяжении с диаметром рабочей части 12 мм. Выполнена стандартная термическая обработка образцов по режиму Т6.

Согласно результатам испытаний механических свойств опытных образцов при растяжении модифицирование техническим углеродом, наногрифтом и углеродными нанотрубками приводит к заметному повышению свойств пластичности (≈ 2 раза) при сохранении или некотором повышении предела прочности σ_b . Металлографическое исследование шлифов образцов показало, что введение указанных трех аллотропных форм углерода уже в количестве 0,001% по массе приводит к более, чем двукратному измельчению зерна (Рис.1).

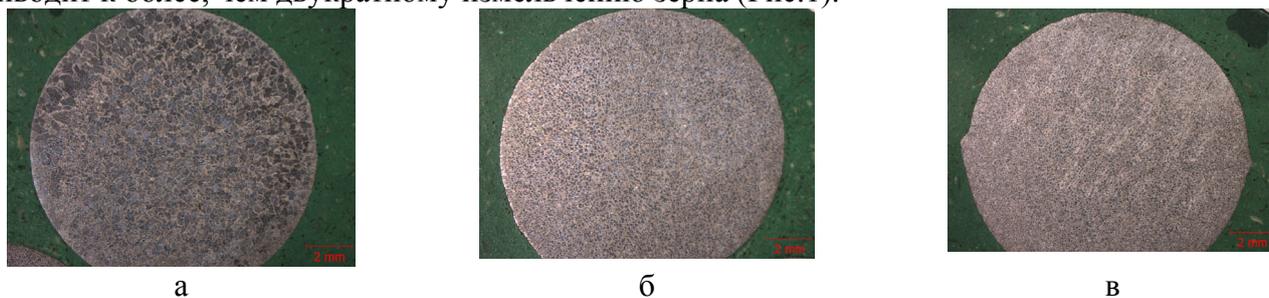


Рис. 1. Макроструктура сплава МЛ15, модифицированного возрастающими добавками технического углерода (0,001...0,10% по массе): исходный сплав МЛ15 (а); 0,001% технического углерода + РП (б); 0,10% технического углерода + РП (в)

Как следствие, происходит более тонкое и равномерное распределение по границам зерен δ твердого раствора интерметаллидной фазы $Mg_{17}Al_{12}$ (Рис.2), что способствует повышению комплекса свойств, в т.ч. коррозионной стойкости. Модифицирование одностенными углеродными нанотрубками также привело к уменьшению склонности сплава к образованию горячих трещин. Так, в кольцевых образцах для определения горячеломкости, отлитых из сплава МЛ5, модифицированного 0,01% по массе SWCNT, полностью отсутствовали трещины.

Полученные результаты опытной работы указывают на то, что модифицирование углеродными наночастицами является потенциально эффективным малозатратным методом повышения комплекса физико-механических свойств литейных магниевых сплавов Mg-Al-Zn-Mn.

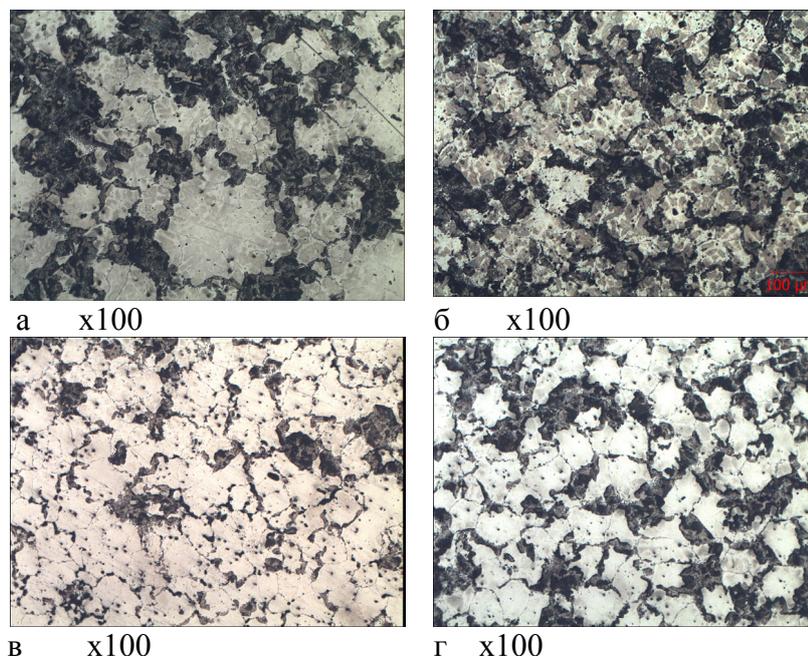


Рис. 2. Микроструктура исходного сплава МЛ5, без модифицирования углеродом (а); 0,01% масс. технического углерода + РП (б); 0,01% масс. нанографитом + РП (в); 0,01% масс. SWCNT + РП (г);

ЛИТЕРАТУРА

1. Полмеар, Я. Легкие сплавы: от традиционных до нанокристаллов [Текст] : пер. с англ. / Я. Полмеар. – М. : Техносфера, 2008. – 464 с.
2. Магниевые сплавы повышенного качества для авиационного машиностроения [Текст] : пер. с укр. / В. А. Богуслаев, П. Д. Жеманюк, С. Б. Беликов, Э. И. Цивирко, В. А. Шаломеев, В. В. Клочихин, В. В. Лукинов, В. Н. Черный. – Запорожье : изд. АО «Мотор Сич», 2016. – 207 с.
3. Vinotha, D., Raghukandan, K., Pillai, U. T. S., Pai, B. C. Grain refining mechanisms in magnesium alloys – An overview. Transactions of the Indian Institute of Metals, December 2009, vol. 62, iss. 6, pp. 521-532.
4. Karakulak, Erdem. A review: Past, present and future of grain refining of magnesium castings. Journal of Magnesium and Alloys, no. 7, 2019, pp. 355-369.
5. StJohn, D. H., Easton, M. A., Qian, M., Taylor, J. A. Grain refinement of magnesium alloys: a review of recent research, theoretical developments and their application. Metallurgical and Materials Transactions A, vol. 44A, July 2013, pp. 2935-2949.

О ПОРИСТОСТИ ГРАФИТОВОЙ ФОЛЬГИ С РАЗНОЙ ВНУТРЕННЕЙ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Малахо А.П.^{1,2}, Юрков А.Л.^{1,2}, Авдеев В.В.²

¹ Тульский государственный университет, г. Тула

² МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

Графитовая фольга – это пористый материал с большой внутренней удельной поверхностью. На поверхности углеродных слоев присутствуют поверхностные группы, которые, вероятно, могут оказывать влияние на стойкость материала к окислению. Существует литература о существовании поверхностных групп (-COOH, -CHO, -OH, -C(O)-O-, -C(O)-) на поверхности углеродных материалов [1].

Можно предположить, что поверхностные группы существенным образом влияют на окисляемость графитовой фольги. Вероятно, основной вклад в окисляемость графитовой фольги поверхностные кислород-содержащие группы вносят на стадии сорбции реагентов и на стадии десорбции продуктов реакции. Сокращение внутренней удельной поверхности графитовой фольги существенно увеличивает стойкость к окислению материала, что повышает температурный порог службы этих материалов в виде уплотнений.

Удельная поверхность терморасширенного графита 2-ой ступени, термообработанного при 900°C, составляет 55-60 м²/грамм. Удельная поверхность графитовой фольги из терморасширенного графита в интервале плотностей от 0,5 г/см³ до 1,8 г/см³ монотонно меняется от 27-29 м²/грамм до 14-15 м²/грамм (Рис. 1а).

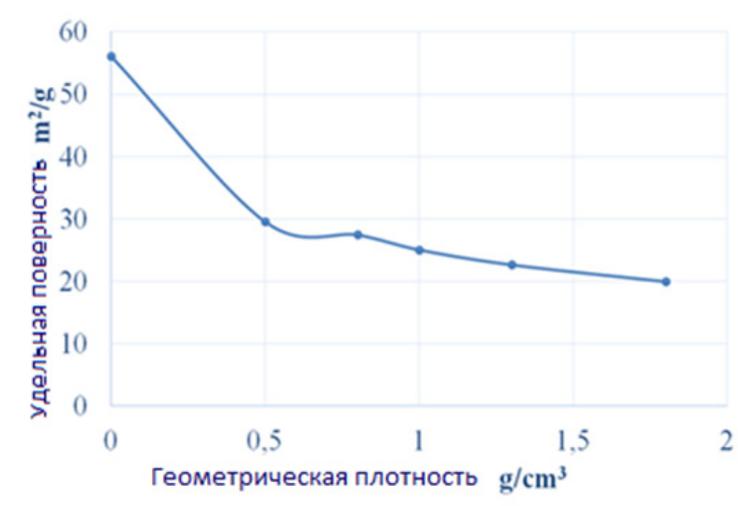


Рис. 1. (а) Зависимость внутренней удельной поверхности графитовой фольги от плотности;

Графитовая фольга является весьма пористым материалом (Таблица 1) с большой внутренней удельной поверхностью. Нам не известны прямые методы определения открытой и закрытой пористости графитовой фольги и материалов на основе уплотненного терморасширенного графита. Нами предложен прямой метод определения открытой пористости графитовой фольги методом насыщения в изопропиловом спирте (модификация метода ASTM C 830–00 [2]). Результаты определения открытой пористости приведены в таблице 1.

Таблица 1

Относительная и кажущаяся плотность, открытая и закрытая пористость графитовой фольги

Графитовая фольга с плотностью, г/см ³	Кажущаяся плотность, г/см ³	Относительная плотность, %	Открытая пористость, %	Общая пористость, %	Закрытая пористость, %
0,5	0,473	0,2096	71,48	78,77	7,29
1,0	1,016	0,45	50,53	54,44	3,91
1,8	1,662	0,737	25,67	26,06	0,39

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования (программа молодежных лабораторий ТулГУ)

ЛИТЕРАТУРА

1. E Fuente et al., Infrared spectroscopy of carbon materials: a quantum chemical study of model compounds, J. Phys. Chem. B 2003, 107, 26, 6350-6359
2. ASTM C 830–00. Standard test method for apparent porosity, liquid absorption, apparent specific gravity, and bulk density of refractory shapes by vacuum pressure.

СПОСОБ ПРОБОПОДГОТОВКИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ. ОСОБЕННОСТИ СЪЕМКИ УВ НА ДИФРАКТОМЕТРЕ

Маркова И.Ю., Вербец Д.Б., Бубненко И.А., Самойлов В.М., Кошелев Ю.И., Биндюг Д.В.,
Степарева Н.Н.

АО «НИИГРАФИТ», г Москва

room20907@ Rambler.ru

Углеродное волокно (УВ) – жгут из элементарных УВ (филамент). Количество филаментов в жгуте УВ различное и зависит от коммерческой марки УВ, основным продуктом на рынке являются УВ от 6000 (6К) до 24000 (24К). Филамент УВ – углеродный материал с содержанием углерода до 99,5% имеющий фибриллярное строение, где ориентация кристаллитов углерода находится в одном направлении - вдоль оси волокна. Ориентация углеродных слоев вдоль оси текстуры волокна наиболее выражена у УВ, прошедших ВТО при температуре выше 1900°C и ориентационной вытяжке. Диаметр УВ варьируется от 0,2-0,3 мкм, полученных методом электроформования (нетканый материал), 5-10 мкм на основе ПАН, до 15 мкм пековые волокна [1, 2, 3, 4]

Перспективность использования углеродных волокон в качестве конструкционных материалов в различных областях техники предопределяет повышенный интерес к изучению их физико-механических свойств, тесно связанных со структурными параметрами [5, 6].

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ материалов проводили на рентгеновской установке ДИФРЕЙ-401 с острофокусной рентгеновской трубкой с «Со» анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Углы установки источника α и детектора β определяются по круговым шкалам. При этом сумма углов установки равна двойному углу дифракции: $\alpha + \beta = 2\theta$.

Были исследованы УВ марок: Т-700 (Torayca), «ВМН-4», «Ровилон-5». Методика приготовления образцов включает размол и рассев углеродных волокон, подпрессовку порошка в кювете [7, 8].

Образцы УВ были получены термообработкой при 3000 °С и скорости протяжки 31 м/ч. Образцы имеют разную степень вытяжки. Структурные параметры образцов представлены в таблице 1. Дифрактограммы образцов представлены на рисунке 1 а и б.

Таблица 1

Структурные параметры, исследуемых образцов

Номер образца	Марка исходного УВ	Вытяжка %, при ВТО	d_{002cp} , нм	L_c , нм	L_a , нм
1	«ВМН-4»	0	$0,3479 \pm 0,0005$	$7,3 \pm 0,3$	$8,2 \pm 0,4$
2		+6,4	$0,3469 \pm 0,0005$	$8,5 \pm 0,4$	$12,9 \pm 0,5$
3		+8	$0,3447 \pm 0,0005$	$9,0 \pm 0,4$	$13,0 \pm 0,5$
4	Т-700	+1	$0,3519 \pm 0,0005$	$4,4 \pm 0,4$	$6,5 \pm 0,4$
5		+4	$0,3482 \pm 0,0005$	$6,9 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,4$
6		+6,5	$0,3481 \pm 0,0005$	$6,4 \pm 0,3$	$11,8 \pm 0,5$
7		+10,5	$0,3453 \pm 0,0005$	$7,5 \pm 0,4$	$13,3 \pm 0,6$
8	«Ровилон-5»	+1	$0,3448 \pm 0,0005$	$7,8 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,4$

Средние размеры кристаллитов (L_c ; L_a) рассчитывали методом аппроксимации по уширению линий (002); (004) и (100); (110) с использованием функции Фойгта в качестве аппроксимирующей функции по программе, разработанной в НИТУ МИСиС.

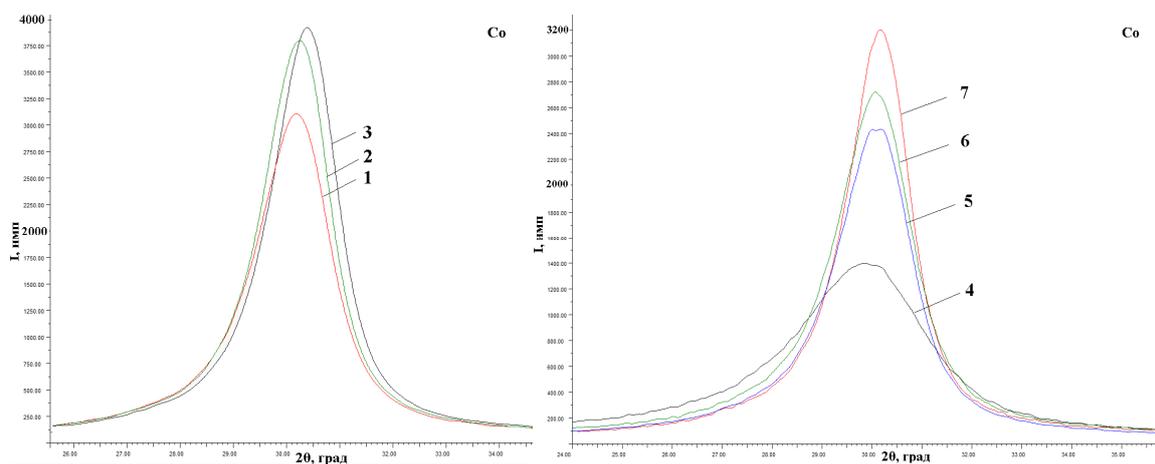


Рис. 1. Дифрактограммы УВ, прошедшие ВТО, с различной вытяжкой: VMH-4 (а); T-700 (б)

Профиль рентгеновского отражения (002) ассиметричный, что свидетельствует о наличии, по меньшей мере, двух структурных составляющих, различающихся по степени графитации. Исходя из зависимости степени трехмерной упорядоченности от и интенсивностей рефлексов (112) и (110), видно, что она растет с увеличением степени вытяжки [9]. По мере увеличения степени вытяжки VMH-4, наблюдается снижение межплоскостного расстояния d_{002} с 0,3479 до 0,3447 нм, увеличение высоты кристаллитов L_c , с 7,3 до 9,0 нм, и диаметра кристаллитов L_a , с 8,2 до 13 нм. Подобная зависимость наблюдается для образцов T-700, снижение межплоскостного расстояния d_{002} с 0,3532 до 0,3453 нм, увеличение высоты кристаллитов L_c , с 4,4 до 7,5 нм, и диаметра кристаллитов L_a , с 6,5 до 13,3 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. М.: Химия. 1974. 281с.
2. В.Я. Варшавский «Углеродные волокна» Москва 2005г.
3. Park S.-J. Carbon Fibers. Springer Series in Materials Science, 2015, V. 210, Springer Netherlands, 330p.
4. Tenchurina T. Kh., Dmitryakova P. V., Kamyshinskaya R. A. et al. Carbon Nanofiber Material Based on the AN-MA-IR Copolymer for a Biofuel Cell Electrode // Nanotechnologies in Russia, 2020, Vol. 15, No. 1, pp. 55–62.
5. Frank E., Steudle L. M., Ingildeev D., Spörl J. M., Buchmeiser M. R. Carbon Fibers: Precursor Systems, Processing, Structure, and Properties. // Angew Chem. Int. Ed Engl, 2014, V. 53 (21), pp. 5262-5298.
6. Morgan P. Carbon fibers and their composites, 2015, London: Taylor a. Francis. 1166 p.
7. Бубненко И.А., Самойлов В.М. и др. Пат. РФ №2685440. 18.04.2019. Бюл. №11.
8. Д.Б. Вербец, И.А.Бубненко, Н.Н.Степарева, В.М.Самойлов, Ю.И.Кошелев «Рентгеноструктурные исследования углеродных волокон после термических воздействий при разных способах пробоподготовки» // «Научно-исследовательскому институту конструкционных материалов на основе графита – 60 лет». Сборник статей. М.: Научные технологии, 2020, с. 74 – 85.
9. Беленков Е.А. Формирование структуры графита в углеродном волокне // Вестник Челябинского университета. Физика. 1998. №1. С.42-53.

СИНТЕЗ НАНОПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ ЗАДАЧ АККУМУЛИРОВАНИЯ МЕТАНА

Меметова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Герасимова А.В.

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

Anastasia.90k@email.ru

Транспортировка, хранение и эксплуатация транспортных средств, работающих на метане, из-за низкой критической температуры метана (191 К), в настоящее время требует либо сжатия метана под высоким давлением (например, более 20 МПа), либо его сжижения при низких температурах (например, около 112 К), что является дорогостоящим и потенциально опасным. [1]. Сжиженный природный газ (СПГ) — это решение, при котором метан хранится в виде кипящей жидкости при температуре около 112 К (-161 °С) в криогенном резервуаре при давлении около 0,1 МПа. Компримированный природный газ (КПГ) — это решение, которое используется во всем мире (используется более миллиона автомобилей, работающих на КПГ) [2]. В данном варианте (КПГ) метан хранится в виде сжатой сверхкритической жидкости при комнатной температуре и давлении около 20–25 МПа. Максимальная объемная емкость при 20 МПа и 298 К составляет 230 v/v. Однако, резервуары для хранения КПГ являются сосудами под давлением и, как следствие, имеют ограниченную геометрию (обычно они имеют цилиндрическую форму), высокую металлоемкость, а также для достижения в резервуаре давления более 20,7 МПа требуется специализированное дорогостоящее оборудование [3].

Системы хранения адсорбированного природного газа (АПГ) характеризуются работой при более низких давлениях по сравнению с КПГ, предполагают использование более дешевого оборудования по сравнению с СПГ и являются самым безопасным способом хранения природного газа и, как следствие является альтернативной возможностью сделать автомобили на природном газе конкурентоспособными с другими типами транспортных средств. Адсорбент является ключевым звеном в технологии АПГ. В зависимости от его характеристик гравиметрическая и объемная адсорбционная способность будут разными.

К адсорбентам, применяемым в системах аккумулирования метана, выдвигают следующие требования: объемная вместимость аккумулированного газа; гравиметрическая вместимость; оптимальные размеры микропор для облегчения адсорбции-десорбции газа (не более 2 нм, в частности, наибольшая плотность метана, адсорбированного углеродным адсорбентом, наблюдается в нанопорах с размером $\approx 1,1$ нм); высокая насыпная плотность адсорбента; гидрофобность адсорбента; относительно высокая жесткость адсорбента.

Межмолекулярное взаимодействие возникает между молекулами (атомами) адсорбента и газа главным образом за счет мгновенной поляризации в следствие высокой симметрии молекулы газа. Одним из ключевых факторов, определяющим взаимодействие газа со стенкой пор, является размер пор. От размера и формы пор зависит плотность газа в адсорбированном состоянии. Очевидно, что для увеличения адсорбционной активности пористого материала необходим как можно больший удельный объем пор, с требуемым диапазоном характерных размеров пор (0.6–2 нм), т. к. чем шире поры, тем ниже энергия адсорбции, что приводит к снижению адсорбции. [4].

В настоящей работе предлагается преобразование смеси соединений (фурфурол, гидрохинон, уротропин) путем щелочной активации в нанопористый углеродный материал со свойствами, подходящими для приложений адсорбции и аккумулирования газов. Разработанный материал обладает достаточно высокой площадью поверхности ~ 2722 м²/г и объемом пор 1,08 см³/г, более 80% которых составляют узкие микропоры.

Синтезированный материал был охарактеризован различными методами, включая адсорбция-десорбция N₂ при 77 К, рентгеноструктурный анализ, ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, КР-спектроскопия и просвечивающая электронная микроскопия.

В таблице 1 представлены структурные характеристики синтезируемого адсорбента.

Таблица 1

Структурные параметры нанопористого углеродного материала на основе полимерного сырья

Удельная поверхность по азоту $S_{БЭГ}$, м ² /г.	2722
Удельная поверхность по азоту $S_{ДФТ}$, м ² /г.	2340
Объем пор, $V_{ДФТ}$, см ³ /г	1,082
Удельный объем микропор, ($V_0 = V_{01} + V_{02}$), см ³ /г	0.887
Удельный объем пор мезопор, (V_{03}), см ³ /г	0.195
Удельный объем пор первой моды, V_{01} , см ³ /г	0.610
Удельный объем пор второй моды, V_{02} , см ³ /г	0.277
Диаметр (ширина) пор первой моды, D_{01} , нм	0.818
Диаметр (ширина) пор второй моды, D_{02} , нм	1.299
Диаметр (ширина) пор третьей моды, D_{03} , нм	2.351
Плотность, d , г/см ³	0.220

Анализ изотерм высокого давления показал, что синтезированный адсорбент демонстрирует достаточное гравиметрическое поглощение метана с достижимой емкостью 0.5 г/г при 10 МПа и 298 К, что соответствует требованиям, сформированным Министерством Энергетики США (U.S. Department of Energy) (DOE) к гравиметрической емкости пористого материала для аккумуляции метана [5]. Однако, несмотря на достаточное гравиметрическое поглощение, объемное поглощение составило 153 м³ / м³ при давлении 10 МПа и 298 К, что связано с его низкой плотностью упаковки.

Изготовленный адсорбент метана может использоваться в технологии адсорбированного природного газа (АПГ) для обеспечения хранения энергии и использования с высокой эффективностью.

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что синтезированный нанопористый углеродный материал может быть рассмотрен как потенциально эффективный материал для хранения и транспортировки метана. Следует отметить, что необходимо оптимизировать его свойства, в частности увеличить плотности упаковки адсорбента для увеличения объемной вместимости АПГ.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Mason J. A., Veenstra M., Long J. R. Evaluating metal-organic frameworks for natural gas storage // Chem. Sci. 2014. P. 32–51.
2. Cook T.L., Komodromos C., Quinn D.F. et al. Carbon materials for advanced technologies // Pergamon, New York. 1999. P. 269-302
3. Lozano-Castelló D., Alcañiz-Monge J., de la Casa-Lillo M.A. et al. Advances in the study of methane storage in porous carbonaceous materials // Fuel. 2002. P.1777-1803
4. Дубинин М. М. Адсорбция и пористость. – М.: Изд-во ВАНЗ. 1972. 127 с.
5. MOVE_ProgramOverview [Электронный ресурс]. // URL: https://arpa.e.energy.gov/sites/default/files/documents/files/MOVE_ProgramOverview.pdf

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОДИНАМИКИ АДсорбЦИИ МЕТАНА НА НАНОПорИСТОМ УГЛерОДНОМ АДсорбЕНТЕ С УЧЕТОМ ЕГО ТЕРМИЧЕСКОЙ И АДсорбЦИОННОЙ НЕИНЕРТНОСТИ

Меньшиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А.

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

i.menshchikov@phychе.ac.ru

Природный газ, помимо использования в качестве эффективного энергоресурса, является важным сырьем для нефтехимической промышленности, так как содержит помимо метана нормальные углеводороды ряда C_{2+} (этан, пропан, бутан), применяемые для производства крупнотоннажных полимеров. Кроме того, использование метана, как топлива, без посторонних примесей, снижает экологическую нагрузку и повышает эффективность энергоустановок. В связи с этим разработка эффективных адсорбционных технологий разделения углеводородов на основе селективных нанопористых углеродных адсорбентов является важной и актуальной задачей. Помимо общих адсорбционно-селективных свойств, на эффективность процессов разделения существенное влияние оказывают термодинамические свойства адсорбционных систем. Задача настоящей работы заключалась в изучении особенностей термодинамики адсорбции метана на нанопористом углеродном адсорбенте с учетом термической и адсорбционной инертности адсорбента в широких интервалах температур и давлений, что важно для реальных процессов [1].

В качестве объекта исследования использовали углеродный нанопористый адсорбент рекуперационного типа AR-V, полученный из минерального угля при помощи парогазовой активации. На основе Теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина изучены параметры пористой структуры адсорбента, методом порошковой рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии исследованы фазовый состав и морфология адсорбента. Экспериментально измерена адсорбция a метана на AR-V, а также его деформация, стимулированная адсорбцией η_a и температурой η_T , в интервале температур 213–393 К и давлений до 10 МПа [2].

Проведены расчеты термодинамических функций системы с учетом инертности адсорбента $\eta_{a,T}$ и неидеальности газовой фазы $Z(P,T)$ на основе теории В.А. Бакаева [3] – дифференциальной мольной изостерической теплоты адсорбции q_{st} (рисунок 1a), энтропии s_1 , энтальпии h_1 и теплоемкости адсорбционной системы C_a (рисунок 1b).

Из рисунка 1a следует, что начальная теплота адсорбции метана на AR-V достигает ~25 кДж/моль и практически не зависит от температуры. После этого q_{st} резко падает в результате отработки высокоэнергетических центров адсорбции при заполнениях до 1 ммоль/г. В области средних величин адсорбции 2–4 ммоль/г ее падение замедляется из-за дальнейшего заполнения объема микропор молекулами метана и возникновения адсорбционных ассоциатов метана, при этом становится все более существенной зависимость q_{st} от температуры. Падение теплоты в области высоких заполнений до минимальных заполнений обусловлено предельным насыщением пор адсорбента.

Об особом состоянии адсорбированного вещества в порах адсорбента свидетельствуют характеристики теплоемкости системы $C_a(T)$ – рисунок 1b. Из рисунка следует, что C_a адсорбционной системы существенно превышает изохорную теплоемкость C_V свободной газовой фазы метана при одних и тех же условиях, при этом наблюдается существенная зависимость C_a от адсорбционного заполнения a и температуры T – с их ростом теплоемкость адсорбционной системы также увеличивается. Очевидно, что данные особенности не могут быть связаны с изменением характеристик твердого тела адсорбента, поэтому логичным выводом является изменение свойств сорбата нано-диспергированного в порах адсорбента.

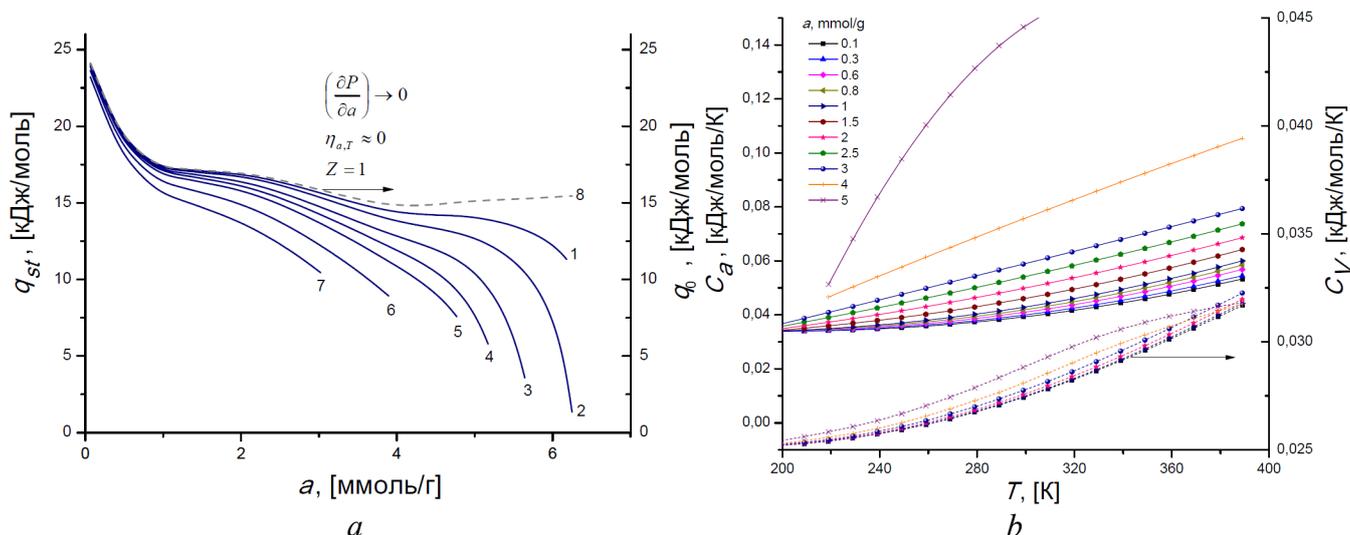


Рис. 1. (а) – дифференциальные молярные изостерические теплоты адсорбции CH_4 на AR-V при температурах, К: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273.15; 4 – 293; 5 – 313; 6 – 353; 7 – 393; 8 – q_0 [$\eta_{a,T} \rightarrow 0, Z(P,T)=1$]; (б) – зависимости дифференциальной молярной теплоемкости C_a системы AR-V/ CH_4 и изохорной теплоемкости газовой фазы C_v от температуры при различной адсорбции.

Из рисунка 1а следует, что, на теплоту адсорбцию существенным образом оказывают влияние неидельность газовой фазы и неинертности углеродного адсорбента. В связи с этим была проведена оценка влияния этих параметров, которые представлены в таблице 1.

Таблица 1

Максимальные величины влияния поправок на дифференциальную теплоту адсорбции q_{st} при различных температурах для: коэффициента сжимаемости газовой фазы ϵ_Z (относительно q_0), термической ϵ_T и адсорбционной деформации ϵ_a , а также их суммы $\epsilon_T + \epsilon_a$ (относительно q_0)

T, К	a , ммоль/г	P , МПа	ϵ_Z , %	ϵ_T , %	ϵ_a , %	$\epsilon_T + \epsilon_a$, %
213	6.23	2.4	-15.94	0.21	-1.00	-0.79
243	6.25	7.5	-76.62	2.39	-12.27	-9.88
273	5.70	9.5	-59.04	2.80	-8.49	-5.69
293	5.23	9.6	-32.08	1.74	-2.75	-1.01
313	4.81	9.6	-19.35	1.15	-0.5	0.65
353	3.91	9.6	-9.84	1.01	0.01	1.02
393	3.08	9.5	-4.93	1.02	0.29	1.31

Как следует из таблицы 1, наибольшее влияние на величину изостерической теплоты адсорбции оказывает учет коэффициента сжимаемости свободной газовой фазы адсорбтива, достигающей $\epsilon_Z \approx -77\%$ при температуре 243 К. Адсорбционная деформация η_a также оказывает значительное влияние на q_{st} . Так, при температуре 243 К, деформация на уровне $\eta_a \approx 0.2\%$ приводит к изменению в меньшую сторону q_{st} на величину $\epsilon_a \approx -12.3\%$, что является существенным при расчете адсорбционных процессов и колонн.

Работа в рамках Государственного задания Российской Федерации (Проект № 0081-2019-0018).

ЛИТЕРАТУРА

1. Men'shchikov I.E., et al. Nanomaterials. 2021. V.11, №4. P.971.
2. Men'shchikov I.E., et al. Measurement Techniques. 2018. V.60, №10. P. 1051.
3. Бакаев В.А. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 20, 2516–2520 (1971).

ИЗМЕРЕНИЕ ВЕЛИЧИНЫ УСИЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ГРАФЕНЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Милович Ф.О., Чичков М.В., Андреев Н.В., Александров Н.В., Быков А.С., Пархоменко Ю.Н.

НИТУ МИСиС, г. Москва

filippmilovich@mail.ru

Усиление поверхностных акустических волн под действием постоянного электрического поля, приложенного к полупроводнику, в направлении распространения волны, давно известный физический процесс (рисунок 1), исследованный, в частности, в работах [1-3]. Однако применение данного эффекта, для значительного усиления ПАВ ранее было затруднительно, из-за высокой напряженности электрического поля, необходимой для достижения критического значения дрейфовой скорости электронов.

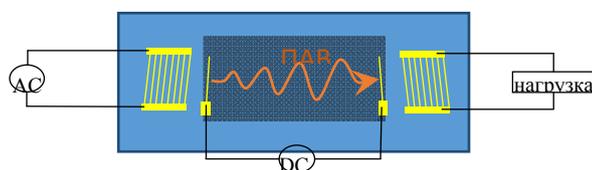


Рисунок 1 – Схема усиления ПАВ

Использование графена позволяет решить данную проблему, благодаря высокой подвижности носителей заряда и малым механическим напряжениям, достигающимся за счёт малой массы пленки.

В данной работе было произведено измерение величины усиления и затухания ПАВ под действием прямого, и обратного постоянного напряжения соответственно. Измерения производились на векторном анализаторе репей, при этом рассматривалась мощность сигнала S12.

Результаты измерений представлены на рисунке 2. По результатам измерений, было достигнуто усиление до 2 дБ.

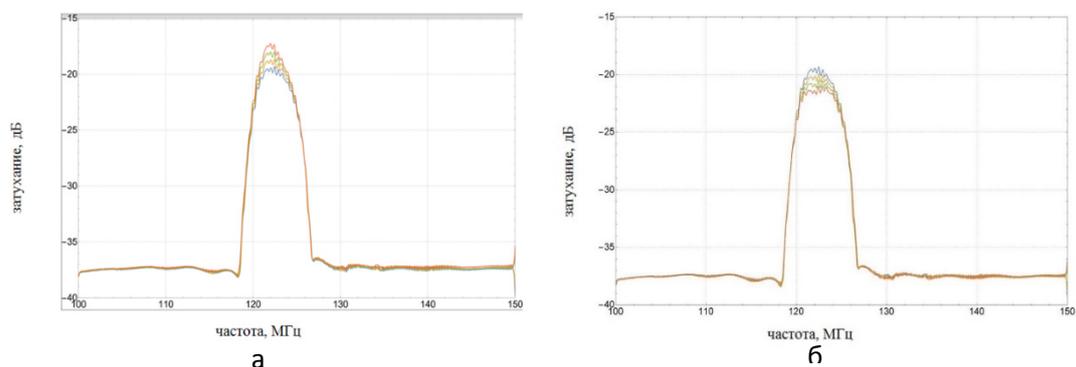


Рисунок 2 – Результаты измерения усиления ПАВ фильтра при приложении напряжения в прямом направлении (а), и затухания при приложении напряжения в обратном направлении (б)

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Материаловедение и металлургия» при финансовой поддержке РФ в лице Минобрнауки (соглашение № 075-15-2021-696).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoshida, K. & Yamanishi, M. Interaction between surface waves and drifting carriers in layered systems, Japan. J. Appl.Phys. 7, 1143-1144 (1968).
2. Collins, J. H., Lakin, K. M., Quate, C. F. & Shaw, H. J. Amplification of acoustic surface waves with adjacent semiconductor and piezoelectric crystals, Appl. Phys. Lett. 13, 314-316 (1968).
3. Hutson, A. R., McFee, J.H. & White, D.L. Ultrasonic amplification in CdS, Phys. Rev. Lett. 7, 237-239 (1961).

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИСЛОЯ ГРАФЕНА С ПОВЕРНУТЫМИ СЛОЯМИ

Минкин А.С.¹, Лебедева И.В.², Попов А.М.³, Книжник А.А.⁴

¹ Национальный исследовательский центр "Курчатовский институт", г. Москва

² 2CIC nanoGUNE BRTA, San Sebastián, Spain

³ Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Москва, г. Троицк

⁴ ООО "Кинтех Лаб", г. Москва

amink@mail.ru

Явление сверхскользкости наблюдается в наноструктурах на основе графена [1], многослойных углеродных нанотрубах [2], графеновых нанополосках на поверхности золота [3], гетероструктурах графен/гексагональный нитрид бора [4] и других углеродных структурах [5]. Для его изучения были проведены экспериментальные [6] и теоретические исследования [7], а также атомистическое моделирование двухслойных систем [8]. В данной работе с помощью компьютерного моделирования исследуется влияние структурных дефектов на трибологические свойства бислоя графена с повернутыми слоями и вакансиями в одном из слоев и обсуждается, могут ли они вносить значительный вклад в силу трения, ограничивая возможность макроскопического сверхнизкого трения, обнаруженного для наноструктур на основе графена.

Важной характеристикой, определяющей трибологические свойства 2D материалов, является поверхность потенциальной энергии (ППЭ), то есть зависимость энергии взаимодействия между слоями от координат, описывающих их относительное смещение. Для вычисления ППЭ при наличии дефектов производятся спин-поляризованные DFT расчёты с дисперсионной поправкой Grimme DFT-D2 [9], а также моделирование с использованием классического потенциала Лебедевой [10] для получения ППЭ с большим пространственным разрешением (Рис. 1).

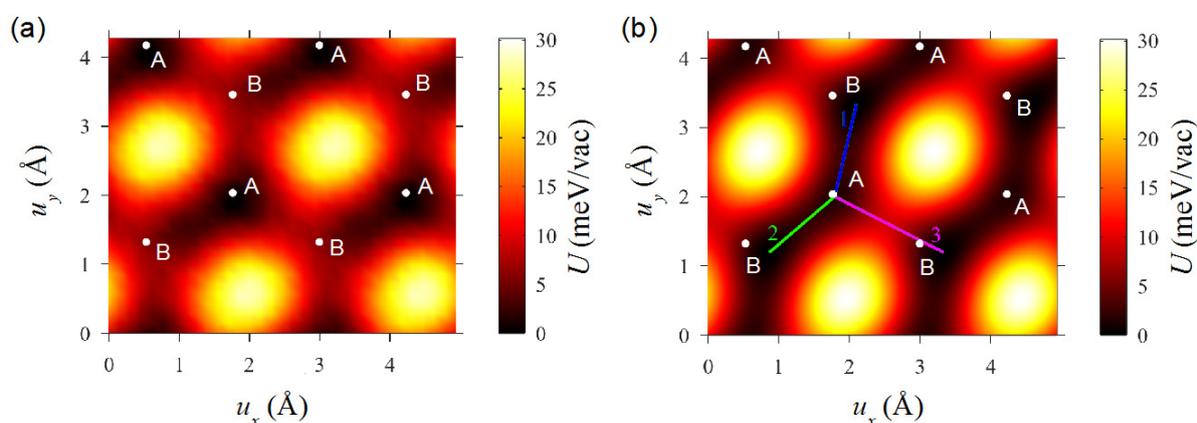


Рис. 1. Энергия взаимодействия U (в мэВ на вакансию) в бислое графена с повернутыми слоями (2,1) с одной вакансией в верхнем слое. Расчеты (а) DFT (б) с использованием потенциала Лебедевой для межслойного взаимодействия в зависимости от относительного смещения слоев в направлениях зигзаг (u_x , в Å) и кресельном (u_y , в Å) для межслойных расстояний (а) $d=3,40$ Å и (б) $d=3,46$ Å. Энергия задается относительно минимума. Белые кружки соответствуют относительному положению слоев, в которых атом верхнего слоя, удаленный для создания вакансии, находится точно над атомом нижнего слоя. Отмечены наложения слоев А и В. Линиями 1,2,3 обозначены направления, соединяющие соседние минимумы потенциальной энергии.

Структура бислоя графена с повернутыми слоями задается набором соизмеримых ориентаций слоев для особых углов, определяемых парой взаимно простых индексов (n;m). В данной работе рассматриваются слои графена, повернутые относительно друг друга на 21,8 градусов, что соответствует индексам (2,1). Для изучения трибологических свойств, обусловленных дефектами атомного масштаба, были рассчитаны структура вакансий и ППЭ

межслойного взаимодействия для бислоя графена с повернутыми слоями при наличии и отсутствии вакансий. DFT расчёты показали, что структура изолированной реконструированной вакансии является плоской, что соответствует большинству предыдущих исследований [11]. Результаты вычислений ППЭ для бездефектного случая показали незначительную высоту потенциального рельефа, в то время как аналогичные расчёты для бислоя графена с повернутыми слоями с вакансиями в одном из слоев дали величину высоты рельефа 28-30 мэВ на вакансию с барьерами 7-9 мэВ на вакансию для относительного движения слоев.

Таким образом величина высоты рельефа и барьеры для относительного движения слоев в бислое графена с повернутыми слоями с вакансиями оказались значительно больше, чем в структурах без дефектов, т. е. наличие высокой концентрации вакансий ограничивает свойство сверхскользкости в наноструктурах на основе графена. Вычисления показали, что полуэмпирический потенциал Лебедевой адекватно описывает симметрию, положения экстремумов и высоту рельефа, а также барьеры трансляции в предпочтительном направлении относительного скольжения слоев и может быть успешно использован для качественного моделирования влияния структурных дефектов атомного масштаба на динамическое трение в системах со структурной сверхскользкостью.

Исследование выполнено с использованием вычислительных ресурсов федерального центра коллективного пользования НИЦ «Курчатовский институт», <http://ckp.nrcki.ru>

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Androulidakis, E. N. Koukaras, G. Paterakis, et al., Nat. Commun. 11, 1595 (2020).
2. R. Zhang, Z. Ning, Y. Zhang, Q. Zheng, et al., Nat. Nanotechnol. 8, 912 (2013).
3. S. Kawai, A. Benassi, E. Gnecco, et al., Science 351, 957 (2016).
4. Y. Song, D. Mandelli, O. Hod, M. Urbakh, M. Ma, and Q. Zheng, Nat. Mater. 17, 894 (2018).
5. O. Hod, E. Meyer, Q. Zheng, and M. Urbakh, Nature 563, 485 (2018).
6. Q. Zheng, Z. Liu, Friction 2, 182 (2014).
7. M. Dienwiebel, N. Pradeep, G. S. Verhoeven, et al., Surf. Sci. 576, 197 (2005).
8. P.-Z. Zhu, Y.-Z. Hu, T.-B. Ma et al., Appl. Phys. A 118, 301 (2015).
9. S. Grimme, J. Comp. Chem. 27, 1787 (2006).
10. I. V. Lebedeva, A. A. Knizhnik, A. M. Popov et al. Phys. Chem. Chem. Phys. 13, 5687 (2011).
11. S. T. Skowron, I. V. Lebedeva, A. M. Popov, and E. Bichoutskaia, Chem. Soc. Rev. 44, 3143 (2015).

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ВЫХОД И КАЧЕСТВО МЕЗОФАЗНОГО ПЕКА

Мухамедзянова А.А., Хайбуллин А.А.

ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа

alf6058@yandex.ru

Нефтяные пеки представляют собой ценное сырье для различных отраслей промышленности, потребность в них значительна и составляет десятки тысяч тонн в год. В любой области применения нефтяные пеки конкурируют с пеками из другого природного сырья, прежде всего с каменноугольными, отличаясь от них более высокой реакционной способностью в термохимических процессах, меньшей канцерогенностью и другими преимуществами. Пеки с температурой размягчения 180...250 °С и коксуемостью 60...80 % используют как сырье для производства углеродных волокон и микросфер, антифрикционных углеродных материалов, формованного кокса и как спекающие добавки к каменным углям при получении металлургического кокса. Еще более высокоплавкие пеки (полукоксы) с выходом летучих 14...20 % находят применение в производстве электроэрозионного графита [1].

Для получения нефтяных пеков различного назначения в мире используют термополиконденсацию и экстракцию растворителями, гидрогенизацию, гидрирование, дистилляцию, отстой, фильтрацию и различные сочетания этих операций [2]. Фирма «Куреха» производит пек методом замедленного коксования при ограниченной выдержке реакционной массы в реакторе и одновременной отдувкой дистиллятных продуктов. Анизотропный пек фирмы «Ашланд петролеум» получают из смолы пиролиза углеводородов, остаточных продуктов каталитического или термического крекинга, и их смесей.

Основываясь на литературных данных и результатах исследований, проведенных ранее [3], в качестве сырья для получения мезофазного пека использовали изотропный пиролизный пек (ИПП) с температурой размягчения 192°С, содержанием серы – 0,34% мас., коксуемостью – 65,8% мас. и остаточную фракцию декант-ойла (ДО) - высококипящую фракцию жидких продуктов каталитического крекинга вакуумного газойля - с коксуемостью 14,8% мас., плотностью при 20°С – 1,0869 г/см³ и молекулярной массой 285 (таблица 1).

Таблица 1

Физико-химические свойства декант-ойла

Показатели	Значения
Элементный состав, % мас.	
С	90,29
Н	7,79
S	1,33
(N+O)	0,59
Групповой химический состав, % мас.	
Углеводороды	
парафино-нафтеновые	14,9
легкие ароматические	1,8
средние ароматические	1,5
тяжелые ароматические	66,2
Смолы	9,4
Асфальтены	6,2

Термополиконденсацию смеси сырьевых материалов проводили в стеклянных ампулах при изотермической выдержке в течение заданного времени при 350 и 400°С. После завершения опыта ампулу вынимали из нагревателя, охлаждали до комнатной температуры, разрезали и извлекали полученный пек. Для каждого образца определяли выход, групповой состав и содержание мезофазы. Оптическую текстуру остатка изучали в отражённом поляризованном свете с помощью микроскопа «Неофот-35». Результаты исследования влияния температуры и продолжительности термообработки изотропного пека на групповой состав остаточного продукта термообработки представлены в таблице 2.

Таблица 2

Влияние температуры и продолжительности изотермической выдержки на групповой состав остатка термообработки изотропного пиролизного пека

Пек	Содержание фракций, % мас.				
	α	α_1	α_2	β	γ
Исходный пиролизный пек	20,3	0,0	20,3	68,8	10,9
Остаток термообработки ИПП в атмосфере летучих при 350 °С в течение					
24 ч	28,6	1,4	27,2	66,1	5,3
36 ч	32,6	2,8	29,8	65,1	2,3
48 ч	41,9	11,2	30,7	57,2	0,9
Остаток термообработки ИПП в атмосфере летучих при 400 °С в течение					
1,5 ч	34,0	3,7	30,3	63,6	2,4
4,0 ч	46,4	14,8	31,6	53,2	0,4
6,0 ч	56,5	30,2	26,3	43,2	0,3
12,0 ч	70,6	55,7	14,9	29,2	0,2

При 350°С накопление компонентов реакционной массы, из которых формируется мезофаза (α_1 и α_2 -фракции), происходит очень медленно. Повышение температуры до 400°С значительно ускоряет этот процесс. Методом оптической микроскопии установлено, что образование мезофазы находится на стадии зарождения микросфер и их роста (за счет диффузии молекул из изотропной матрицы и коалесценции) несмотря на достаточно высокое содержание α_1 - и α_2 -фракций в пеках, особенно полученных при термообработке ИПП в атмосфере летучих при 400°С в течение 6 и 12 часов. Расслоения системы с образованием слоя сплошной мезофазы для исследованных образцов пеков не обнаружено. Это обусловлено недостаточной степенью термополиконденсации образующих мезофазу групповых компонентов и высокой вязкостью изотропной матрицы, обуславливающей диффузионное торможение и препятствующей росту, коалесценции и оседанию частиц мезофазы. Для снижения вязкости изотропной матрицы представляется целесообразным вести процесс термополиконденсации изотропного пека с целью получения мезофазного пека при достаточно интенсивном перемешивании.

При термополиконденсации смеси ИПП с остаточной фракцией декант-ойла при соотношении ИПП : ДО = 1 : 7, 1 : 3 и 1 : 1 наблюдается расслоение полученного пека с образованием достаточно четкой границы раздела фаз, различающихся по составу, структуре и свойствам (таблица 3). Верхний слой представляет собой свободнодисперсную систему с изотропной дисперсной средой и анизотропной дисперсной фазой, представленной микросферами мезофазы на стадиях зарождения, роста и коалесценции. Концентрация α -фракции в верхнем слое по результатам анализа колеблется в пределах 23,5-43,0% мас. или в среднем 32,0% мас. Нижний слой во всех случаях представляет собой сложную многофазную дисперсную систему с высоким содержанием анизотропной фазы. Концентрация α -фракции в ней колеблется в пределах 38,2-64,2%, составляя в среднем 56,9% мас. В зависимости от условий термополиконденсации содержание α_1 -фракции в верхнем слое колеблется в пределах 3,1-12,9% мас., а в нижнем слое – от

29,7 до 53,1% мас. Содержание компонентов, растворимых в толуоле – в пределах 57,0-76,5 и 38,8-61,8% мас., соответственно.

Таблица 3

Влияние продолжительности термообработки на групповой состав продукта термополиконденсации смеси пека и остаточной фракции декант-ойла при 400°С

Продолжительность термообработки, час	Содержание фракций, % мас.					
	α		α_1		$\beta+\gamma$	
	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой	верхний слой	нижний слой
Содержание декант-ойла в исходной смеси 12,5 % мас.						
4	24,0	38,2	4,2	29,7	76,0	61,8
8	36,7	59,8	8,3	48,7	63,3	40,2
11	42,1	63,0	11,5	49,5	57,9	37,0
12	43,0	64,2	12,9	50,3	57,0	35,8
Содержание декант-ойла в исходной смеси 25 % мас.						
4	23,5	47,9	4,6	40,5	76,5	52,1
8	32,7	58,8	4,9	53,1	67,3	41,2
11	33,5	59,5	5,0	50,5	66,5	40,5
12	31,9	60,0	4,7	51,7	68,1	40,0
Содержание декант-ойла в исходной смеси 50 % мас.						
8	28,5	48,3	3,1	29,8	71,5	51,7
12	28,5	50,8	4,1	32,8	71,5	49,2

Полученные данные по групповому составу верхнего и нижнего слоев остатка термополиконденсации смеси ИПП и ДО указывают на некоторое равновесное состояние системы, смещающееся в область меньших концентраций α_1 и α с увеличением содержания декант-ойла в исходной смеси. Следовательно, использование смешанного сырья на основе декант-ойла и тяжелой смолы пиролиза целесообразно для получения анизотропного пека. Этот вывод подтверждается результатами исследования изменения оптической текстуры нижнего слоя как функции времени и доли декант-ойла в смеси.

Таким образом, показано, что смеси пиролизных пеков с остаточной фракцией тяжелых газойлей каталитического крекинга представляют собой перспективное сырье для получения мезофазных пеков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Хайрутдинов И.Р., Гимаев Р.Н., Хайбуллин А.А. Опыт производства и применения нефтяных пеков. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1994., 44 с.
2. Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Хайбуллин А.А. Технология получения нефтяных волокнообразующих пеков, Уфа: Гилем, 2012, 256 с.
3. Мухамедзянова А.А., Гимаев Р.Н., Мухамедзянов А.Т. Получение пластичных анизотропных пеков из продуктов термообработки тяжелой смолы пиролиза// Журнал прикладной химии. 2015. Т. 88. Вып. 8, с. 1203-1207

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ ДЛЯ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД

Нескоромная Е.А.^{1,2}, Бабкин А.В.^{3,4}, Мкртчян Э.С.⁴, Меметова А.Е.⁴,
Кузнецова Т.С.⁴, Пасько Т.В.⁴, Мележик А.В.⁴, Ткачев А.Г.⁴

¹ Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва

² АО «ВНИИХТ», г. Москва

³ АО «Гиредмет», г. Москва

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

Согласно актуальным данным Росприроднадзора (от августа 2021 года) в пяти субъектах Российской Федерации (Крым, Дагестан, Севастополь, Приморский край и Кабардино-Балкария), практически отсутствует очистка поверхностных стоков, в 13 регионах очищаются менее 1% сточных вод, а в 20 субъектах доля очистки вод не превышает отметки в 10%. Также отмечается, что многие очистные сооружения в регионах нашей страны требуют замены или комплексного обновления. Промышленные сточные воды содержат огромное количество тяжелых металлов, таких как Pb, Cd, Zn, Cu, Hg, Mo, Mn и др. Они относятся к группе труднорастворимых в природе веществ и, попадая в живой организм, способны накапливаться в нем, что приводит к возникновению различных заболеваний, а в тяжелых случаях, и к летальному исходу [1].

Учитывая значимость экологических проблем, связанных с качеством водных ресурсов, большой интерес ученых в настоящее время направлен на разработку высокоэффективных, недорогих и экологически чистых сорбентов. Наноконпозиционные материалы на основе графеновых структур и органических полимеров являются предметом активного исследования в последние годы. Благодаря своей уникальной структуре графен имеет максимально высокую доступную площадь удельной поверхности. Учитывая, что поверхность графенового листа менее реакционноспособна (так как практически отсутствуют поверхностные функциональные группы и дефекты), для получения наноконпозиционных материалов используют его окисленную форму – оксид графена (ОГ) [2]. Поверхность ОГ содержит большое количество кислородсодержащих полярных групп (гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, альдегидные и т.д.) [3], что позволяет широко применять его в качестве сорбционного материала при удалении ионов тяжелых металлов.

Опираясь, в первую очередь, на необходимость разработки экологически чистых технологий получения поглощающих материалов, авторами предлагается использовать полимеры растительного происхождения на основе полисахаридов, таких как хитозан [4], альгинат [5] и карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) [6] для формирования композиционных структур. КМЦ является наиболее популярным биосовместимым анионным полимером. Учитывая низкую удельную емкость КМЦ, авторами разработана технология синтеза наноконпозиционного материала на основе ОГ и КМЦ, дополнительно декорированного наночастицами оксидов железа. Декорирование поверхности наноконпозиции наночастицами железа позволит сформировать высокопористую пористую структуру конечного материала.

Наноконпозиционный материал был получен путем смешения 1% водной дисперсии ОГ (производства ООО «НаноТехЦентр») и КМЦ, предварительно растворенной в воде. В полученную смесь вносили водный раствор $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Смешение данных компонентов сопровождалось быстрым гелеобразованием. Далее материал промывали дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата. Второй этап синтеза заключался в гидротермальной обработке полученной смеси в лабораторном автоклаве при температуре 180°C в течение 12 часов. Полученный материал промывали водой, затем 0.1 М раствором соляной кислоты для удаления наночастиц железа из структуры синтезированного материала. Далее замещали воду в полученном гидрогеле на изопропиловый спирт и проводили сверхкритическую обработку материала в среде изопропилового спирта. Удельная поверхность после гидротермальной и сверхкритической

обработки графенового аэрогеля была определена с помощью анализатора удельной поверхности по сорбции азота и составила ~ 640 м²/г. На рисунке 1 представлены СЭМ- и ПЭМ-изображения полученного углеродного аэрогеля.

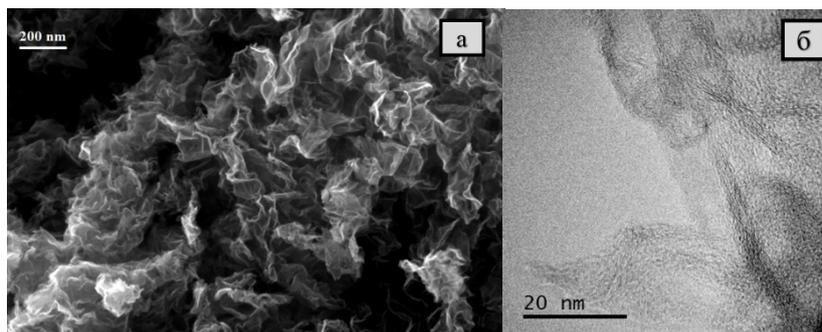


Рисунок 1. Микрофотографии синтезированного углеродного аэрогеля
а) – СЭМ-изображение, б) – ПЭМ-изображение

Анализ представленных СЭМ-изображений позволяет говорить о формировании неоднородной пористой структуры, образованной хаотично расположенными дефектными графеновыми листами. По анализу представленных микрофотографий можно предположить, что в структуре материала присутствуют макропоры, а также более широкие транспортные поры. ПЭМ-изображение (рис.1, б) позволяет говорить об отсутствии наночастиц железа в структуре синтезированного композита. На снимке наблюдается двухфазная структура образца, в которой прослеживаются плотно уложенные графеновые листы и окружающий полимерный слой.

Сорбционные свойства синтезированного материала были определены с помощью экспериментов в ограниченном объеме при извлечении ионов Pb^{2+} и Zn^{2+} из ацетатных буферных систем при pH 6. Была отмечена высокая сорбционная активность материала в первые 5 минут контакта фаз (при этом степень извлечения составила $\sim 90\%$). Сорбционная емкость исследуемого нанокompозита составила 65 мг/г и 40 мг/г по Pb^{2+} и Zn^{2+} соответственно (при начальной концентрации однокомпонентных растворов - 100 мг/л).

Дальнейшие исследования авторов будут направлены на изучение влияния содержания железа на структуру и морфологию синтезированного материала, а также поиск путей оптимизации его функциональных свойств.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Mi X., Huang G., Xie W., Wang W., Liu Y., Gao J. // Preparation of graphene oxide aerogel and its adsorption for Cu^{2+} ions. Carbon 50 (13). 2012. 4856–4864
2. Luo J., Fan C., Xiao Z., Sun T., Zhou X. // Novel graphene oxide/carboxymethyl chitosan aerogels via vacuum-assisted self-assembly for heavy metal adsorption capacity. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2019. Volume 578, 123584.
3. Wan X.J., Huang Y., Chen Y.S. // Focusing on energy and optoelectronic applications: a journey for graphene and graphene oxide at large scale. Acc. Chem. Res. 2012. 45 (4), 598–607
4. Shebl A., Omer A., Tamer T. // Adsorption of cationic dye using novel O-amine functionalized chitosan Schiff base derivatives: isotherm and kinetic studies // Desalination Water Treat. 2018. 130, P. 132–141.
5. Mohammadi A., Abdolvand H., Isfahani A.P. // Alginate beads impregnated with sulfonate containing calix [4] arene-intercalated layered double hydroxides: in situ preparation, characterization and methylene blue adsorption studies. Int. J. Biol. Macromol. 2020. 146. P. 89–98.
6. Omer A.M., Elgarhy G.S., El-Subruti G.M., Khalifa R.E., Eltaweil A.S. // Fabrication of novel iminodiacetic acid-functionalized carboxymethyl cellulose microbeads for efficient removal of cationic crystal violet dye from aqueous solutions. Int. J. Biol. Macromol. 2020. 148. P.1072–1083.

О ФИЗИКЕ ИНТЕРКАЛЯЦИИ H₂ В УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ

**Нечаев Ю.С.¹, Денисов Е.А.², Давыдов С.Ю.³, Костикова Е.К.⁴, Шурыгина Н.А.¹,
Черетаева А.О.⁵**

¹ ФГУП «ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина», г. Москва

² Санкт-Петербургский государственный университет, г. Санкт-Петербург

³ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

⁴ Институт математических исследований, Карельский научный центр РАН, г. Петрозаводск

⁵ НИИ прогрессивных технологий, Тольяттинский государственный университет, г. Тольятти
yuri1939@inbox.ru

В настоящем исследовании представлены результаты (в т.ч. на Рис. 1(а,б) и в Таблице) детального анализа (с использованием методологии [1-4]) фундаментальных экспериментальных данных Башкина и др. [5] о трех состояниях водорода (№1, №2 и №3), отвечающих физической сорбции, хемосорбции и интеркаляции, соответственно, в графитовых нановолокнах (ГНВ), подвергнутых гидрированию в H₂ при давлении 9 ГПа и температуре 753 К (с последующей закалкой), что приводило к суммарному содержанию водорода до 6.3 вес. %. Близкие результаты получены в [5] и для одностенных углеродных нанотрубок. В настоящей работе внимание сосредоточено на раскрытии физики и атомных механизмов интеркаляции в ГНВ специфического молекулярного водорода (состояние №3), несколько более стабильного, чем хемосорбированный водород (состояние №2), а также на сопоставлении с результатами анализа и интерпретации [6-10] известных уникальных данных Родригез, Бекера, Гупты и др. [11-13] по «супер» хранению обратимого (~38 ± 10 вес. %) и необратимого (~11 ± 3 вес. %) водорода в «ноу-хау» активированных ГНВ.

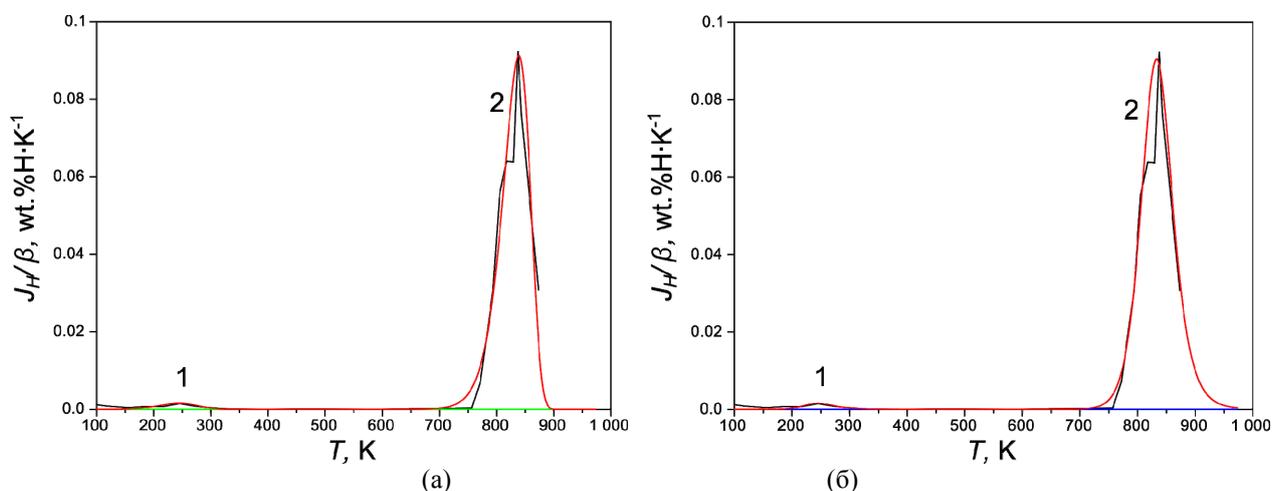


Рис. 1. Температурная зависимость термодесорбционного потока водорода (J_H), разделенного на скорость нагрева ($\beta = 0.33$ К/с), для ГНВ (обработка данных из Рис. 1 в [5]), насыщенных водородом при давлении 9 ГПа и температурах до 723 К: аппроксимация [1] спектра двумя пиками (№1 и №2) в приближении реакций первого порядка (а); аппроксимация [1] спектра двумя пиками (№1 и №2) в приближении реакций второго порядка (б).

Таблица

Результаты обработки при помощи методики [1] (в приближении реакций первого и второго порядка) термодесорбционных спектров водорода (из Рис. 1(а,б)) для ГНВ [5]

Пик №	T_{\max} , К	Q , кДж/моль	K_0 , 1/с	Доля пика	C_H , вес. %
Реакция первого порядка					
1	245	12.7	4.4	0.022	0.13

2	839	240	1.2E13	0.978	5.7
Реакция второго порядка					
1	245	25	3.1E3	0.016	0.11
2	833	307	3.0E17	0.0984	6.5

Примечания: T_{\max} – температура наибольшей скорости десорбции для данного пика; Q – энергия активации десорбции для данного пика; K_0 – предэкспоненциальный фактор константы скорости десорбции для данного пика.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19149мк).

ЛИТЕРАТУРА

1. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Cheretaeva A.O. et al. Studying the thermal desorption of hydrogen in some carbon nanostructures and graphite. // Int. J. Hydrogen Energy. 2020. V. **45**, P. 25030-25042.
2. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами. // УФН. 2006. Т. **176**. С. 581-610.
3. Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. On the hydrogenation-dehydrogenation of graphene-layer-nanostructures: Relevance to the hydrogen on-board storage problem. // Int. J. of Phys. Sci. 2015. V. **10**, P. 54-89.
4. Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Шурыгина Н.А. и др. Методология и результаты изучения состояний водорода в графене, графите и сталях. // Изв. РАН, Серия физическая. 2021. Т. **85**. С. 918-925.
5. Башкин И.О., Антонов В.Е., Баженов А.В. и др. Термостабильные соединения водорода на базе углеродных нанотрубок и нановолокон, полученные под высоким давлением. // Письма в ЖЭТФ. 2004. Т. **79**. С. 280-285.
6. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A. et al. On manifestation & physics of the Kurdjumov and spillover effects in carbon nanostructures, under intercalation of high density hydrogen. // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2020. V. **28**. P. 233-237.
7. Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Александрова Н.М. и др. О “супер” хранении водорода в ноу-хау активированных графитовых нановолокнах. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2022. Вып. **2** (в печати).
8. Nechaev Yu.S., Denisov E.A., Cheretaeva A.O. et al. On the intercalation of 9 wt.% of hydrogen into graphite nanofibers. // In: Book of Abstracts. 15th Intern. Conf. “Advanced nanostructures” (ACNS’2021). Saint-Petersburg. 2021. P. 131.
9. Nechaev Yu.S. On the long-term problem of the “super” storage of hydrogen in catalytically grown graphite nanofibers. // In: Book of Abstracts. 7th Edition of International Conference on Catalysis, Chemical Engineering and Technology. Tokyo. 2021. P. 38.
10. Нечаев Ю.С., Денисов Е.А., Шурыгина Н.А. и др. О физике и атомных механизмах интеркаляции молекулярного водорода в графитовые нановолокна. // Письма в ЖЭТФ. 2021. Т. **114** (в печати).
11. Park C, Anderson P.E., Chambers A. et al. Further studies of the interaction of hydrogen with graphite nanofibers. // J. Phys. Chem. B. 1999. V. **103**. P. 10572-10581.
12. Baker R.T.K. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. Elsevier Ltd., Amsterdam. 2005. P. 932.
13. Gupta B.K., Tiwari R.S., Srivastava O.N. Studies on synthesis and hydrogenation behavior of graphitic nanofibers prepared through palladium catalyst assisted thermal cracking of acetylene. // J. Alloys Comp. 2004. V. **381**. P. 301-308.

БЕСФЕРМЕНТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ АНОДНОГО ОКИСЛЕНИЯ ГЛЮКОЗЫ

Николаева Е.А.^{1,2}, Филимоненков И.С.¹, Урванов С.А.¹, Мордкович В.З.^{1,2}

¹ ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, Троицк, Москва

² Московский физико-технический институт, Москва

nikolaeva.ea@phystech.edu

По данным Роспотребнадзора в России около четырех миллионов людей страдают сахарным диабетом, и каждому из них необходим глюкометр – прибор, измеряющий уровень глюкозы в крови. Зная свой уровень сахара в крови, человек сможет правильно скорректировать свою диету, физические нагрузки, применение сахароснижающих препаратов [1]. В последнее время большое внимание уделяется бесферментному электрохимическому методу определения глюкозы в крови, основанному на электрокаталитическом окислении глюкозы до глюконовой кислоты (и/или других продуктов) на модифицированных благородными металлами и/или оксидами переходных металлов электродах. Преимущество применения электродов такого состава по сравнению с ферментами - высокая устойчивость к деградации каталитического слоя. Пределы обнаружения обычно находятся ниже концентрации глюкозы в крови, а чувствительность зависит от структуры поверхности электрода и природы используемого электрокатализатора [2].

В литературе описан ряд металлических и оксидных электрокатализаторов окисления глюкозы, функционирующих в сильноокислой или сильнощелочной среде. Однако вопрос о возможности их использования для определения глюкозы в крови (pH ~7.4) остается неизученным. В данной работе на способность к бесферментному окислению глюкозы испытывали как металлические (Pt, Pd, Au, Ag), так и оксидные (MnO_2 , TiO_2 , K_xTiO_2 , WO_3 , SnO_2) материалы. Электрохимические измерения проводили с использованием потенциостата Vertex.1A (Ivium Technologies B.V., Нидерланды) в трехэлектродной ячейке. Тестируемые материалы наносили на рабочий электрод из стеклоуглерода или графитовой фольги, вспомогательным электродом служила Pt, электродом сравнения – насыщенный каломельный электрод (НКЭ). Фоновым раствором служил натрий-фосфатный буфер (PBS) с pH 7.40, рабочим электролитом – 10 мМ раствор глюкозы в PBS.

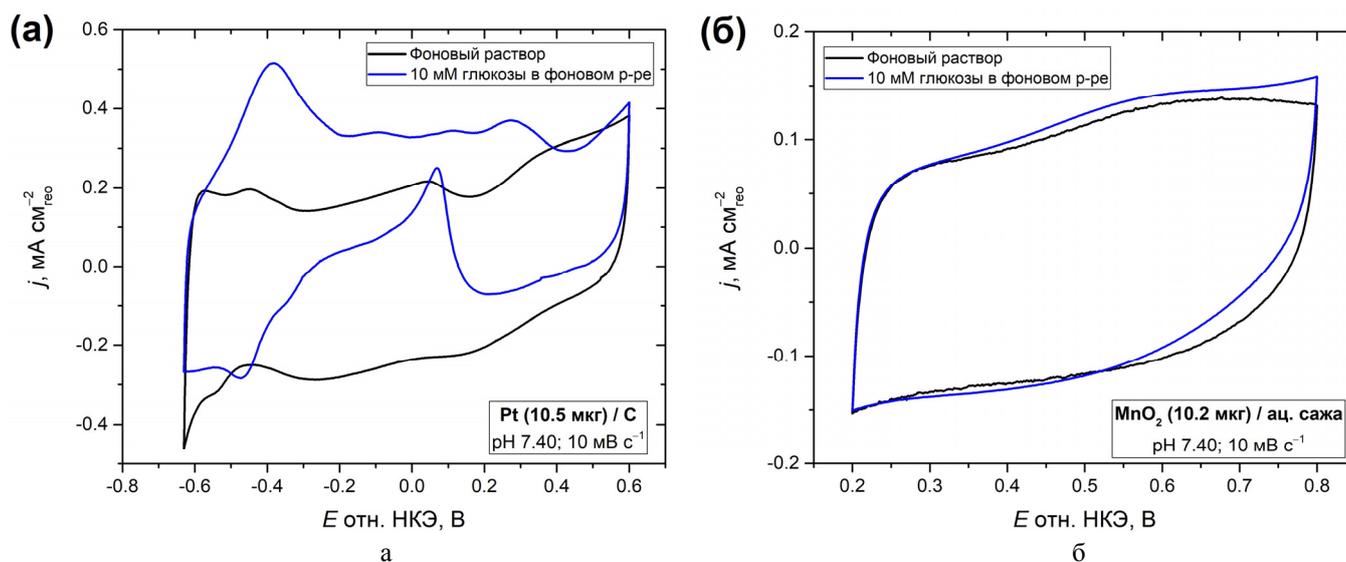


Рис. 1. ЦВА электрокатализаторов окисления глюкозы: Pt на углеродной саже (а); MnO_2 , смешанного с ацетиленовой сажей в отношении 1:1 по массе (б)

Обнаружено, что среди исследованных материалов электрокаталитической активностью в реакции анодного окисления глюкозы при pH 7.40 обладают Pt и MnO_2 , циклические

вольтамперограммы (ЦВА) которых приведены на рис. 1а и 1б соответственно. Поскольку процесс окисления глюкозы на платине имеет сложную многостадийную схему, на соответствующей ЦВА (рис. 1а) наблюдается несколько анодных пиков [3]. В случае MnO_2 наблюдается единственная волна окисления глюкозы (рис. 1б), что может указывать на одностадийное окисление глюкозы с образованием глюконовой кислоты.

На следующем этапе исследуемые электрокатализаторы проверяли на долгосрочную стабильность при непрерывном окислении глюкозы в потенциостатическом режиме. Потенциал окисления выбирали в области $E > +0,3$ В отн. НКЭ, когда исключено мешающее влияние растворенного в анализируемом растворе кислорода. На рис. 2 приведены соответствующие хроноамперограммы для электрокатализаторов на основе Pt (потенциал окисления $+0,5$ В отн. НКЭ) или MnO_2 (потенциал окисления $+0,75$ В отн. НКЭ).

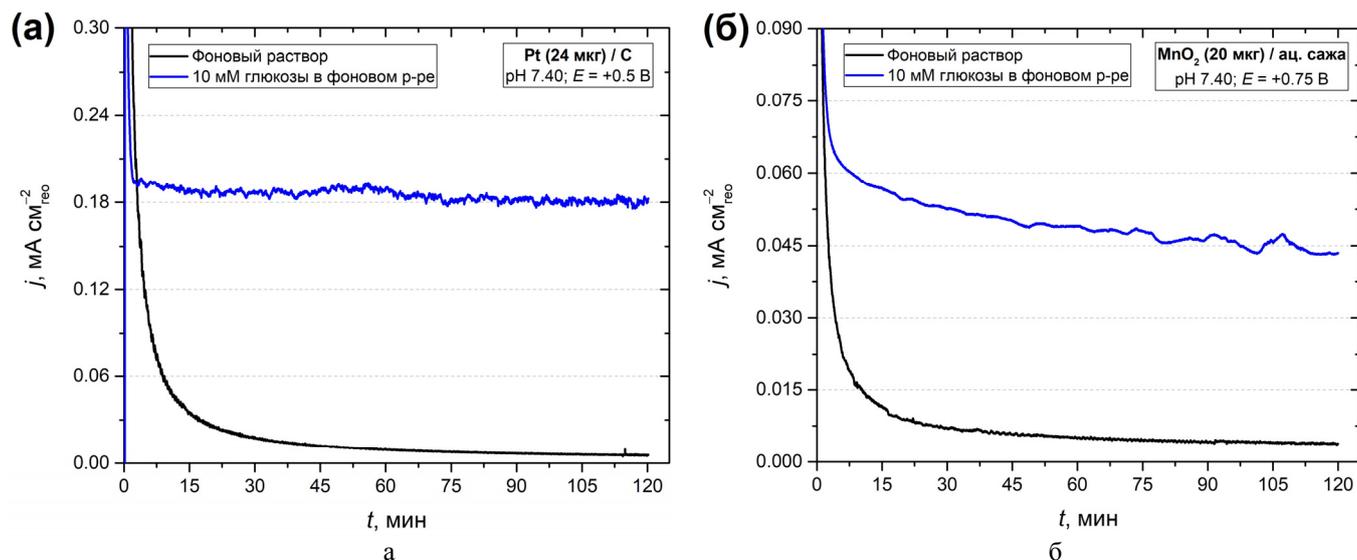


Рис. 2. Хроноамперограммы электрокатализаторов окисления глюкозы: Pt на углеродной саже (а); MnO_2 , смешанного с ацетиленовой сажей в отношении 1:1 по массе (б)

Показано, что оба катализатора демонстрируют стабильный ток электроокисления глюкозы на протяжении двух часов. Некоторое уменьшение тока во времени как в фоновом растворе, так и в растворе с добавкой глюкозы можно связать с анодным окислением углеродной сажи при данных потенциалах. При содержании Pt 24 мкг и содержании MnO_2 20 мкг наблюдаемые токи окисления глюкозы по истечении двух часов составляли 175 и 40 мкА соответственно.

Таким образом, полученные данные позволяют рассматривать Pt и MnO_2 в качестве перспективных бесферментных электрокатализаторов окисления глюкозы, способных функционировать при pH крови (~ 7.4).

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ и ООО ЭЛТА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мезенцева М.А., Букрина Т.А. Неинвазивные методы измерения сахара в крови // VI Научно-практическая конференция «Информационно-измерительная техника и технологии». 2015. С. 74-82.
2. Тимофеев А. В. Глюкометры: цена точности // Эндокринология и кардиология. 2016. №1. С. 1-7.
3. Toghiani K. E., Compton R. G. Electrochemical Non-enzymatic Glucose Sensors: A Perspective and an Evaluation // Int. J. Electrochem. Sci. 2010, Vol. 5. P. 1246-1301.

САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩИЙСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИТА Ti-Si-C С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ФУЛЛЕРИТОВ

Никонова Р.М., Ларионова Н.С., Ладьянов В.И.

Научный центр металлургической физики УдмФИЦ УрО РАН, г. Ижевск

gozamuz@udman.ru

Известно, что использование различных форм углерода (графита, фуллеренов, графена, углеродных нанотрубок, наноалмазов и др.) позволяет существенно улучшить свойства различных металлматричных материалов. Эффективными методами получения различных нанокристаллических металл-углеродных (Me-C) композитов, помимо традиционной металлургии, являются методы интенсивной пластической деформации, например, равноканальное угловое прессование, деформация в наковальнях Бриджмена, механохимический синтез в шаровых мельницах и др. [1,2]. Перспективным методом получения Me-C композитов является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который благодаря своей простоте, малым энергетическим затратам и высокой чистоте продуктов горения находит все большее развитие [3].

В работе приведены результаты исследований композита Ti-Si-C, полученного методом СВС. Шихтовые заготовки подготавливали из расчета стехиометрического состава металлокерамики Ti_3SiC_2 . Исходные компоненты - порошки Ti, Si и C. В качестве последнего использовали фуллерит $C_{60/70}$. Процесс СВС проводили в реакторе РВС-10 объемом 10 л в атмосфере аргона при $P_{Ar} = 70-110$ атм. Волну послыонного горения реакционной смеси инициировали раскаленной вольфрамовой спиралью.

Фазовый состав полученных образцов и морфологическое распределение структурных составляющих анализировали с использованием методов рентгеноструктурного анализа и растровой электронной микроскопии (дифрактометр ДРОН-6 (CuK α -излучение) и растровый электронный микроскоп Termo Fisher Scientific Quattro S, оснащенный системой энергодисперсионного микроанализа).

Показано, что в получаемых образцах присутствует преимущественно фаза $Ti_5Si_3C_x$ (до 46 вес.%), которая является промежуточной при формировании МАХ-фазы Ti_3SiC_2 (20%). Содержание карбида TiC – до 34 вес.%. Микроструктура полученных композитов характеризуется неоднородным строением (рис.). Обнаружены плотные пакеты (а) и частицы округлой формы (г), имеющие слоистую структуру, характерную для МАХ-фаз [4]. Указанные участки имеют сильно сглаженный, «оплавленный» вид. Согласно дисперсионному анализу они могут соответствовать МАХ-фазе Ti_3SiC_2 и/или промежуточной фазе - $Ti_5Si_3C_x$. Наличие различных по форме зерен со слоистой структурой, вероятно, объясняется многоступенчатым характером процесса их образования и последующего роста. Имеются локальные участки, в которых присутствуют частицы с ровными гранями (д), соответствующие карбиду SiC. При этом на рентгеновских дифрактограммах рефлексы карбида SiC не обнаружены, что указывает на незначительное его количество.

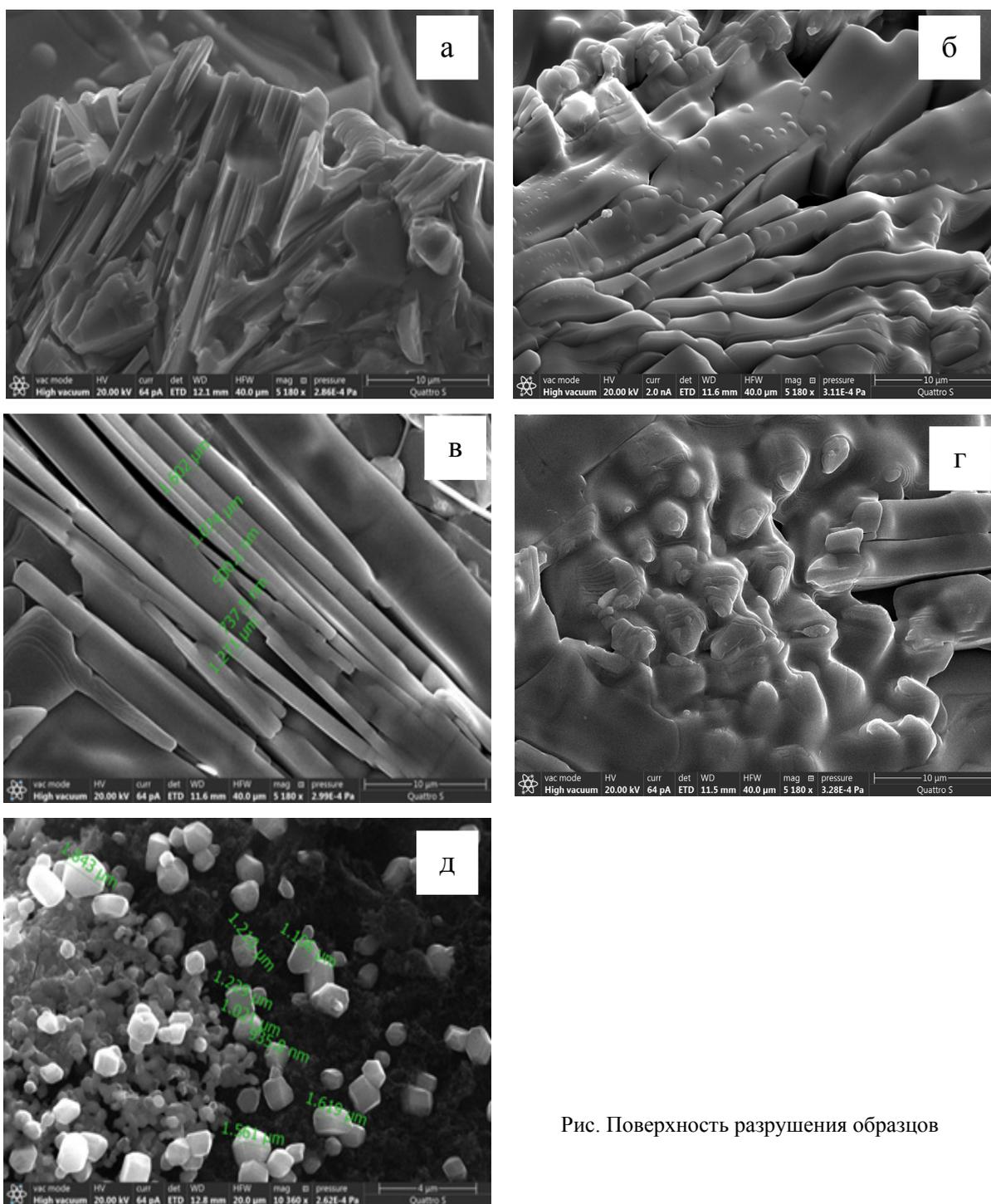


Рис. Поверхность разрушения образцов

При выполнении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валеев Р.З., Александров И.В. Объемные наноструктурные металлические материалы. Получение, структура и свойства. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2007. -398с.
2. Suryanarayana С. Mechanical alloying and milling. U.S.A, New York: Marcel Dekker, 2004. 467 p.
3. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. // Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пособ. / Под научной редакцией Анциферова В.Н. - М.: Машиностроение-1, 2007. - 567 с.
4. Z M Sun. Progress in research and development on MAX phases: a family of layered ternary compounds. Int. Mater. Rev. 2011. V. 56. № 3. P. 143. doi.org/10.1179/ 1743280410Y. 0000000001

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНОСИНТЕЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИТАХ ФУЛЛЕРИТ-ЖЕЛЕЗО ПРИ НАГРЕВЕ

Ларионова Н.С., Никонова Р.М., Ладьянов В.И.

Удмуртский федеральный исследовательский центр УрО РАН, г.Ижевск

larionova_n@udman.ru

Углеродсодержащие композиционные материалы находят широкое применение – от медицины до ракетостроения и космической техники. Среди большого их многообразия можно выделить композиты углерод-углерод; металл-углерод, где углерод используется в качестве упрочняющей фазы; углерод-металл, где углеродные материалы используются в качестве матрицы. В последние годы увеличилось число работ, посвященных исследованию возможности получения нанокристаллических частиц металлов, инкапсулированных кристаллическим или аморфным углеродом, так называемых, наноструктур типа ядро-оболочка.

К достоинству материалов на основе углерода относятся их низкий удельный вес, химическая устойчивость углерода, способность выдерживать высокие температуры. С точки зрения практического использования особый интерес представляют магнитные частицы, в частности железо и его производные. Актуальной задачей является изучение структуры, физико-химических свойств, разработка простых методик синтеза таких материалов. Особое внимание уделяется исследованию их стойкости к окислению и стабильности при нагреве.

В работе композиты фуллерит-железо (далее $C_{60/70}$ -Fe) с содержанием углерода 75 ат.% были получены методом механохимического синтеза (МС) в шаровой планетарной мельнице АГО-2С (материал барабанов и шаров – сталь 40Х13 и ШХ15 соответственно, $P_{Ar} = 0.1$ МПа, $t_{MC} = 0.25-8$ ч). В качестве исходных материалов использовались порошки железа (99.7%) и фуллерита $C_{60/70}$ ($C_{60} - 82.2$ wt%, $C_{70} - 14.1$ wt%).

Показано, что в зависимости от длительности МС в механокомпозитах $C_{60/70}$ -Fe происходит частичное или полное разупорядочение кристаллической структуры фуллерита $C_{60/70}$ и деструкция молекул фуллеренов. В результате деструкции $C_{60/70}$ в образцах наблюдается формирование цементита Fe_3C , карбида Экстрёма–Адкокка Fe_7C_3 и парамагнитной П-фазы. По данным Мессбауэровской спектроскопии значения параметров сверхтонкого взаимодействия П-фазы отличаются от известных в литературе карбидов. Значения изомерного сдвига δ относительно α -Fe соответствуют 0.37 мм/с, квадрупольного расщепления $\Delta = 0.98$ мм/с. В результате анализа выдвинуто предположение, что П-фаза, наиболее вероятно, соответствует разупорядоченным (или аморфным) парамагнитным карбидам железа $Fe_{1-x}C_x$, пересыщенным углеродом.

Представлены результаты исследований термической стабильности сформированных фаз. Фазовые превращения при нагреве до температуры 900 °С исследовали с применением методов дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), in-situ высокотемпературной рентгеновской дифракции в атмосфере гелия, а также Мессбауэровской спектроскопии. По данным ДСК при нагреве до 900 °С наблюдается несколько теплоэффектов, обусловленных формированием оксидов и распадом нестабильных карбидов. При нагреве до 200-450 °С зафиксированы оксиды Fe_3O_4 и/или Fe_2O_3 , восстановление которых происходит после нагрева до 550 °С. Образование оксидной фазы, вероятно, возможно вследствие наличия значительного количества адсорбированного кислорода в механокомпозитах, характеризующихся высокой площадью удельной поверхности и имеющих высокую химическую активность. После нагрева до 800-900 °С на рентгеновских дифрактограммах наблюдаются рефлексы α -Fe, значительно меньшей интенсивности рефлексы Fe_3C и графита. Рассмотрен механизм фазовых превращений.

При выполнении исследований использовалось оборудование Центра коллективного пользования «Центр физических и физико-химических методов анализа, исследования свойств и характеристик поверхности, наноструктур, материалов и изделий» УдмФИЦ УрО РАН.

ОБРАБОТКА МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА С ПРИМЕНЕНИЕМ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ С ПОКРЫТИЕМ ИЗ СПЛАВА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗА

**Ножкина А.В.^{1,2}, Костиков В.И.², Лаптев А.И.^{1,2}, Ягудаев Ю.В.¹, Катаева Э.Р.^{1,2},
Кручинина А.П.¹**

¹ АО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва

² НИТУ МИСиС, г. Москва

nojkina@inbox.ru

Данная работа посвящена обработке монокристаллов алмаза с применением алмазных микропорошков с покрытием. Традиционно алмаз шлифуют и полируют на чугунных дисках, шаржированных алмазными микропорошками. Такая обработка монокристалла алмаза создает напряжения в кристалле, а иногда и трещины, приводящие к разрушению алмаза. Инновационный способ обработки алмаза основан на влиянии среды, физико-химически активной к углероду, приводящей к графитизации алмаза в условиях его метастабильности, что ускоряет процесс его обработки. Впервые графитизация алмаза при нагреве в присутствии кислорода, как химически активной среды, была описана в работе [1]. Для активации графитизации алмаза при его шлифовании применяют элементы [2], такие как переходные металлы, которые входят в состав покрытия микропорошков для шаржирования ограночного диска.

В работе [3] была продемонстрирована эффективность применения никельсодержащих покрытий для обработки монокристаллов алмаза: было показано увеличение эффективности обработки монокристалла алмаза в 2 раза при использовании микропорошка АСМ 10/7 с покрытием КМ20. Эффективность обработки авторы связывают с каталитическим действием образовавшейся тонкой пленки никеля на поверхности алмазных зерен. В данной работе представлено исследование процесса обработки монокристалла алмаза алмазными микропорошками с покрытием из сплава на основе железа: микропорошком АСМ 14/10 с покрытием КМ20-Fe (С) и микропорошком АСМ 14/10 с покрытием КМ20-Fe (Ш) по сравнению с непокрытыми алмазными порошками АСМ 14/10.

Для определения фазового состава исследуемых алмазных микропорошков с покрытием из сплава на основе железа был проведен их рентгенофазовый анализ, полученные результаты приведены в таблице 1. В составе покрытий выявлен карбид кремния, силицид и дисилицид железа, а также олово. Исследуемые покрытия защищают зерна алмазного микропорошка за счет присутствия в их составе ингибитора графитизации – карбида кремния. Катализатором графитизации обрабатываемого алмаза является железо, находящееся в составе покрытий. Необходимо отметить, что в покрытии КМ20-Fe (С) преобладает силицид железа, в то время как в покрытии КМ20-Fe (Ш) преобладает дисилицид железа.

Таблица 1

Количественный анализ алмазного микропорошка с покрытиями

Фаза	КМ20-Fe (С)		КМ20-Fe (Ш)	
	Объемная доля, %	Массовая доля, %	Объемная доля, %	Массовая доля, %
С - diamond	93,8	90,6	98,3	97,7
Fe Si	4,6	7,7	0,5	0,8
Fe Si ₂	0,2	0,3	1,1	1,3
β-Sn	0,1	0,2	следы	следы
β-Si C	1,3	1,1	0,1	0,1

Для определения эффективности обработки чугунные ограночные диски были шаржированы исследуемыми алмазными микропорошками с покрытием и порошком без покрытия по одной технологии. Сущность метода определения эффективности применения алмазных микропорошков заключается в определении массы обрабатываемого монокристалла алмаза (цилиндрические

образцы) до и после шлифования в единицу времени. Результаты исследования представлены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения эффективности применения алмазных микропорошков с покрытиями на основе железа

		Образец №1	Образец №2
Приложенное усилие, Н		10	
Диаметр образца, мм		2,9	5,2
Площадь обрабатываемой поверхности образца, мм ²		6,61	21,24
Приложенное давление, Н/мм ²		1,51	0,47
Потеря массы, кар/мин	АСМ 14/10	–	1,2 10 ⁻³
	АСМ 14/10 с покрытием КМ20-Fe (С)	6,6 10 ⁻³	2,0 10 ⁻³
	АСМ 14/10 с покрытием КМ20-Fe (Ш)	7,0 10 ⁻³	2,4 10 ⁻³

Согласно полученным данным, применение алмазного микропорошка АСМ 14/10 КМ20-Fe (С) увеличивает эффективность шлифования алмаза в 1,67 раз по сравнению с использованием микропорошка без покрытия, применение алмазного микропорошка с покрытием КМ20-Fe (Ш) увеличивает эффективность шлифования алмаза практически в 2 раза благодаря каталитическому действию силицидов железа на графитизацию алмаза.

Выполненные исследования показывают, что эффективным является не только введение в зону обработки алмаза металлов-катализаторов, но и их соединений.

Экспериментально установлено также (таблица 2), что увеличение давления приводит к дополнительному увеличению съема массы алмаза, обрабатываемого алмазными микропорошками с покрытием из сплавов на основе железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Evans T. & Phaal «Graphitization of diamond». Proc. Roy. Soc., London. A 270, 1962, p.138.
2. Ножкина А.В. Каталитическое фазовое превращение алмаза в графит // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. Киев - 1984.- С. 83-87.
3. Ножкина А.В. и др. Механическая обработка алмазных монокристаллов алмазными микропорошками с покрытием // Сборник научных трудов конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения». – Вып. 21. – Киев 2018. – С. 315-324

ОДНОШАГОВАЯ ЛАЗЕРНАЯ ОБРАБОТКА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАФЕН-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СЕНСОРИКЕ

**Петров И.С.¹, Липовка А.А.¹, Фаткуллин М.И.¹, Мурастов Г.¹, Иванов А.А.¹,
Вилла Н.Е.¹, Сакиб М.¹, Щаденко С.В.¹, Шенг В.², Чен Д.³, Канун О.⁴,
Амин И.⁵, Родригес Р.Д.¹, Шермет Е.С.¹**

¹ Томский политехнический университет, г. Томск

² Институт полимерных исследований Ассоциации Лейбница в Дрездене, г. Дрезден

³ Университет Электронных наук и технологий Китая, г. Чэнду

⁴ Технический университет Хемница, г. Хемниц

⁵ Институт молекулярных наук Ван 'т Хоффа, г. Амстердам

iliaserpetrov@gmail.com

Графен-полимерные структуры на сегодня одни из перспективных материалов для исследований и будущих научных прорывов. Они обладают высокой механической прочностью и электрической проводимостью, что делает возможным их применение в создании носимой легкой и гибкой электроники. Традиционные методы их изготовления включают объемную модификацию материалов, что ведет к высокой стоимости производства, а в некоторых случаях подобные способы изготовления имеют токсичные побочные продукты, например додецилбензолсульфонат натрия и персульфат калия [1].

В данной работе мы демонстрируем способ интеграции графена, модифицированного диазониевыми солями (Mod-G), в полимер (ПЭТ) с помощью лазерной обработки (LMod-G). При этом, процесс может быть реализован без дополнительных технологических операций, и в условиях окружающей среды [2]. Более того, возможность настройки параметров лазера позволяет менять морфологию и электрические свойства композитов, что открывает возможность для использования нашего материала в качестве мультисенсорной платформы. Так, мы показали возможность применения данного материала для создания нескольких сенсоров, имеющих в основе разные механизмы детектирования. Мы представляем сенсор дыхания, датчик изгиба, ВЧ-антенна, электрохимический сенсор и др. Полученные датчики демонстрируют высокую механическую стабильность при циклической нагрузке без деградации электрических свойств, а также обладают небольшим временем отклика и восстановления.

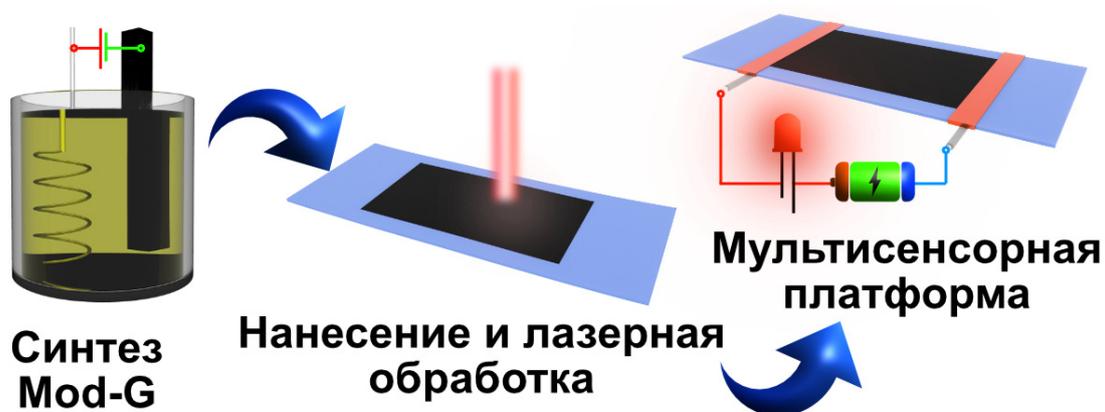


Рис. 1. Графическая аннотация работы

ЛИТЕРАТУРА

1. Noël, A., Faucheu, J., Rieu, M., Viricelle, J.-P. & Bourgeat-Lami, E. Tunable architecture for flexible and highly conductive graphene–polymer composites. *Composites Science and Technology* vol. 95 82–88 (2014).
2. Rodriguez, R. D. et al. Beyond graphene oxide: laser engineering functionalized graphene for flexible electronics. *Materials Horizons* vol. 7 1030–1041 (2020).

ФОРМИРОВАНИЕ SiC В МИКРОФИЛЬТРАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИЙ

Азаров С.М.², Петюшик Е.Е.¹, Дробыш А.А.², Балыдко Д.Н.²

¹ Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, Беларусь

² Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Беларусь

azarov@bntu.by

Получение керамических фильтрующих материалов с технологически оправданными ресурсом работы и качеством очистки сред определяется созданием микрофильтрационного (селективного) слоя с увеличенной проницаемостью и его закреплением на поверхности крупнопористой подложки. Для обеспечения прочного сцепления слоев с подложкой в сочетании с заданными уровнями проницаемости и размеров пор перспективно использование механоактивированных порошков с наноструктурированной поверхностью, позволяющих формировать в микрофильтрационном слое SiC.

Целью работы является исследование условий создания карбида кремния в микрофильтрационном слое, сформированном на крупнопористой алюмосиликатной подложке.

Известно, что образование SiC в условиях промышленного получения карбида кремния происходит при достаточно сложном взаимодействии углерода с диоксидом кремния. Ковалентный тип химической связи карбида кремния затрудняет спекание чистых порошков SiC при температурах ниже 2300 °С. Существует ряд технологических приемов, позволяющих существенно снизить температуру формирования SiC. Одним из способов структурообразования карбидокремниевой матрицы при пониженных температурах является реакционное спекание исходных композиций, прошедших предварительную механоактивацию, причем характерным признаком такого процесса является отсутствие усадки. Понижение температуры спекания возможно путем использования углерода и соединений системы SiO₂-Al₂O₃. Наличие свободного углерода активирует твердофазное взаимодействие, а присутствие Al₂O₃ приводит к формированию переходной жидкой фазы в результате образования эвтектики оксида алюминия с компонентами шихты. Образование SiC при температурах спекания 850–950 °С становится возможным, благодаря длительности обработки в атриторе смеси исходных компонентов, приводящей: к появлению структурных дефектов как на поверхности, так и в объеме механоактивированных частиц; частичному переходу в более активное, аморфное состояние хрупкого SiO₂, всегда присутствующего в виде зерен в структуре размалываемого алюмосиликата. Поэтому предварительный нагрев шихты до 600 °С инициирует взаимодействие активированных поверхностей частиц с тепловыделением в микрообъемах достаточным для регистрируемого образования SiC [1]. Режим объемного экзотермического взаимодействия в гетерогенной среде с образованием SiC, сохраняет морфологию поверхности механоактивированных частиц с размерами кристаллитов 100–300 нм [2].

Как следует из таблицы 1, источником кремния для формирования карбида кремния при спекании порошков легированных углеродом, является в основном гексогональный SiO₂. Исходя из представленных данных, концентрация гексогонального оксида кремния уменьшается с 56% до 36% на фоне практически постоянной концентрации орторомбического силлиманита (Al₂SiO₅; 27%–24%) и ромбоэдрического корунда (Al₂O₃; 10%–5%), что позволяет решить не только задачу получения пористого микрофильтрационного слоя, содержащего карбид кремния, но и упростить технологические режимы создания SiC из алюмосиликатных порошков с одновременным понижением температуры формирования до 950 °С.

Для приготовления шихты использовали продукты размолла фарфорового боя ЗАО «Добрушский фарфоровый завод» (алюмосиликатов Al₂O₃-SiO₂) с добавлением 10% масс. углерода в бисерной мельнице. В качестве источника углерода использовали антрацит.

Установлено, что размол приводит к созданию частиц пластинчатой формы со структурой поверхности, состоящей из глобул с размерами кристаллитов 100 – 300 нм. При этом, как показывают результаты исследований, углерод равномерно распределяется по керамической матричной фазе.

Дефектность алюмосиликатных частиц облегчает их взаимодействие с молекулами CO₂ при спекании. ДТА свидетельствует, что при температуре 610 °С наблюдается экзотермический пик, сопровождающийся уменьшением массы на 7 %, обусловленный сгоранием углерода и, следовательно, формированием CO₂. Выделенное при этом в порах значительное количество энергии 2335 Дж/г создает локальный перегрев на поверхности частиц и повышает вероятность формирования карбида кремния, который достаточно равномерно распределен по поверхности частиц.

Результаты рентгенофазового анализа после спекания механоактивированных порошков с углеродом и без углерода представлены в таблице 1.

Таблица 1

Результаты рентгенофазового анализа после спекания механоактивированных порошков

Al ₂ O ₃ – SiO ₂			
Кварц Si O ₂ (гексогональный) концентрация 56 %	Силлиманит Al ₂ Si O ₅ (орторомбический) концентрация 27%	Корунд Al ₂ O ₃ (ромбоэдрический) концентрация 10 %	Карбид кремния Si C (гексогональный) концентрация 7 %
Al ₂ O ₃ – SiO ₂ – C			
Кварц Si O ₂ (гексогональный) концентрация 36%	Силлиманит Al ₂ Si O ₅ (орторомбический) концентрация 24%	Корунд Al ₂ O ₃ (ромбоэдрический) концентрация 5 %	Карбид кремния Si C Муассанит (кубический) концентрация 31% Муассанит (гексогональный) концентрация 4%

Топографию поверхности исследовали на атомно-силовом микроскопе НТ-206 («Микротестмашины», г. Гомель) со стандартными кремниевыми кантилеверами балочного типа. Структуру поверхности анализируемых образцов оценивали с использованием изображений топографии поверхности при поле сканирования 3×3 мкм, а также рельефа поверхности в режиме «Tortion». Где, X, Y – размер поля в мкм, Z – высота в нм. Режим «Torsion» позволяет за счет разного контраста увидеть присутствие в структуре материала различных фаз. Как следует из анализа изображений, в микрофильтрационном слое, спеченным из порошка, полученного совместным размолотом в аттриторе алюмосиката и углерода выявлена зеренная структура покрытия. В отличие от слоя без углерода наблюдается наличие двух фаз. Предположительно присутствуют включения частиц карбида кремния, имеющие более высокие микромеханические свойства. Размеры зерна колеблются от 20 до 100 нм.

Установлено, что предварительная совместная обработка продукта размола фарфорового боя с антрацитом (10 % масс.) в аттриторе (6 ч) приводит к образованию в спеченном пористом материале, карбида кремния в количестве 36 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Модель горения углерода в фильтрационном режиме в приближении термодинамически равновесного состава продуктов / Е. В. Полианчик, С. В. Глазов // Физика горения и взрыва. – М 2014. – Т. 50, №39, С 8 – 20
2. Формирование мембранного слоя с карбидом кремния на алюмосиликатной подложке / С.М. Азаров, Д.Н. Балыдко // Весці НАН Беларусі. – Минск, 2020. – №3, С. 299–309

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КОМПОЗИТА ГРАФЕН-CeO₂

Пономарев И.В.¹, Афзал А.М.^{2,3}, Трусова Е.А.³, Кириченко А.Н.⁴

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ), г. Москва.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва

⁴ Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ГНЦ РФ ТРИНИТИ), г. Троицк

IvanGforce@mail.ru

Современные отрасли промышленности невозможно представить без наноматериалов, использование которых открывает новые технологические возможности благодаря своим специфическим физико-химическим свойствам. Так, например, в производстве суперконденсаторов, электродов литиевых батарей, газовых сенсоров, (фото)катализаторов, нанопокровов для защиты от коррозии и др. используются наноструктурированные композиты на основе графеновых листов и оксида церия [1-4]. Композиты, применяемые в указанных областях, должны обладать определенным составом и структурой, а именно, содержание графена не должно превышать 2 мас.%, при этом он должен включать минимальное количество кислорода и быть равномерно распределен в композите. Соблюдение двух последних требований сопряжено с наибольшими трудностями.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения гибридных наноструктур на основе бескислородного (неокислного) графена и наноразмерных оксидов металлов [5], сочетающий в себе золь-гель синтез и ультразвуковую эксфолиацию графеновых листов с поверхности синтетического графита в органической или органо-неорганической средах [6,7]. Цель настоящего исследования – разработка метода синтеза в «мягких» (не включающих использование сильных окисляющих реагентов) условиях наноструктурированного гибридного порошка графен-CeO₂ и изучение его физико-химических свойств.

На первой стадии синтеза композитов получали суспензию графена в среде N,N-диметилоктиламин-вода (ДМОА-вода) при pH 3 по методике разработанной ранее [7]. Порошок графита смешивали с деионизованной водой, и в полученную суспензию добавляли ДМОА. Образовавшийся коллоидный раствор подвергали обработке в ультразвуковой установке Sonoswiss SW1H (200 Вт) в течение 15 мин. После 13-14-часовой седиментации и ступенчатой декантации была получена целевая фракция суспензии графена. На второй стадии синтезировали церийсодержащий золь: в 0,05 М водный раствор Ce(NO₃)₃ добавляли спиртовой раствор стабилизатора золя ДМОА и комплексообразователь (ацетилацетон). Золеобразование проводили при 87-90°C. На заключительной стадии синтезированный золь соединяли при перемешивании с суспензией графена и упаривали до состояния геля, который затем подвергали термической обработке в печи в атмосфере воздуха при температуре 500°C.

Полученные образцы композитов были изучены с использованием комплекса инструментальных методов, включающего рентгеновскую дифракцию (SHIMADZU XRD-6000), просвечивающую электронную микроскопию с дифракцией электронов (LEO 912 ab Omega Carl Zeiss), просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (JEM 2010 (JEOL Ltd.)), спектроскопию комбинационного рассеяния света (TRIAx 552 (Jobin Yvon)) и элементный анализ («Лесо», модель CS-600).

По данным элементного анализа содержание углерода в композите варьировалось от 0,3 до 0,7 мас.%, т.е. не превышало 1 мас.%. Согласно РФА в образцах композита наблюдались рефлексы характерные для CeO₂ с гранцентрированной решеткой типа флюорита. Средний диаметр

кристаллитов диоксида церия в композите составляет 9 нм. Результаты ПЭМВР позволяют заключить, что синтезированный порошок состоит из наноструктурированных конгломератов, образованных кристаллитами двух видов: округлые с размерами менее 10 нм и правильной кубической формы с размерами 10-20 нм – с преобладанием первых.

Комплексный анализ результатов исследования порошков инструментальными методами показывает, что золь→гель переход происходит на поверхности графеновых листов и последующая кристаллизация в процессе термообработки протекает на образовавшихся центрах изолированных друг от друга. Результаты спектроскопии комбинационного рассеяния света и данные РФА позволяют предположить, что лист графена выполняет функции «направляющего фактора», что приводит к появлению большего количества дефектов на поверхности кристаллитов, чем в случае формирования порошка чистого CeO_2 . Согласно дифракции электронов, графен формирует слоистую структуру агломератов, и изолированные нанокристаллы оксида металла оказываются инкорпорированными в эти разноориентированные слои, толщина которых, по данным ПЭМ, составляет 2-5 нм. При этом графеновые листы ограничивают рост аморфных металлосодержащих частиц, предшественников кристаллитов CeO_2 , которые изолированно диспергированы в матрице графеновых листов.

Таким образом, разработанный способ позволяет получить наноструктурированный порошок композита графен- CeO_2 с повышенными дисперсностью фазы CeO_2 (менее 10 нм) и удельной поверхностью. Показано, что в порошке отсутствует химическое взаимодействие между графеном и CeO_2 , т.е. синтезированный композит является ван-дер-ваальсовой системой, и поэтому графен, защищенный от окисления, сохраняет свои уникальные электронные свойства. Представленный способ синтеза является технологически перспективным и может быть использован для производства нанопорошков с потенциально широким спектром практического применения. Экологическая приемлемость и экономичность технологии обусловлены использованием недорогих реагентов, практически не повышающих нагрузку на окружающую среду.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-00328-21-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00554_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar R., Agrawal A., Nagarale R.K., et al. High Performance Supercapacitors from Novel Metal-Doped Ceria-Decorated Aminated Graphene // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016. 120(6). P. 3107-3116.
2. Ahn C.H., Kalubarme R.S., Kim Y.H., et al. Graphene/doped ceria nano-blend for catalytic oxygen reduction in non-aqueous lithium-oxygen batteries // *Electrochimica Acta*. 2014. 117. P. 18–25.
3. Rahman M.M. A Promising Coating of Nanostructured Graphene-Ceria Nanofillers in Polyurethane for Corrosion Protection // *NACE International Corrosion Conference Proceedings*. 2017. № 9217.
4. Ni X., Zhang J., Hong L., et al. Reduced graphene oxide@ceria nanocomposite-coated polymer microspheres as a highly active photocatalyst // *Colloids and Surfaces A*. 2019. 567. P. 161-170.
5. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // *Diamond and Related Materials*. 2018. 85. P. 23-26.
6. Trusova E.A. Obtaining of Ultradispersed and Mesoporous Raw Products by Wet and Combined Methods // *Materials Science and Engineering. Conference Series*. 2013. 47. 6 p.
7. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., et al. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // *Advances in Materials Science and Engineering*. 2018. 2018. P. 1-11.

СОНОХИМИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА В ЖИДКИХ СРЕДАХ

Пономарев И.В.¹, Афзал А.М.^{2,3}, Трусова Е.А.³, Кириченко А.Н.⁴

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ), г. Москва.

² Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов» (РУДН), г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), г. Москва

⁴ Государственный научный центр Российской Федерации Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований (ГНЦ РФ ТРИНИТИ), г. Троицк

E-mail: IvanGforce@mail.ru

Благодаря целому ряду уникальных свойств, в том числе и электронных, графен является востребованным материалом для получения композитов на его основе с широким спектром практического применения [1,2]. Однако графен для таких композитов должен быть бескислородным (неокисленным), т.е. в его структуре должны отсутствовать кислород-содержащие функциональные группы. Получение неокисленного графена является трудной задачей. Синтез графена на воздухе или использование сильных окислителей, как в методе Хаммерса, приводит к получению окисленного графена, который можно подвергнуть восстановлению с получением так называемого восстановленного оксида графена. Однако при этом не удастся восстановить sp^2 -электронную систему графена, обуславливающую его электронные свойства.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения бескислородного графена путем ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в органической или органо-неорганической средах [3]. Целью настоящей работы являлось сравнение морфологии частиц графена, полученных сонохимическим методом в органических и органо-неорганических средах различной кислотности. В качестве жидких сред для ультразвуковой обработки использовали диметилформамид (ДМФА) и изопропанол, а также следующие водно-органические системы: N,N-диметилоктиламин-вода (ДМОА-вода); ДМФА-вода; додециламин-вода (ДДА-вода) и изопропанол-вода.

Эксфолиацию графена проводили с использованием ультразвуковой установки Sonoswiss SW1H (200 Вт), изменяя продолжительность облучения от 15 мин. до 3 ч. При составлении водно-органических систем использовали деионизованную воду, полученную на установке обратного осмоса Raifil. Кислотность водо-содержащих дисперсионных сред в интервале величин pH, равных 3-10, создавали, используя HNO_3 или KOH. Полученные суспензии подвергали седиментации в течение 22-24 ч. и ступенчатой декантации, после чего проводили их исследование с использованием комплекса инструментальных методов: просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ) и дифракцию электронов, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения (ПЭМВР) и спектроскопию характеристических потерь энергии электронами (EELS), спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), динамическое рассеяние света, ИК-спектроскопию.

На Рис. 1 показан внешний вид суспензий графена в различных жидких средах и эффект Тиндаля, наблюдавшийся на них, после 22-24-часовой седиментации и ступенчатой декантации. Уже на первый взгляд можно оценить различия, заключающиеся в наличии или отсутствии окрашивания и интенсивности последнего. Однако исследование полученных суспензий с помощью комплекса перечисленных выше инструментальных методов указывает на ряд их общих физико-химических свойств. Все полученные графеновые суспензии состояли только из графена без примесей его окисленных форм, признаком которых является наличие O-содержащих

функциональных групп. Главным образом графен был представлен многослойными листами (2D и 3D), но их линейные размеры зависели от использованной дисперсионной среды и различались на несколько порядков: от нескольких нанометров до десятков микрон. Все исследованные суспензии сохраняли устойчивость в течение 24-48 ч. после последней декантации. Более продолжительные наблюдения не имели смысла, так как все они предназначались для использования в дальнейших синтезах.

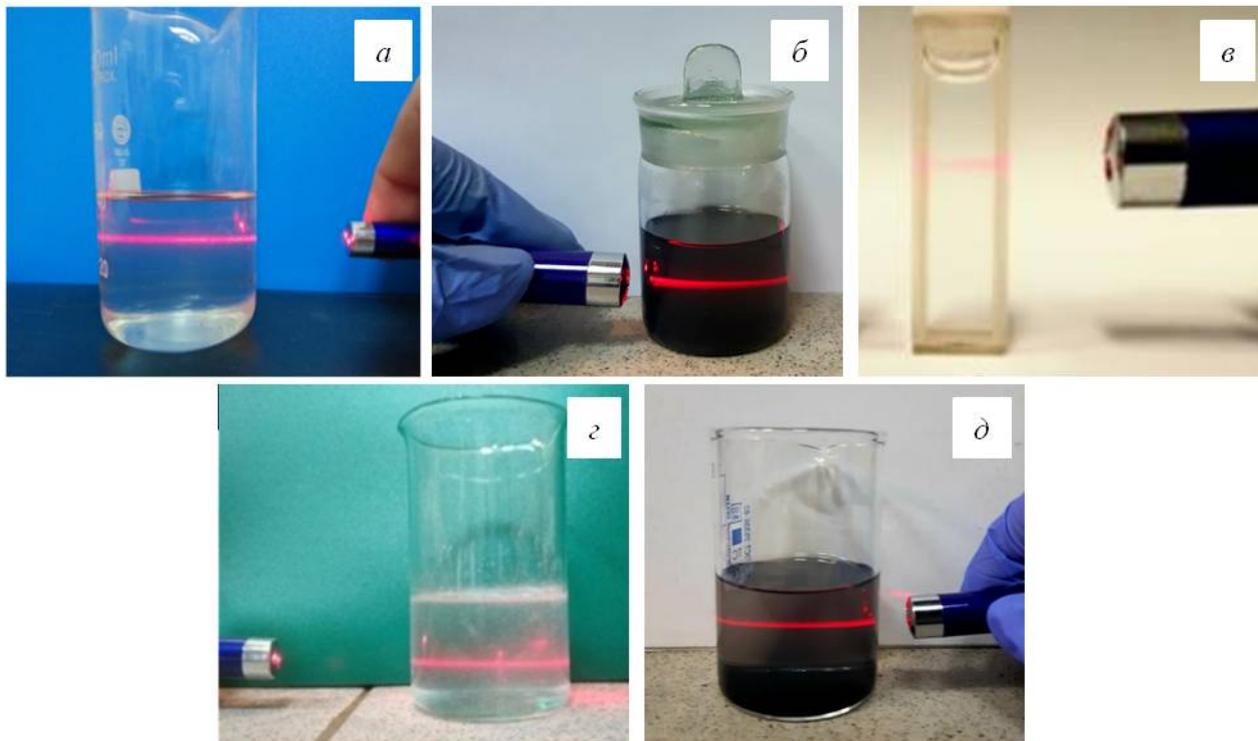


Рис. 1. Эффект Тиндаля в графеновой суспензии после 22-24-часовой седиментации в среде: ДМОА-вода (а); чистый ДМФА (б); ДМФА-вода (в); ДДА-вода (г); изопропанол-вода (д).

Таким образом, были получены стабильные суспензии бескислородного графена в различных жидких средах и исследованы их физико-химические характеристики. Разработанный способ является технологически приемлемым в качестве одной из стадий получения керамических и композиционных материалов широкого спектра назначения. Экологичность метода обеспечивается отсутствием в технологической цепочке токсичных и агрессивных реагентов, как, например, в методе Хаммерса.

Работа выполнена в ИМЕТ РАН по государственному заданию 075-00328-21-00 при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00554_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Geim A.K., Novoselov K.S. The rise of graphene // Nature materials. 2007. Vol 6. P. 183-191.
2. X. Huang, X. Qi, F. Boey, H. Zhang, Graphene-based composites // Chem. Soc. Rev. 2012. 41. P. 666-686.
3. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., et al. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // Advances in Materials Science and Engineering. 2018. 2018. P. 1-11.

ЗАВИСИМОСТЬ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ ПЕН ОТ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ КАРБОНИЗАЦИИ

**Пономарева Д.В.¹, Тимощук Е.И.¹, Зейналова С.З.¹,
Васильева Е.В.¹, Тахтин В.Ю.¹, Ляпин И.И.¹**

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

DVPonomareva@rosatom.ru

Пористые углеродные материалы, в частности углеродные пены, могут быть использованы в качестве компонентов систем теплоизоляции, электродов и носителей катализаторов, материалов для защиты от электромагнитного излучения и скаффолдов [1,2] для регенерации костной ткани. Благодаря высокой пористости, вследствие этого, большой удельной поверхности, а также прочности, биосовместимости и остеоиндуктивности скаффолды на основе углеродных пористых материалов можно рассматривать как технологический прием третьего поколения [3] в решении вопроса остеозамещения.

Методы получения углеродных пористых материалов разделяются на три основные категории: темплатная карбонизация преформ [4], вспенивание органических прекурсоров углерода [5], карбонизация наполненных микросферами полимеров [6].

В рамках исследования проводился процесс темплатной карбонизации ретикулированного пенополиуретана с пористостью 30, 60 и 80 пор на дюйм поверхности (PPI). Заготовки для карбонизации изготавливались методом импрегнации в спиртовом растворе новолачной фенолформальдегидной смолы, с последующим термическим отверждением и полимеризацией с последующей карбонизацией полученных образцов. Карбонизация осуществлялась в инертной (азот) и восстановительной (пары летучих) среде. Общие характеристики процесса: конечная температура 950 °С, со скоростью подъема температуры 2,5 °С/минуту, изотермическая выдержка в течении 30 минут.

Были исследованы физико-механические и структурные характеристики полученных образцов. Плотность определялась с помощью пикнометрии с использованием гелия на приборе АссиРус II 1340, пористость - расчётным методом. Было установлено, что образцы, полученные в инертной среде, имели истинную плотность и объем пор выше в среднем на 0,3 г/см³ и 0,3 см³/г, соответственно.

Таблица 1.

Характеристика углеродных пен.

Образец	Объемная плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Пористость, %	Объем пор, см ³ /г
PPI30 инертная среда	0,051	1,998	97,4	18,9
PPI60 инертная среда	0,074	2,043	96,4	13,0
PPI80 инертная среда	0,085	2,129	96,0	11,3
PPI30 восстановительная среда	0,053	1,687	96,9	18,4
PPI60 восстановительная среда	0,072	1,711	95,8	13,3
PPI80 восстановительная среда	0,098	1,757	94,4	9,6

Была соотнесена микроструктура образцов, прошедших пиролиз в разных средах: для образцов углеродных пен, полученных при пиролизе в инертной среде, характерно меньшее закрытие пор и отсутствие дефектов структуры по сравнению с образцами углеродных пен той же пористости, прошедших пиролиз в восстановительной среде (Рисунок 1). Отсутствие закрытых пор и целостность стенок крайне важны для применения углеродных пен в качестве скаффолдов для остеозамещения, так как от этих параметров зависит физико-механические характеристики

имплантируемого материала, миграции, пролиферации клеток и васкуляризация в объеме конструкции. Полученные данные предела прочности на сжатие для образцов углеродных пен (таблица 2) свидетельствуют о важности микроструктурных дефектов – показатель прочности образцов углеродных пен, прошедших пиролиз в инертной среде, выше в среднем на 0,3 МПа, что является большой разницей для подобных высокопористых открытоячеистых материалов.

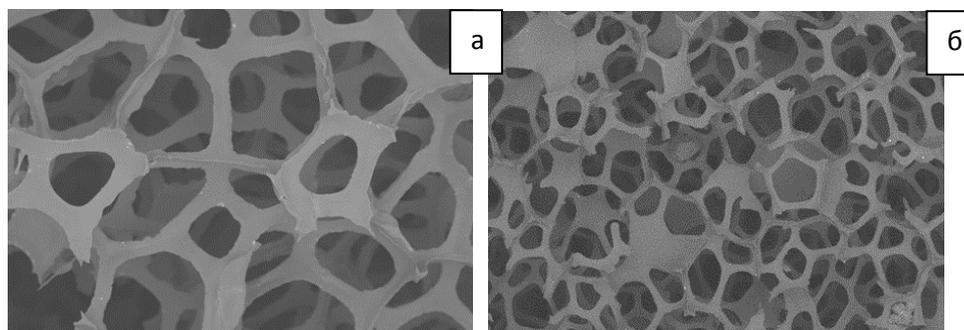


Рисунок 1. Сравнение морфологии поверхности стеклоглерода, полученного карбонизацией в инертной среде (а) и в восстановительной (б).

Таблица 2.

Результаты измерения прочности на сжатие.

Шифр образца	Прочность средняя МПа
РР130 инертная среда	0,57
РР160 инертная среда	0,65
РР180 инертная среда	0,83
РР130 восстановительная среда	0,27
РР160 восстановительная среда	0,32
РР180 восстановительная среда	0,55

Таким образом, при проведении пиролиза в инертной среде, в получаемых углеродных пенах наблюдается отсутствие структурных дефектов и перекрытия ячеек, при этом предел прочности на сжатие и объем пор выше, чем в аналогичных материалах, прошедших пиролиз в восстановительной среде. Для подобных – высокопористых и открытоячеистых материалов – предпочтительной средой для проведения термообработки является инертная (азот или аргон).

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Inagaki, J.S. Qiu, Q.G. Guo, Carbon foam: preparation and application, Carbon 87 (2015) 128–152;
2. M.K. Pec, R. Reyes, E. Sánchez, D. Carballar, A. Delgado, et al., Reticulated vitreous carbon: a useful material for cell adhesion and tissue invasion, Eur. Cell. Mater. 6 (20) (2010) 282-293.
3. L. Polo-Corrales, M. Latorre-Esteves, J.E. Ramirez-Vick, Scaffold Design for Bone Regeneration, J. Nanosci. Nanotech. 14(1) (2014) 15–56.
4. A.Yadav, R. Kumar, G. Bhatia, G. Verma, Development of mesophase pitch derived high thermal conductivity graphite foam using a template method, Carbon 49 (11) (2011) 3622–3630.
5. C. Chen, E.B. Kennel, A.H. Stiller, P.G. Stansberry, J.W. Zondlo, Carbon foam derived from various precursors, Carbon 44 (8) (2006) 1535–1543.
6. L. Zhang, J. Ma, Processing and characterization of syntactic carbon foams containing hollow carbon microspheres. Carbon, 47 (6) (2009) 1451–1456.

ФОРМИРОВАНИЕ C-N СТРУКТУР ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 80 ГПа

Попов М.Ю.¹, Чуркин В.Д.¹, Кульницкий Б.А.¹, Зинин П.В.², Бланк В.Д.¹

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² ФГБУН НТЦ УП РАН, г. Москва

mikhail.yu.popov@mail.ru

Исследовано влияние деформации сдвига на графитоподобный g-C₃N₄ при давлениях до 80 ГПа при комнатной температуре [1]. Исходные аморфные хлопья g-C₃N₄ с ростом давления трансформируются в онионоподобные структуры, в которых содержание азота уменьшается с ростом давления (с 42% в исходном до 1% при 80 ГПа). Доля sp² связей также уменьшается с 1 в исходном образце до 0,62 при повышении давления до 80 ГПа. Такая трансформация образца обусловлена тем, что в диапазоне давлений 55-115 ГПа равновесной фазой является не алмаз, а более плотные онионоподобные структуры, оболочки которых связаны sp³-связями [2, 3].

Объем таких структур под давлением 70 ГПа составляет 4,8 Å³/атом [2]. Атомная фаза азота, стабильная при давлении 70 ГПа [4], имеет объем 5,8 Å³/атом. Гипотетическое соединение β-C₃N₄ [5] имеет объем (6,2 Å³/атом) при нормальных условиях. Экстраполяция этого значения на давление 70 ГПа по аналогии со сжимаемостью алмаза [5] дает объем 6,0 Å³/атом. Следовательно, в случае декомпозиции β-C₃N₄ (7 атомов, объем составляет 7 атомов × 6,0 Å³/атом = 42 Å³) под давлением мы будем наблюдать онионы (3 атома, 3 атома × 4,8 Å³/атом = 14,4 Å³) и атомную фазу азота (4 атома, 4 атома × 5,8 Å³/атом = 23,7 Å³). Общий объем получившихся фаз составляет 38,1 Å³, что меньше, чем у β-C₃N₄ - 42 Å³.

Результаты нашего исследования показывают, что присутствие азота в sp³ связанных C-N структурах при давлениях выше 55 ГПа снижает плотность и, соответственно, углеродные структуры без азота становятся термодинамически более предпочтительны.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Churkin, B. Kulnitskiy, P. Zinin, V. Blank, M. Popov. The Effect of Shear Deformation on C-N Structure under Pressure up to 80 GPa // *Nanomaterials*. 2021, 11, 828.
2. V. D. Blank, V. D. Churkin, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, A. N. Kirichenko, V. N. Denisov, S. V. Erohin, P. B. Sorokin, M.Y. Popov. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds // *Nanotechnology* 2018, 29, 115603.
3. M. Popov, V. Churkin, B. Kulnitskiy, A. Kirichenko, K. Bulatov, A. Bykov, P. Zinin, V. Blank. Transformation of diamond to fullerene-type onions at pressure 70 GPa and temperature 2400 K // *Nanotechnology*. 2020, 31, 315602.
4. M. Popov. Raman and infrared study of high-pressure atomic phase of nitrogen *Physics Letters A* // 2005, 334, 317-325.
5. D.M.Teter, R.J. Hemley. Low-Compressibility Carbon Nitrides. // *Science* 1996, 271, 53.

НАНОАЛМАЗЫ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА ООО НПП «СИДАЛ»

Прибавкин А.Б.¹, Петров Е.А.^{2,3}, Удалова А.Ю.¹

¹ ООО Научно-производственное предприятие «СИДАЛ», г. Качканар

² АО «Федеральный научно-производственный центр «Алтай», г. Бийск

³ Бийский технологический институт Алтайского государственного технического университета им. И. И. Ползунова, г. Бийск

a.pribavkin@yandex.ru

Искусственные алмазы во всём мире относятся к стратегическим материалам, так как играют важную роль в развитии промышленной индустрии.

Детонационные наноалмазы (НА) являются уникальным представителем наноматериалов, сочетающий в себе свойства алмаза и преимущества наноструктур, которые в настоящее время находят все большее применение в науке и технике [1]. Области применения НА определяются дисперсностью кристаллитов, реакционной способностью и агрегативным состоянием порошков НА в различных средах [2].

Производство осуществляют в России (в Дзержинске, Москве, Санкт-Петербурге и др.) и за рубежом (Китай, США).

Производство ООО НПП «СИДАЛ» было создано 2011 году с использованием промышленного опыта «ВНИИМАШ», ФНПЦ «Алтай» и «ЭЛЕКТРОХИМПРИБОР» [1-3].

Производство состоит из участков синтеза, химической очистки, научно-аналитической лаборатории, участков сертификации и упаковки продукции.

На базе предприятия ООО НПП «СИДАЛ» детонационный синтез шихты алмазосодержащей (первичный продукт синтеза) осуществляется в промышленных взрывных камерах объемом 4 м³, с применением охладителей в виде ледяной оболочки, водной оболочки, инертных порошков, инертных газов, а так же в собственных продуктах детонации (рис.1). Возможная масса заряда ВВ от 0,5 до 3 кг. Используются ВВ как индивидуальные (ДНА), так и смеси ВВ с графитом (поликристаллический алмаз) [2-3].

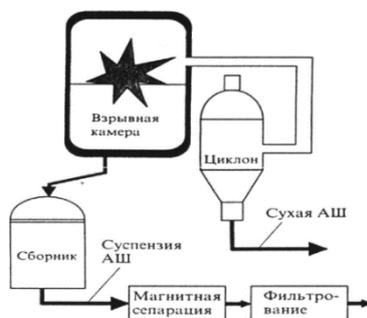


Рис.1 Технологическая схема участка синтеза.

На участок химической очистки поступают первичные продукты синтеза, где происходит обогащение с использованием кислотных и щелочных методов очистки до получения чистых НА порошков.

На базе предприятия в промышленных масштабах мы используем метод окисления натриевой селитрой в расплаве натриевой щелочи. Имеем несколько химических реакторов из нержавеющей стали объемом 80-100 л., а так же ряд дополнительного оборудования.

Научно-аналитическая лаборатория курирует и сопровождает научно-исследовательские работы по исследованию новых ВВ, оптимизации синтеза и химической очистки, с выдачей рекомендаций на производство.

Продукция проходит лабораторный контроль на массовый выход, содержание воды, содержание примесей, содержания углерода.

Степень очистки чистых НА порошков по содержанию не алмазных примесей 0,2–1,0% масс., по содержанию несгораемых примесей 0,1-0,3% масс.

В таблице приведены свойства наноалмазов полученных в условиях промышленного синтеза ООО НПП «СИДАЛ»

Таблица

Основные физико-химические свойства ДНА и поликристаллического алмаза

ПОКАЗАТЕЛИ	ДНА	Поликр. алмаз
Размер кристаллитов (рентгеноструктурный анализ), нм	4,7-5,2	6,8-7,4
Удельная поверхность (адсорбционный, метод БЭТ), м ² /г	220-246	21-32
Размеры частиц (расчет по данным S _{БЭТ}), нм	7,6-8,5	58-89
Элементный состав, %: (анализатор ThermoQuest при сжигании 900 °С)	С	86-88
	Н	0,8-1,2
	О	9,7-10,3
	зольность	0,1-0,3
	Н	1,7-2,1
Плотность, г/см ³ : насыпная пикнометрическая	0,21-0,31	0,78-0,85
	3,05-3,21	3,35-3,48
Температура окисления (ДТА/ТГА), °С: начальная максимальная	540-580	630-650
	590-614	693-714
Теплота сгорания (ДТА), кДж/г	13,7-26,7	13,0-17,1
Диаметр агрегатов в порошке, мкм: среднемассовый медианный	2,5-3,3	2,6-3,2
	2,2-5,6	2,5-3,2
Диаметр агрегатов в суспензии, мкм: (лазерный анализатор Horiba LA 950) средний медианный	35,2-63,4	14,1-21,2
	21,3-48,3	9,1-11,3
Диаметр агрегатов в суспензии после обработки ультразвуком, мкм: средний медианный	2,3-4,7	3,4-6,1
	1,8-5,6	3,0-6,1

Главное отличие ДНА и поликристаллического алмаза заключается в размерах кристаллитов и зернистости частиц. Этим объясняются и другие отличия: по содержанию углерода; реакционной способности; энергонасыщенности и склонности к образованию агрегатов [4].

Так же, в качестве продукции могут выступать первичные продукты синтеза в виде сухого порошка.

Существующая технология при работе одной взрывной камеры и одного реактора позволяет получать не менее 250 кг/мес [4].

ООО НПП «СИДАЛ» готовы выполнять как промышленные, так и экспериментальные заказы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г.В. Сакович, А.С. Жарков, Е.А. Петров. Детонационные наноалмазы. Синтез. Свойства. Применение. // Наука и технологии в промышленности. 2011. № 4. С. 53-61.
2. Е.А. Petrov, А. А. Kolesova, А. В. Pribavkin. Properties of nanodiamonds of industrial detonation synthesis.// International scientific journal "Machines. Technologies. Materials." 2019. Т. 8. №13. С. 373-375.
3. Петров, Е.А. Физико-химические свойства наноалмазов детонационного синтеза / Е.А. Петров, А.А. Колесова, А.В. Балахнина, Н.В. Кузнецова, Н.В. Аверьянова, А.Б. Прибавкин // Южно-Сибирский научный вестник. – 2019. – № 3. – С. 121-125.
4. Удалова А.Ю. Свойства промышленных наноалмазов полученных ударно-волновым и детонационным методами синтеза/ А. Ю. Удалова, Д.А. Прибавкин, А.А. Ветрова, А.В. Балахнина, А.Б. Прибавкин, Е.А. Петров // Перспективы создания и применения конденсированных высокоэнергетических материалов. -2021.- С.102-103.

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРДИФФУЗИОННЫХ МЕМБРАН CsH₂PO₄ И CsHSO₄ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 150 °С МЕТОДАМИ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ

Прокудин С.В.¹, Усеинов А.С.¹, Гребенев В.В.²

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт
сверхтвердых и новых материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ), г. Москва, г. Троицк

² Федеральный научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника»
Российской академии наук, г. Москва

sergei.tisnum@gmail.com

Измерение механических свойств материалов в условиях реальной эксплуатации имеет немаловажное значение. Основными параметрами качества для многих узлов и изделий являются их твердость и модуль упругости. Т.к. многие материалы подвергаются термическому воздействию в процессе эксплуатации, то актуальной задачей является разработка приборов и методов испытаний при высоких температурах, соответствующих реальным условиям эксплуатации.

В данной работе проведены исследования механических свойств и термической стабильности образцов супердиффузионных мембран CsH₂PO₄ и CsHSO₄ в диапазоне температур от 25 °С до 145 °С. Исследуемые объекты относятся к семейству M_mH_n(XO₄)_{(m+n)/2}·yH₂O (M=K, Rb, Cs, NH₄, XO₄ = SO₄, SeO₄, PO₄, AsO₄). Одним из уникальных свойств соединений этого семейства, является аномально высокая протонная проводимость при относительно невысокой температуре (120 – 250 °С в зависимости от состава), возникающая вследствие фазового перехода, когда число кристаллографических позиций для протонов становится больше числа самих протонов, в результате протоны получают возможность диффундировать через весь кристалл. Переход сопровождается увеличением объема на несколько процентов [1]. Эти соединения применяются в качестве мембраны топливного элемента. Проблем у топливных элементов на кислых солях много: низкая механическая прочность мембраны, низкая термическая стабильность, (происходит дегидратация материала мембраны, и при высоких температурах мембрана становится пластичной). С течением времени материал мембраны начинает затекать в газодиффузионный слой электродов, что ведет к прекращению доступа газа к катализатору и реакция прекращается. [1]

Измерение механических свойств проводилось использованием нанотвердомера «НаноСкан-4D» (ГНЦ РФ ТИСНУМ, Россия), оснащенном встраиваемым высокотемпературным модулем [2], позволяющим проводить измерения образцов в диапазоне температур до 400 °С с поддержанием температуры исследуемого образца с точностью до 0,1 °С.

Эксперимент проходил в два этапа. На первом этапе производилась регистрация механического отклика системы индентор-образец в процессе выдержки индентора под нагрузкой 10 мН (рисунок 1) с постепенным нагревом образца. На следующем этапе производилось измерение механических свойств материала мембраны в зависимости от температуры (таблица 1).

Как видно из рисунка 1, в диапазоне температур 130-135 °С для образца CsHSO₄ и 130-140 °С для образца CsH₂PO₄ происходит резкое изменение объема материала. Вероятной причиной такого изменения является фазовый переход 2 рода, при котором низкотемпературная монокристаллическая фаза переходит в смесь кубической и тетрагональной фаз [1]. Исходя из геометрических размеров образца, соответствующее изменение объема не превышает 1%, но этого достаточно, чтобы значительно снизить эксплуатационные характеристики мембраны.

Измерение твердости и модуля упругости образца CsH₂PO₄ производилось методом инструментального индентирования в диапазоне нагрузок от 50 мН до 220 мН и в диапазоне температур от 25 °С до 145 °С. Результаты измерения представлены в таблице 1. Как видно, в диапазоне температур 120-145 °С происходит резкое изменение значений твердости и модуля

упругости, что коррелирует с зависимостью температура-перемещение индентора, представленной на рисунке 1.

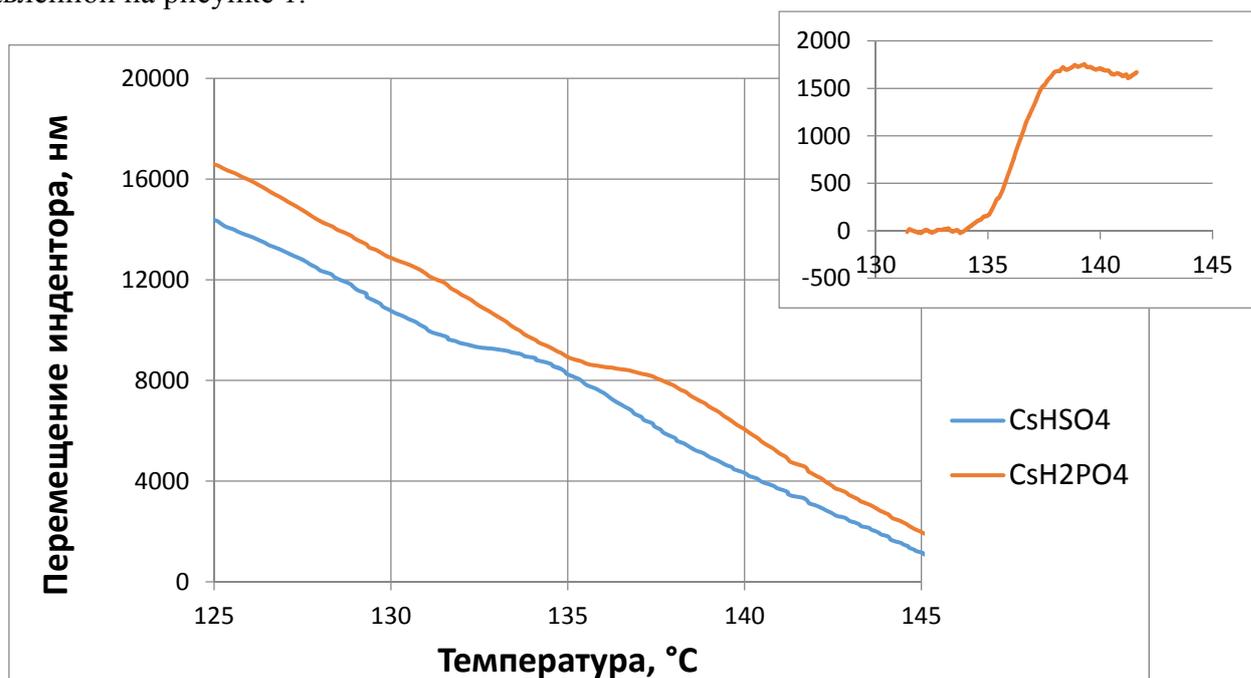


Рис. 1. Зависимость перемещения индентора от температуры для образцов супердиффузионных мембран CsHSO₄ и CsH₂PO₄. На врезке: высота ступеньки при изменении размера образца.

Также, исходя из анализа диаграмм нагрузка-перемещение, полученных на образце CsH₂PO₄ в диапазоне температур от 25°C до 145 °C, видно увеличение доли пластической и уменьшение доли упругой составляющей при температуре 145°C по сравнению с температурой 123°C и ниже, о чем говорит скачкообразное уменьшение модуля упругости с повышением температуры.

Таблица 1

Твердость и модуль упругости

Температура, °C	Твердость, МПа	Модуль упругости, ГПа
25	240±100	17,0±5,5
106	120±30	17,8±3,2
123	110±20	18,3±2,3
145	50±30	3,0±1,2

Подытоживая выше сказанное, супердиффузионные мембраны CsH₂PO₄ и CsHSO₄ имеют значительную термическую нестабильность механических свойств в диапазоне температур их использования, что ведет к уменьшению механической прочности. Подобное поведение механических свойств является, предположительно, следствием фазового перехода с образованием фаз, значительно отличающихся по механическим свойствам, что оказывает негативное влияние на функциональные характеристики топливной сборки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mikheykin A.S., Chernyshov D.Yu., Makarova I.P., Grebenev V.V., Komornikov V.A., Selezneva E.V. Fast proton conduction in Cs₃(HSO₄)₂(H₂PO₄) and Cs₄(HSO₄)₃(H₂PO₄) //Solid State Ionics 305. 2017. P. 30–35
2. Усеинов А.С., Кравчук К.С., Гладких Е.В., Прокудин С.В. Измерение механических свойств методом инструментального индентирования в широком диапазоне температур // Наноиндустрия. 2021. 2. С. 108–119

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В GeV ЦЕНТРАХ В АЛМАЗЕ ПОСРЕДСТВОМ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ В ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Разгулов А.А.^{1,2}, Ляпин С.Г.², Новиков А.П.², Екимов Е.А.²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Москва

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

aleksandr.razgulov@phystech.edu

На протяжении нескольких последних десятилетий примесно-вакансионные центры в алмазе привлекают повышенное внимание исследовательских групп, что во многом обусловлено многообразием их возможных практических применений [1]. Среди упомянутых практических применений особенно выделяется использование в качестве физической реализации кубитов в оптических квантовых сетях обработки и передачи информации. Как известно, одним из важнейших параметров физической системы, претендующей на реализацию кубита, является время спиновой когерентности. В свою очередь, одним из главных факторов, определяющих время спиновой когерентности, является электрон-фононное взаимодействие. Таким образом, определение конкретных механизмов электрон-фононного взаимодействия в примесно-вакансионных комплексах в алмазе является важным условием для дальнейшего развития оптических квантовых сетей обработки и передачи информации на базе вышеупомянутых комплексов.

В настоящее время существует две модели, описывающие электрон-фононное взаимодействие в примесно-вакансионных центрах в алмазе. Первая модель [2, 3], основанная на наличии динамического эффекта Яна – Теллера, рассматривает электрон-фононные процессы (неупругое (NV) и упругое (SiV) рассеяние комбинационного типа) с акустическими фононами E-симметрии в основном и возбуждённом состоянии. В рамках этой модели была предложена зависимость T^5 для ширины бесфононной линии (БФЛ) комплекса NV [3] и зависимость T^3 для ширины и сдвига БФЛ комплекса SiV [2]. Вторая модель [4, 5], основанная на квадратичной электрон-фононном взаимодействии при наличии сильного смягчения упругих постоянных в возбуждённом состоянии, предсказывает зависимости $aT^3 + bT^7$ и $cT^2 + dT^4$ для ширины и сдвига БФЛ. Таким образом, поскольку разные модели дают разные степенные температурные зависимости ширины и сдвига БФЛ, тщательный анализ экспериментально полученных температурных зависимостей может помочь прояснить механизмы электрон-фононного взаимодействия в примесно-вакансионных центрах в алмазе.

В настоящей работе была исследована фотолюминесценция GeV центров в микрокристаллических НРНТ алмазах [6] в широком диапазоне давлений (до 6.9 ГПа) и температур (20-180К). Полученный барический коэффициент положения БФЛ GeV центра ($dE/dp = 3.29(2)$ мэВ/ГПа) позволил впервые разделить вклады температурного уширения решётки и электрон-фононного взаимодействия в температурный сдвиг БФЛ GeV центра. При последующем анализе было установлено, что температурные зависимости как полуширины (Рис. 1(а)), так и вклада электрон-фононного взаимодействия в сдвиг БФЛ GeV центра (Рис. 1(б)) лучше всего описываются полиномами, предложенными во второй модели, что свидетельствует о доминирующем вкладе квадратичного электрон-фононного взаимодействия в температурное уширение и сдвиг БФЛ. Кроме того, в настоящей работе была впервые исследована зависимость энергии квазилокальной колебательной моды от температуры. Было обнаружено, что энергия квазилокальной колебательной моды (КЛКМ) уменьшается с ростом температуры (Рис. 1(в)). В силу отсутствия теоретических моделей данного эффекта в литературе, было предложено качественное объяснение, опирающиеся на ангармонизм данного квазилокального колебания, описанный в работе [7].

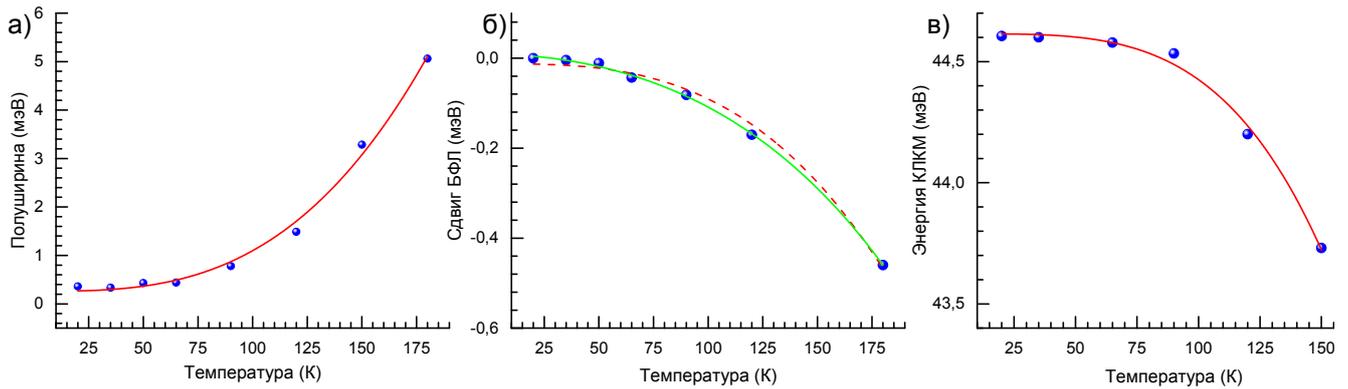


Рисунок 1. Температурная зависимость полуширины БФЛ GeV комплексов, красная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных (синие шарики) полиномом T^3 (а); температурная зависимость сдвига положения БФЛ, зелёной сплошной линии соответствует аппроксимация экспериментальных данных (синие шарики) полиномом $cT^2 + dT^4$ (вторая модель), красная прерывистая – полиномом T^3 (первая модель) (б); температурная зависимость энергии квазилокальной колебательной моды (КЛКМ), красная сплошная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных полиномом свободной степени $a + bT^a$, где $a=3.8(4)$ (в).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта №. 19-12-00407.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aharonovich I., Babinec T., *Single Color Centers in Diamond: Materials, Devices, and Applications*, in *Comprehensive Hard Materials*, V.K. Sarin, Editor. 2014, Elsevier: Oxford. p. 469-491.
2. Jahnke K.D., Sipahigil A., Binder J.M. et al., Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond // *New J. Phys.*, 2015. V. 17, 043011.
3. Fu K.-M.C., Santori C., Barclay P.E. et al., Observation of the Dynamic Jahn-Teller Effect in the Excited States of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond // *Phys. Rev. Lett.*, 2009. V. 103, 256404.
4. Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I., Zero-Phonon Lines: The Effect of a Strong Softening of Elastic Springs in the Excited State // *Phys. Status Solidi B*, 2002. V. 234, P. 644-653.
5. Hizhnyakov V., Boltrushko V., Kaasik H. et al., Phase relaxation in the vicinity of the dynamic instability: anomalous temperature dependence of zero-phonon line // *J. Lumin.*, 2004. V. 107, P. 351-358.
6. Ekimov E.A., Lyapin S.G., Boldyrev K.N. et al., Germanium–vacancy color center in isotopically enriched diamonds synthesized at high pressures // *JETP Lett.*, 2015. V. 102, P. 701-706.
7. Ekimov E.A., Krivobok V.S., Lyapin S.G. et al., Anharmonicity effects in impurity-vacancy centers in diamond revealed by isotopic shifts and optical measurements // *Phys. Rev. B*, 2017. V. 95, P. 094113.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ SnV ЦЕНТРОВ В АЛМАЗЕ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Разгулов А.А.^{1,2}, Ляпин С.Г.², Новиков А.П.², Екимов Е.А.²

¹Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Москва

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

aleksandr.razgulov@phystech.edu

Примесно-вакансионные центры в алмазе привлекают устойчивое внимание исследователей на протяжении уже нескольких десятилетий благодаря широкому кругу перспективных практических применений, среди которых обычно выделяют использования в квантовых сетях обработки и передачи информации, в качестве люминесцентных нецитотоксичных биомаркеров, а также в качестве датчиков температуры в оптической термометрии[1]. В последнее время, в связи с успехами в развитии методов синтеза алмазов, содержащих примесно-вакансионные центры, особое внимание уделяется исследованиям т.н. бивакансионных центров, таких как SiV и GeV, что связано с многообещающими спектроскопическими характеристиками данных комплексов, такими как яркость и малая полуширина бесфонновых линий (БФЛ), а так же меньшая (в сравнении с NV комплексами) спектральная диффузия. В представленной работе были проведены фотолюминесцентные исследования SnV центров в алмазе в широких диапазонах давлений (до 9.8 ГПа) и температур (80-300К). Совместное рассмотрение барических и температурных зависимостей положения и полуширины БФЛ GeV центров позволило нам выделить и исследовать чистый вклад электрон-фононного взаимодействия в температурное уширение и температурный сдвиг БФЛ. В свою очередь, вышеозначенный анализ чистого вклада электрон-фононного взаимодействия позволил нам сделать вывод о доминирующем механизме электрон-фононного взаимодействия в SnV центрах в алмазе.

Барическая зависимость положения БФЛ представлена на Рис. 1(а). Как видно, полученная барическая зависимость во всем диапазоне достигнутых давлений линейна с барическим коэффициентом $dE/dp = 3.52(4)$ мэВ/ГПа. Таким образом, для бивакансионных центров наблюдается тенденция увеличения барического коэффициента с ростом массы и атомного радиуса атома легирующей примеси.

В работе [2] было показано, что полный наблюдаемый сдвиг БФЛ $\Delta E_{total}(T)$ складывается из двух составляющих: вклада температурного расширения решётки $\Delta E_{Latt.}(T)$ и электрон-фононного взаимодействия $\Delta E_{e-ph}(T)$:

$$\Delta E_{total}(T) = \Delta E_{Latt.}(T) + \Delta E_{e-ph}(T) \quad (1)$$

Согласно модели, предложенной в [2], влияние температурного уширения решётки на сдвиг БФЛ $\Delta E_{Latt.}(T)$ может быть рассчитано следующим образом[1, 3]:

$$|\Delta E_{Latt.}(T)| = AB \int_0^T e(T) dT \quad (2)$$

где A – барический коэффициент сдвига БФЛ SnV центра в случае гидростатического давления, B – объёмный модуль упругости алмаза и $e(T)$ коэффициент объёмного расширения алмазной решётки [4]. Таким образом, для корректного описания вклада электрон-фононного взаимодействия $\Delta E_{e-ph}(T)$, в соответствии с (1) из полного наблюдаемого сдвига $\Delta E_{total}(T)$ необходимо вычесть вклад $\Delta E_{Latt.}(T)$.

Полученный в рамках настоящей работы барический коэффициент положения БФЛ A SnV центра позволил впервые выделить и проанализировать вклад электрон-фононного взаимодействия $\Delta E_{e-ph}(T)$ в температурное уширение и сдвиг БФЛ SnV центра. Было установлено, что температурные зависимости как полуширины (Рис. 1(б)), так и сдвига БФЛ (Рис. 1(в)) SnV центров проявляют сильную нелинейность в исследованном диапазоне температур. Это обстоятельство находится в противоречии с моделью электрон-фононного взаимодействия,

основанной на фоновом смешивании подуровней основного и возбуждённого состояний [3, 4]. В то же время, полученные температурные зависимости находятся в хорошем согласии с моделью, основанной на квадратичном электрон-фононном взаимодействии в условиях сильного смягчения упругих постоянных в процессе электронного перехода [5, 6], что свидетельствует о доминирующем вкладе этого механизма в температурное уширение и сдвиг БФЛ.

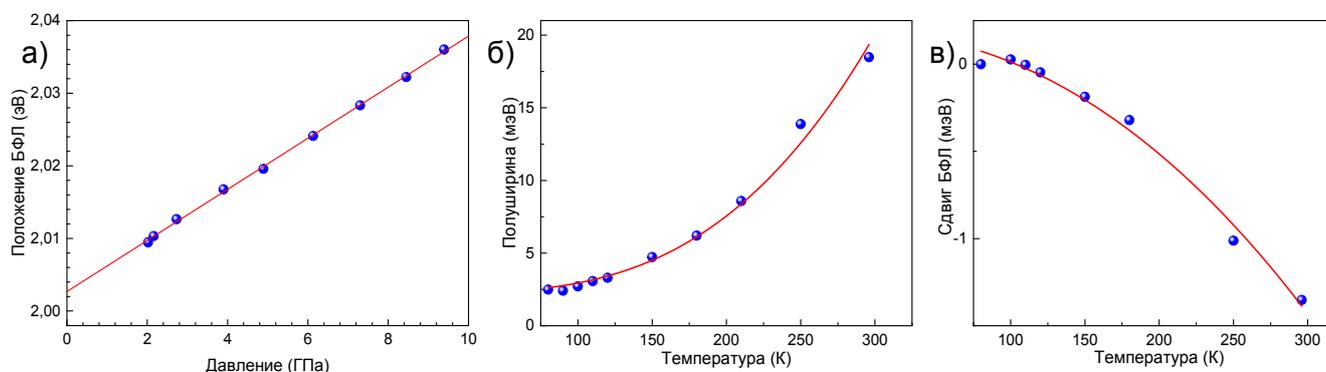


Рисунок 1. Барическая зависимость положения БФЛ SnV комплексов, красная линия соответствует аппроксимации экспериментальных данных (синие шарики) по линейному закону (а); б) температурная зависимость полуширины БФЛ, красной сплошной линии соответствует аппроксимация экспериментальных данных (синие шарики) полиномом T^3 (б); температурная зависимость сдвига положения БФЛ, красной сплошной линии соответствует аппроксимация экспериментальных данных (синие шарики) полиномом $cT^2 + dT^4$ (вторая модель) (в)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта №. 19-12-00407.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aharonovich I., Babinec T., *Single Color Centers in Diamond: Materials, Devices, and Applications*, in *Comprehensive Hard Materials*, V.K. Sarin, Editor. 2014, Elsevier: Oxford. p. 469-491.
2. Davies G., The Jahn-Teller Effect and Vibronic Coupling at Deep Levels in Diamond // *Rep. Prog. Phys.*, 1981. V. 44, P. 787-830.
3. Jahnke K.D., Sipahigil A., Binder J.M. et al., Electron-phonon processes of the silicon-vacancy centre in diamond // *New J. Phys.*, 2015. V. 17, 043011.
4. Fu K.-M.C., Santori C., Barclay P.E. et al., Observation of the Dynamic Jahn-Teller Effect in the Excited States of Nitrogen-Vacancy Centers in Diamond // *Phys. Rev. Lett.*, 2009. V. 103, 256404.
5. Hizhnyakov V., Kaasik H., Sildos I., Zero-Phonon Lines: The Effect of a Strong Softening of Elastic Springs in the Excited State // *Phys. Status Solidi B*, 2002. V. 234, P. 644-653.
6. Hizhnyakov V., Boltrushko V., Kaasik H. et al., Phase relaxation in the vicinity of the dynamic instability: anomalous temperature dependence of zero-phonon line // *J. Lumin.*, 2004. V. 107, P. 351-358.

ВЫЯВЛЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СФОРМИРОВАВШЕЙСЯ СТРУКТУРЫ КОКСА ИЗ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ПЕКА

Родионова А.С., Максимова Д.С., Клеусов Б.С.

АО «НИИГрафит», г. Москва

AnSRodionova@rosatom.ru

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) с высокими удельными физико-механическими характеристиками и жаропрочностью, сохраняющие упруго-прочностные свойства до температур 2000-2400 °С активно применяются в авиационной и ракетно-космической технике.

Необходимые свойства данных материалов во много достигаются за счёт многократного повторения высокотемпературных технологических операций формирования углеродной матрицы.

Цель данного исследования: сравнение особенностей сформированной структуры исходного кокса из высокотемпературного пека после проводимого в газостате процесса пропитки и карбонизации под давлением (ПКД) и кокса, прошедшего высокотемпературную обработку (ВТО) без давления.

Объект исследования: исходный кокс из высокотемпературного пека после ПКД, отобранный из контейнера газостата с верхней и нижней его частей, и кокс, прошедший последовательно от 1 до 4 процессов ВТО. Продолжительность одного процесса составляет 60 минут.

В ходе работы определяли рентгеноструктурные характеристики кокса: межплоскостное расстояние d_{002} , степень графитации g и размеры кристаллитов L_a и L_c . Исследование выполнено на дифрактометре Bruker D8 Advance. Обработка данных проводилась с помощью программы TOPAS (одним структурным компонентом). Определение массовых долей углерода и водорода выполнено на элементном анализаторе EuroEA-3000, посчитано их соотношение.

Сравнительный анализ степени совершенствования кристаллической структуры исходного и прошедшего ВТО кокса показал, что время выдержки с 0 до 60 минут оказывает существенное влияние на процесс формирования структуры: базисные плоскости упорядочиваются, а межплоскостное расстояние d_{002} значительно сокращается (с 0,36 до 0,34 нм), углеродные слои азимутально упорядочиваются при повышении температуры обработки до 2200 °С.

Выше 2000 °С идёт образование трёхмерно-упорядоченной структуры, сопровождаемое резким ростом размеров кристаллитов: L_c с 1,4 до 24 нм и L_a с 1,8 до 49 нм. С увеличением времени выдержки до 240 мин наблюдается существенный спад отношения Н/С с 1,13 до >0,01 мас%.

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ГРАФИТОВОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА ТЕМПЕРАТУРОПРОВОДНОСТЬ НАПОЛНЕННЫХ ТЕПЛОРАССЕИВАЮЩИХ ПЛЕНОК

Романов Н.С.^{1,2}, Данилов Е.А.¹, Варламов С.А.^{1,3}, Ворхлик А.В.^{1,3}

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

³ МГТУ им. Н.Э. Баумана, г. Москва

533west484@gmail.com

Одним из ключевых факторов для штатного и бесперебойного функционирования электронных устройств является быстрый и эффективный отвод тепла[1], что достигается использованием различных систем охлаждения (радиаторы, тепловые трубки, элементы Пельтье и др.). Однако при непосредственном контакте электронного устройства и системы охлаждения из-за шероховатостей поверхностей фактическая площадь теплопередачи составляет около 1–2% от общей геометрической площади[2]. Термоинтерфейсы, помещаемые между системой охлаждения и электронным устройством, могут значительно увеличить поверхность теплопередачи, снизить рабочую температуру устройства и помочь устранить локальные перегревы[1].

Одним из самых распространенных типов термоинтерфейсов являются термопрокладки[1], которые представляют собой наполненные полимеры и обладают следующими преимуществами: гибкость, высокая технологичность при получении и монтаже, возможность обеспечения необходимых электроизоляционных требований, а также возможность получения материалов с заданной анизотропией коэффициента теплопроводности. Последнее особенно важно для оптимального распределения тепловых потоков в термоинтерфейсе и устранения локальных перегревов. Использование слоистых наполнителей с большим аспектным отношением (2D-материалов) способствует увеличению анизотропии теплопроводности термоинтерфейсов, а также снижению порогов перколяции. Одним из лучших методов получения 2D-материалов является жидкофазная эксфолиация с применением ультразвука[3].

Для получения образцов на основе поливинилиденфторида (ПВДФ) в качестве наполнителя использовался природный графит марки ГСМ-2 (ИГ, от «исходный»). Влияние способа измельчения исследовалось применением обработанного на вибрационном истирателе ИВЧ-3 в течение 90 минут (ВГ), или эксфолиированного графита (ЭГ); последний был получен обработкой ультразвуком в течение 15 часов на опытно-промышленной установке разработки АО «НИИГрафит» с активным погружным генератором типа «Булава-М» (пиковая электрическая мощность 8 кВт, частота 21,5 кГц). Загрузка составляла 30 г природного графита марки ГСМ-2, 5 л изопропанола, 3 г неионогенного фторсодержащего ПАВ, разработанного АО «ГИПХ».

Пленки получали смешением ПВДФ и диметилформамида (ДМФА) на верхнеприводной фторопластовой пропеллерной мешалке при температуре 60°C до полного растворения ПВДФ. Затем к раствору добавляли наполнитель и перемешивали с помощью погружного диспергатора IKA Ultra Turrax T25 в течение 6 минут (скорость 13500 об./мин.) Полученную смесь дегазировали под вакуумом. Пленки получали литьем на поверхность стекла в форму нужной конфигурации с последующей сушкой (100°C – 60 мин., 135°C – до постоянной массы). Коэффициент температуропроводности определяли методом лазерной вспышки на установке LFA 457 MicroFlash® (Netzsch, Германия) в соответствии со стандартом ASTM E1461-13.

Из данных рис. 1 видно, что температуропроводность закономерно растет с увеличением содержания наполнителя; композиционные пленки (КП) на основе ЭГ обладают повышенными значениями температуропроводности по сравнению с КП на основе ВГ и ИГ. Это можно объяснить тем, что ЭГ по сравнению с ИГ и ВГ обладает меньшими размерами и большим аспектным отношением. Также видно, что система ПВДФ-ВГ отличается значительно меньшими значениями температуропроводности во всех направлениях вследствие того, что ВГ обладает

более дефектной структурой по сравнению с ИГ и ЭГ (вибрационное истирание - неселективный метод измельчения, который за счет высокой удельной энергонагруженности и значительной роли взаимных соударений частиц может вносить большое количество дефектов в структуру графита). Анизотропия теплопроводности (рис. 2) при этом также не превышает 2,3.

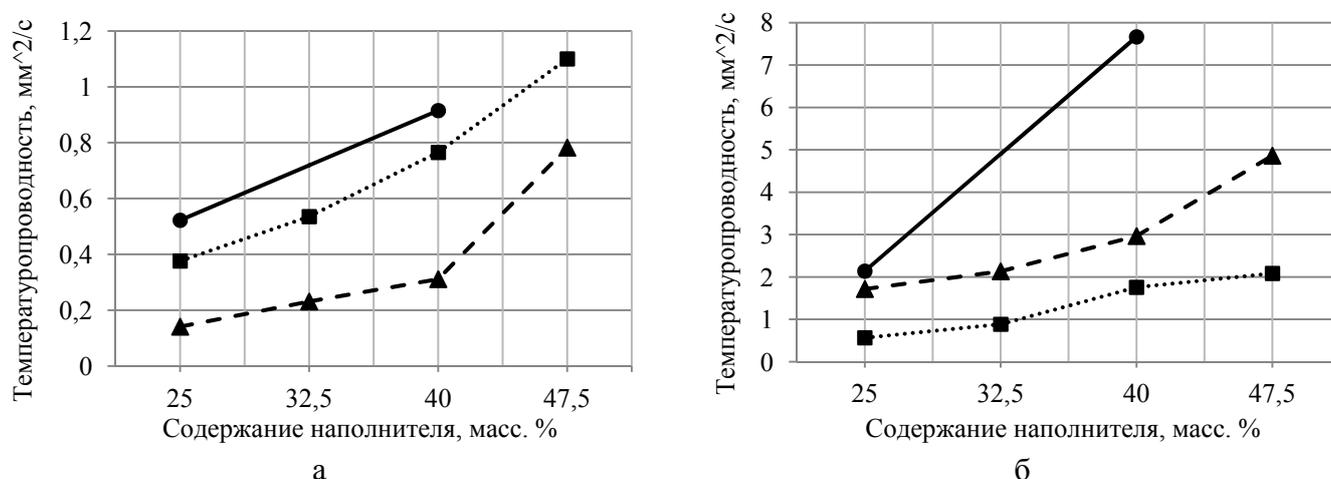


Рис. 1. Зависимость теплопроводности по толщине (а) и в плоскости пленки (б) от содержания наполнителя; ▲ – ИГ, ■ – ВГ, ● – ЭГ

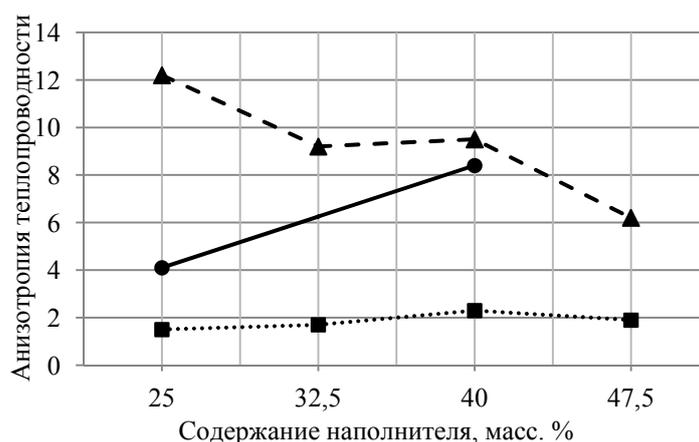


Рис. 2. Зависимость анизотропии теплопроводности (отношение теплопроводности в плоскости пленки к теплопроводности по толщине пленки) от содержания наполнителя. ▲ – ИГ, ■ – ВГ, ● – ЭГ

Из рис. 2 видно, что наблюдается высокая анизотропия свойств системы ПВДФ-ИГ в области небольших наполнений, что может быть связано с повышенными средними размерами и массой частиц ИГ. Это приводит к их ускоренному гравитационному оседанию в процессе сушки до завершения гелификации связующего; таким образом, частицы ИГ ориентируются около одной из сторон пленки. С повышением наполнения межчастичное взаимодействие и пространственные факторы приводят к снижению анизотропии. С другой стороны, для системы ЭГ-ПВДФ анизотропия растет с увеличением содержания наполнителя и достигает 8,4 при 40 масс. %, что с учетом более высоких значений теплопроводности во всех направлениях делает ЭГ привлекательным материалом для изготовления перспективных теплорассеивающих устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hansson J. Novel nanostructured thermal interface materials: a review / Hansson J., Nilsson T.M.J., Ye L., Liu J. // International Materials Reviews – 2017. – 25 p.
2. Prasher R. Thermal interface materials: historical perspective, status, and future directions. // Proc IEEE – 2006. – Vol. 94 No. 8. P.1571–1586.
3. Zhang H. Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials. // ACS Nano – 2015. – Vol. 9, No. 10. P.9451–9469.

СТРУКТУРНЫЕ И ЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Савичев И.А.¹, Таикин А.Ю.¹, Шешин Е.П.¹

¹Московский Физико-Технический Институт, Лаборатория вакуумной и СВЧ электроники

ilya.savichev@phystech.edu

Сегодня разработка эффективных, прочных, недорогих в производстве, безвредных для окружающей среды источников света широкого применения является задачей, решение которой еще не было найдено [1]. Лампы накаливания имеют низкий КПД, в связи с чем они недоступны в ряде стран. Флуоресцентные лампы имеют хороший КПД, но содержат ртуть, токсичный металл, который сложен в утилизации. Светодиоды широко распространены, обладают хорошими световыми характеристиками, маленькими размерами и большим временем работы. Недостаток диодов заключается в их высокой чувствительности к температуре. Катодлюминесцентные лампы имеют много преимуществ в сравнении с вышеупомянутыми кандидатами и могут быть использованы в широком ряде применений [2]. Температурная чувствительность данных ламп низка, они могут работать от -50 до +110 °С и выше. Потенциально данные лампы обладают высоким показателем светового потока (110 люмен / Вт) [3]. Размеры и конфигурации подобных ламп могут изменяться и варьироваться, что позволит получить как высокогабаритные лампы высокой мощности, так и малогабаритные лампы. Благодаря всем вышеупомянутым преимуществам катодлюминесцентные лампы можно считать многообещающим источником излучения универсального применения. Волокна на основе углеродных нанотрубок имеют многообещающие эмиссионные характеристики [4], [5].

В данной работе в качестве катода использовалось состоящее из углеродных нанотрубок (УНТ) волокно диаметром 40 мкм. Волокна были предварительно остеклованы в трубку диаметром 3 мм, из которой был сделан катод высотой 1 см. Катод вместе с анодным экраном диаметром 6 см, на который был нанесен люминофор, были помещены в вакуумную камеру. Давление в камере во время эксперимента составляло порядка 10^{-6} Торр.

На анод подавался высокий положительный потенциал, катод был заземлен. Напряжение между двумя электродами устанавливалось так, чтобы происходила эмиссия электронов. Для определения эмиссионных свойств измерялась зависимость тока катода от времени при постоянном напряжении. Для сравнения на рисунке 1 показаны зависимости токов через катоды, состоящих из УНТ и из ПАН волокон.

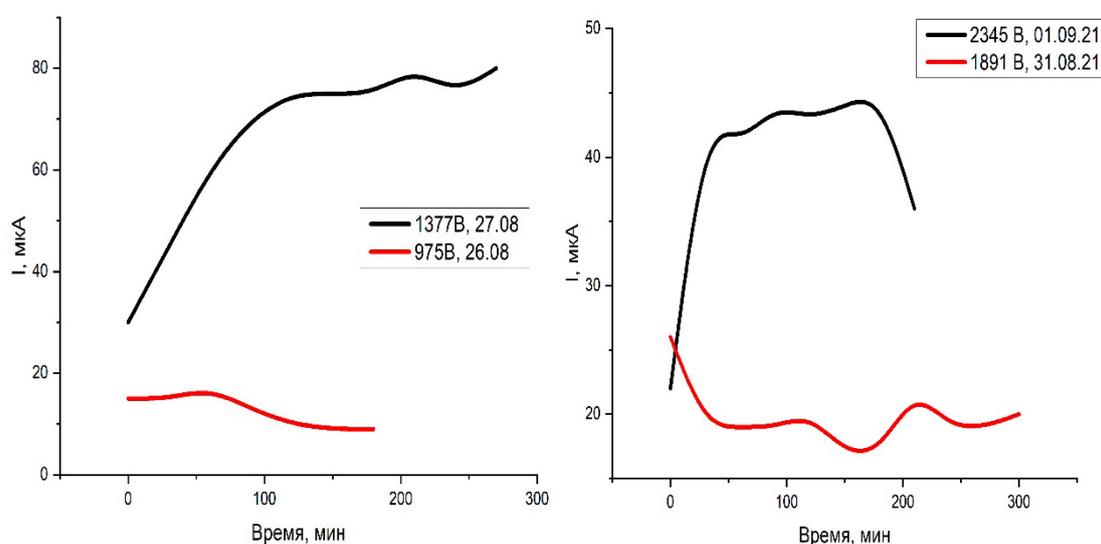


Рис. 1. Зависимость тока катода от времени для УНТ-катода (слева) и для ПАН-катода (справа).

Для качественного определения прочностных характеристик катодов из углеродных материалов была применена сканирующая электронная микроскопия. Фотографии были получены при использовании растрового электронного микроскопа JEOL JSM 7001F. Фотографии катодов до и после эксперимента показаны на рисунке 2.

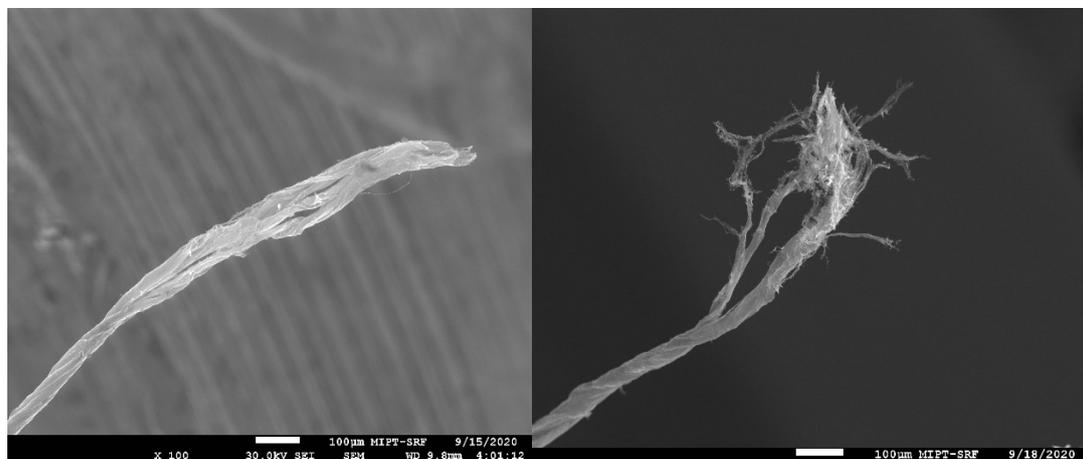


Рис.2. Фотографии катода из УНТ волокна диаметром 40 мкм до эксперимента (слева) и после эксперимента (справа)

Катоды из углеродных нанотрубок показали хорошие эмиссионные характеристики, достаточные для использования их в эмиссионных лампах. Несмотря на малые размеры катодов, они способны выдерживать высокие токи и сильные электрические поля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bugaev, A. S., Kireev, V. B., Sheshin, E. P., & Kolodyazhnyj, A. J. (2015). Cathodoluminescent light sources: status and prospects. *Physics-Uspexhi*, 58(8), 792.
2. Egorov, N. V., & Sheshin, E. P. (2017). On the current state of field-emission electronics. *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 11(2), 285-294.
3. Vereschagina, N. Y., Danilkin, M. I., Kazaryan, M. A., Ozol, D. I., Sheshin, E. P., & Spassky, D. A. (2018, April). Cathodoluminescent UV-radiation sources. In *International Conference on Atomic and Molecular Pulsed Lasers XIII* (Vol. 10614, p. 106141F). International Society for Optics and Photonics.
4. Baturin, A. S., Yeskin, I. N., Trufanov, A. I., Chadaev, N. N., Sheshin, E. P., & Tchessov, R. G. (2003). Electron gun with field emission cathode of carbon fiber bundle. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, 21(1), 354-357.
5. Sheshin, E. P. (1999). Field emission of carbon fibers. *Ultramicroscopy*, 79(1-4), 101-108.

СТРУКТУРА УГЛЕРОДНОГО КАРКАСА В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ВИСКОЗНОГО ВОЛОКНА ДОПИРОВАННОГО МОЛИБДЕНОМ

Саенко Н.С.¹, Железнов В.В.¹

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

saenko@ich.dvo.ru

В работе исследуется структура композитов, полученных при различных температурах отжига из вискозного волокна допированного молибденом. Профили рентгеновского рассеяния порошков всех рассматриваемых композитов $I_{\text{exp}}(2\theta)$ можно аппроксимировать суммой лоренцианов и фонового рассеяния $I_0(2\theta)$ в виде полинома четвертой степени от $1/2\theta$, отражающего вклады в спектр фонового рассеяния (за счет малоуглового рассеяния, рассеяния на неупорядоченных атомах, рассеяния молекулами воздуха и других факторов) [1]. Результаты аппроксимации рентгеновских дифрактограмм композитов полученных при различных температурах представлены на рис. 1. Во всех экспериментальных дифрактограммах (рис. 1) можно выделить отражения (002), (10), (004), (11) характерные для турбостратных мультислойных нанографенов с максимумами соответственно вблизи 2θ : 23, 42, 49 и 80° [2, 3]. Кроме того, в аппроксимациях композитов К3 и К4, можно выделить лоренциан с максимумом при $2\theta \approx 20^\circ$ – так называемый γ -пик [4-6]. Дополнительные узкие компоненты при $2\theta \sim 26, 32, 37, 40, 62, 75^\circ$ в аппроксимации могут быть отнесены к рассеянию на нанокристаллитах оксида молибдена и карбидов молибдена. При температурах больше 950°C отношение интегральной интенсивности фона $I_0(2\theta)$ к суммарной интенсивности используемых в аппроксимации лоренцианов значительно увеличивается. Этот факт можно объяснить увеличением при этих температурах доли неупорядоченных атомов (а также групп атомов) в образце.

Средний латеральный размер (L_a) малых упорядоченных областей в углеродных слоях, толщина упакованных стопок таких областей (L_c), среднее межатомное расстояние (r_{C-C}) в упорядоченных областях углеродного каркаса и среднее межслоевое расстояние (d) в их стопках были определены из параметров соответствующих лоренцианов с помощью формулы Шеррера и выражений Брэгга. Среднее число слоев M в стопках упорядоченных областей было определено с помощью очевидного выражения $M=L/d+1$. Указанные структурные параметры для композитов, полученных при различных температурах, приведены в таблице.

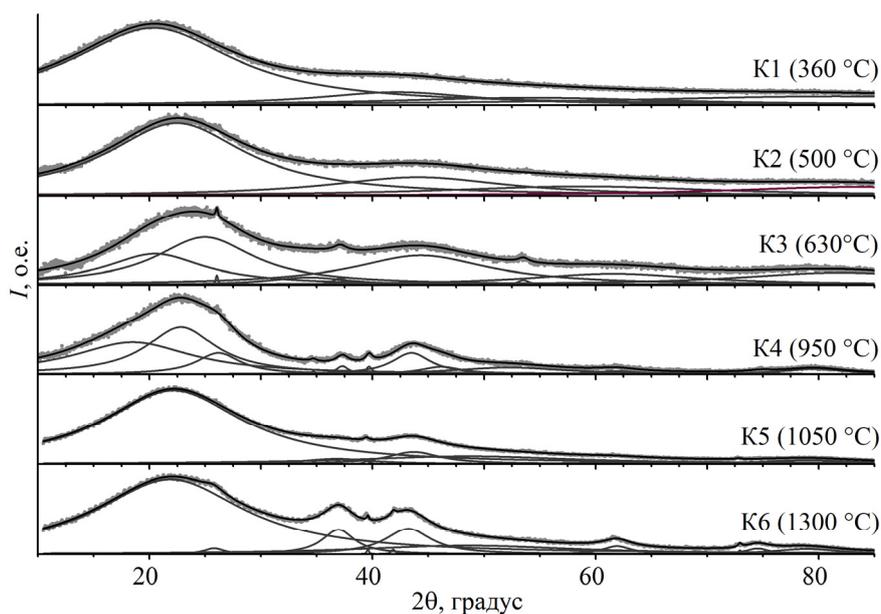


Рис. 1. Аппроксимация рентгеновских дифрактограмм ряда композитов К1-К6, полученных из вискозного волокна допированного молибденом при различных температурах отжига, после вычета вклада фонового рассеяния

Структурные параметры углеродного каркаса, полученные из параметров аппроксимаций соответствующих рентгеновских дифрактограмм композитных материалов К1-К6

Образцы	Параметры, в нм				M
	<i>d</i>	<i>L_c</i>	<i>r_{C-C}</i>	<i>L_a</i>	
Композит К1 (360 °С)	0,442	0,44	0,1426	0,87	2,01
Композит К2 (500 °С)	0,395	0,51	0,1368	0,81	2,29
Композит К3 (630 °С)	0,356	0,72	0,1361	1,00	2,02
Композит К4 (950 °С)	0,389	1,02	0,1386	3,51	3,62
Композит К5 (1050 °С)	0,401	0,52	0,1380	2,62	2,29
Композит К6 (1300 °С)	0,406	0,48	0,1395	3,01	2,18

Примечание: Смысл обозначений приведен в тексте.

Далее рассмотрим изменения структурных параметров углеродного каркаса в композитах при различных температурах отжига. Упорядоченные углеродные области в композитах, полученных при температурах от 360 до 630 °С, характеризуются средним латеральным размером 0,8-1 нм. Приблизительно такой же латеральный размер имеют молекулы коронена, состоящие из 24 атомов углерода. Композиты, полученные при температурах от 950 до 1300 °С, имеют значительно более протяженные упорядоченные участки углеродной сетки. Следует отметить, что расстояние между упорядоченными углеродными областями всех образцов кроме композита К3 значительно превосходит межслоевое в турбостратном углероде [7, 8]. Этот факт может свидетельствовать, о наличии в межслоевом пространстве указанных образцов функциональных групп связанных с углеродной сеткой [9] или же атомов и молекул внедрения [10]. Расстояние между углеродными слоями уменьшается в образцах от 360 до 630 °С, а от 950 до 1300 °С – увеличивается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 0205-2021-0001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Sisu C., Iordanescu R., Stanciu V. et al. Raman spectroscopy studies of some carbon molecular sieves // Dig. J. Nanomater. Bios. 2016. V. 11, N 2. P. 435–442.
2. Iwashita N., Park C.R., Fujimoto H. et al. Specification for a standard procedure of X-ray diffraction measurements on carbon materials // Carbon. 2004. V. 42. P. 701–714.
3. Warren B.E. X-ray diffraction in random layer lattices // Phys. Rev. 1941. V. 59. P. 693–698.
4. Boruah R.K., Saikia B.K., Baruah B.P., Dey N.C. X-ray scattering study of the average polycyclic aromatic unit in Ledo coal // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41, N 1. P. 27–30.
5. Biennier L., Georges R., Chandrasekaran V. et al. Characterization of circumstellar carbonaceous dust analogues produced by pyrolysis of acetylene in a porous graphite reactor // Carbon. 2009. V. 47, N 14. P. 3295–3305.
6. Saenko N.S., Ziatdinov A.M. The small-angle γ -band of the X-ray diffraction for nanographite powder and its approximation by full-profile analysis // Mater. Today: Proc. 2018. V. 5, N 12, Part 3. P. 26052–26057.
7. Biscoe J., Warren B.E. An X-ray study of carbon black // J. Appl. Phys. 1942. V. 13. P. 364–371.
8. Oberlin A., Bonnamy S., Oshida K. Landmarks for graphitization // Tanso. 2006. V. 224. P. 281–298.
9. Зиятдинов А.М., Саенко Н.С., Скрыльник П.Г. Оксид графена и его термически восстановленные наноструктурированные производные: получение и комплексное исследование свойств // ЖНХ. 2020. Т. 65, N. 1. С. 131–144.
10. Dresselhaus M.S., Dresselhaus G. Intercalation compounds of graphite // Adv. Phys. 1981. V. 30. P. 139–326.

СООТНОШЕНИЕ АТОМОВ НИКЕЛЯ И УГЛЕРОДА КАК РЕШАЮЩИЙ ФАКТОР ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА ГРАФЕН-НИКЕЛЬ

Сафина Л.Р.¹, Мурзаев Р.Т.², Крылова К.А.^{1,2}, Баимова Ю.А.²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

safli@mail.ru

Композиты на основе полиморфов углерода и наночастиц металлов имеют малый вес, высокую жесткость и превосходные механические свойства, которые могут играть важную роль для разработки различных современных материалов. В данной работе методом молекулярной динамики исследуется влияние соотношения атомов металла и углерода на формирование композита графен-никель.

Одним из перспективных методов создания композитов металл-графен является отжиг с последующим гидростатическим сжатием при повышенных температурах [1, 2]. Для получения композита используются свернутые чешуйки графена, заполненные наночастицами никеля, состоящие из 21 и 78 атомов. Всего в трехмерной структуре Ni_{21} – 1344 и Ni_{78} – 4992 атомов, а число атомов углерода – 16138. Первым этапом структуры выдерживаются при комнатной температуре 300 К. Далее прикладывается гидростатическое сжатие для устранения больших пор между единичными элементами композита. Вид структур, содержащие разные размеры наночастиц никеля, после устранения пустот между единичными элементами, приведен на рис. 1. Для того, чтобы сформировать единый композитный материал, к структуре прикладывается гидростатическое сжатие при 1000 К до максимально возможных плотностей. Чтобы определить влияние количества атомов металла и углерода на формирование композита, применяется одноосное растяжение. Численные эксперименты проводились в свободно распространяемом пакете молекулярно-динамического (МД) моделирования LAMMPS.

С целью описания и исследования наноструктур методом МД необходимо задавать потенциалы межатомного взаимодействия для всех частиц. Одним из простых и при этом эффективных потенциалов межатомного взаимодействия является потенциал Морзе. Он используется для описания взаимодействия Ni-C и Ni-Ni, параметры которых предложены в [3, 4]. Для описания взаимодействия C-C использовали потенциал AIREBO.

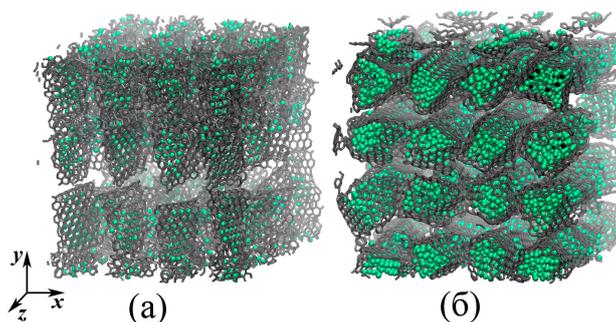


Рис. 1. Начальная структура композита графен-никель, содержащего в порах наночастицы (а) Ni_{21} и (б) Ni_{78} . Серым показаны атомы углерода, зеленым – атомы наночастиц Ni.

Для оценки прочности полученного композита структуру после гидростатического сжатия подвергают растяжению вдоль направления x . На рис. 2 представлены кривые напряжение-деформация в процессе одноосного растяжения. Как видно, размер наночастиц Ni играет важную роль в прочности композита. Например, для композита с Ni_{21} наблюдается самое высокое растягивающее напряжение, примерно 188 ГПа, в то время как для структуры с Ni_{78} это значение в три раза ниже. С увеличением количества наночастиц Ni прочность композита снижается. Это можно объяснить тем, что более крупные наночастицы полностью заполняют полость чешуйки и,

следовательно, деформирование и появление новых химических связей между единичными элементами затруднено. Из вставки к рис. 2 можно заключить, что перед растяжением ($\varepsilon = 0.0$) только композит графен-Ni₂₁ за счет небольшого размера наночастиц выглядит однородно: нанокластеры никеля и чешуйки графена хорошо перемешались. В структуре графен-Ni₇₈ заметны металлические наночастицы, которые не успели расплавиться и равномерно распределиться по всей структуре. Однако в процессы растяжения, наночастицы Ni₇₈ взаимодействуют с листом графена со слабыми силами Ван-дер-Ваальса и более равномерно распределяются. Структура после растяжения практически выглядит однородным ($\varepsilon = 5.0$). Важно также обратить внимание, на то, что несмотря на очень высокую приложенную деформацию, все структуры целые и без каких-либо пор.

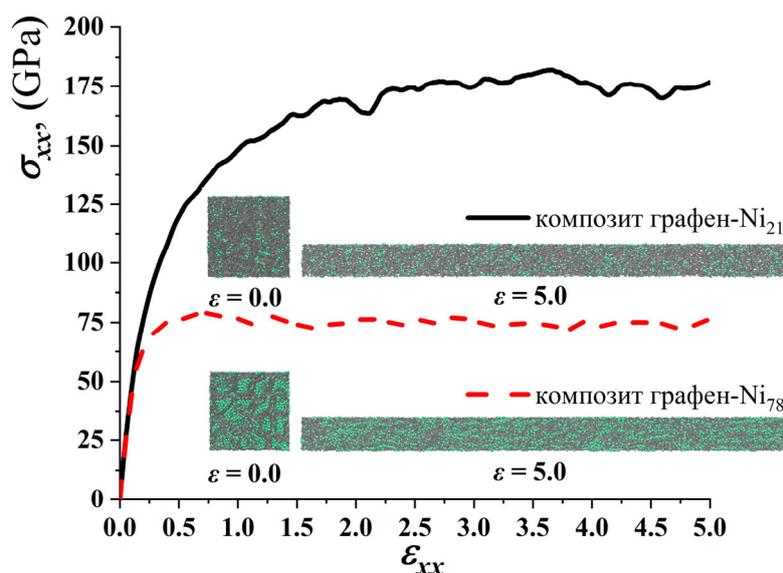


Рис. 2. Кривые напряжение-деформация и структуры композиционных материалов до и после одноосного растяжения. Серым показаны атомы углерода, зеленым – атомы наночастиц Ni.

В результате исследования было выявлено, что отжиг при комнатной температуре с последующим гидростатическим сжатием при 1000 К может быть использовано для получения композита никель-графен. Установлено, что количество атомов сильно влияет на процесс формирования композита. С увеличением количества атомов никеля, уменьшается прочность материала. Наибольшей прочностью обладает композит с наименьшим числом атомов никеля (графен-Ni₂₁), поскольку наночастицы внутри чешуек графена начинают плавиться, а это облегчает процесс смешивания атомов никеля и углерода. Следовательно, для получения композита с улучшенными механическими свойствами рекомендуется использовать небольшое количество атомов и размер наночастиц никеля.

Авторы благодарят Российский научный фонд (грант №20-72-11012).

ЛИТЕРАТУРА

1. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // *Micro and Nano Letters*. 2018. V. 13. P. 160-164.
2. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse potential function to cubic metals // *Physical Review*. 1959. V.114. P. 687–690.
3. Krylova K.A., Safina L.R., Murzaev R.T., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Effect of nanoparticle size on the mechanical strength of Ni–graphene composites. // *Materials*. 2021, V. 14. №11. P. 3087.
4. Safina L.R., Baimova J.A., Krylova K.A., Murzaev R.T., Mulyukov R.R. Simulation of metal-graphene composites by molecular dynamics: a review // *Letters on Materials*. 2020, V. 10. №3. P. 351-360.

СВОЙСТВА ФТОРУГЛЕРОДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА ЛЕЙКОСАПФИРЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ С ПОМОЩЬЮ МОЩНОГО K_rF-ЛАЗЕРА

Сергеев П.Б.¹, Кравчук К.С.², Морозов Н.В.¹

¹ ФГБУН Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, г. Москва, г. Троицк

² ФГБНУ “Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов”, г. Москва, г. Троицк

sergeevpb@lebedev.ru

В [1] была показана возможность синтеза фторуглеродных (C:F) нанопокровтий на поверхности титана при отжиге тонкого слоя фторуглеродного масла (ФМ) импульсами излучения мощного эксимерного электронно-пучкового K_rF-лазера (K_rF-ЭПЛ). Полученные нанопленки толщиной до 60 нм имели модуль Юнга на уровне 130 ГПа и твердость около 5 ГПа. Это, примерно, в 3 раза меньше, чем у фторографена, но в 300 раз больше, чем у фторопласта. Такие уникальные прочностные характеристики указывают на необходимость более детального изучения этих очень перспективных нанопокровтий и выявления условий их синтеза.

Целью данной работы было исследование свойств C:F нанопокровтий осаждаемых из лазерной плазмы на поверхность лейкосапфира. Выбор этого прозрачного материала был продиктован необходимостью определения не только прочностных, но и оптических свойств синтезируемых нанопокровтий, что важно для понимания их структуры. Квадратные лейкосапфировые пластины с гранью 15 мм и толщиной 3 мм были нарезаны из одного небольшого кристалла. Рабочие плоскости пластин были отполированы по четвертому классу чистоты. Выбор геометрии, как и материала подложек, был обусловлен требованием на их максимальную прочность к ударным нагрузкам с амплитудой $\sim 10^8$ Па, возникающим при образовании лазерной плазмы на поверхности пластин при интенсивностях лазерного излучения (ЛИ) ~ 100 МВт/см² [2].

Как и ранее [1-2], в экспериментах использовался электронно-пучковый K_rF-лазер установки ЭЛА [4]. Установка позволяет генерировать импульсы ЛИ на длине волны 248 нм с энергией до 10 Дж при длительности около 80 нс. Энергия ЛИ контролировалась в каждом импульсе. В данных экспериментах фокусировка ЛИ обеспечивала однородную засветку пятна диаметром 9 мм. Рабочая плотность энергии ЛИ (F) в таком пятне достигала 10 Дж/см², а интенсивность – 120 МВт/см². Неизменными остались и все прочие детали экспериментов. В частности, в качестве покровного материала на рабочие грани пластин наносились тонкие слои все того же фторуглеродного масла [1].

Для максимального сближения условий лазерного осаждения C:F нанопленок на титановую фольгу [1] и на подложку из Al₂O₃ бралась следующая компоновка материалов. На выходную грань лейкосапфировой подложки наносился слой ФМ, а на него накладывалась титановая фольга толщиной 14 мкм. Фольга прижималась к подложке скотчем. В данной схеме излучение K_rF-лазера подводилось к слою ФМ на титане через подложку из Al₂O₃. В результате, осаждение C:F нанопленок из лазерной плазмы происходило одновременно и на поверхность титана, и на Al₂O₃. Толщина облучаемого лазерным излучением слоя ФМ в этой схеме определялась шероховатостью титановой фольги и была около 2 мкм. Проверялась также возможность синтеза C:F нанопленок при отжиге лазерным излучением слоя ФМ на передней грани сапфировых пластинок. В этом случае толщины слоев ФМ варьировались в пределах от 1 до 10 мкм.

Все участки на лейкосапфировых пластинках, на которых в разных режимах отжигались слои ФМ импульсами излучения K_rF-ЭПЛ, обследовались на спектрофотометрах в диапазоне от 0.19 до 6 мкм. Полученные в цифровом формате спектры пропускания чистых пластин Al₂O₃ и пластин с нанопокровтиями позволили выделить спектры поглощения синтезированных нанопленок. Несмотря на то, что толщины этих пленок менялись примерно от 50 до 100 нм, их

спектры поглощения в видимом диапазоне были очень близки спектрам поглощения фторографена из [3].

У ряда образцов синтезированных C:F нанопокровтий на лейкосапфире были проведены измерения твердости и модуля упругости методом наноиндентирования. На рисунке 1 представлены зависимости модуля упругости у трех образцов Al_2O_3 с нанопокровтиями (A3–A5) и чистой пластины (Sa) от глубины погружения индентора. Представленные зависимости указывают на то, что модуль Юнга практически у всех C:F нанопокровтий на пластинах Al_2O_3 составляет около 250 ГПа. Эта величина примерно вдвое выше, чем у аналогичных пленок на титане [1], но оба этих значения находятся в пределах ошибок измерения. Твердость у C:F нанопокровтий на лейкосапфире была на уровне 7 ГПа, что также несколько выше, чем у пленок на титане – 5 ГПа. Близость прочностных параметров C:F нанопокровтий на титане и лейкосапфире указывает на то, что это собственные объемные параметры синтезированных по использованной методике C:F нанопленок.

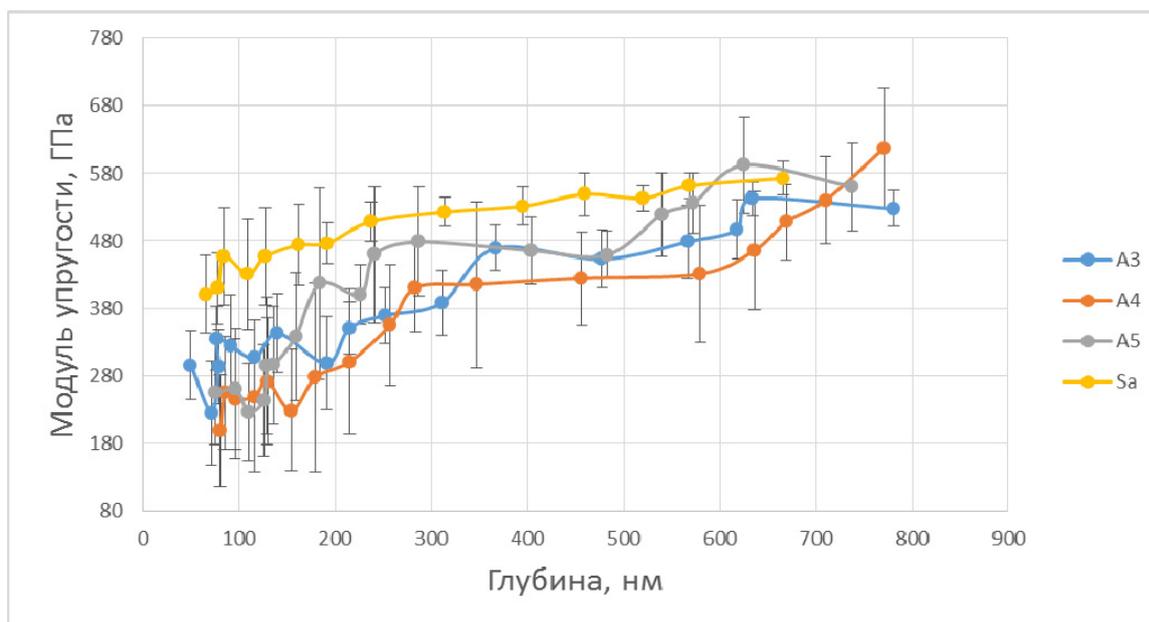


Рис. 1. Зависимости модуля упругости от глубины погружения индентора у разных образцов C:F нанопленок на лейкосапфире (A3-A5) и чистого Al_2O_3 (Sa).

Таким образом, представленные в работе результаты показывают, что путем отжига тонких слоев фторуглеродного масла излучением мощного KrF-лазера можно синтезировать C:F нанопокровтия с прочностными показателями близкими к фторографену не только на титане, но и на лейкосапфире. Спектры поглощения C:F нанопленок в видимой области близки к поглощению фторографена, а в области от 1 до 6 мкм поглощение монотонно уменьшается, находясь вблизи нуля. В заключении ещё раз отметим, что процесс синтеза C:F нанопокровтий с помощью ЛИ проводится на воздухе. Это удобно в технологическом плане и позволяет производить пошаговую обработку поверхностей деталей, по сути, с неограниченной площадью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергеев П.Б., Кириченко А.Н., Кравчук К.С., Морозов Н.В., Хмельницкий Р.А. Квантовая электроника. 2020. Т.50, №12. С. 1173–1178..
2. Сергеев П.Б., Морозов Н.В., Кириченко А.Н. Квантовая электроника. 2018. Т.48, №2. С. 136–144.
3. Nair R.R. et al. Small. 2010. V. 6. P. 2877–2884.

НОСИТЕЛЬ НА ОСНОВЕ НАНОВОЛОКОН ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В СЕНСОРНЫХ СИСТЕМАХ

Ронжин Н.О.¹, Посохина Е.Д.^{1,2}, Михлина Е.В.³, Михлин Ю.Л.⁴,
Симунин М.М.^{2,5}, Тарасова Л.С.⁵, Воробьев С.А.⁴, Бондарь В.С.¹, Рыжков И.И.^{2,3}

¹ Институт Биофизики СО РАН, Академгородок 50/38, г. Красноярск

² Сибирский Федеральный Университет, Свободный 79, г. Красноярск

³ Институт Вычислительного Моделирования СО РАН, Академгородок 50/44, г. Красноярск

⁴ Институт Химии и Химической Технологии, СО РАН, Академгородок 50/24, г. Красноярск

⁵ Федеральный Исследовательский Центр КНЦ СО РАН, Академгородок 50, г. Красноярск

michanel@mail.ru

Предложен новый композиционный материал на основе нановолокон оксида алюминия и детонационных наноалмазов. Формирование композита (рис.1) происходит в водной среде с нейтральным рН за счет противоположных дзета-потенциалов нановолокон оксида алюминия и детонационных наноалмазов, что обеспечивает кулоновское взаимодействие между ними и дальнейшее сцепление в нанокompозитный материал. Данные синхронного термического анализа и рентгенофлуоресцентной спектроскопии указывают на образование химической связи между наноматериалами за счет взаимодействия карбоксильных групп на поверхности наноалмазов и амфотерных гидроксильных групп на поверхности нановолокон оксида алюминия. Исследования методами РЭМ и ПЭМ показывают, что полученный композит имеет сетчатую структуру, в которой кластеры наноалмазов распределены по поверхности нановолокон. Измерения низкотемпературной адсорбции азота показывают увеличение размера пор и удельной поверхности в композитном материале по сравнению с чистыми нановолокнами оксида алюминия.

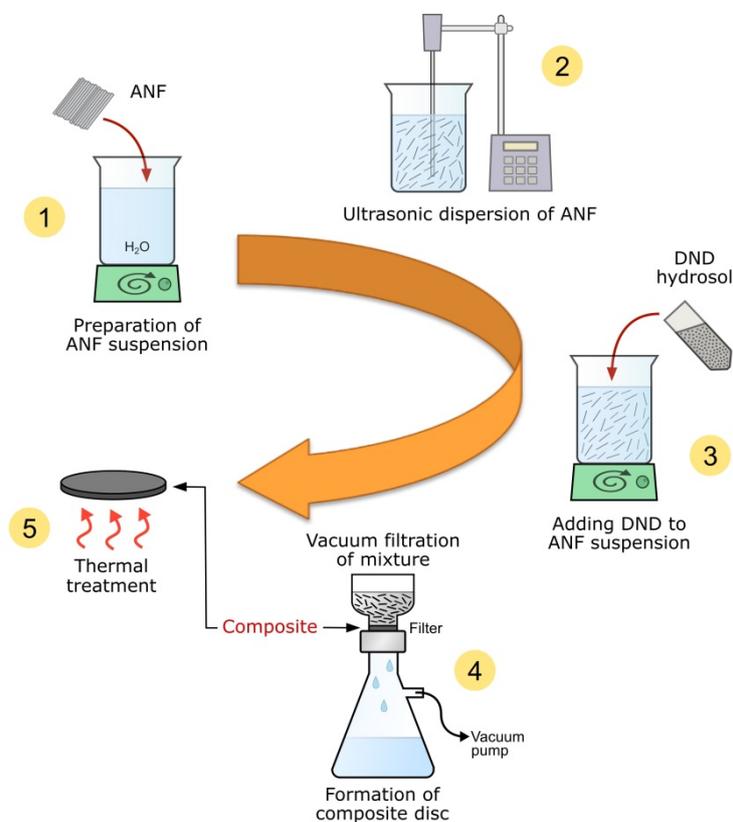


Рис. 1. Схема изготовления композитного материала на основе нановолокон оксида алюминия и детонационных наноалмазов.

Было показано, что предлагаемый композит позволяет легко выполнять колориметрический анализ для качественного и количественного определения фенола в водных образцах с линейным откликом в широком диапазоне концентраций (0.5–106 мкМ). Многочисленные испытания подтверждают, что композит можно использовать повторно, и что он сохраняет свою каталитическую функцию не менее одного года в условиях хранения при комнатной температуре. Полученные результаты открывают перспективы для разработки нового класса систем индикации многоцелевого использования (например, 2D и 3D сенсоров) на основе рассматриваемых композитов для мониторинга фенольных соединений в водных средах. Кроме того, предлагаемый композит может быть использован в качестве матрицы-хозяина для иммобилизации биомаркеров (в первую очередь ферментов), что создает предпосылки для создания новых многоцветных систем медицинской диагностики.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19078.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kutuzov M, (2013) Method and system for alumina nanofibers synthesis from molten aluminum, US Patent №2013/0192517 A1
2. Puzyr AP, Bondar VS (2005) Method of production of nanodiamonds of explosive synthesis with an increased colloidal stability. RU Patent № 2252192.
3. Ronzhin N, Puzyr A, Bondar V (2018) Detonation Nanodiamonds as a New Tool for Phenol Detection in Aqueous Medium. J Nanosci Nanotechno 18:5448–5453.
4. Ronzhin N.O., Posokhina E.D., Mikhлина E.V., Mikhlin Y.L., Simunin M.M., Tarasova L.S., Vorobyev S.A., Bondar V.S., Ryzhkov I.I. (2021) A new composite material based on alumina nanofibers and nanodiamonds: synthesis, characterization, and sensing application. J Nanoparticle Research, Accepted, in press.

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ЖГУТОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 46 ГПа

Соколовский Д.Н.^{1,2}, Волкова Я.Ю.², Бабушкин А.Н.²

¹ Уральский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ,
г. Екатеринбург

² Уральский федеральный университет им. Первого Президента России Б.Н. Ельцина,
г. Екатеринбург

dmitry.sokolovsky@urfu.ru

Углеродные нанотрубки отличаются широким разнообразием форм и конфигураций. Физические свойства нанотрубок сильно зависят от их геометрии, и могут быть изменены воздействием давления или напряжения, что может быть использовано при создании различных электромеханических устройств и преобразователей [1]. Согласно известным теоретическим моделям, под действием высокого давления, в жгутах углеродных нанотрубок могут возникать связи между соседними нанотрубками, так называемый процесс полимеризации нанотрубок. Конфигурация, электронные и механические характеристики подобных полимеров сильно зависят от геометрии исходных углеродных нанотрубок [2].

В состав объемных материалов, образованных нанотрубками, могут входить трубки, обладающие различными физическими свойствами. Структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз, и не дают исчерпывающей информации о давлениях фазовых переходов [3]. В тоже время, поведение проводимости или теплопроводности в точке фазового перехода может свидетельствовать о том, что переход происходит во все объеме исследуемого вещества. Поэтому возникает необходимость совмещения исследований влияния высокого давления на структуру образца и его термоэлектрические характеристики. В работе был использован метод оценки относительной теплопроводности для определения точек фазовых переходов в жгутах одностенных и двустенных углеродных нанотрубок.

Исследования влияния высокого давления на теплопроводность углеродных нанотрубок проводились с использованием камер высокого давления типа “закругленный конус – плоскость” с проводящими алмазными наковальнями [4]. Диаметр образца в такой камере составлял около 200 мкм, а толщина слоя порядка 20 – 30 мкм.

Исследуемый образец помещался между двумя алмазными наковальнями. Спаи термопар, установленные в верхней и нижней наковальнях, регистрировали изменение разности температур, по которому рассчитывали относительную теплопроводность образца (нагреватель помещен в верхнюю наковальню). Данный способ оценки относительной теплопроводности позволил проводить измерения непосредственно в процессе эксперимента при изменении внешнего воздействия.

На рисунке 1а представлены барические зависимости относительной теплопроводности жгутов одностенных нанотрубок, полученные в двух измерениях, следующих одно за другим. Диаметр нанотрубок в образце составлял 0,8 – 1,8 нм. Содержание одностенных углеродных нанотрубок в образце составляло 90%, содержание частиц металлического катализатора не превышало 1%.

Из ряда работ известно, что при воздействии на жгуты нанотрубок гидростатического давления или одноосного сжатия, форма поперечного сечения нанотрубок проходит через ряд преобразований: от цилиндрической или гексагональной формы поперечного сечения к уплощенной форме [5]. Критическое давление, подобных переходов обратно пропорционально диаметру нанотрубки в третьей степени.

Таким образом, особенности зависимостей теплопроводности, наблюдаемые в области давлений 12 – 14 ГПа, связаны с изменением поперечного сечения нанотрубок, и сокращением доли контактов между соседними нанотрубками. Изменение наклона кривой барической

зависимости теплопроводности при давлении 30 ГПа свидетельствует о фазовых переходах второго рода, обусловленных частично обратимыми преобразованиями, происходящими в структуре образца под действием высоких давлений. Это может объясняться формированием двумерных или трехмерных структур на основе нанотрубок, то есть их полимеризацией [2].

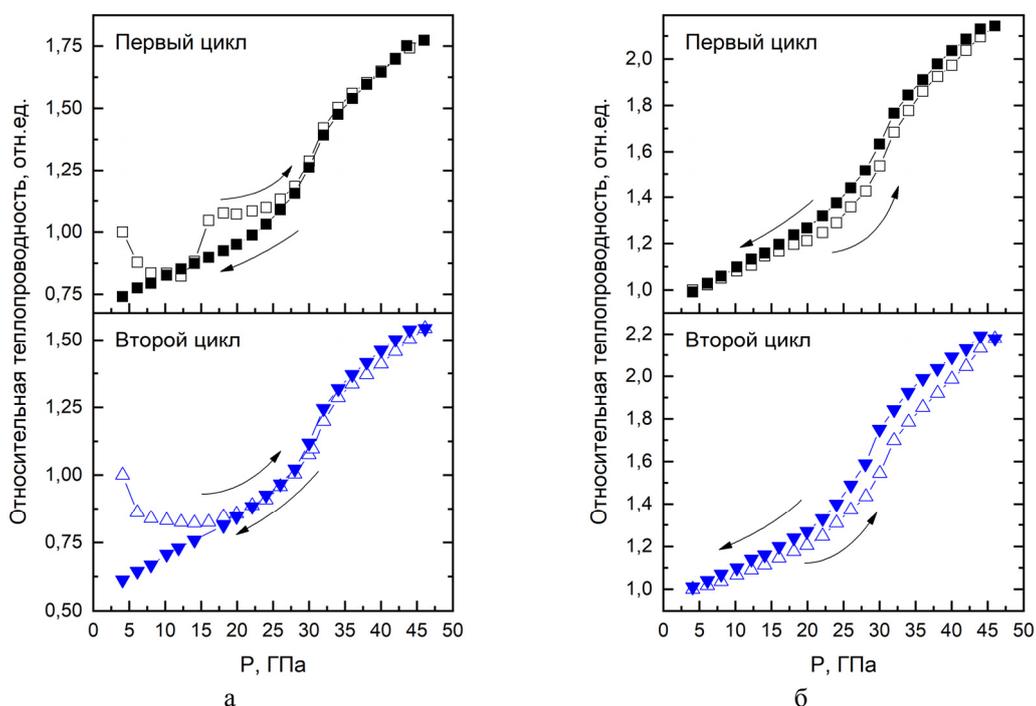


Рис. 1. Барические зависимости относительной теплопроводности жгутов одностенных (а) и двустенных (б) углеродных нанотрубок. Стрелки указывают направление увеличения и снижения давления

На рисунке 1б представлены аналогичные зависимости полученные для образцов жгутов двустенных углеродных нанотрубок. Внешний диаметр двустенных нанотрубок в образце 2,1 нм. Содержание двустенных углеродных нанотрубок составляло 95%, содержание частиц катализатора не превышало 1%.

В барических зависимостях относительной теплопроводности жгутов двустенных нанотрубок можно отметить две особенности в виде точек перегиба при 22 и 36 ГПа. Данные особенности также свидетельствует о фазовых переходах второго рода, и могут быть обусловлены как частичной полимеризацией нанотрубок, так и разрушением стенок нанотрубок различного диаметра: внешних при давлениях порядка 22 ГПа, и внутренних при 36 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lee J., Kim J. et al. Ultra-robust wide-range pressure sensor with fast response based on polyurethane foam doubly coated with conformal silicone rubber and CNT/TPU nanocomposites islands // *Composites Part B: Engineering*. 2019. V 177. P. 107364.
2. Hu M., Zhao Z. et al. Compressed carbon nanotubes: A family of new multifunctional carbon allotropes // *Scientific Reports*. 2013. V 3. P. 1331.
3. You S., Mases M. et al. Probing structural stability of double-walled carbon nanotubes at high non-hydrostatic pressure by Raman spectroscopy // *High Pressure Research*. 2011. V 31. P. 186–190.
4. Верещагин Л.Ф., Яковлев Е.Н. и др. Давление 2,5 мегабара в наковальнях, изготовленных из алмаза типа карбонадо // *Письма в ЖЭТФ*. 1972. Т. 16, № 4. С. 240–242.
5. Elliott J.A., Sandler J.K.W. Collapse of single-wall carbon nanotubes is diameter dependent // *Physical Review Letters*. 2004. V 92. P. 095501.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДсорбЕНТЫ ДЛЯ СИСТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО УЛАВЛИВАНИЯ И АККУМУЛИРОВАНИЯ ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ

Соловцова О.В., Меньщиков И.Е., Школин А.В., Фомкин А.А., Хозина Е.В.

ИФХЭ РАН, г. Москва

o.solovtsova@phych.e.ac.ru

Поток дымовых газов электростанций и промышленных предприятий, таких как металлургические, цементные, химические, нефтяные и газовые заводы, увеличивает концентрацию парниковых газов, особенно CO_2 , в атмосфере и вызывает глобальное потепление, а также ухудшение экологической ситуации в целом [1]. В связи с этим задача декарбонизации экономики является сегодня одной из наиболее острых и важных.

Адсорбция диоксида углерода на пористых материалах является привлекательным методом улавливания благодаря высокой селективности, производительности, простой регенерации и низкому энергопотреблению. Активированные угли, цеолиты, пористые глины, металл-органические каркасные структуры являются основными адсорбционными материалами, используемыми при адсорбции CO_2 [1], в этом ряду активированные угли (АУ) характеризуются оптимальными технико-эксплуатационными свойствами [2]. Помимо селективных свойств, пористая структура АУ обладает объемом для удержания достаточного количества CO_2 , поэтому подобные адсорбенты могут применяться в адсорбционных системах улавливания, утилизации и хранения углерода CCUS (carbon capture, utilization and storage). В частности, это важно для технологий вторичной переработки CO_2 , например, в процессах сухой конверсии метана для получения водорода, производства биотоплива и химической промышленности [3]. АУ привлекательны еще и тем, что могут быть синтезированы из углеродсодержащих отходов, например, отходов древесины, пищевой промышленности, биомассы [4].

Объектом исследования в работе являлся уголь, изготовленный из отходов деревообрабатывающей промышленности методом термохимической активации H_3PO_4 *WAC* (waste active carbon). В исходном мелкодисперсном порошковом состоянии *WAC* имеет низкую насыпную плотность, около 150 кг/м^3 , что ограничивает его эффективное применение в системах улавливания и утилизации CO_2 и требует поиска подходов для его функционализации. Формование под давлением – один из методов получения плотных и прочных блочных адсорбентов с высокой емкостью по газу [5]. Целью работы было формование *WAC* с применением различных подходов, таких как формование при комнатной температуре, горячее и ступенчатое горячее формование (ГФ и СГФ). *WAC* плохо формуется по стандартной методике, в формуемую смесь необходимо добавлять большое количество воды, для полного смачивания и равномерного распределения связующего в формуемой смеси, что сказывается на плотности и твердости получаемого формованного блока. ГФ, представляющее собой метод одновременного прессования и сушки (120 мин при $130 \text{ }^\circ\text{C}$), также не приводит к получению плотных и твердых формованных блоков, при этом не имеет значения какое использовалось связующее. Ступенчатое горячее формование (СГФ) в данном случае оказалось более эффективным. С учетом данных [6] методика СГФ заключалась в увеличении давления формования вслед за повышением температуры. В качестве связующих в процессе СГФ были использованы: эмульсия латекса типа СКС, 5% водный раствор поливинилового спирта и 1% водный раствор натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы. Смесь *WAC* и раствора связующего после гомогенизации помещается в прессформу и нагревается до $80 \text{ }^\circ\text{C}$, выдерживается 15 минут, а затем прикладывается давление. Формование состоит из 3 этапов (рисунок 1):

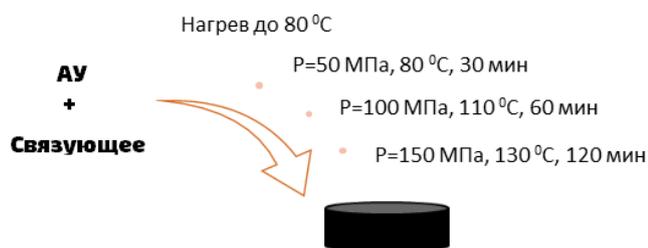


Рисунок 1 – Схема получения формованного блока адсорбента по методике ступенчатого горячего формования.

Структурно-энергетические характеристики WAC , в исходном и формованном состояниях, такие как удельный объем микропор W_0 , стандартную характеристическую энергию по бензолу E_0 и средний эффективный радиус микропор x_0 определяли согласно Теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [8], а удельную площадь поверхности - методом БЭТ ($S_{БЭТ}$) [7] по изотерме адсорбции/десорбции стандартного пара N_2 при 77 К, полученные данные приведены в таблице 1.

Таблица 1

Структурно-энергетические параметры исходного WAC и формованных по СГФ технологии блоков на его основе с различными связующими.

	W_0 , см ³ / г	E_0 , кДж/ моль	x_0 , нм	a_{CO_2} , ммоль/ г	$V_{уд.}$ л/л	$S_{БЭТ}$, м ² /г	W_s , см ³ /г	W_{me} , см ³ /г	d, кг/м ³ (СГФ)	Твердо сть, ед. Шора
$WAC - исх$	0.85	15.1	0.79	8.9	38.6	2165	1.71	0.88	150	
$WAC - КМЦ$	0.69	16.8	0.72	6.6	72.2	1900	1.00	0.3	360	62.5
$WAC - ПВС$	0.63	16.6	0.72	5.4	73.0	1750	0.93	0.3	420	90
$WAC - Лат$	0.51	16.7	0.72	7.4	68.6	1440	0.80	0.3	530	89.5

Согласно приведенным в таблице 1 данным плотность формованных блоков растет в ряду связующих КМЦ<ПВС<Латекс, однако, с ростом плотности блоков ухудшается пористая структура адсорбентов, что выражается в снижении объема микропор, W_0 и площади поверхности, $S_{БЭТ}$, в ряду КМЦ>ПВС>Латекс. Расчет по ТОЗМ [8] показал, что удельная емкость по CO_2 , $V_{уд}$ формованных блоков адсорбентов при температуре 298 К при 1 МПа на ~30% превышает емкость исходного WAC и растет в ряду Латекс<КМЦ<ПВС.

Исследованный в работе подход к формованию мелкодисперсного угля позволяет получать функциональные адсорбенты с высокой плотностью, имеющие реальный потенциал использования в адсорбционных системах улавливания и хранения CO_2 .

Работа выполнена в рамках Государственного задания № 0081-2019-0018 «Фундаментальные физико-химические закономерности адсорбции, адсорбционного разделения, адсорбционно-электрохимических ионообменных процессов в нанопористых материалах и основы целенаправленного синтеза новых адсорбентов».

ЛИТЕРАТУРА

1. Rahimpour M.R., Farsi M., Makarem M.A. 2020. Advances in carbon capture: methods, technologies, and applications. Woodhead Publishing
2. Shen C., Grande C.A., Li P., et al. Adsorption equilibria and kinetics of CO_2 and N_2 on activated carbon beads // Chem. Eng. J. 2010. Vol. 160. P. 398–407.
3. Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А., и др. Адсорбция диоксида углерода (CO_2) в модельных углеродных структурах с щелевидными микропорами // ФХПЗМ. 2021, т. 57, № 6, с. 1–11.
4. Jin C., Sun J., Chen Y., et al. Sawdust wastes-derived porous carbons for CO_2 adsorption // Separation and Purification Technology. 2021. Vol. 276. 119270
5. Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньщиков И.Е., и др. Высокоплотные углеродные адсорбционные материалы для аккумулирования природного газа // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 6. с.740-748
6. Патент RU 2 736 586 С1
7. М.М. Dubinin, "Adsorption and Porosity," Moscow: Military Academy of Chemical Defense Named after Marshal of the USSR S.K. Timoshenko, 1972.
8. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers //J. Am. Chem. Soc. 1938. vol. 60, no.2, pp. 309–319.

ТЕХНИЧЕСКИЙ УГЛЕРОД И САЖА: СВОЙСТВА И РАЗЛИЧИЯ

Стебелева О.П., Кобяков А.В., Жуйков А.В.

¹ Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

opstebeleva@mail.ru

Термины технический углерод (carbon black) и сажа (soot) в английской литературе часто используются взаимозаменяемо, несмотря на тот факт, что сажа по определению является нежелательным побочным продуктом неполного сгорания ископаемого топлива и биомассы. «Carbon black» – сажи технического углерода с хорошо контролируемыми свойствами, которые получают в заводских условиях, имеют химический состав, близкий к чистому элементарному углероду [1-2]. В отличие от технического углерода, для сажи «black carbon» не существует общепринятого химического определения, и ее часто называют просто сажей, графитным углеродом или элементарным углеродом. Частицы «black carbon» имеют переменный химический состав в зависимости от источников получения сажи, иногда это элементарный углерод, но часто это сложная смесь элементарного и органического углерода, других неуглеродных частиц и следовые количества металлов. Кроме этого, следует выделять нескольких видов создаваемых в лабораторных условиях ультратонких углеродных частиц – нанотрубки, фуллерены, графен.

Морфологической особенностью саж «carbon black» и «black carbon» является образование из глобул углерода цепочек, которые соединяются и разветвляются в пространстве, формируя вторичные частицы (агрегаты) с повышенной прочностью за счет поверхностных химических связей С-С- или С-О-. Агрегаты за счет слабых Ван-дер-ваальсовых сил взаимодействия могут группироваться в агломераты, образуя рыхлый пространственный каркас. Основными описательными терминами морфологии саж «carbon black» и «black carbon» являются «частица» и «агрегат». Согласно определению ASTM International (2005) агрегат сажи – это «дискретная, жесткая, коллоидная масса сильно слипшихся частиц; это самая маленькая диспергируемая единица».

Основу структуры очищенных саж «carbon black» и «black carbon» составляют сферические частицы (углеродные глобулы) (рис.1). Первичные частицы технического углерода с типичным диаметром в диапазоне 15–300 нм являются основными строительными блоками для «carbon black» и отдельно существуют только внутри производственного реактора, образуя неразделимые сплавленные агрегаты размером 85–500 нм и затем агломераты размером 1–100 мкм. Размер первичных углеродных частиц сажи «black carbon» от сгорания древесины составляет 20–50 нм, а их агрегаты имеют диаметр в диапазоне 50–300 нм [3].

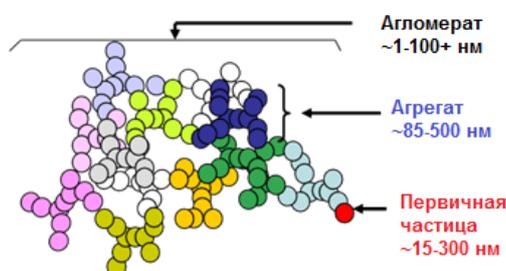


Рис. 1. Схема образования структуры саж «carbonblack» и «black carbon» [2]

Структура частиц агрегатов сажи и технического углерода и способы их получения для многих областей применения играют важную роль. В работе [4] было показано, что при гидродинамическом диспергировании низкоконцентрированной водной суспензии древесной сажи за счет возникающих кавитационных эффектов возможно получение углеродного материала, содержащего малые концентрации фуллеренов C_{60} , C_{70} (кавитационно-активированный

углеродный материал КАУМ). При кавитационной обработке происходит изменение дисперсного состава с уменьшением среднего размера частиц: средний размер частиц для древесной сажи 73,5 нм, для КАУМ – 63,5 нм. Полученный материал ведет себя как активный наномодификатор в различных технологических процессах. Обнаружено, что при добавлении КАУМ в количестве <1% масс. значение микротвердости для образцов цементного камня возрастает в 1,7 раза по сравнению с образцом цемента без КАУМ и приводит к появлению фибриллярной структуры цементного камня. Добавление КАУМ при концентрациях <0,1% масс. в состав бетона приводит к увеличению прочности на сжатие полученных образцов в сравнении с контрольным образцом почти на 60%. Микротвердость образца серобетона, состоящего из песка и серы с содержанием КАУМ менее 1% масс. увеличилась более чем на 35%. Микроскопические исследования поверхности образцов серобетона показали, что КАУМ в качестве модификатора увеличивает трещиностойкость серобетона. Добавление КАУМ в малых весовых концентрациях в индустриальное масло И-20А приводит к значительному уменьшению (почти в два раза) износа трущихся стальных поверхностей пары сталь ШХ15 – сталь 45 (подставка – подшипник).

Использование глобулярного технического углерода марки Т900 в качестве добавки для водоугольных композиций, которые используются в качестве жидкого топлива, показало положительные результаты. Частицы коммерческого порошка Т-900 характеризуются узким гранулометрическим составом со средним размером частиц до 240 нм, после гидродинамического диспергирования размер глобулы – до 80 нм (РЭМ Hitachi ТМ-3000 (x5000)). Гидродинамическое диспергирование при приготовлении водоугольной суспензии (ВУС) позволило получить гомогенные смеси воды, угля и углерода в виде вязкой пасты с содержанием угольных частиц размеров менее 50 мкм свыше 60% от общей массы дисперсной фазы. Добавление технического углерода Т900 стабилизирует ВУС, увеличивая время седиментации твердой фракции, действует как диспергирующий агент. Согласно экспериментальным данным при низких дозировках добавок Т900 от 2 до 0,04 % масс. можно как увеличивать, так и уменьшать вязкость ВУС.

Свойства исходного сырья и способы получения во многом диктуют свойства углеродного материала – технического углерода и сажи. Различия в свойствах этих материалов определяют область применения. К таким областям можно отнести материаловедение, теплоэнергетика, мембранные технологии и др.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ, Правительства Красноярского края и Красноярского краевого фонда науки в рамках научного проекта № 20-48-243001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Watson A., Valberg P. (2001) Carbon Black and Soot: Two Different Substances // American Industrial Hygiene Association. 2001. 62(2). P. 218–228.
2. Long C.M., Nascarella M.A., Valberg P.A. Carbon black vs. black carbon and other airborne materials containing elemental carbon: Physical and chemical distinctions // Environmental Pollution. 2013. 181. P. 271–286.
3. Kocbach Bolling A., Pagels J., Yttri K.E. et al. Health effects of residential wood smoke particles: the importance of combustion conditions and physicochemical particle properties // Part Fibre Toxicol. 2009. 6(29).
4. Kashkina L.V., Kulagin V.A., Stebeleva O.P., Likhachev D.S., Petrakovskaya E.A. Senergy Nanostructuring Carbon Materials Based on Cavitation // Journal of Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2011. 4(3). P. 310–325.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ШЕРОХОВАТОСТИ НА ЗНАЧЕНИЯ МИКРОТВЕРДОСТИ, ПОЛУЧАЕМЫЕ МЕТОДАМИ МАШИННОГО ЗРЕНИЯ

Султанова Г. Х., Федоткин А. П.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

sultanova.gkh@phystech.edu

Механические свойства материалов зачастую исследуются при помощи твердомеров благодаря простоте пробоподготовки и высокой скорости проведения испытаний. Современные микротвердомеры имеют высокую степень автоматизации, которая заключается не только в наличии автоматического перемещения образцов и измерительных модулей, но и в идентификации программой границ отпечатков после индентирования, что позволяет производить автоматический расчет значений микротвердости материалов, покрытий, различных фаз и зерен [1].

Микротвердомер “НаноСкан-NV” (ТИСНУМ, Россия) позволяет проводить измерение твердости по Виккерсу согласно ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007 [2]. Реализованный в ПО “НаноСкан NV” алгоритм автоматического определения границ отпечатков корректно работает на ограниченном ряду материалов, имеющих однородную, гладкую поверхность [3]. Особый интерес представляют материалы, обладающие поверхностными дефектами, такими как окислы, двойниковые границы, шероховатость.

Для исследования и поиска метода обработки получаемых в ходе индентирования изображений был подобран ряд образцов, имеющих поверхностные несовершенства. Измерения шероховатости проводились с помощью оптического бесконтактного 3D профилометра S Neox (Sensofar, Испания) методом конфокальной профилометрии [4]. Образцы меди с углеродными нанотрубками, полученные путем экструзии при $p = 50$ г (Cu_T: имеются продольные кристаллиты и поры, шероховатость - 177,1 нм; Cu_V: имеются группы трубчатых отверстий и двойники, шероховатость - 347,7); медь с 2% С60 травленая при $p = 180$ атм, $W = 700-735$ Вт, $t = 5$ мин (Cu_3, шероховатость - 45,1 нм). Также взяты два образца стали марки 40X2H2MA (Steel 1.1 с графитовыми включениями, травленая 10 с в 4% HNO₃, шероховатость - 57,7 нм; Steel 1.2 травленая 10 с в 4% HNO₃ и 40 мин в 10 мл HCl + 100 г спирта, шероховатость - 48,8 нм); AMG с пористой структурой, шероховатость - 19,6 нм; образцы алюминия, имеющие доменную структуру (Al 1 содержит 4% углеродных нанотрубок, шероховатость - 85 нм; Al 2 – 20% УНТ, шероховатость - 1887,3 нм; Al 3 – алюминиевый сплав Д16 с содержанием С60, шероховатость - 42,2 нм; Al 4 – алюминиевый сплав Д16, шероховатость - 40,3 нм).

Работа алгоритма заключается в анализе изображения поверхности образца после индентирования. Производилось сравнение значений твердости, полученных в темном и светлом полях микроскопа при разных методах предобработки: 1) вычитание фона — вычитание изображения поверхности образца до индентирования из изображения поверхности с нанесенным индентом; 2) эквализация — выравнивание цветовой гистограммы изображения; 3) вычитание фона и эквализация; 4) без методов предобработки.

В результате анализа данных, полученных автоматически и вручную, были выявлены наиболее точные методы предобработки изображений для конкретных типов образцов, а также выработаны рекомендации по их применению:

1. Применение метода темного поля позволило улучшить точность лишь на травленых образцах меди (Cu_3) и стали (Steel 1.2) с шероховатостями примерно 45 нм.
2. На образцах с шероховатостью выше 50 нм эквализация изображений является наименее эффективной. Сравнимыми значениями ошибок при этом обладают результаты применения методов: коррекции фона и коррекции фона с эквализацией.

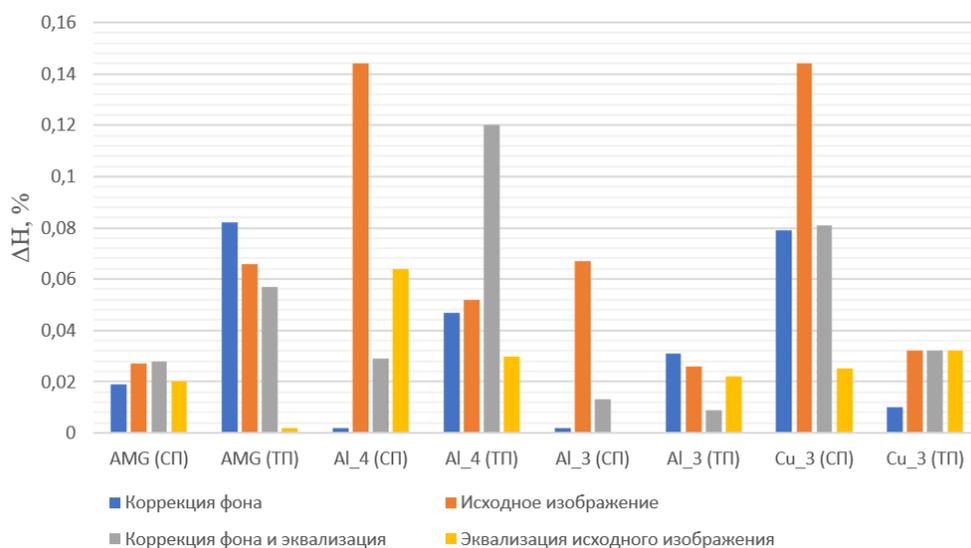


Рис. 1. Диаграмма ошибок в измерении твердости для материалов с шероховатостью не более 46 нм

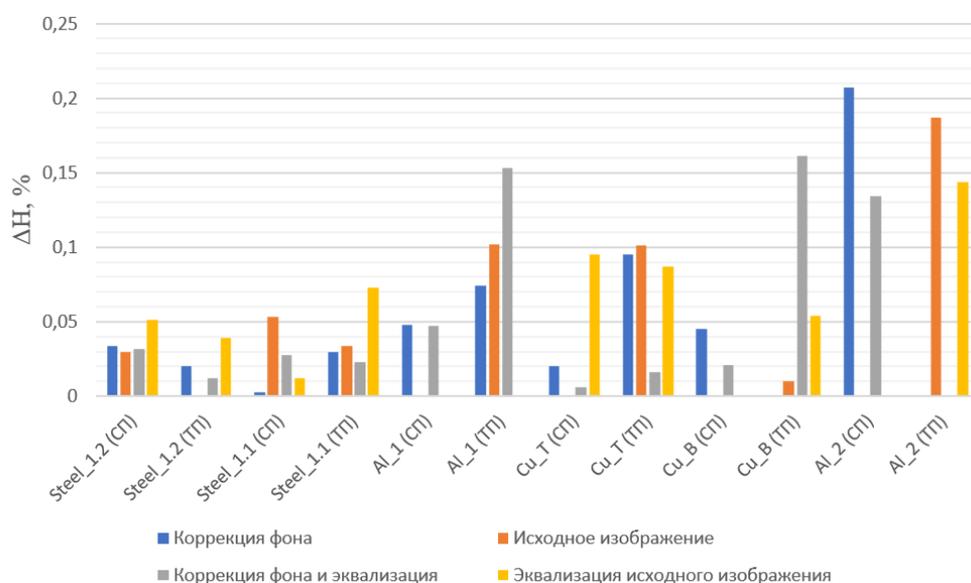


Рис. 2. Диаграмма ошибок в измерении твердости для материалов с шероховатостью более 46 нм

ЛИТЕРАТУРА

1. Dusza J., Steen M. Microhardness load size effect in individual grains of a gas pressure sintered silicon nitride // *Journal of the American Ceramic Society*. 1998. Т. 81. №. 11. Р. 3022-3024.
3. ГОСТ Р ИСО 6507-1-2007. Металлы и сплавы. ИЗМЕРЕНИЕ ТВЕРДОСТИ ПО ВИККЕРСУ. Часть 1. Метод измерения. Введ. 2008-08-01. М.: Стандартиформ, 2008. 19 с.
4. А. П. Федоткин и др. Применение алгоритмов машинного зрения для автоматического измерения микротвердости по Виккерсу // *Наноиндустрия*. 2020. №6. С. 392-398.
5. ГОСТ 2789-73. ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ. Параметры и характеристики. – Введ. 1975–01–01. М.: Стандартиформ, 2018. 7с.

СОЗДАНИЕ ПЛОТНЫХ МАССИВОВ NV ЦЕНТРОВ В СИНТЕТИЧЕСКИХ НРНТ-АЛМАЗАХ ДЛЯ СЕНСОРОВ МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ И СПИНОВЫХ ГИРОСКОПОВ

**Тарелкин С.А.¹, Буга С.Г.¹, Большедворский С.В.², Дроздова Т.Е.¹, Галкин А.С.¹, Винс В.Г.³,
Носухин С.А.¹, Кузнецов М.С.¹, Трофимов С.Д.¹, Приходько Д.Д.¹**

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

² Физический институт РАН им. Лебедева, г. Москва

³ ООО ВЕЛМАН, г. Новосибирск

sergey.tarelkin@gmail.com

Отрицательно заряженный азот-вакансионный комплекс в алмазе (NV-центр, далее по тексту просто NV-центр) в настоящее время является одним из наиболее перспективных источников одиночных фотонов для квантовой криптографии, а также уникальной квантовой системой, которая при комнатной температуре позволяет устанавливать двустороннюю связь между квантовым миром и макромиром за счет оптической «записи» и «считывания» его состояния [1]. Плотные массивы NV-центров представляют собой чувствительную область для квантовых сенсоров (гироскопов и магнитометров), обладающих непревзойденной точностью [2].

В настоящее время актуальна задача формирования множества NV-центров в одной монокристаллической алмазной подложке для разработки квантовых устройств на их основе: упорядоченных матриц одиночных центров или плотных массивов с высокой чувствительностью к магнитному полю. Большинство исследований посвящены NV-центрам в алмазных пленках, выращенных методом осаждения из газовой фазы (CVD), так как эта технология хорошо отработана, недорога и позволяет выращивать химически и изотопно чистые кристаллы. В то же время, из-за неравновесного процесса роста CVD-пленки характеризуются внутренними механическими напряжениями, что негативно влияет на фотонные свойства образующихся NV-центров, в частности, вызывает неоднородное группирование центров в кристалле [3].

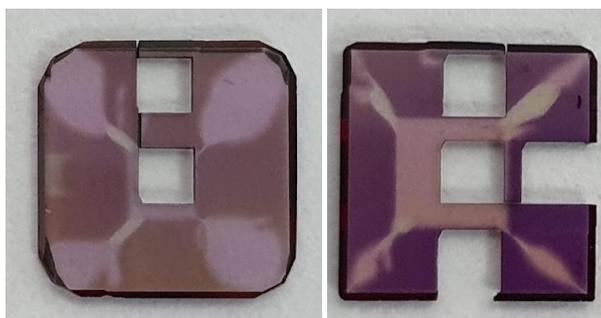


Рис. 1. Фотографии образцов после облучения и отжига

Данная работа стала продолжением исследований [4] по формированию массивов NV-центров в монокристаллических пластинах Ib алмаза, выращенных методом температурного градиента при высоком давлении и высокой температуре (TG-НРНТ) [5]. В настоящей работе использовались пластины (001) из монокристалла алмаза с повышенной концентрацией азота $0,5 \times 10^{18} - 2 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (3 ppm–100 ppm) в зависимости от ростового сектора. Исходные концентрации азота были определены по спектрам поглощения в ИК диапазоне [6]. Повышение концентрации азота сделано для определения и достижения максимальной чувствительности массивов NV к магнитному полю, которая определяется параметром качества чувствительности [7]:

$$\eta \sim \frac{1}{\sqrt{N_{NV} T_2^*}}$$

где N_{NV} - концентрация NV, T_2^* - время эффективной спиновой релаксации.

В отличие от CVD-кристаллов, HPHT монокристаллы алмаза высокого качества практически не имеют вакансий, поэтому для формирования NV-центров необходимо создать вакансии в объеме кристалла. Для этого в настоящей работе был использован линейный ускоритель электронов на энергию 2 МэВ (ООО Велман, Новосибирск). Было выполнено облучение образцов с энергией 2 МэВ и дозами $1-2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$ и последующий отжиг в вакууме при температуре 1000 °С. Время спиновой когерентности было определено по осцилляциям Рамси [8].

Таблица 1

Результаты исследований

Образец, (доза облучения электронами)	[Nc], см^{-3}		[NV ⁻], см^{-3} (процент конверсии азота в NV центры)		T_2^* , нс		$\eta = N_{NV}T_2^*$, $\text{с} \times \text{см}^{-3}$	
	{001}	{111}	{001}	{111}	{001}	{001}	{001}	{111}
N4 e-: $2 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$	7×10^{17}	1.5×10^{19}	3×10^{17} (42%)	23×10^{17} (15%)	97	830	$2,4 \times 10^{11}$	$4,4 \times 10^{11}$
N5 e-: $1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$	7×10^{17}	1.5×10^{19}	2×10^{17} (28%)	12×10^{17} (12%)	89	900	$2,4 \times 10^{11}$	$2,8 \times 10^{11}$
N0 [4] e-: $0,1 \times 10^{18} \text{ см}^{-2}$	7×10^{17}	1.5×10^{19}		$0,05 \times 10^{17}$	1200	3700		$0,21 \times 10^{11}$

Таким образом повышение концентрации и дозы облучения по-прежнему ведет к увеличению параметра качества η . Для больших концентраций азота в секторах роста {111} предел по проценту конверсии еще не достигнут. Целесообразным кажется дальнейшее увеличение дозы облучения для повышения концентрации NV-центров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-52-53051 с использованием оборудования ЦКП ФГУП «ВНИИОФИ» (www.ckr.vniiofi.ru) и ЦКП ТИСЧУМ (<http://tisnum.ru/suec>).

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Childress, R. Hanson. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks, MRS Bulletin. 2013. V. 38. P. 134–138.
2. S. Praver, I. Aharonovich. Quantum information processing with diamond: principles and applications. Woodhead Publ. 2014. p. 345
3. S.D. Trofimov, S.A. Tarelkin, S.V. Bolshedvorskii, et al. Spatially controlled fabrication of single NV centers in IIa HPHT diamond. Opt. Mater. Express. 2020. V. 10. P. 198.
4. S.Y. Troshiev, S.D. Trofimov, N.V. Luparev, и др., Эволюция вакансионных комплексов в синтетическом алмазе под действием облучения высокоэнергетическими электронами и отжига, Известия ВУЗов. Химия и хим. технол. 63 (2020) 16–21.
5. M.A. Doronin, S.N. Polyakov, K.S. Kravchuk, et al. Limits of single crystal diamond surface mechanical polishing. Diamond and Related Materials. 2018. V. 87. P. 149–155.
6. H. Sumiya, S. Satoh, High-pressure synthesis of high-purity diamond crystal, Diamond and Related Materials. 5 (1996) 1359–1365.
7. V.M. Acosta, E. Bauch, M.P. Ledbetter, et al, Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications, Physical Review B. 80 (2009).
8. O.R. Rubinas, V.V. Vorobyov, V.V. Soshenko, et. al., Spin properties of NV centers in high-pressure, high-temperature grown diamond, Journal of Physics Communications. 2 (2018) 115003.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНО-ФЕНОЛЬНОЙ СМОЛЫ ПРИ СОЕДИНЕНИИ ЧАСТЕЙ ИЗ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 1600 °С

**Тахтин В.Ю.¹, Тимошук Е.И.¹, Пономарева Д.В.¹,
Зейналова С.З.¹, Васильева Е.В.¹, Ляпин И.И.¹**

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

takhtin-v@yandex.ru

Интенсивное развитие гиперзвуковой авиации поставило массив новых научно-технических задач, среди которых: обеспечение соединения частей конструкций гиперзвуковых летательных аппаратов (ГЛА). В связи с чем, возникает потребность в разработке технологии соединения ответственных узлов ГЛА, сохраняющего работоспособность в условиях интенсивного аэродинамического нагрева с сохранением аэродинамических и прочностных характеристик. Конструктивно и технологически обоснованным решением является использование клеевого соединения.

Известны высокотемпературные клеевые композиции на основе фенолформальдегидной смолы с добавлением порошка карбида бора [1], оксида кремния [2], алюмофосфатные клеи [3] и др. В основном, в зарубежной литературе склеиваемые материалы – углеродные (УУКМ, графит).

В АО «НИИГрафит» были проведены работы в области склеивания углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). За основу клея была взята фенолформальдегидная (в том числе модифицированная) и эпоксидно-фенольные смолы различных марок с введением различных дисперсных фаз (W , B_4C , SiO_2) в зависимости от материала подложки и технологического процесса.

В данной работе показаны результаты исследования прочности клея на основе эпоксидно-фенольной смолы, которая обладает следующими достоинствами: достаточная теплопроводность при интенсивном нагреве, не допускающая образования термических напряжений, примерно одинаковый коэффициент линейного термического расширения с УУКМ.

Методика изготовления клеевой композиции заключалась в совмещении раствора смолы с дисперсной фазой и в последующей обработке в ультразвуковой ванне полученной суспензии для уменьшения количества агломератов. Следующим шагом клеевая композиция наносилась кистью на предварительно подготовленную поверхность образцов с последующим отверждением при 200 °С.

Испытания клеевого соединения на сдвиговую прочность проводились по методике, разработанной в АО «НИИГрафит». Образец помещался в испытательную машину, осуществлялся нагрев со скоростью 8 °С/мин в инертной среде. При достижении заданной температуры проводили нагружение (без выдержки).

Исходя из полученных данных (рис. 1), достигаемая прочность при сверхвысоких температурах является неудовлетворительной, что может быть связано со следующими факторами: недостаточная температурная стабильность клеевого соединения, недостаточная адгезионная прочность на границе клей-волокно, что можно косвенно видеть на рис. 2, образование неоднородного структурно-фазового состава в результате быстрого неравномерного нагрева.

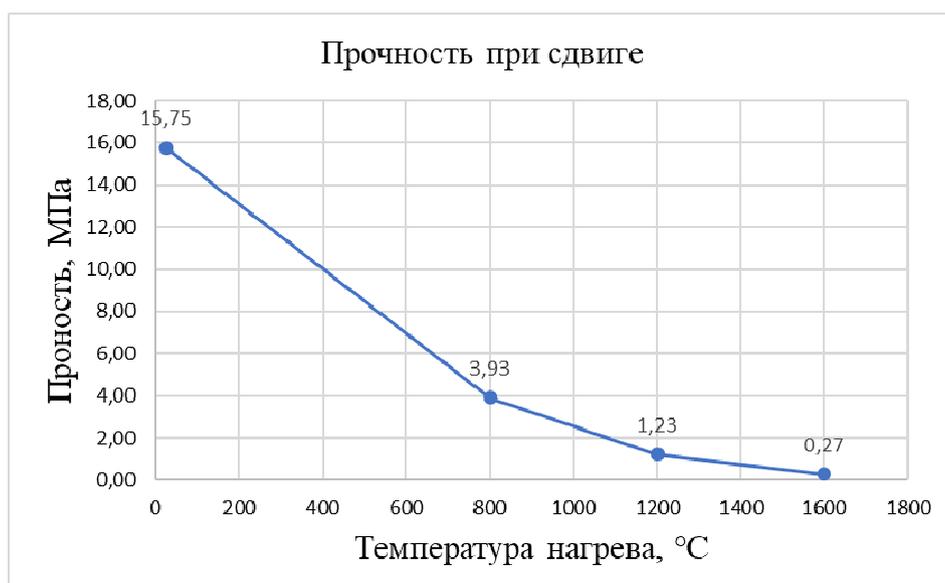
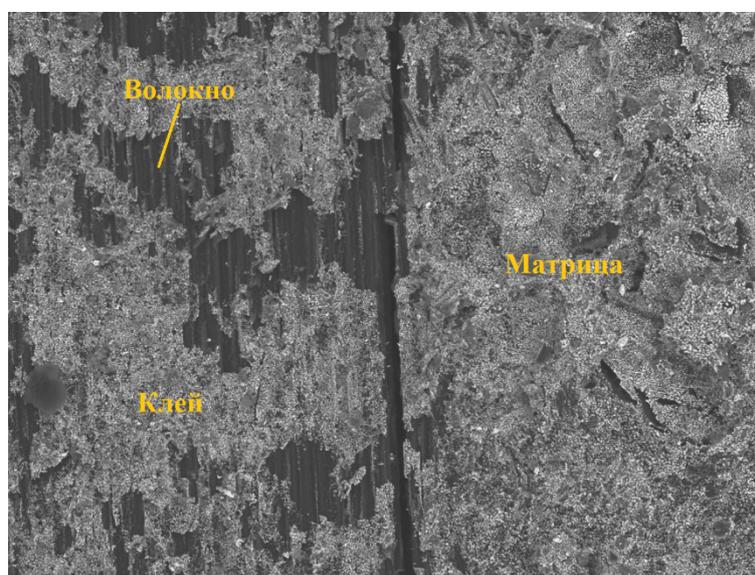


Рис. 1 – Зависимость прочности клеевого соединения от температуры нагрева



TM3000 6006 2020-09-21 11:34 HL D4.9 x500 200 um

Рис. 2 – Морфология поверхности на границе волокно-клей

Высокая прочность при комнатной температуре достигается за счет взаимодействия эпоксидной смолы с фенольными гидроксильными группами. Однако, при повышенных температурах, не предусматривается никакого механизма упрочнения соединения в данном технологическом режиме (отверждение при 200 °C). Одним из путей повышения прочности при высоких температурах (минимум на 10%) является добавление стадии карбонизации.

Таким образом, испытанная клеевая композиция обеспечивает достаточную прочность для узкого круга задач. Оптимизация состава композиции и режима термообработки способствует повышению уровня прочностных свойств до необходимого уровня.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ji-gang Wang, Quangui Guo, Lang Liu. Study on the microstructural evolution of high temperature adhesives for graphite bonding// Carbon. 2002. P. 2447 – 2452
2. Ji-gang Wang, Quangui Guo, Lang Liu. The preparation and performance of short carbon fiber reinforced adhesive for bonding carbon/carbon composites // International Journal of Adhesion & Adhesives. 2005. P. 495 – 501
3. Mingchao Wang, Jiachen Liu, Haiyan Du. Joining of C/C composites by using B4C reinforced phosphate adhesive// Ceramics International. 2014. P. 11581 – 11591.

ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ГРАФЕНА И ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Тудупова Б.Б.^{1,2}, Швидченко А.В.¹

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, г. Санкт-Петербург

biligma0201@gmail.com

Благодаря своей уникальной двумерной структуре и выдающимся свойствам, таким как большая удельная площадь поверхности и высокая электропроводность, графен является чрезвычайно перспективным электродным материалом в устройствах накопления энергии нового поколения, таких как суперконденсаторы. Однако существенным недостатком электродов на основе графена является слипание листов графена в процессе их эксплуатации. Данное явление приводит к уменьшению удельной площади поверхности электродного материала, что, в свою очередь, ведёт к снижению ёмкости суперконденсатора.

Одним из возможных решений этой проблемы может стать создание структуры на основе оксида графена (ОГ) и детонационного наноалмаза (ДНА). Частицы наноалмаза, расположенные между листами оксида графена, будут препятствовать их слипанию. А дальнейшая термическая обработка такой структуры приведет к тому, что частицы наноалмаза сформируются в проводящую луковичную форму углерода.

В данной работе исследуется структура ОГ-ДНА, сформированная смешиванием водных дисперсий положительно заряженных наночастиц алмаза и отрицательно заряженных листов оксида графена в различных массовых соотношениях. В синтезе такой структуры использовались гидрозоль с индивидуальными частицами наноалмаза размером 4.5 нм и с их агломератами размером около 100 нм. Нами был предложен метод формирования структур ОГ-ДНА, представлено связывание ОГ с частицами ДНА методом лазерной дифракции и методом оптической микроскопии. Были проведены исследования электрофоретической подвижности таких структур и электропроводности полученных водных смесей.

ИЗМЕНЕНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ГРАФИТАЦИИ И МЕХАНИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ГРАФИТА

Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г.

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

vatyum@mail.ru

Особенности графитации углеродных материалов, а также разрушения структуры графита в процессе нейтронного облучения или механического диспергирования исследованы в многочисленных работах. В ряде работ показано, что по мере повышения температуры высокотемпературной обработки углеродного материала, а также механического диспергирования или нейтронного облучения графита, на зависимостях изменения d_{002} от условий обработки наблюдаются плато при значениях, равных $\sim 3,36$, $\sim 3,37$, $\sim 3,40$, $\sim 3,425$, $\sim 3,44$ и $3,55/3,68$ ангстрем (обозначим эти метастабильные состояния K_1, K_2, \dots, K_6). Авторы [1, 2] полагают, что ступенчатое изменение d_{002} может быть обусловлено последовательным формированием метастабильных углеродных фаз, отличающихся значением межслоевого расстояния.

В данной работе методом рентгеноструктурного анализа изучены закономерности изменения тонкой структуры углеродного материала при графитации, а также в процессе аморфизации графита при длительном диспергировании в планетарной мельнице в течение до 2700 минут. Показано, что профили максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших термообработку при $1200 - 2600^\circ\text{C}$, а также после диспергирования графита не симметричны (рис.1 и рис.2), что может быть обусловлено одновременным присутствием метастабильных углеродных фаз. Разделение таких максимумов проводили на минимальное количество компонент с использованием программы, которая позволяет выделить перекрывающиеся максимумы, имеющие разные положения центров тяжести, интенсивность и ширину.

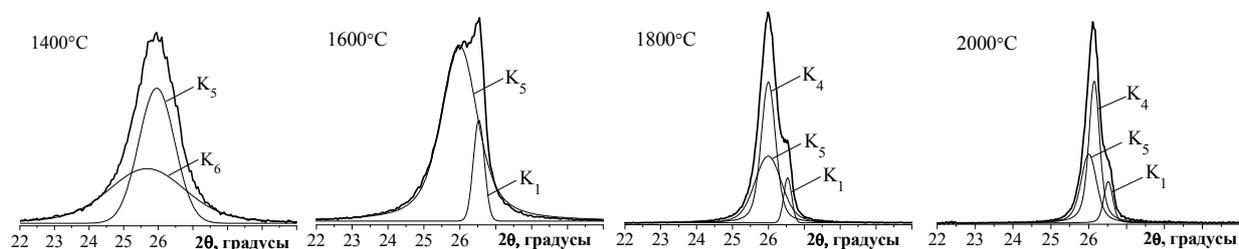


Рис.1. Разделение на компоненты асимметричных дифракционных максимумов 002 образцов углеродного материала, прошедших термообработку при 1400, 1600, 1800 и 2000°C.

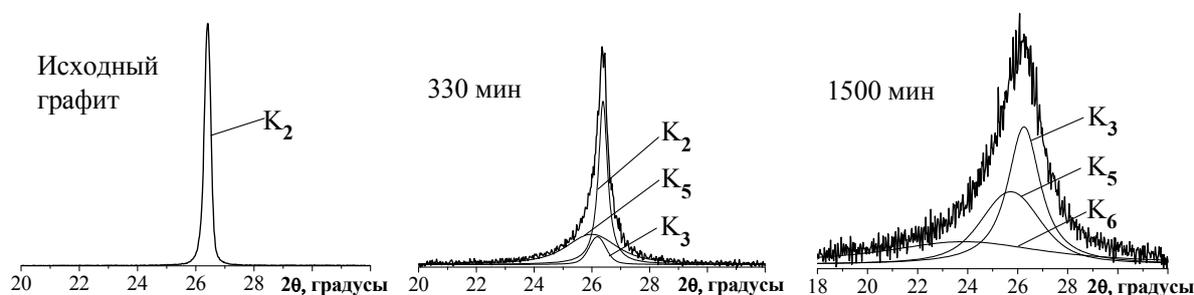


Рис.2. Изменение профиля дифракционных максимумов 002 образцов графита в зависимости от продолжительности диспергирования и разделение асимметричных максимумов на компоненты.

В таблице приведены результаты анализа профилей максимумов 002 высокосернистого углеродного материала (содержание S $\sim 1,3$ масс. %), прошедшего термообработку в интервале от

1200 до 2600°C. В исследованных образцах выявляются метастабильные состояния, отличающиеся размерами областей когерентного рассеяния и значением d_{002} . Вычисленные значения d_{002} находятся в достаточно хорошем соответствии с приведенными в литературе данными. Зависимость компонентного состава от температуры термообработки позволяет предположить, что процесс графитации углеродного материала, по-видимому, развивается через ряд метастабильных состояний. Наблюдаемое совместное существование фазы графит (компонента K_1) и ультрадисперсной углеродной матрицы в материале, прошедшем термообработку при 1600 - 1800°C, по-видимому, обусловлено локальным стимулированием графитации в процессе активной десульфуризации кокса.

Профили асимметричных дифракционных максимумов 002 графита, подвергнутого диспергированию в течение от 15 до 90 минут и от 105 до 2700 минут были разложены на две и на три компоненты соответственно. Диспергируемый в планетарной мельнице углеродный материал гетерогенен, рис.3. Состав метастабильных углеродных состояний определяется продолжительностью механического диспергирования в планетарной мельнице.

Таблица
Компонентный состав и параметры структуры углеродного материала, вычисленные по результатам анализа профиля дифракционного максимума 002

Температура, °C	Компоненты	d_{002} , Å	L_{002} , нм
1200	K_5	3,442	4
	K_6	3,586	2
1400	K_5	3,433	6
	K_6	3,571	4
1600	K_1	3,360	25
	K_5	3,431	8
1800	K_1	3,360	30
	K_4	3,426	17
	K_5	3,443	10
2000	K_1	3,360	29
	K_4	3,427	20
	K_5	3,440	18
2200	K_2	3,378	24
	K_3	3,395	21
2400	K_2	3,371	26
	K_3	3,389	20
2600	K_2	3,370	29
	K_3	3,387	20

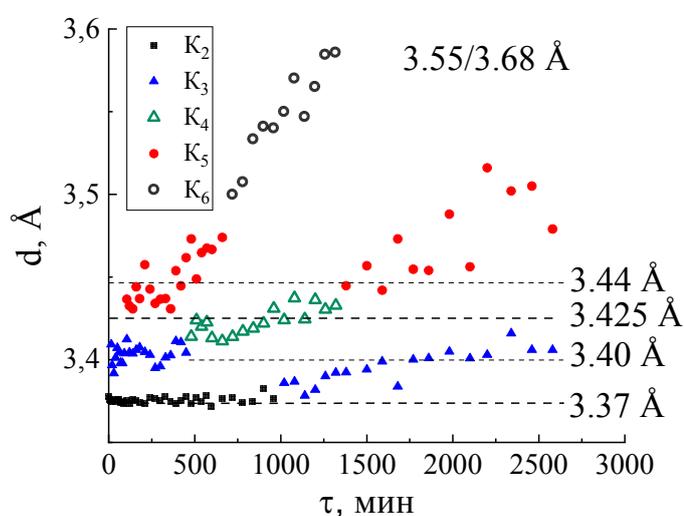


Рис.3. Изменение значений межплоскостного расстояния d_{002} компонент разложения асимметричных максимумов 002 в зависимости от продолжительности диспергирования графита.

Увеличение продолжительности обработки графита в планетарной мельнице обуславливает формирование в углеродном материале компонент, межплоскостное расстояние d_{002} которых приближается к таковому турбостратного углерода. Наблюдаемая зависимость компонентного состава от продолжительности диспергирования позволяет предположить, что процесс перехода графита в неупорядоченный углеродный материал, по-видимому, также развивается через ряд метастабильных состояний.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ-УРАЛ №20-43-740013.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lachter J., Bragg R.M., Interstitials in graphite and disordered carbons. // Phys. Rev. B. 1986. Vol. 33. N. 12. P. 8903-8905.
2. Aladekomo J.B., Bragg R.H. Structural transformations induced in graphite by grinding: Analysis of 002 x-ray diffraction line profiles. // Carbon. 1990. V. 28. N 6. P. 897- 906.

ВЛИЯНИЕ БОРА НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НРНТ СПЕКАНИЕМ

Урбанович В.С.¹, Витязь П.А.², Шипило Н.В.¹, Григорьев С.В.³, Афанасьев В.П.⁴

¹ ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск

² Президиум НАН Беларуси, г. Минск

³ Белорусский национальный технический университет, г. Минск

⁴ Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

urban@physics.by

Импактные алмазы Попигайского месторождения (Россия), имеют более высокую абразивную способность, чем природные и синтетические алмазы [1] и перспективны для создания новых типов сверхтвердых поликристаллических материалов для режущего, бурового и породоразрушающего инструмента. Известна каталитическая активность бора в процессе превращения графита в алмаз [2]. Целью данной работы является исследование спекаемости порошка импактного алмаза, имеющего в своем составе, как кубический, так и гексагональный (лонсдейлит) алмаз, с добавкой бора при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ), а также микроструктуры и свойств полученных композитов.

Исходная шихта представляла собой смесь микропорошка импактного алмаза зернистостью 100/63 мкм (рис. 1 а) с добавкой порошка аморфного бора с размером частиц 75–370 нм. Микрочастицы порошка импактного алмаза имеют нанокристаллическую структуру и развитую поверхность зерен. Исходный порошок импактного алмаза содержит кубический алмаз, лонсдейлит и графит. Спекание наноконкомпозитов осуществляли в аппарате типа наковальни с углублениями при давлении 7 ГПа и различных температурах, контролируемых изменением мощности тока нагрева в диапазоне 0,6–1,6 кВт. Спеченный материал исследовали методами XRD и SEM и измеряли его плотность, теплопроводность и микротвердость HV0,5. Абразивную способность оценивали по отношению потери веса образца при его взаимодействии с абразивным кругом 63С90L к объему снятого материала круга.

Полученный наноконкомпозит имеет сложную микроструктуру (рис. 1, б, в), которая представлена крупными наноструктурированными алмазными зернами в матрице из поликристаллического алмаза, включая твердый раствор бора в алмазе.

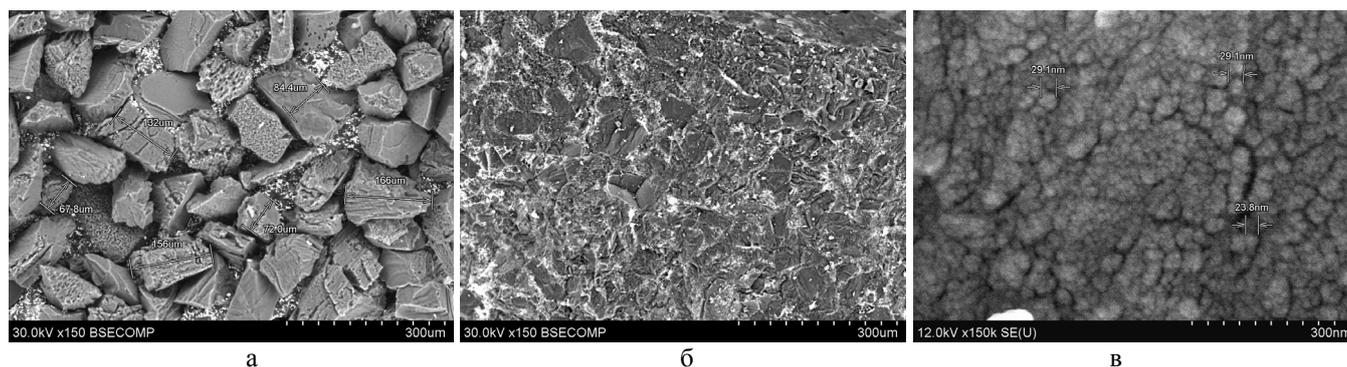


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц порошка импактного алмаза (а) и микроструктура наноконкомпозита, спеченного при мощности тока нагрева 1,3 кВт, при различном увеличении (б, в)

Установлено, что плотный беспористый материал получается в узком температурном диапазоне спекания: 1,3 – 1,35 кВт (рис. 2). Активация уплотнения происходит за счет эффекта Хедвалла в процессе превращения лонсдейлита в алмаз, а снижение плотности при повышении температуры обусловлено графитизацией. Стойкость образцов к абразивному износу (при времени испытания 30 с) с добавкой бора была выше, чем без добавки. Величина износа составляла, соответственно, $0,64 \cdot 10^{-5}$ и $3,15 \cdot 10^{-5}$ г/мм³ (рис. 3).

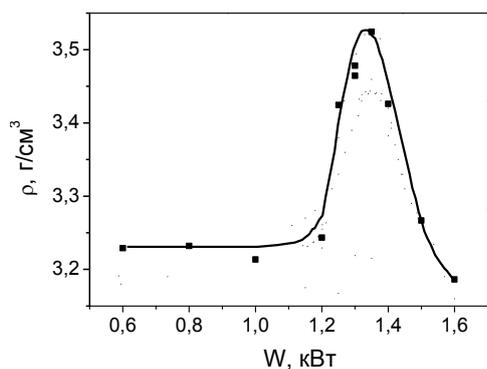


Рис. 2. Зависимость плотности ρ композита на основе импактных алмазов с добавкой аморфного бора от мощности тока нагрева W

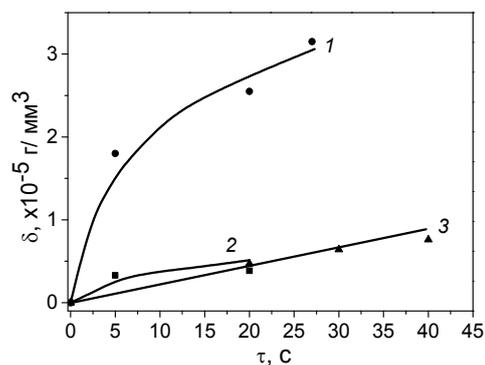


Рис. 3. Зависимость абразивного износа δ от времени испытания τ образцов без добавки (1) и с добавкой аморфного бора (2, 3), спеченных при мощности тока нагрева, кВт: 2 - 1,30; 1, 3 - 1,35

Установлено, что аморфный бор оказывает существенное влияние как на фазовый переход лонсдейлит \rightarrow кубический алмаз, так и на фазовый переход графит \rightarrow кубический алмаз (рис. 4). Добавление в исходную шихту аморфного бора приводит к увеличению параметра a решетки алмаза от 0,3568 до 0,3573 нм вследствие образования твердого раствора бора в алмазе, что наблюдалось и при конверсионном спекании графита с бором под высоким давлением [2]. Расчет производили по линии 311 для образцов, спеченных при мощности тока нагрева 1,35 кВт.

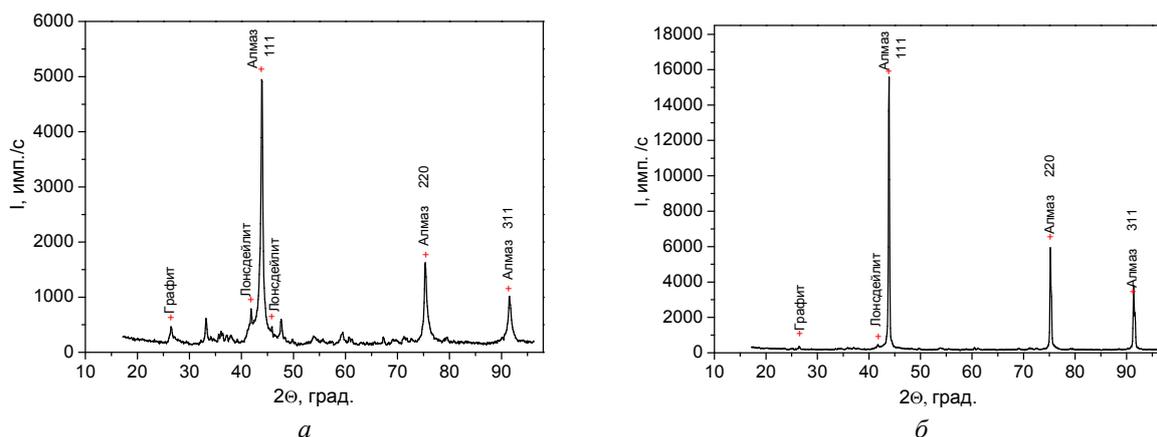


Рис. 4. Дифрактограммы образцов на основе импактных алмазов без добавки (а) и с добавкой аморфного бора (б), спеченных при оптимальной мощности тока нагрева 1,35 кВт. Cu-K α - излучение.

Образцы с максимальной плотностью 3,515 г/см³ имели теплопроводность до 90 Вт/м·К и микротвердость более 82 ГПа. Стойкость к абразивному износу нанокompозитов с добавкой аморфного бора в 5 раз выше, чем у образцов без добавки бора. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения добавки аморфного бора при спекании микропорошка импактных алмазов для повышения физико-механических свойств нанокompозитов на их основе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Афанасьев В.П., Заневский О.А., Ивахненко С.А. и др. Получение и свойства шлиф- и микропорошков импактных алмазно-лонсдейлитовых абразивов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — К.: ИНМ ім. В.М. Бакуля НАН України. 2016. Вып. 19. С. 320-326.
2. Мазуренко А.М., Гатальский Г.В., Ракицкий Э.Б. и др. Алмазообразование и взаимодействие в системе углерод-бор при высоких температурах // Неорганические материалы. 1995. Т. 31. №1. С. 51-54.

ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ И ИНДЕНТИРОВАНИЕ – СОВМЕСТНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ IN-SITU С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЗРАЧНОГО АЛМАЗНОГО ИНДЕНТОРА

Усеинов А.С.¹, Решетов В.Н.¹, Кудряшов И.², Будич К.²

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк,

² Tokyo Instruments, г. Токио, Япония

useinov@mail.ru

Современные тенденции развития экспериментальных методов исследования предполагают не только повышение точности какой-то конкретной методики, но и возможность совмещения разноплановых измерений в ходе одного эксперимента. Оптическая спектроскопия является одним из мощнейших инструментов, применяемых в химических и физических науках для изучения структуры широкого круга материалов [1,2]. Без инструментального индентирования сегодня невозможно представить ни одно исследование локальных механических свойств [3]. В данной работе обсуждаются экспериментальные результаты, полученные при совместном использовании in-situ метода вдавливания алмазного наконечника специальной геометрии [4] с одновременным измерением оптических спектров в области контакта, а также обсуждаются перспективные области применения данной методики, в том числе:

- Оптическое наблюдение процессов деформации (упругого восстановления, образования трещин и т.п.) в режиме live video в ходе испытаний.
- Идентификация локализованных фаз/границ/зерен спектроскопическими методами для исследования их механических свойств методом индентирования.
- Изучение образования новых фаз, индуцированных локальным давлением, в том числе, в процессе царапания (истирания, микрорезания).
- Изучение полей напряжения под индентором по смещению и изменению ширины пиков на спектрах (например, путем растрового сканирования) (в том числе, в многофазных композитах и тонких пленках, регистрация отслаивания без отрыва).
- Изучение оптическими методами структуры подповерхностных слоев (полимеризация при 3Д-печати, и т.п.).
- Изучение перехода от упругой деформации к пластической деформации с использованием измерений в реальном времени спектров отражения и спектров люминесценции.
- Изучение процессов потери сплошности в процессе трещинообразования.
- Исследование упругих характеристик полимерных материалов комбинацией методов индентирования и Бриллюэновской спектроскопии.
- Изучение локального изменения температуры при внедрении индентора по Бриллюэновским спектрам (трение в области контакта индентора с образцом, фазовые превращения и т.п.).

ЛИТЕРАТУРА

1. P.Rostron, S.Gaber, D.Gaber Raman Spectroscopy Review // International Journal of Engineering and Technical Research (IJETR) - 2016 - vol.6, issue 1 - pp. 2454-4698
2. D.Fan, Z.Mao, J.Yang, J.-F.Lin. Determination of the full elastic tensor of single crystals using shear wave velocities by Brillouin spectroscopy // American Mineralogist – 2015 – vol. 100, pp. 2590–2601
3. L.Lu, M.Dao, P.Kumar, U.Ramamurty, G.E.Karniadakis, S.Suresh, Extraction of mechanical properties of materials through deep learning from instrumented indentation // Proceedings of the National Academy of Sciences - 2020 – 201922210
4. I.I. Maslenikov, V.N. Reshetov, A.S. Useinov Raman Spectroscopy through the Indenter Working as an Optical Objective // Materials Transactions – 2019 - vol.60, No.8 - pp.1433-1435

НЕТКАНОЕ ПОЛОТНО ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК ЭЛЕКТРОД ГИБКИХ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ

Филимо́нко́в И.С.¹, Урванов С.А.¹, Казённов Н.В.¹, Тарелкин С.А.¹,
Цирлина Г.А.², Мордкович В.З.¹

¹ ГНЦ РФ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

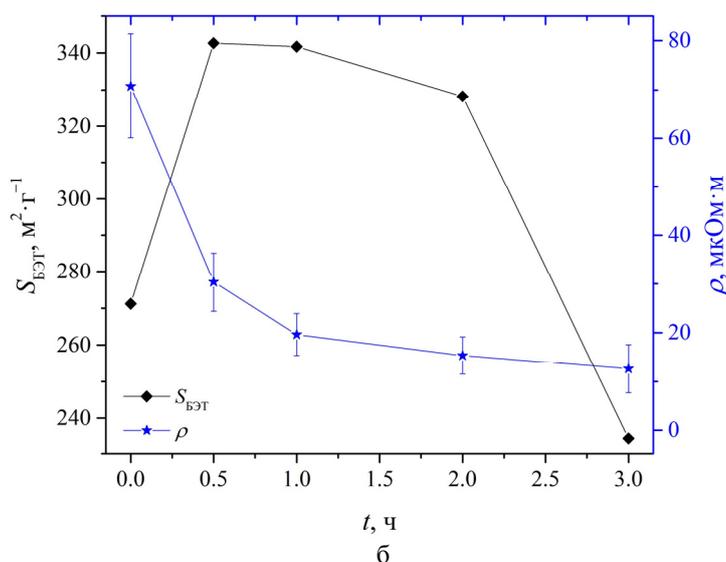
² МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

filimonenkov@tisnum.ru

По своему назначению классические суперконденсаторы представляют собой электрохимические устройства, способные в процессе разряда выдавать большие токи (порядка до 100 А) в течение очень короткого времени (порядка 0,1-10 с) [1]. Для обеспечения таких характеристик электроды суперконденсатора должны обладать высокой электрохимической ёмкостью и низким электрическим сопротивлением. В современных суперконденсаторах в качестве электродов используют активированный уголь на токоотводах из алюминиевой фольги, занимающей до четверти полезного объёма устройства. Развитие гибких углеродных материалов позволяет не только отказаться от использования внешних токоотводов и тем самым увеличить удельную объёмную ёмкость, но и открывает возможности создания нового класса устройств – гибких суперконденсаторов. В данной работе исследуются перспективы применения нетканого полотна из углеродных нанотрубок (ПУНТ) в качестве гибкого электрода для суперконденсаторов.



а



б

Рис. 1. Внешний вид нетканого ПУНТ (а); зависимости удельной поверхности и электропроводности ПУНТ от времени отжига (б)

Образцы ПУНТ (рис. 1а) синтезировали по методике [2]. Для увеличения ёмкости образцы дополнительно отжигали на воздухе (460 °С) при разных временах (0,5-3 ч), после чего очищали от остатков катализатора (Fe), как описано в работе [3]. Величины удельной поверхности образцов (S_{BET}) получали по данным низкотемпературной адсорбции азота, измерение удельного электрического сопротивления (ρ) проводили четырёхконтактным способом. Электрохимические данные получали в растворе 0,5 М H_2SO_4 в трёхэлектродной ячейке. Образцы ПУНТ приклеивали к рабочему стеклоуглеродному электроду при помощи иономера ЛФ-4СК (Пластполимер). Платиновая проволока служила вспомогательным электродом, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный каломельный электрод. Потенциалы пересчитывали в шкалу обратимого водородного электрода (ОВЭ).

На рис. 1б показано влияние времени отжига на S_{BET} и ρ образцов. Наибольшее увеличение

$S_{\text{БЭТ}}$ и уменьшение ρ происходит спустя 0,5 ч отжига, что можно объяснить выгоранием большей части менее упорядоченного аморфного и нанотрубчатого углерода с более низкой удельной поверхностью. Дальнейшее снижение $S_{\text{БЭТ}}$ и ρ со временем отжига можно связать с продолжающимся электростатическим притяжением пучков УНТ.

Циклические вольтамперограммы (ЦВА) отожжённых на воздухе (0,5-3 ч) образцов ПУНТ (рис. 2а) демонстрируют значительное увеличение ёмкости по сравнению с исходным образцом (0 ч), что в значительной степени связано с возникновением на поверхности УНТ при отжиге перезаряжаемых кислородсодержащих функциональных групп [3,4]. На их присутствие указывает появление на ЦВА широких обратимых редокс-пигов при потенциалах около 0,55 В отн. ОВЭ [4].

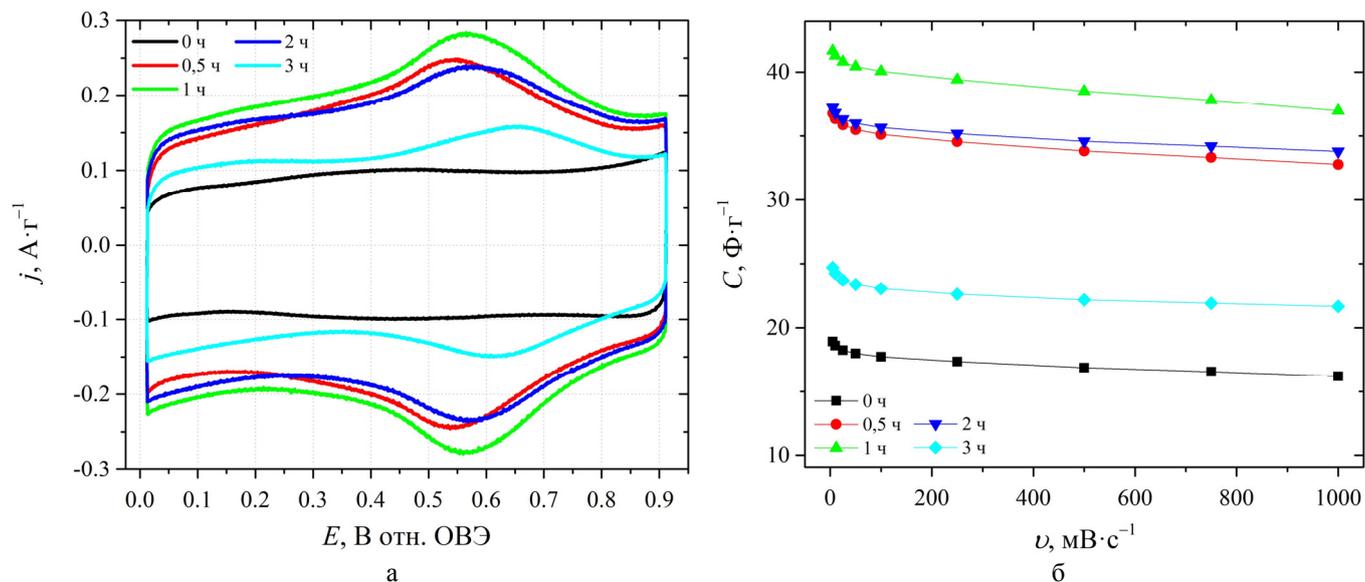


Рис. 2. ЦВА образцов ПУНТ с разным временем отжига, зарегистрированные в 0,5 М H_2SO_4 при $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$ (а); зависимость ёмкости образцов ПУНТ с разным временем отжига от скорости развёртки потенциала (б)

Величины ёмкости, полученные интегрированием соответствующих ЦВА образцов ПУНТ, приведены на рис. 2б. Все образцы демонстрируют небольшое снижение ёмкости при увеличении скорости развёртки потенциала, которое можно связать как с диффузионными ограничениями при транспорте ионов через поры ПУНТ (при $5\text{-}100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$), так и с омическими потерями между рабочим электродом и электродом сравнения (при $100\text{-}1000 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$). Наибольшая ёмкость достигнута на образце ПУНТ с временем отжига 1 ч ($40 \text{ Ф}\cdot\text{г}^{-1}$ при $100 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$). Из рис. 1б видно, что этот же образец характеризуется высокой удельной поверхностью ($342 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$) и низким электрическим сопротивлением ($20 \text{ мкОм}\cdot\text{м}$). Набор таких характеристик позволяет рассматривать ПУНТ как перспективный электродный материал для гибких суперконденсаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфович Ю.М. Электрохимические суперконденсаторы (обзор) // Электрохимия. 2021. Т. 57, №4. С. 197-238.
2. Mordkovich V.Z. et al. Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // Diam. Relat. Mater. 2018. Vol. 83. P. 15–20.
3. Filimonenkov I.S. et al. Carbon nanotube cloth for electrochemical charge storage in aqueous media // J. Electroanal. Chem. 2018. Vol. 827. P. 58–63.
4. Kinoshita K. Carbon: Electrochemical and Physicochemical Properties. New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore: John Wiley and Sons, 1988. P. 293-315.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО ИНДЕНТИРОВАНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЛОКАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ГЕТЕРОГЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Филиппов А.А.¹, Брусенцева Т.А.¹, Голышев А.А.¹

¹ Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН,
г. Новосибирск

filippov@mail.itam.nsc.ru

Селективное лазерное плавление (SLM) - это технология аддитивного производства, используемая для послойного производства металлических деталей. Этот метод изготовления изделия обеспечивает гибкую, а также экономичную обработку высокопроизводительных материалов и компонентов со сложной геометрией, высокой плотностью и хорошими механическими свойствами [1,2]. К сожалению, на технологию SLM влияют многие факторы, связанные со свойствами порошка и процессами, протекающими при лазерном воздействии. Эти факторы затрудняют достижение 100% плотности в изготовленных элементах. Наиболее распространенными дефектами являются поры, которые могут повлиять на применение аддитивных технологий показали, что внутренняя пористость значительно снижает механические свойства сплава Ti-6Al-4V, изготовленного SLM. Можно предположить, что наличие пор приведет к возникновению концентрации напряжений и снижению прочности.. Создание титано-матричных композитов (ТМК) вызвали широкий интерес благодаря их высокой удельной прочности, хорошей межфазной связи, термодинамической стабильности, хорошей износостойкости, а также превосходной долговечности при высоких температурах. Как было показано в работах изменение формы и размеров частиц исходного порошка обусловлено протеканием химической реакции под воздействием лазерного излучения, описанной в работе [2–4]:



Образованные в результате протекания химических Целью настоящей работы является определение элементного состава и механических свойств металлокерамических фаз после лазерного плавления.

Металлокерамические смеси титана ВТ-6 (ООО «Нормин») со средним размером $d_{50} = 40$ мкм с порошком карбида бора (F320, $d_{50} = 44$ мкм) были обработаны V-образном смесителе Venus FTLMV-02 в течении 30 мин. Содержание карбида бора составило 8 % масс. Полученные смеси наплавлялась на подложку из титановой пластины ВТ20 (90% Ti, 6,5% Al, 2% Zr, 1,5% Mo) 50×50×8 мм³ методом селективного лазерного плавления с помощью СО₂-лазера «Сибирь-5» при постоянных параметрах наплавки. Толщина слоя засыпки составила 400 мкм. Размер одиночного трека представлял собой сплошную наплавленную дорожку линзеобразной формы как показано в работе [5]. Подогрев подложки отсутствовал.

Параметры лазерного излучения для получения изделий обрабатывались в работах [5,6]. Наплавка осуществлялась в защитной атмосфере гелия, подававшегося через сопло, расход газа составил 5 л/мин . В результате были получены массивы наплавочных треков размером 46x7,5x3,5 мм³. поперечное сечение полученных массивов представлял собой прямоугольник составленный из 5 треков по вертикали и 4 по горизонтали. Поперечные сечения образцов исследовались с помощью сканирующего электронного микроскопа Zeiss EVO MA 15 в режиме обратно-рассеянных и вторичных электронов. Элементный анализ осуществлялся с помощью энергодисперсионного спектрометра (EDX) Oxford Instruments InCA X-Max 80. Инструментальное индентирование осуществлялось с помощью наноиндентора Наноскан-4D+. Для исследования образованных фаз на исследуемом слое металлокерамики была нанесена сетка из укололов размером 20x20 индентирований, с шагом между уколами 10 мкм. Регулировка нагружения осуществлялась

по силе $P_{max}=0,01$ Н. На рис. 1а показана область с нанесенными отпечатками после индентирования. На черной частице, соответствующей карбиду бора, отпечатки индентора практически не видны. В матрице хаотично расположенные вискеры, возникшие в результате химических реакций также имеют повышенные показатели твердости по сравнению с исходной матрицей (рис.1б).

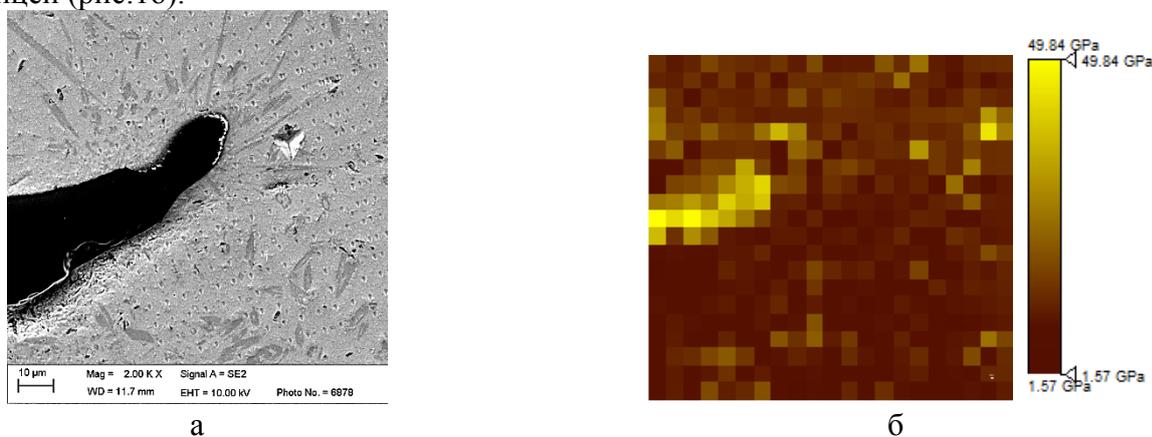


Рис. 1. Переплавленный слой BT-6 с добавлением 8% масс. карбида бора: а – SEM-изображение нанесенных уколов, б – карта распределения твердости

В соответствии с полученными данными в работе [1] твердость частиц карбида бора, полученная методом инструментального индентирования и пирамидой Виккерса оказались достаточно близкими ($H_{0,3}=42\pm 5$ ГПа и $H_{Наноскан}=49\pm 10$ ГПа). В то же время, в работе [1], показано, что значения полученные для матрицы с вискером может отличаться в 3 раза от 5.4 до 14.8 ГПа. В настоящей работе показано, что характерным значением для матрицы, не содержащей вискером составляет около 2 ГПа, а для вискером – около 30 ГПа. Таким образом удалось получить механические характеристик для каждой из фаз в отдельности. Дальнейшая оценка распределения частиц карбида бора и вискером боридов титана позволит предсказывать объемные механические характеристики макроматериала.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда № 21-19-00733 «Теоретическое и экспериментальное исследование физико-механических свойств гетерогенного материала на основе керамики, полученного путем управляемого лазерного воздействия». Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП "Механика" (ИТПМ СО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Golyshev A.A., Orishich A.M., Filippov A.A. Formation of B₄C - Ti-6Al-4V Cermet Coatings by the Method of SLM // Met. Sci. HEAT Treat. 2021. Vol. 62, № 11–12. P. 696–700.
2. Filippov A.A., Golyshev A.A. Effect of boron carbide concentration on the microstructure and mechanical properties of the ti-6al-4v titanium alloy produced by selective laser melting // Nanosci. Technol. 2020. Vol. 11, № 4. P. 283–296.
3. Golyshev A., Orishich A. Microstructure and mechanical characterization of TI6AL4V-B4C metal ceramic alloy, produced by laser powder-bed fusion additive manufacturing // Int. J. Adv. Manuf. Technol. Springer, 2020. Vol. 109, № 1–2. P. 579–588.
4. Golyshev A.A., Orishich A.M., Filippov A.A. Formation of B₄C – Ti-6Al-4V Cermet Coatings by the Method of SLM // Met. Sci. Heat Treat. 2021. Vol. 62, № 11–12. P. 696–700.
5. Fomin V.M., Golyshev A.A., Kosarev V.F., Malikov A.G., Orishich A.M., Filippov A.A. Deposition of Cermet Coatings on the Basis of Ti, Ni, WC, and B₄C by Cold Gas Dynamic Spraying with Subsequent Laser Irradiation // Phys. Mesomech. Pleiades journals, 2020. Vol. 23, № 4. P. 291–300.

ВЫСОКОБОРИРОВАННЫЕ АЛМАЗНЫЕ МИКРОПОРОШКИ: СИНТЕЗ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ, АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Филоненко В.П., Зибров И.П., Баграмов Р.Х., Краснорусский В.Н.

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

filv@hppi.troitsk.ru

Высокоборированные алмазы могут быть получены в условиях высоких давлений и температур из различных исходных веществ. В первых работах использовались карбид бора и графит, а синтез проводился под давлением 8-9 ГПа [1] или 20 ГПа [2] при температурах 2500-2800 К. Наличие бора в решетке алмаза проявлялось в увеличении параметра элементарной ячейки и кардинальном изменении Рамановского спектра. В алмазах с максимальной степенью легирования, которую удалось достичь в экспериментах, параметр ячейки увеличивается с 3.567 Å до 3.579 Å, а алмазная линия на Рамановском спектре смещается с 1332 до 1290 см⁻¹.

Использование в исходных смесях углеводородов (нафталин, адамантан) и карборана позволяет получать высокоборированные алмазы при давлении 8 ГПа и температурах ~ 2000К [3,4]. Однако высокая концентрация летучих компонентов делает невозможным проведение синтеза в камерах с большим реакционным объемом. Для решения этой проблемы в качестве источника углерода можно использовать сажу или высокотемпературный каменноугольный пек. Замена углеводородов позволяет масштабировать процесс получения высокоборированных микропорошков алмаза.

Для синтеза готовили смеси сажи и пека с субмикронным порошком аморфного бора, количество которого составляло около двенадцати (смесь ВС7) или шести (смесь ВС15) ат.%. Синтез проводили в камерах высокого давления тороид с реакционным объемом 0.3 см³ и 2.5 см³ при давлениях 7.5-8.5 ГПа и температурах 1800-2000 К. Для части экспериментов использовали борированный графит, полученный термобарической обработкой исходных компонентов.

Анализ борированных алмазных порошков проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии, рентгеновского анализа и комбинационного рассеяния света. В ходе работы было подтверждено, что синтез алмаза во всех случаях идет из упорядоченного графита, содержание бора в котором зависит от температуры его формирования. Бор в графеновых плоскостях замещает углерод и располагается равноудаленно. Борирование снижает потенциальный барьер для трансформации решетки графита в алмазную и позволяет реализовать прямой переход графит-алмаз при давлениях от 7.5 ГПа [5].

На рисунке 1 приведены результаты анализа микропорошка борированного алмаза, синтезированного непосредственно из смеси ВС7 и из борированного графита, полученного в предварительных экспериментах. Из рисунка видно, что при варьировании режимов синтеза могут быть получены микрокристаллы алмаза с двумя дискретными параметрами элементарной ячейки, то есть с разной концентрацией бора. В алмазах с параметром ячейки ~3.570 Å алмазная линия спектра комбинационного рассеяния смещается до 1315 см⁻¹, а концентрация бора в решетке составляет около 1%. Для кристаллов алмаза с параметром ячейки ~3.578 Å максимум линии на спектре комбинационного рассеяния находится на 1292 см⁻¹, а концентрация бора близка к 2 ат.% [6]. Размеры и морфология борированных микрокристаллов алмаза дана на рисунке 2.

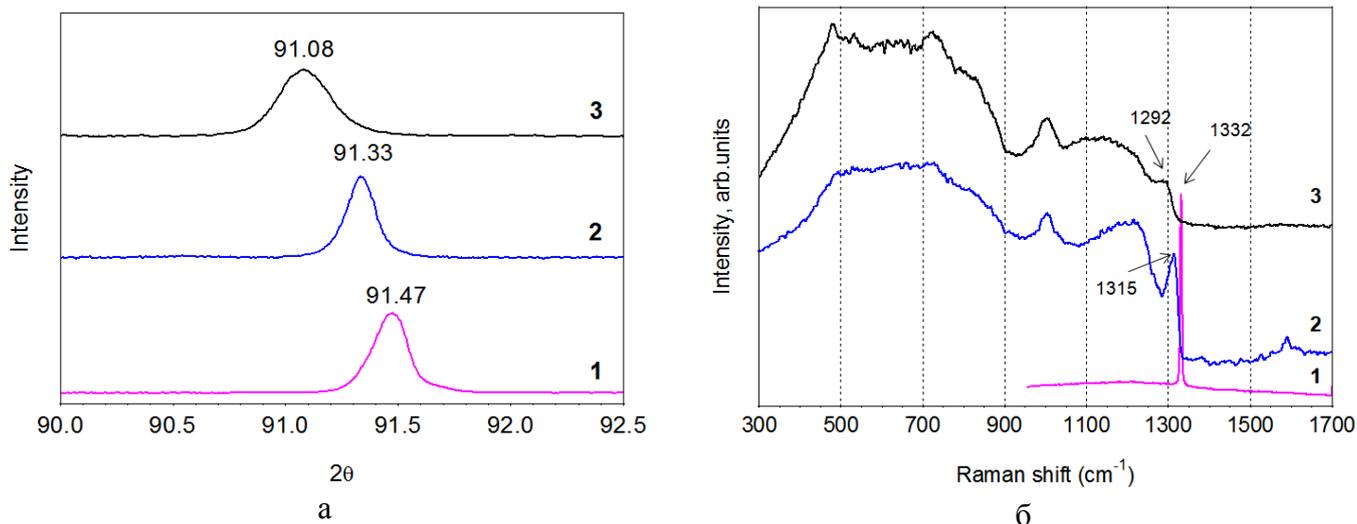


Рис. 1. Участок дифрактограмм в области пика 311 алмаза (а) и Рамановские спектры (б):
 1 - неборированный алмаз, 2 - борированный алмаз из смеси BC7 (7.5 ГПа, 1800 К),
 3 - борированный алмаз из борированного графита (8.0 ГПа, 2000 К)

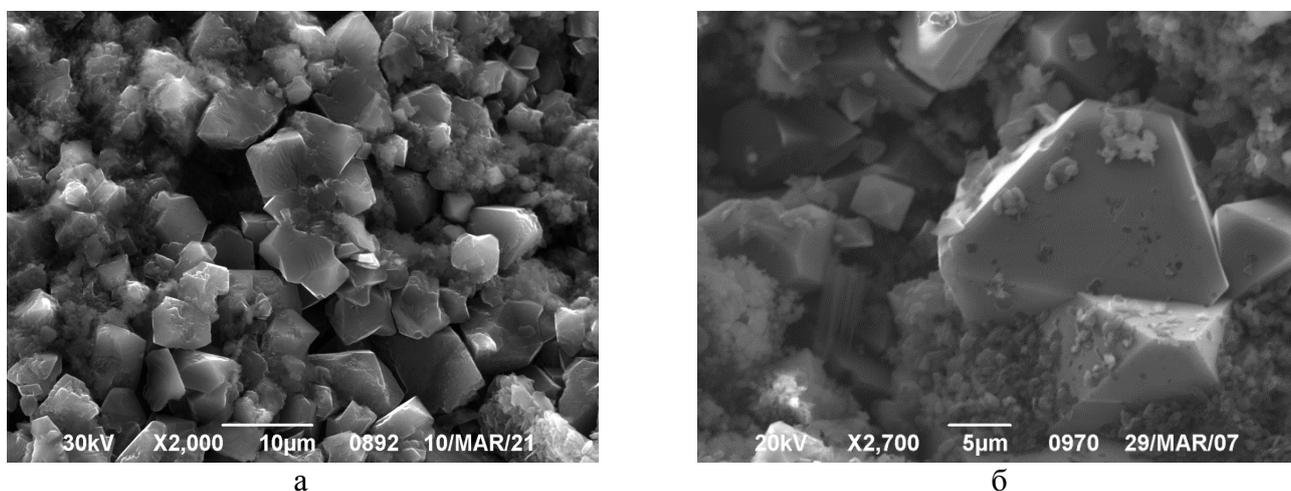


Рис. 2. Микрокристаллы высокоборированного алмаза из смесей BC7 (а) и BC15 (б)

На микропорошках алмаза с различным содержанием бора проведено измерение электрического сопротивления при комнатной температуре. Температуру сверхпроводящего перехода (T_c) порошковых образцов определяли по началу диамагнитного вклада в намагничённость. Измерения проводились в режиме охлаждения в нулевом магнитном поле (ZFC) на вибрационном магнитометре установки PPMS-9 производства Quantum Design. Для двух образцов T_c была близка к 4 К, а в одном составила 10.2 К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Bauer E.D., etc. Superconductivity in diamond. *Nature*, 2004, 428, 542.
2. Dubrovinskaia N., Eska G., Sheshin G.A. and Braun H. Superconductivity in polycrystalline boron-doped diamond synthesized at 20 GPa and 2700 K. *J. of Appl. Phys.* 2006, 99, 033903.
3. Brazhkin V.V., Ekimov E.A., Lyapin A.G., etc. Lattice parameters and thermal expansion of superconducting boron-doped diamonds. *Phys. Rev. B.* 2006, 74, 140502R.
4. Ekimov E.A., Sidorov V.A., Rakhmanina A.V. etc. High-pressure synthesis and characterization of superconducting boron-doped diamond. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2006, 7, S2–S6.
5. Bagramov R., Filonenko V., Zibrov I., etc. Direct evidence of catalytic role of boron in graphite-to-diamond solid-phase conversion under high pressure. *Phys. Status Solidi RRL*. 2020,
6. Zibrov I.P. and Filonenko V.P. Heavily boron doped diamond powder: synthesis and Rietveld refinement. *Crystals*, 2018, 8, 297.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

Фомин Ю.Д.^{1,2}

¹ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк

² Московский физико-технический институт, г. Москва

fomin314@mail.ru

В данной работе изучается формирование углеродных наночастиц, возникающих при охлаждении газообразного углерода ниже кривой сублимации. Рассматриваются две модели углерода: AIREBO [1] и REAX-CHO [2]. Показано, что в модели AIREBO формируются в основном аморфные наночастицы. При этом в некотором интервале плотностей наблюдается небольшая графитизация, но основная часть наночастицы остаётся аморфной. В тоже время модель REAX-CHO сильно переоценивает энергию связи. Поэтому даже при температуре 8000 К и низкой плотности система не является газообразной. Поэтому, несмотря на то что эта модель хорошо описывает формирование углеродных лукович, её нельзя применять для описания формирования наночастиц при охлаждении газообразного углерода.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ молодым докторам наук МД-6103.2021.1.2.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. J. Stuart and A. B. Tutein, J. Chem. Phys. 2000. V. 112, P. 6472
2. K. Chenoweth, A.C.T. van Duin and W. A. Goddard, J. Phys. Chem. A 2008. V 112, 5. P. 1040-1053.

ХАРАКТЕРИСТИКА ВОЛОКОН КАРБИДА КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ СИЛИЦИРОВАНИЕМ УГЛЕРОДНОЙ ТКАНИ ПАРАМИ SiO

Фролова М.Г.¹, Лысенков А.С.¹, Кравчук К.С.², Истомина Е.И.³, Каргин Ю.Ф.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

³ Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

frolovamarianna@bk.ru

Замена металлических сплавов керамическими композиционными материалами (КМК) в элементах двигателей и высоконагруженных деталей машин требуют совершенствования материалов с улучшенными тепловыми и механическими характеристиками, необходимыми для долгосрочной службы и бесперебойной работы установок и двигателей. Композиты на основе карбида кремния (SiC/SiC_f) являются перспективными материалами благодаря их свойствам: низкая плотность, низкий коэффициент линейного термического расширения, высокая прочности при изгибе, высокая твердость по Виккерсу, высокий коэффициент интенсивности напряжений [1]. В последние годы ведутся активные разработки по созданию керамоматричных композитов на основе карбида кремния, однако, многие вопросы, по-прежнему, являются открытыми.

Одним из факторов сдерживающих производство композитов SiC/SiC_f является отсутствие в РФ промышленной технологии волокон карбида кремния (вследствие сложности и дороговизны существующих процессов синтеза).

В работе представлен текстильный материал (ткань) на основе карбида кремния, полученный согласно методу, разработанному в ходе совместной работы Института химии Коми РАН и ИМЕТ РАН [2], основанному на силицировании углеродных материалов парами SiO. В качестве источника газообразного SiO использовали компактированную смесь Si и SiO₂, синтез осуществляли при температуре 1300°C. Реализация метода осуществляется на базе вакуумной печи с непрерывной откачкой газов. Полученный текстильный материал возможно использовать в качестве армирующего компонента как в виде послойной укладки ткани, так и при её измельчении в виде хаотичного или упорядоченного распределения дискретных или непрерывных волокон SiC_f в объеме керамической матрицы.

Из полученной ткани SiC готовили образцы для изучения механических и физико-химических свойств волокон (SiC_f): фазового состава, содержания кислорода, прочности при растяжении, микротвердости, модуля упругости. Расшифровку дифрактограмм проводили с помощью данных баз COD-2014 [3] и ICDD-2011. По данным РФА, волокна исходной углеродной ткани состоят из гексагональной модификации графита 2H (карточка PDF 41-1487, другие фазы не регистрируются). Волокна полученной карбидокремниевой ткани являются двухфазными и состоят из кубической β-SiC (3C-SiC (COD карточка 96-101-0996)) и гексагональной α-SiC (6H-SiC (COD карточка 96-901-1662)) модификаций. Методом Ритвельда рассчитано соотношение фаз 3C-SiC : 6H-SiC = 68,4% : 31,6%. По характерному уширению дифракционных пиков, оценены размеры (ОКР) образующихся в ходе силицирования углеродных волокон наноразмерных частиц SiC. Оценка по формуле Шеррера-Селякова размеров кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в частицах карбида кремния, образующих волокно, даёт значение ≈10 нм.

Содержание кислорода в волокнах определяли с использованием методики восстановительного плавления образца в графитовом тигле на анализаторе кислорода и азота фирмы “Лесо” модель ТС-600. По данным анализа общее содержание кислорода в волокнах карбида кремния в образцах полученной карбидокремниевой ткани не превышает 2,1 мас. %.

С помощью прибора НаноСкан-3D в ФГБНУ «ТИСНУМ» проведены исследования микротвердости и модуля упругости волокна. Для измерения микротвердости и модуля упругости волокон SiC_f, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO₂, с помощью оптического микроскопа выбирали участок отшлифованного образца с лежащими горизонтально волокнами, предварительно залитыми в смолу. На выбранном участке проводили серии испытаний с помощью индентирования. Определение твёрдости и модуля упругости выполнено методом инструментального индентирования (ГОСТ Р 8.748-2011(ИСО 14577-1:2002) трехгранной пирамидой типа Берковича. Установлено, что значение микротвердости волокон SiC_f составляет 10,7±0,4 ГПа, модуля упругости 110±10 ГПа. Прочность при растяжении SiC_f волокон (измерения вели по ГОСТ Р 57407-2017) составила 1500±120 МПа.

Уровень свойств полученных волокон ниже уровня свойств наиболее известных сегодня волокон Nicalon, в виду дефектности поверхности исходной углеродной ткани, и разным способе синтеза, но, тем не менее, полученные волокна можно рекомендовать для создания композитов на основе SiC/ SiC_f [4 - 5].

Методическая часть (СЭМ, РЭМ) выполнена в рамках госзадания №075-00328-21-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Koyanagi T. et al. Recent progress in the development of SiC composites for nuclear fusion applications // Journal of Nuclear Materials. 2018. V. 511. P. 544-555.
2. Патент 2018116055, РФ. Способ получения текстильных карбидокремниевых материалов. Заявка: 2018116055, 2018.04.27, Оpubл.: 2019.07.11 / Истомина Е.И, Истомин П.В., Грасс В.Э., Надуткин А.В. 16 с.
3. Кос R., Cattamanchi S. V. Synthesis of beta silicon carbide powders using carbon coated fumed silica // Journal of materials science. 1998. V. 33. №. 10. P. 2537-2549.
4. Frolova M.G., Titov D.D., Lysenkov et al. Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO₂ vapours // Ceramics International. 2020. V. 46. №. 11. P. 18101-18105.
5. Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С. и др. Керамический композит на основе карбида кремния, армированный волокнами SiC // Неорганические материалы. 2020. Т. 56. №. 9. С. 1039-1044.

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ ДЛЯ СИНТЕЗА СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ

Хабашеску В.Н.¹, Филоненко В.П.²

¹ Факультет материаловедения и наноинженерии, Университет им. У.М. Райса, г. Хьюстон, США

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

khval@rice.edu

Основным недостатком алмазных композитов с металлической связкой является деградация свойств при температурах около 700 °С, что снижает эффективность их применения, особенно важную для бурового инструмента. Для улучшения термической устойчивости поликристаллических алмазных композитов при сохранении высокого уровня их физико-механических характеристик была исследована возможность использования в качестве исходных компонентов фторированных наноалмазов и их смесей с микроалмазами. Термобарическая обработка фторированных наноалмазов (5-10 нм) показала их высокую фазовую стабильность в условиях (7-8 ГПа, 1500-1700 °С), используемых для получения алмазных композитов в промышленных масштабах. Синтез проводили в камерах высокого давления типа тороид. Образцы после механической обработки имели диаметр 4 мм и высоту 3 мм.

Ранее при термобарической обработке смесей фторированных наноалмазов (5-10 нм) с субмикронным алюминием был обнаружен аномальный рост кристаллитов алмаза до микронного диапазона [1]. Формирование связей С-С между наночастицами алмаза активировалось реализацией в условиях высоких давлений реакции Вюрца, а образование флюидных Al-C-F фаз ускорило массоперенос углерода и приводило к быстрому росту наночастиц. Фторированные наноалмазы с размерами 80-100 нм и добавкой алюминия активно спекались, но увеличивались в размерах гораздо меньше.

Алмазные поликристаллы с высоким уровнем прочности и термической устойчивостью в инертной атмосфере до 1200 °С были получены из смесей фторированных алмазов микронного размера и наноалмазов (80-100 нм) с добавкой алюминия [2]. Количество алюминия подбиралось таким образом, чтобы в качестве неалмазной фазы в образцах оставался только фторид алюминия и отсутствовал карбид алюминия. Микроструктура алмазного поликристалла на основе смеси фторированных микро- и нанопорошков показана на рисунке 1. Такие образцы показали износостойкость при точении твердого сплава и белого гранита на уровне промышленных композитов компании US Synthetic, которые широко используются для оснащения буровых долот.

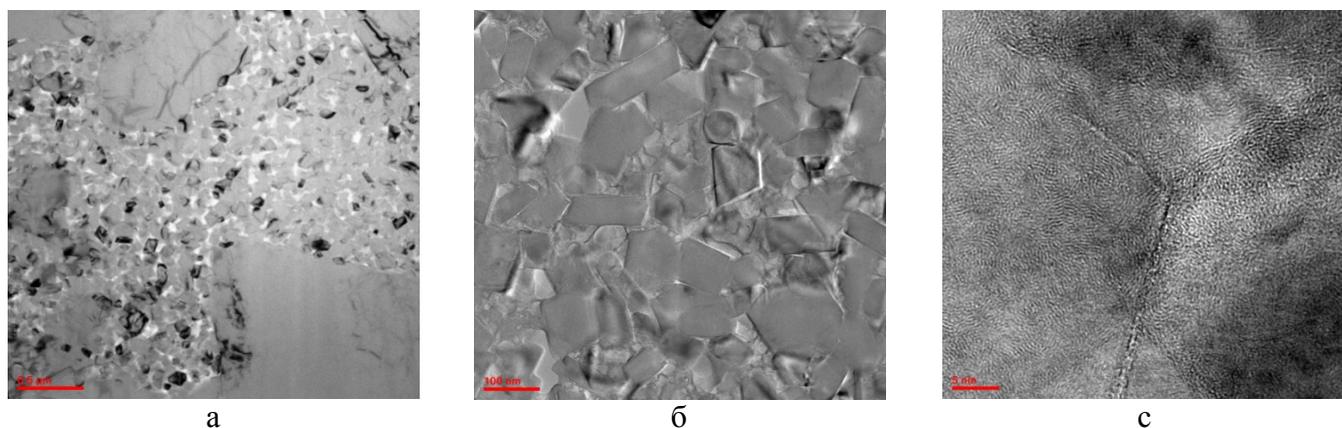


Рис. 1. Структура поликристалла, полученного спеканием фторированной смеси микро- и нанопорошков алмаза с добавкой алюминия при давлении 7 ГПа и температуре 1600 °С.

Для получения при выбранных термобарических режимах композитов с металлической связкой к фторированным микро- и наноалмазам добавляли алюминий и кобальт. Общее

количество добавки не превышало 12% по массе, а соотношение между алюминием и кобальтом выбирали из расчета образования в процессе синтеза интерметаллида AlCo.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что графитизация при спекании отсутствует уже при количестве металлов на уровне 5% по массе. Сколы композитов являются практически полностью транскристаллическими, что свидетельствует о формировании прочного каркаса из алмазных микрокристаллов. Наноалмазы, расположенные в порах между частицами микронного размера, имеют равноосную форму с частичной огранкой. Модуль Юнга образцов композитов составлял 830-870 ГПа.

На рисунке 2а представлены результаты дилатометрического анализа. Резкое увеличение размеров композитов связано с графитизацией и началом разрушения. В промышленном композите это происходит при температуре 870 °С, а в образце из фторированных алмазов со связкой AlCo - при 950 °С. В композитах без кобальта линейное увеличение размеров наблюдалось до температуры 1200 °С.

Сравнительные испытания при точении белого гранита показали, что износостойкость экспериментальных образцов существенно выше, чем у материалов компании US Synthetic. На рисунке 2 приведены фото пятен износа образцов после пяти циклов точения гранита.

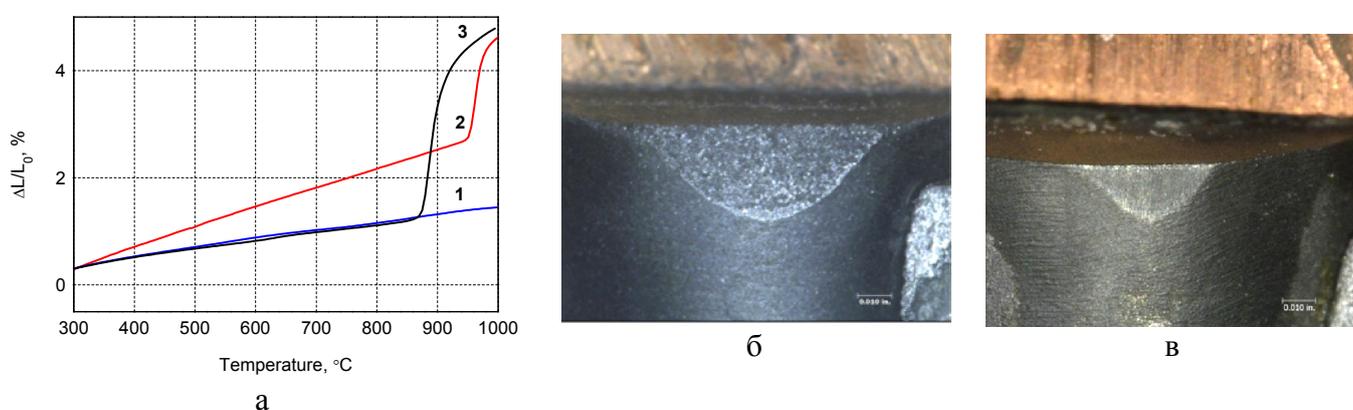


Рис. 2. Результаты анализа термической устойчивости (а) и износостойкости (б,в)

а – изменение геометрических размеров композитов при нагреве в аргоне:

1 – композит из смеси фторированных микро- и наноалмазов с алюминием, 2 – композит из смеси фторированных микро- и наноалмазов с алюминием и кобальтом, 3 – промышленный двухслойный композит алмаз/твердый сплав;

б - пятно износа композита US Synthetic;

в - пятно износа композита из смеси фторированных микро- и наноалмазов с алюминием и кобальтом

Полученные результаты позволяют утверждать, что использование фторированных наноалмазов в смесях с микроалмазами может служить уникальной базой для разработки новых сверхтвердых композитов с различными типами связок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khabashesku V. N., Filonenko V. P., Anokhin A. S., Kukueva E. V.. Phase stability of fluorinated nanodiamonds under HPHT treatment // NANOSYSTEMS: PHYSICS, CHEMISTRY, MATHEMATICS. 2018. V. 9. № 1. P. 25–28.
2. Khabashesku V. N., Filonenko V. P., Bagramov R. Kh. et al. Impact of surface fluorination on phase stability of nanodiamond particles and inter-granular bonding in polycrystalline diamond under HPHT conditions // Diamond & Related Materials. 2021. 112. 108247.

МЕХАНИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИ ПОЛИМЕРИЗОВАННОГО 3D C₆₀

Хоробрых Ф.С.^{1,2}, Чуркин В.Д.^{1,2}, Овсянников Д.А.^{1,2}, Кульницкий Б.А.^{1,2},
Скрылева Е.А.³, Бланк В.Д.^{1,2}, Жолудев С.И.¹, Попов М.Ю.^{1,2}

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² МФТИ, г. Долгопрудный

³ НИТУ МИСиС, г. Москва

fedor.khorobrykh@rambler.ru

Ультратвердый фуллерит обладает высокими значениями механических характеристик (объемный модуль сжатия и твердость), которые превышают твердость и объемный модуль сжатия алмаза [1]. Поэтому есть интерес в получении и исследовании свойств 3D полимеров C₆₀.

Синтезировать 3D полимеризованные ультратвердые фазы C₆₀ можно при следующих условиях (высокие давления и температуры): при 18 ГПа с приложением сдвиговых деформаций [2]; около 25 ГПа в условиях гидростатического нагружения [3]; около 7 ГПа с применением катализатора (сероуглерода) и сдвига [1]; при 13 ГПа и 1100 К [4]. При этом твердость ультратвердых образцов варьируется в диапазоне от 200 до 300 ГПа, а объемный модуль сжатия от 600 до 1000 ГПа [1, 4, 5]. Помимо отличных механических свойств, ультратвердый фуллерит обладает еще одной особенностью: уширенный пик в высокочастотной области Рамановского спектра смещается в зависимости от длины волны лазерного излучения [1, 4]. Такое смещение наблюдается также и в некоторых других углеродных структурах, например, в наноалмазах [6, 7]. В Рамановских спектрах 3D C₆₀ моду в районе 1560 см⁻¹ можно отнести к sp³ гибридованным связям, как экспериментально показано в работе [6].

В данной работе кристаллы фуллерена с сероуглеродом и порошка чистого фуллерена нагружались до давления ~ 70 ГПа в условиях близким к гидростатическим (образцы помещались в среду, заполненную NaCl). Исследовано влияние длины волны лазера (использовались длины волн 405 нм и 532 нм), при котором производится съемка Рамановских спектров, на значения объемного модуля сжатия ультратвердых образцов при условии, что происходили фотоиндуцированные превращения (изменение характерного Рамановского спектра 3D C₆₀ при облученности лазером $2 \cdot 10^9$ В/м²). По наклону линейных зависимостей частоты Рамановского рассеяния света от давления, показанных на рис.1., были определены объемные модули сжатия ультратвердых полимеров 3D C₆₀. Так, для образцов 3D C₆₀, где присутствовал изначально сероуглерод, получаем следующие значения объемного модуля сжатия: $B_{0(405)} = 560 \pm 10$ ГПа и $B_{0(532)} = 540 \pm 10$ ГПа, а где был чистый фуллерен, значения объемных модулей сжатия 3D полимера равны $B_{0(405)} = 558 \pm 14$ ГПа и $B_{0(532)} = 449 \pm 12$ ГПа соответственно. Различие в модулях образцов, где изначально присутствовал сероуглерод, практически нет, что может быть связано с тем, что структура 3D C₆₀ полимера везде одинакова. Тогда как в случае 3D C₆₀ без содержания серы в образце могут существовать различные типы кластерных структур, что и вызывает различие в объемных модулях сжатия. Структуру 3D C₆₀ можно изобразить различными многогранниками, из которых будет состоять случайная плотная упаковка твердых сфер [8]. Разные типы кластеров, в свою очередь, будут давать различие в сечениях Рамановского рассеяния света, что будет влиять на значения объемных модулей сжатия.

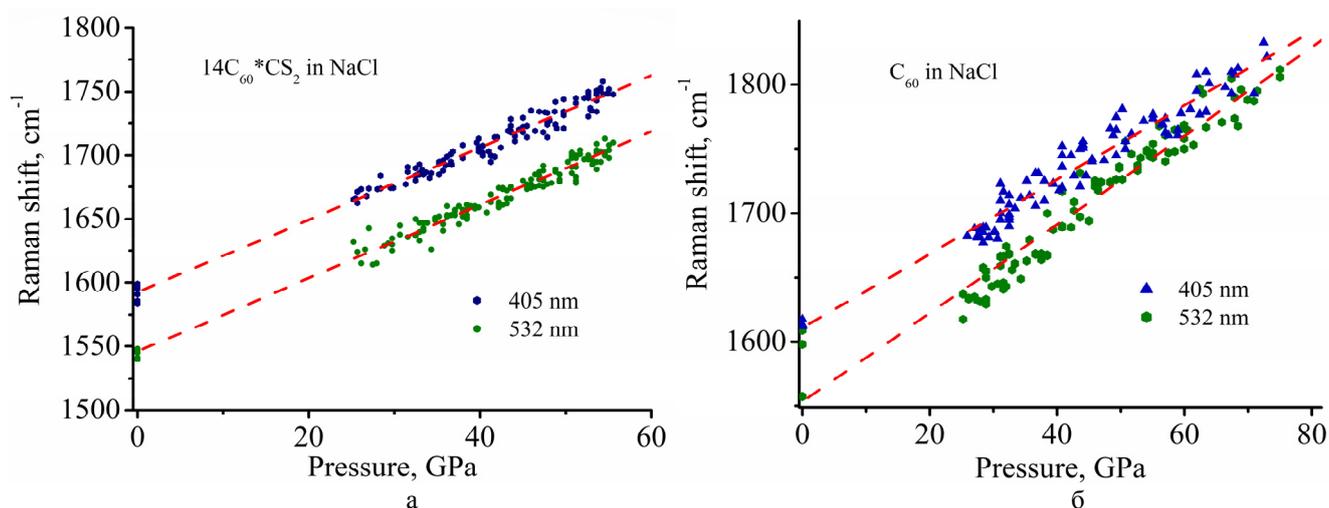


Рис. 1. Зависимость частоты Рамановского рассеяния уширенного пика ультратвердого фуллерита от давления при облучении образцов лазерным излучением длинами волн 405 нм и 532 нм:
 а) гидростатическое нагружение кристаллов фуллерена с сероуглеродом;
 б) гидростатическое нагружение порошка чистого фуллерена

ЛИТЕРАТУРА

1. Popov M., Mordkovich V., Perfilov S. et al. Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C₆₀ // Carbon 76. 2014. P. 250-256.
2. Blank V., Popov M., Buga S. et al. Is C₆₀ fullerite harder than diamond? // Phys. Lett. A 188. 1994. P. 281-286.
3. Yoo C.S., Nellis W.J. Phase transition from C₆₀ molecules to strongly interacting C₆₀ agglomerates at hydrostatic high pressures // Chemical Physics Letters 198. 1992. P. 379-382.
4. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A. et al. Phase transformations in solid C₆₀ at high pressure-high temperature treatment and structure of 3D polymerized fullerites // Physics Letters A 220. 1996. P. 149-157.
5. Kvashnina Y.A., Kvashnin A.G., Popov M.Yu. et al. Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation // J. Phys. Chem. Lett. 6 2015. P. 2147-2152.
6. Popov M., Churkin V., Kirichenko A. et al. Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2-5 nm // Nanoscale Research Letters 12. 2017. P. 561-566.
7. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Physical Review B 64. 2001. P. 075414.
8. Судзуки К., Фудзимори Х., Хасимото К. Аморфные металлы. М.: Metallurgia: 1987.

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ В НЕСТАЦИОНАРНОМ РЕЖИМЕ

Целуйкин В.Н.¹, Джумиева А.С.², Яковлев А.В.¹

¹ Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Энгельс

² ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.», г. Саратов

tseluikin@mail.ru

Композиционные электрохимические покрытия (КЭП) получают при совместном осаждении металлов с различными дисперсными частицами из электролитов-суспензий. Включаясь в металлическую матрицу, частицы улучшают эксплуатационные свойства гальванических осадков (износостойкость, твердость, коррозионную стойкость и др.). Среди КЭП получили широкое распространение покрытия на основе никеля, что обусловлено его способностью формировать электролитические осадки с дисперсными частицами разной природы, обладающие хорошей адгезией к металлической основе.

Характеристики КЭП во многом определяются свойствами дисперсной фазы. В настоящее время значительное число исследований посвящено электроосаждению композиционных никелевых покрытий, модифицированных различными углеродными материалами. Среди соединений углерода представляют интерес графит, особенностью которого является выраженная слоистая структура. Графитовый слой может выступать в качестве донора, реагируя с различными окислителями. При взаимодействии графита с сильными неорганическими кислотами формируется оксид графена (ОГ).

Цель настоящей работы – получить в реверсивном режиме электролиза КЭП никель–ОГ, исследовать их структуру и коррозионные свойства.

Преимущество нестационарного, в частности, реверсивного электролиза заключается в значительно большем количестве параметров, контролирующих процесс осаждения покрытий. Применение реверсивного тока позволяет повысить содержание дисперсной фазы в структуре КЭП и достичь её равномерного распределения по толщине осадка.

Ведение дисперсии оксида графена в состав сульфатно-хлоридного электролита никелирования оказывает значительное влияние на кинетику электродных процессов. На E, t – кривых имеет место уменьшение скачков потенциала при переходе от катодного периода к анодному (рис. 1). При осаждении КЭП никель–ОГ наблюдается сдвиг потенциалов в сторону более электроотрицательных значений по сравнению с никелем без дисперсной фазы.

Исследование методом сканирующей электронной микроскопии позволило установить, что оксид графена обладает слоистой структурой с достаточно развитой поверхностью. На оксиде графена может происходить адсорбция катионов из раствора электролита, что приводит к формированию положительного заряда частиц дисперсной фазы. Поэтому перенос ОГ к катоду осуществляется не только вследствие конвекции, но и под действием электрофоретических сил. Вероятно, адсорбированные ионы участвуют в «мостиковом» связывании дисперсной фазы с электродной поверхностью. Это связывание ослабляет расклинивающее давление жидкостной прослойки между частицами ОГ и катодом, усиливая адгезию. По результатам рентгенофазового анализа образца покрытия никель–ОГ выявлены пики, соответствующие фазам никеля и углерода в никеле. При переходе от никелевого осадка, не содержащего дисперсной фазы, к КЭП никель–ОГ меняется микротопография поверхности. Композиционное покрытие обладает упорядоченной ячеистой структурой, в то время как структура чистого никеля близка к рентгеноаморфной. Очевидно, частицы оксида графена выступают в качестве центров кристаллизации и способствуют распределению металлического никеля по катодной поверхности. Следует также отметить, что КЭП никель–ОГ плотные и равномерные.

Важным эксплуатационным свойством электролитических осадков является коррозионная стойкость. Из анодных потенциодинамических кривых (ПДК) никеля и КЭП никель–ОГ следует, что частицы дисперсной фазы повышают потенциал и, соответственно, уменьшают ток активного анодного растворения изученных покрытий. Коррозионное поведение композиционных покрытий в значительной мере обусловлено свойствами металлической матрицы, поэтому потенциалы начала пассивации чистого никеля и КЭП никель–ОГ близки. Характерной особенностью анодной ПДК КЭП никель–ОГ является заметное уширение пассивной области, в то время как для никелевого покрытия без дисперсной фазы она размыта. В дальней анодной области потенциалов частицы ОГ в объеме никелевой матрицы также оказывают значительное влияние на ход ПДК (потенциалы перепассивации изученных покрытий различаются). На основании потенциодинамических исследований в 0,5 М растворе H_2SO_4 следовало ожидать, что стойкость к коррозии КЭП никель–ОГ будет выше, чем у чистого никеля.

Скорость коррозии исследуемых покрытий определяли по потере массы при выдерживании в 3.5% NaCl в течение 24 часов (образцы взвешивались до и после погружения). Коррозионные испытания показали, что скорость коррозии никелевых осадков без дисперсной фазы в 1.40 – 1.50 раза превышает значения данной величины для композиционных покрытий никель–ОГ. Выявленный эффект может быть обусловлен несколькими факторами. При осаждении никеля из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые покрытия. В процессе включения в никелевую матрицу частиц оксида графена происходит перекрытие пор. Композиционные покрытия являются тем более стойкими к коррозионному воздействию, чем выше площадь перекрытия (укрывистости) поверхности частицами дисперсной фазы, т.к. при этом обеспечивается равномерное распределение коррозионного тока между центрами, препятствующими его распространению. Кроме того, влияние дисперсной фазы в структуре КЭП на коррозию проявляется лишь в случае образования частицами на границах фаз или по всему объему соединений, более коррозионностойких, чем металлическая матрица. В противном случае развитие коррозионного процесса не прекратится, а пойдет в обход частицы. Очевидно, в случае композиционных покрытий никель–ОГ имеет место образование подобных соединений.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсии многослойного оксида графена в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются композиционные электрохимические покрытия. Включение частиц ОГ в состав никелевых осадков приводит к изменению микроструктуры их поверхности. Оксид графена оказывает определяющее влияние на коррозионные свойства изученных композиционных покрытий. Включение частиц ОГ в состав электролитических осадков никеля приводит к уменьшению скорости их коррозии в 1.40 – 1.50 раза.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.

ВЛИЯНИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ ФУЛЛЕРЕНОВ C_{60} НА СВОЙСТВА ПРОДУКТОВ ИХ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Черногорова О.П.¹, Дроздова Е.И.¹, Лукина И.Н.¹, Сиротинкин В.П.¹, Хомич А.А.²,
Клямкин С.Н.³, Кондрин М.В.⁴, Екимов Е.А.⁴

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

² Институт радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, г. Фрязино

³ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

⁴ Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва, г. Троицк

tchern@imet.ac.ru

Наводороживание фуллеритов было широко изучено с целью использования их для хранения водорода [1]. В данной работе получены новые сверхупругие сверхтвердые углеродные материалы из фуллеритов C_{60} , наводороженных в твердом состоянии в атмосфере водорода при давлении 50 МПа и температуре $T=320^\circ\text{C}$ в течение 6 часов без использования катализаторов [2]. После наводороживания фуллериты C_{60} содержат 0,4 вес. % H (формула $\sim C_{60}H_3$). Образцы высотой 2,5 мм и 5 мм в диаметре синтезированы из фуллеритов C_{60} и $C_{60}H_3$ под давлением 9,4 ГПа при температуре 1000°C .

Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что фазы высокого давления, полученные из C_{60} и $C_{60}H_3$, являются графитоподобными (рис. 1а). Межслоевое расстояние $d_{(002)}$ образца, синтезированного из $C_{60}H_3$, существенно меньше, чем у образца из C_{60} (0,318 0,334 нм, соответственно). Исследование структуры углеродных образцов методом электронной микроскопии высокого разрешения показало, что наводороживание приводит к снижению размеров графеновых пакетов и значительному уширению рефлексов на микроэлектронogramмах образцов, синтезированных из наводороженных фуллеритов, что указывает на измельчение структуры и повышение степени ее аморфизации. Согласно результатам исследования структуры образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, наводороживание C_{60} уменьшает долю графитовой структурной составляющей в продукте высокотемпературного превращения под давлением и подтверждает уменьшение размера графеновых кластеров.

После синтеза по указанному режиму твердость H_{IT} и модуль индентирования E_{IT} образцов из C_{60} равны 17,0 – 20,4 ГПа и 84-107 ГПа, соответственно, при упругом восстановлении 90%. Наводороживание исходных фуллеритов C_{60} до состава $C_{60}H_3$ повышает твердость фазы высокого давления более чем в 2,5 раз, до 48-53 ГПа, а модуль упругости возрастает примерно в 3 раза, до 315-330 ГПа. При этом материал сохраняет сверхупругость: упругое восстановление при индентировании превышает 80% (рис. 1б), однако отношение твердости к модулю упругости, которое является характеристикой трибологических свойств, снижается от 0,20 до 0,16-0,17.

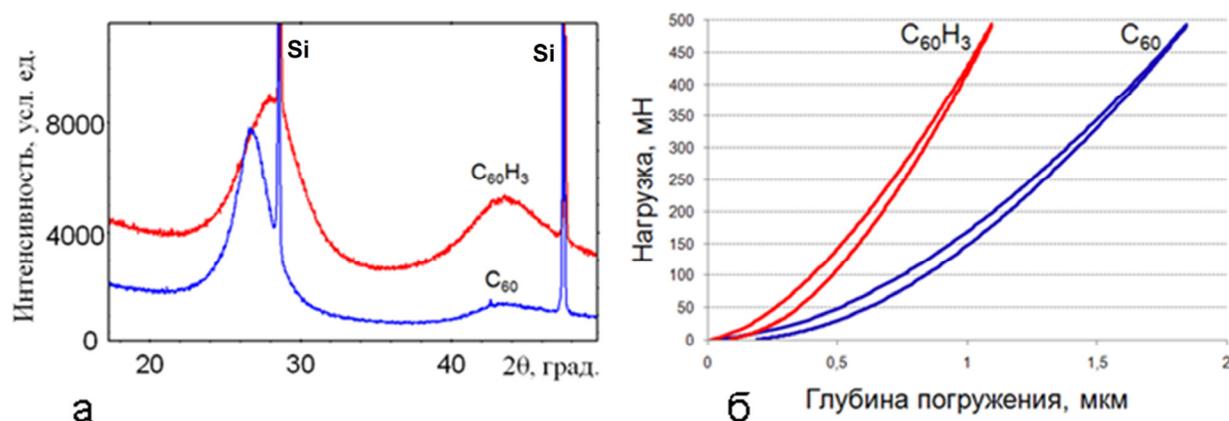


Рис. 1. Сравнение рентгеновских спектров (съемка с кремниевым эталоном) (а) и кривых индентирования (б) фаз высокого давления из фуллеритов C_{60} и наводороженных фуллеритов $C_{60}H_3$.

Трибологические испытания по схеме «палец-диск» на воздухе показали, что наводороживание исходного фуллерита снижает коэффициент трения сверхупругого твердого углерода от 0,23 до 0,01 (рис. 2). Таким образом, наводороживание фуллеритов C_{60} является перспективным методом существенного улучшения триботехнических характеристик сверхупругой твердой углеродной фазы, образующейся из C_{60} при термобарической обработке.

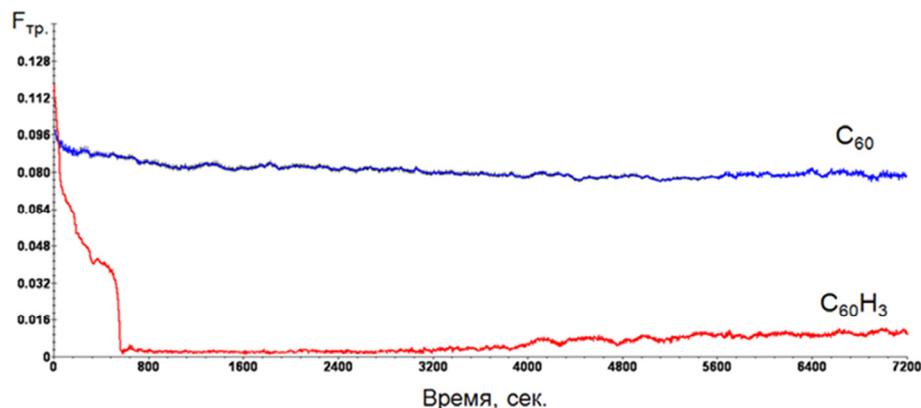


Рис. 2. Коэффициенты трения фаз высокого давления из фуллеритов C_{60} и наводороженных фуллеритов $C_{60}H_3$ в зависимости от длительности испытания.

Работа выполнена в рамках Государственного задания 075-00328-21-00.

ЛИТЕРАТУРА

1. Pupysheva O., Farajian A., Yakobson B., Fullerene Nanocage Capacity for Hydrogen Storage // Nano Lett. 2008, Vol. 8. No. 3. P. 767–774.
2. Jin C., Hettich R., Compton R. et al. Direct Solid-Phase Hydrogenation of Fullerenes // J. Phys. Chem. 1994. Vol. 98. No. 16. P. 4215–4217.

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРИМЕНЯЕМЫХ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АВТОЭЛЕКТРОННЫХ КАТОДОВ

Чжо Мое Аунг, Шешин Е.П., Йе Мин Хтуе, Тхет Хму Маунг,
Сай Твин Найнг Зо, Чит Фон Пайнг

Московский физико-технический институт «МФТИ» (государственный университет)

kyawmoeaung606@gmail.com

В настоящее время многие исследователи активно разрабатывают автокатоды из углеродных материалов для источников свободных электронов, которые требуются для широкого спектра электронных приборов, таких, как плоские экраны, источники света, приборы-СВЧ, рентгеновские трубки и т. д. Из-за специфических особенностей работы автокатаода, выбор материала катаода и его обработка являются важным значением. В данной работе дается краткий обзор массово производимых углеродных материалов, которые в настоящее время имеют очень хорошие перспективы для создания стабильно работающих автокатаодов.

Общее условие стабильной работы автоэмиссионного катаода состоит в проведении процесса формовки перед началом работы. Формовка (тренировка) является одним из основных механизмов получения стабильной автоэмиссии из углеродных автокатаодов. В работах [1, 2] были получены хорошие результаты по эмиссионным свойствам автокатаодов. Для создания эффективного автокатаода из углеродных материалов требуется предварительная обработка (формовка), которая влияет на эмиссионные характеристики автокатаода и позволяет получить равномерную конфигурацию на поверхности автокатаода [3]. На рис. 1 представлены некоторые фотографии катодного углеродного волокна, травленного коронным разрядом на воздухе, полученные с помощью оптического микроскопа. При этом видно, что из-за травления коронным разрядом геометрическая форма пучка углеродных волокон изменяется: выступающие волокна обрезаются, а периферийные волокна укорочены. Пучок углеродного волокна вытравливается на довольно большое расстояние (рис. 1. а, б), и можно с уверенностью сказать, что почти все волокна пучка участвовали в коронном процессе. При вышеуказанных условиях плазмохимической обработки углеродный материал пучка, состоящий из ~ 300 волокон, травится на воздухе со скоростью ~ 5 мкм/мин.

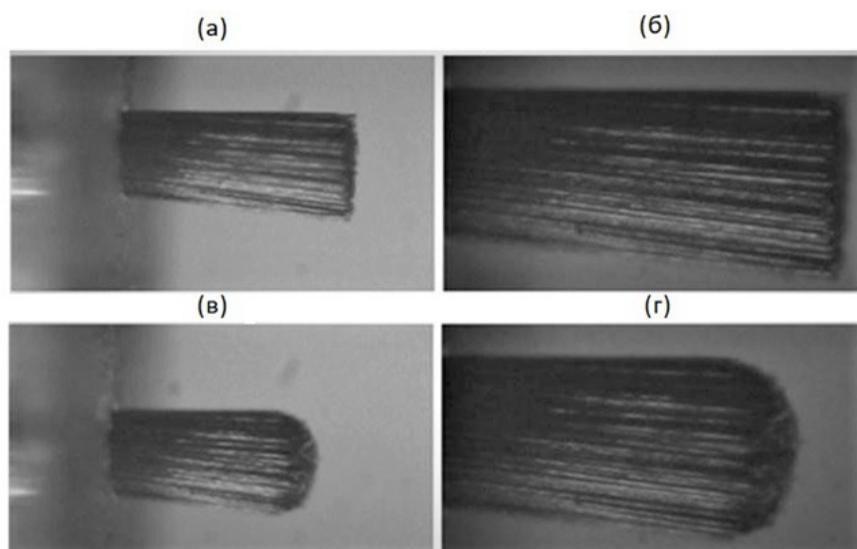


Рис. 1. Пучок углеродных волокон до (а, б) и после (в, г) травления коронным разрядом на воздухе.

Одним из наиболее перспективных способов решения этой проблемы является расщепление катода на электрически изолированные части. Каждая часть тренируется индивидуально, и тогда их вольт-амперные характеристики должны быть смещены в одну и ту же область (очевидно, в область более высокого напряжения). Эта операция обычно осуществляется с помощью вычислительно-управляющих комплексов путем снятия ряда вольт-амперных характеристик до токов, больших первоначального значения для тренировки, после чего производится повторная тренировка автокатаода. По окончании ее вольт-амперная характеристика в области больших токов практически не изменяется (в координатах Фаулера – Нордгейма), а в области минимальных токов сдвигается до попадания в требуемый допуск (рис. 2).

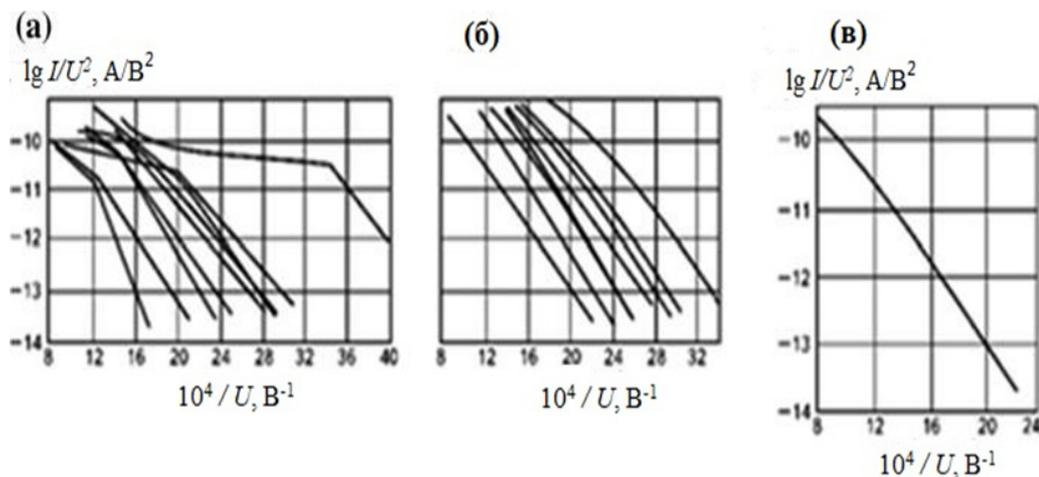


Рис. 2. Вольт-амперные характеристики автокатодов до тренировки (а), после индивидуальной тренировки (б), после смещения характеристик (в)

Предложенная в данной работе классификация углеродных материалов позволяет лучше понять применимость различных углеродных материалов в автоэмиссионной электронике. Это дает возможность специализированного выбора материала катода для конкретных применений. В настоящее время матричные устройства из углеродных волокон, инкапсулированных в стекло, являются наиболее перспективной технологией для автокатодов с разделенными пучками электронов. Одним из важных этапов изготовления автокатаода из любого углеродного материала является процедура тренировки. Были обсуждены основные принципы тренировки и продемонстрировано ее положительное влияние на углеродный автокатод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шешин Е.П. Эмиссионные характеристики углеродных волокон. В кн.: физические процессы в приборах электронной техники. М.: МФТИ, 1980.
2. Бондаренко Б. В., Макуха В. И., Шешин Е.П. Автоэлектронные катоды из графита. Тезисы докл. IV Всесоюзн. Симпозиума по ненакаливаемым катодам. Томск. 1980.
3. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. М.; Издательство МФТИ. 2001.

СВОЙСТВА КОМПОЗИТА «УНТ-НЕФТЯНОЙ КОКС»

Чичкань А.С.^{1,2}, Чесноков В.В.¹, Пармон В.Н.¹

¹ ФИЦ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
² Новосибирский государственный технический университет, г. Новосибирск

AlexCsh@yandex.ru

Гудрон – тяжелое нефтяное остаточное сырье, отличающееся повышенным содержанием смолисто-асфальтеновых веществ, серы, тяжелых металлов. Наиболее экономичным процессом его переработки является коксование. Продуктом коксования является нефтяной кокс, который используют для получения анодной массы в производстве алюминия, в сталеплавильной промышленности. Для улучшения свойств нефтяного кокса интересно было модифицировать его углеродными нанотрубками (УНТ). УНТ обладают уникальными механическими свойствами, сочетая высокую прочность с высокой упругостью. В частности, известно [1], что УНТ обладают высокой электропроводностью и способны выдерживать высокие плотности тока без разрушения из-за тепловыделения и электромиграции атомов. Кроме того, нанотрубки могут выступать в качестве зародышей роста новой фазы нефтяного кокса из гудрона [2].

Целью настоящей работы стало получение композита «УНТ-нефтяной кокс» в процессе коксования смеси «гудрон – УНТ» и исследование его свойств.

В качестве модифицирующей добавки использовали УНТ, синтезированные разложением пропан-бутановой смеси на катализаторе Fe–Co–Mo/Al₂O₃ при 700 °С [3]. Внешний диаметр трубок находился в пределах 7–26 нм, предпочтительно 8–12 нм. Длина УНТ достигала 10 мкм.

Процесс коксования проводили в автоклаве при температурах 400–550 °С и давлении 0.5–1.0 МПа. Избыточное давление регулировали краном-сбросом. В корзинку для образца загружали навеску гудрона массой около 16 г как без УНТ, так и с УНТ (0.4 г). Внутренний объем автоклава 300 мл. Автоклав помещали в печь и нагревали до требуемой температуры реакции и выдерживали в течение 2–3 ч.

В экспериментах использовали гудрон Омского НПЗ. Элементный и фракционный составы использованного гудрона представлены в работе [4]. Содержание серы составляло 1.5 мас. %.

Рентгеноструктурные исследования показали, что все образцы кокса, полученные при коксовании гудрона, содержат турбостратный графит (рис. 1). Графитизированная часть нефтяного кокса содержит кристаллиты, имеющие близкие размеры и представляющие собой пакеты из параллельных слоев полиареновых сеток (плоскостей). После коксования гудрона при температуре 550 °С размеры кристаллитов (в нм): длина плоскостей $a=2.7$, толщина пакетов $c=1.6$. Электронно-микроскопическое изучение композита «УНТ–нефтяной кокс» показало, что при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» полученный нефтяной кокс оказывается армированным углеродными нанотрубками (рис. 2).

Окристаллизованность композита «УНТ–нефтяной кокс» незначительно увеличивается по сравнению с нефтяным коксом. Однако наблюдается больше, чем на порядок уменьшение удельного электрического сопротивления (УЭС) композита «УНТ-нефтяной кокс» по сравнению с нефтяным коксом (табл. 1). После высокотемпературных прокалок происходит дальнейшее уменьшение УЭС композита «УНТ-нефтяной кокс». Это уменьшение УЭС связано с формированием кристаллической структуры нефтяного кокса. До температуры 1000 °С происходит в основном рост размеров двумерных плоскостей. При температурах выше 1000 °С двумерные плоскости самоупорядочиваются в пачки параллельных слоев, размеры которых начинают увеличиваться.

После высокотемпературных (1000-1100 °С) прокалок уменьшается содержание серы в композите «УНТ-нефтяной кокс», которое превышает уменьшение для нефтяного кокса (табл. 2).

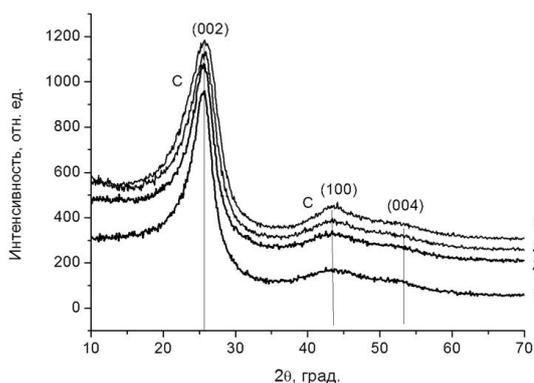


Рис.1 Дифрактограммы образцов нефтяного кокса, полученных из гудрона при температурах: 1 – 400°C, 2 – 450°C, 3 – 500°C, 4 – 550°C

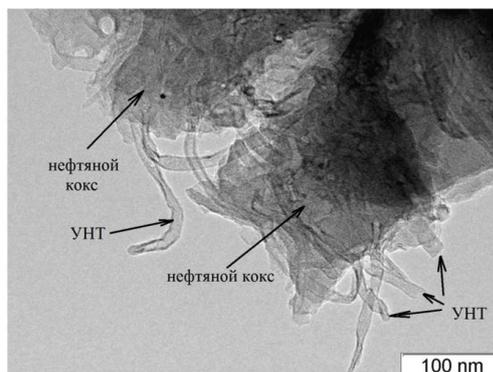


Рис.2 Электронно-микроскопический снимок композита «УНТ–нефтяной кокс», полученного при коксовании смеси «2.5% УНТ–гудрон» при 550 °С.

Таблица 1

Зависимость содержания серы в нефтяном коксе и композите «УНТ–кокс» от температуры коксования и наличия добавки УНТ.

Образец	Температура коксования, °С			
	400	450	500	550
Нефтяной кокс (из гудрона)	1.30	1.28	1.24	1.18
Композит 2.5% УНТ–кокс*	1.28	1.20	1.14	1.06

Таблица 2

Влияние добавки УНТ к гудрону на удельное электрическое сопротивление

Образец	УЭС, Ом·м		
	$T_{\text{коксования}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{прокалки}}, ^\circ\text{C}$	
		550	1000
Нефтяной кокс	0.5	0.7×10^{-3}	0.4×10^{-3}
Композит «2.5% УНТ-нефтяной кокс»	0.035	0.6×10^{-3}	0.4×10^{-3}

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда — проект № 17-73-30032.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дьячков П.Н. Углеродные нанотрубки: строение, свойства, применение. М.: БИНОМ, лаборатория знаний, 2006. 293 с.
2. Чесноков В.В., Чичкань А.С., Паукштис Е.А. Влияние добавки углеродных нанотрубок на коксование антрацена // Нефтехимия. 2019. Т.59. № 2. С.178–183.
3. Чесноков В.В., Буянов Р.А., Чичкань А.С. Разработка катализатора и технологических основ приготовления наноразмерных углеродных трубок // Кинетика и катализ. 2010. Т. 51. № 5. С. 803–808.
4. Chesnokov V.V., Dik P.P., Chichkan A.S. Formic acid as a hydrogen donor for catalytic transformations of tar // Energies. 2020. V.13. № 17. 4515:1-12. DOI: 10.3390/en13174515

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МОНОЛИТЫ ДЛЯ ТЕРМОРЕГУЛИРУЕМОЙ СИСТЕМЫ АККУМУЛИРОВАНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА

Чугаев С.С.^{1,2}, Стриженов Е.М.^{1,2}, Школин А.В.^{1,2}, Меньщиков И.Е.^{1,2}

¹ Московский государственный технический университет им. Н. Э. Баумана, г. Москва

² Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

chugaev@bmstu.ru

Эффективность систем адсорбированного природного газа (АПГ) сильно зависит от значительных тепловых эффектов, возникающих во время процессов заправки и выдачи, что требует разработки новых подходов к организации процессов заправки и терморегулированию аккумулятора АПГ [1]. Как правило, для уменьшения влияния тепловых эффектов используются специальные системы терморегулирования с циркуляционным контуром теплоносителя или непосредственно заправляемого газа, нагреваемого или охлаждаемого во внешнем теплообменнике.

Использование в системах АПГ рассыпного адсорбента неэффективно в силу малой плотности упаковки, поэтому актуально применение монолитных адсорбционных материалов. В качестве исходного адсорбента выбран промышленный гранулированный активный уголь АУ-1 [2], потенциально пригодный для систем АПГ за счет своей высокой активности по отношению к метану, механической прочности и возможности увеличения плотности упаковки за счет формования под давлением [3]. Удельный объем микропор активного угля АУ-1 составляет 0,62 см³/г, характеристическая энергия по бензолу 19,7 кДж/моль.

Технология изготовления образцов формованных цилиндрических монолитов из АУ-1 описана в [4]. По сравнению с исходным рассыпным адсорбентом плотность упаковки монолитов была увеличена с 380 до 705 кг/м³. Средние диаметр и высота монолитов составили 196 и 101 мм соответственно. Для снижения гидравлических потерь образцов в монолитах выполнено 37 перфорированных каналов диаметром 4,5 мм. На рис. 1 представлена фотография образцов монолитного адсорбента АУ-1 перед установкой в адсорбционный аккумулятор с внутренним объемом 51 литр. На рис. 2 показана геометрия расположения каналов в монолите. Расчетная заполненность монолитами внутреннего пространства резервуара составила около 80 %.

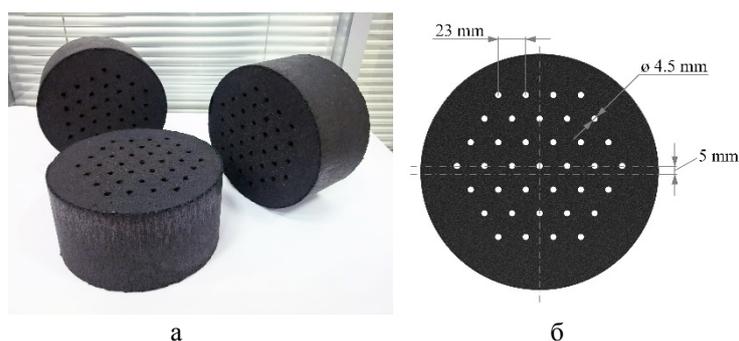


Рис. 1. Образцы формованного монолитного адсорбента АУ-1 (а); геометрия каналов формованного монолитного адсорбента АУ-1 (б)

Для исследования процессов заправки и выдачи природного газа из адсорбционного аккумулятора была разработана и изготовлена экспериментальная установка, схема и описание которой представлены в [5]. В данной установке теплота адсорбции, выделяющаяся в процессе заправки, отводится циркулирующим потоком природного газа, который проходит по каналам в монолитах адсорбента. Процесс заправки осуществляется в два этапа: 1 – «изотермическая» заправка с отводом тепла в окружающую среду; 2 – «низкотемпературная» заправка с теплоотводом с помощью холодильной установки. Для контроля распределения температуры внутри емкости были установлены датчики температуры, расположенные на входе адсорбера (1

шт.), вдоль его оси (4 шт.) и радиально (4 шт.). В экспериментах использовался природный газ следующего состава: 96,1 % метана, 2,2 % этана, 0,8 % пропана, 0,6 % азота и менее 1 % других примесей.

Показателями эффективности заправки являются емкость заправки ΔV_a , т.е. прибавка в количестве газа по сравнению с начальным; эффективное время заправки τ_e , определяющее продолжительность заправки до достижения заданной конечной разности температур ΔT_e между входящим потоком газа и средней температурой адсорбента; коэффициент эффективности теплообмена K_{he} , равный отношению между фактическим и максимальным (когда разница температур между адсорбентом и газом на выходе равна нулю) тепловыми потоками.

В таблице 1 представлена краткая информация об исследованных режимах заправки.

Таблица 1

Режимы экспериментальных исследований

Параметр		Эксперимент							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Давление, МПа		3,5	3,5	2,0	2,0	2,0	1,0	1,0	0,5
Расход газа, м ³ /ч		12	8	18	12	8	18	12	18
ΔV_a , м ³ (СТД)	изотермическая заправка	4,90	5,12	3,69	3,77	3,76	2,10	2,59	1,25
	полная заправка	6,71	7,15	5,50	5,58	5,66	3,92	4,44	2,68
τ_e , мин. ($\Delta T_e = 5$ К)	изотермическая заправка	11,6	17,4	13,0	21,4	26,3	13,4	25,8	15,5
	низкотемпературная заправка	19,7	27,2	30,4	36,5	46,4	55,5	84,8	125,4
K_{he} ($\Delta T_e = 5$ К)		0,77	0,78	0,70	0,76	0,83	0,69	0,69	0,62

Примечание: СТД – стандартные температура 20 °С и давление 101 325 Па

Результаты исследования показали взаимосвязь между режимом заправки и показателями эффективности заправки. В эксперименте 1 достигнута наименьшая продолжительность заправки, в интервале от 12 до 20 минут в зависимости от режима. Значение K_{he} при этом достаточно велико, что указывает на приемлемую площадь поверхности монолитов. Эксперимент 5 имеет наибольший коэффициент эффективности теплообмена. Вероятно, это связано с комбинацией как высокого давления, которое обеспечивает интенсивный теплообмен, так и низкой скорости потока газа, что обеспечивает достаточный нагрев газа. При изотермической заправке низкие значения τ_e при низких давлениях объясняются меньшим количеством выделяемой теплоты адсорбции. Низкотемпературная заправка более эффективна с точки зрения емкости заправки при низком давлении, но очень неэффективна с позиции теплообмена и времени заправки.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 20-19-00421)

ЛИТЕРАТУРА

1. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Strizhenov E.M. et al. Thermodynamic behaviors of adsorbed methane storage systems based on nanoporous carbon adsorbents prepared from coconut shells // *Nanomaterials*. 2020. 10. P. 1-26.
2. Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Petrochenko R.V. et al. A Study of Methane Storage Characteristics of Compacted Adsorbent AU-1 // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2017. 52. P. 838-845.
3. Solovtsova O.V., Chugaev S.S., Men'shchikov I.E. et al. High-Density Carbon Adsorbents for Natural Gas Storage // *Colloid Journal*. 2020. 82. P. 719-726.
4. Chugaev S.S., Strizhenov E.M., Zherdev A.A. et al. Fire- and Explosion-Safe Low-Temperature Filling of an Adsorption Natural Gas Storage System // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2017. 52. P. 846-854.
5. Strizhenov E.M., Chugaev S.S., Zherdev A.A. Mathematical Model of the Process of Circuit Charging of an Adsorption Methane Storage System // *Chemical and Petroleum Engineering*. 2019. 54. P. 760-770.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 150 ГПа

Чуркин В.Д.^{1,2}, Хоробрых Ф.С.^{1,2}, Попов М.Ю.^{1,2}

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

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

churkin_valentin@rambler.ru

Проведено исследование устойчивости фуллерена при высоких давлениях в условиях, близких к гидростатическим. Эксперименты проводились в камере с алмазными наковальнями. Образцы нагружались в NaCl, который использовался в качестве среды, передающей давление.

Экспериментально показано, что в условиях гидростатического нагружения 3D полимеризация C₆₀ происходит при 28 ГПа. Полученные образцы эквивалентны образцам, полученным при инициализации 3D полимеризации сдвиговыми деформациями (при 18 ГПа [1]). Установлено, что 3D полимеризованный C₆₀ сохраняется, по крайней мере, до 150 ГПа. Формирование структуры 3D C₆₀ происходит в первой области стабильности алмаза на фазовой диаграмме углерода (ниже 55 ГПа), структура 3D полимера C₆₀ не претерпевает заметных изменений в области стабильности фуллереноподобных структур и неустойчивости алмаза (55–115 ГПа) и сохраняется во второй области устойчивости алмаза (больше 115 ГПа). Экспериментально показано, что 3D C₆₀ образован sp³ связями, значения силовых констант которых различаются в пределах 20% и превышают силовые константы алмаза в 1.3–1.5 раза.

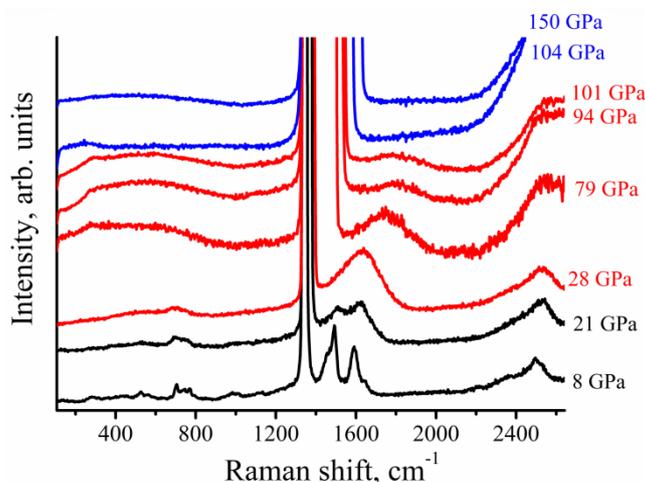


Рис. 1. Трансформации спектров КРС фуллерена C₆₀ в квазигидростатических условиях нагружения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 20-32-90038 и 18-29-19019

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Sundqvist. Physics Reports **909**, 1 (2021).

**ОЦЕНКА ЗАВИСИМОСТИ ПЛОТНОСТИ УГЛЕВОЛОКНИТА
ОТ ВРЕМЕНИ СМЕШИВАНИЯ КОМПОЗИЦИИ
УГЛЕРОДНОЕ ВОЛОКНО – ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНАЯ СМОЛА**

**Шаталин А.А., Будник Д.А., Тарасов К.А., Гончарова Н.Н., Находнова А.В.,
Самойлов В.М.**

АО «НИИГрафит», г. Москва

aashatalin@yandex.ru

Большую перспективу в наше время имеют полимерные композиционные материалы, позволяющие достигать необходимых характеристик под конкретные условия эксплуатации. Одним из примеров таких материалов может служить углеволокнит марки ЭПАН, представляющий собой волокнистую массу, основными составляющими которой являются фенолформальдегидная смола (ФФС) и измельченное углеродное волокно [1]. Углеволокнит ЭПАН стоек к воздействиям кислот и имеет высокие антифрикционные характеристики. В сочетании с достаточной механической прочностью перечисленные свойства материала позволяют применять его в изготовлении лопаток, уплотнительных колец компрессоров, подшипников скольжения и других элементов, эксплуатируемых в условиях запыленности, вибрации и ограниченной смазки.

Цель работы – определить оптимальное время смешивания композиции углеродное волокно – ФФС при производстве углеволокнита.

В работе исследовалась зависимость значения плотности образцов из углеволокнита от времени смешивания композиции углеродное волокно – ФФС. Образцы изготавливались в виде брусков длиной (120 ± 2) мм, сечением $(15 \pm 0,5) \times (10 \pm 0,5)$ мм методом компрессионного прессования в обогреваемой одногнездной пресс-форме при следующих условиях прессования: температура (145 ± 5) °С, удельное давление прессования $(44,1 \pm 4,9)$ МПа, время выдержки (13 ± 2) мин, усилие при прессовании приложено перпендикулярно широкой части образца. Компрессионное прессование осуществлялось на гидравлическом прессе для пластмасс усилием 630кН, модель ДЕ 2428.

Для проведения исследования было отпрессовано 8 партий образцов, по 5 образцов в каждой партии. Технологические условия получения углеволокнита приведены в таблице 1.

Таблица 1

Технологические условия получения углеволокнита

Номер партии	Диаметр ячеек сита при измельчении углеродного волокна, мм	Время смешивания композиции углеродное волокно – ФФС, t, мин	Экспериментально полученные средние значения плотностей образцов из углеволокнита, $\rho_{ср}$, г/см ³
1	2	30	1,306
2		40	1,264
3		50	1,243
4		60	1,268
5	6	30	1,302
6		40	1,281
7		50	1,258
8		60	1,289

В результате проведенной работы была получена зависимость значений плотности образцов из углеволокнита от времени смешивания композиции углеродное волокно – ФФС (Рис. 1.).

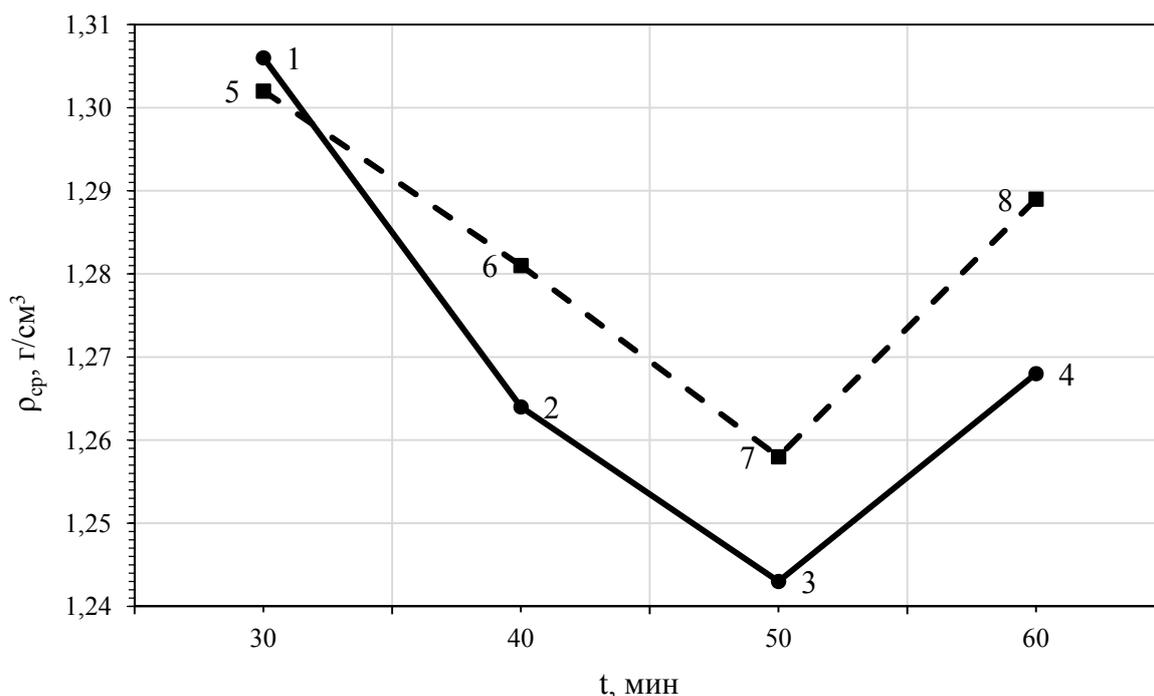


Рис. 1. Зависимости плотности углеволокнита от времени смешивания композиции углеродное волокно – фенолформальдегидная смола

Из рисунка видно, что при смешивании композиции углеродное волокно – ФФС в течение 30 минут средние значения плотности образцов является наилучшим из полученных и равно 1,306 и 1,302 г/см³ (ячейки сита диаметром 2 и 6 мм, соответственно). Наихудшее из полученных среднее значение плотности образцов наблюдается при смешивании композиции углеродное волокно – ФФС в течение 50 минут – 1,243 и 1,258 г/см³ (ячейки сита диаметром 2 и 6 мм, соответственно). При смешивании композиции углеродное волокно – ФФС в течение 40 и 60 минут получаются следующие средние значения плотностей: 40 минут (2 мм) – 1,264, 40 минут (6 мм) – 1,281, 60 минут (2 мм) – 1,268, 60 минут (6 мм) – 1,289.

Можно заметить, что диаметр ячеек пропускающего сита оказывает влияние на значения плотностей полученных образцов, образец из углеволокнита, измельченного через сито с диаметром ячеек 6 мм, получается более плотный чем образец из углеволокнита, измельченного через сито с диаметром ячеек 2 мм. Оптимальным временем смешивания композиции углеродное волокно – ФФС можно считать значение в 30 минут. Если время смешивания композиции углеродное волокно – ФФС меньше 30 минут - наблюдается неоднородность углеволокнита при визуальном контроле.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 27939-88 Материал композиционный. Углеволокнит марки ЭПАН. Технические условия.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ПЕЧАХ ПРЯМОЙ ГРАФИТАЦИИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДОВ ЧИСЛЕННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ И ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ

Шипков А.Н.¹, Урсеев П.А.¹, Кванин А.Л.¹, Рябов Ф.С.², Дмитриев А.Н.²

¹ АО «ЭПМ – Менеджмент», Москва

² АО «ЦИФРА», Санкт-Петербург

AShipkov@energoprom.ru

В настоящее время для производства графитированных углеродных материалов широко используется способ Кастнера, предложенный еще в конце 19-го века [1]. Для реализации способа применяются печи прямой графитации (далее ППГ), в которых тепло выделяется в продольно соединенных торец-к-торцу заготовках за счет прохождения через них электрического тока. Графитация по способу Кастнера с удельным расходом электроэнергии (далее УРЭ) в 3000-3500 кВт·ч/т является более эффективной по сравнению с ведением кампаний с помощью традиционных печей Ачесона с УРЭ 4500-5500 кВт·ч/т [2]. В условиях современного развития науки и техники, а также в условиях конкуренции и требований предъявляемых рынком существуют тенденции к снижению удельного расхода электроэнергии, сокращению продолжительности кампаний, увеличению максимального размера заготовок, подвергаемых графитации в печах Кастнера. Дальнейшее увеличения эффективности проведения графитации в ППГ является сложной научно-исследовательской и технологической задачей, решение которой рационально вести при помощи математического моделирования.

Данная работа посвящена созданию инструмента для исследований температурных полей в ППГ с использованием методов численного моделирования и прямых высокотемпературных измерений. Информация о реальном распределении температур в печи графитации и заготовках в каждый момент времени, в совокупности с информацией о ключевых температурных точках процесса графитации (начало и конец выхода из заготовки гетероатомов серы и азота, так называемые периоды «паффинга», а также минимально достаточная температура для получения графита нужной структуры и свойств) является чрезвычайно полезной как для разработки более подходящих конструкций печи, так и для совершенствования регламентов ввода мощности.

Для осуществления прямых измерений температур в различных зонах печи при проведении кампании графитации использовались серийно выпускаемые нихросил-нисилловые теромпары в защитных металлических чехлах, вольфрамрениевые терпомпары в специальном защищенном исполнении, оптические пирометры спектрального отношения со специально разработанными визирными трубами для непосредственных измерений температур в заготовках.

Для построения численной модели материалов использовались литературные данные по термодинамическим и электрическим свойствам материалов печи и заготовок, которые уточнялись по мере необходимости в ходе дополнительных высокотемпературных измерений [3]. Уточнению подлежали только те параметры, чувствительность модели к которым превышала порог значимости.

Численная модель печи была построена средствами пакета для конечно-элементного анализа ANSYS, где решалась связанная нестационарная задача теплопроводности и квазистационарная задача электропроводности. Отладка модели осуществлялась на фрагменте одной камеры печи длиной 1 метр, состоящей из 700 узлов (5 тысяч элементов). Полноразмерная модель четырехкамерной печи графитации была построена с учетом симметрии, состоящая из 678 тысяч узлов (258 тысяч элементов), как показано на Рисунке 1.

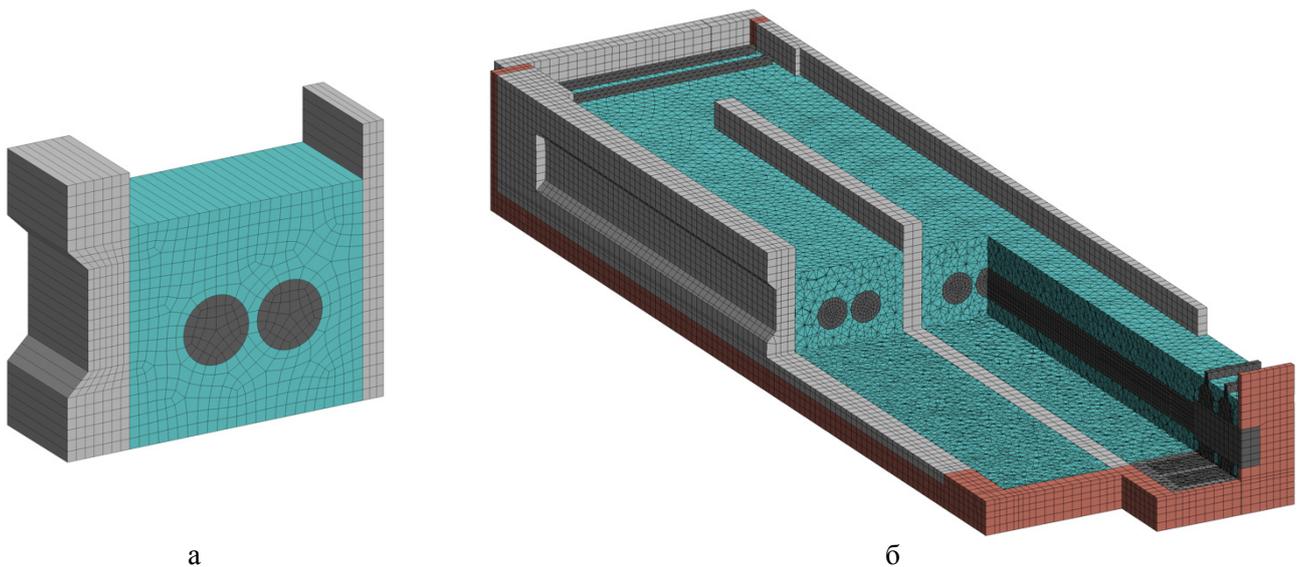


Рис. 1. Конечноэлементная модель ППГ: а – модель фрагмента одной камеры, б – модель четырехкамерной ППГ (с учетом симметрии)

Построенная модель показывает значительные неоднородности распределения температурных полей, что приведено на Рисунке 2.

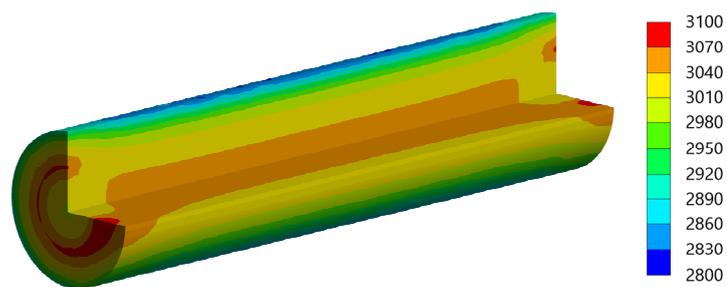


Рис. 2. Неравномерное распределение температур с учетом сложного контакта между торцами заготовок

Данные натуральных измерений хорошо согласуются с результатами численного моделирования и в совокупности с ними в настоящий момент используются для создания нового прикладного программного обеспечения для оптимизации регламентов ввода мощности ППГ. Высокая скорость расчета и приемлемая точность дают возможность рассматривать полученную модель как основу для создания цифрового двойника печи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. № GB189319809 Великобритания. Improvements in Carbons for Electrodes and other purposes / Hamilton Young Castner. Заявл. 20.10.1893; опубл. 15.09.1894.
2. Кузнецов Д.М., Фокин В. П. Процесс графитации углеродных материалов. Современные методы исследования: монография. Новочеркасск: ЮРГТУ. 2001. 132 с.
3. А. Ю. Педченко, Є. М. Панов, А. Я. Карвацький та ін. Теоретично-експериментальні дослідження печей графітування Кастнера [Електронний ресурс]: монографія – Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2017. – 174 с. – Бібліогр.: с. 164–171. – 300 прим.

ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ, СТИМУЛИРОВАННАЯ АДсорБЦИЕЙ И ТЕМПЕРАТУРОЙ

Школин А.В.¹, Меньщиков И.Е.¹, Фомкин А.А.¹

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

shkolin@phychе.ac.ru

При адсорбции адсорбат влияет на термодинамическое состояние твердого тела и вызывает его деформацию. В [1] было показано, что в процессе адсорбции пористое твердое тело является активным участником адсорбционного взаимодействия, а не просто носителем адсорбционного поля. Этот эффект особенно заметен для микропористых материалов с высокоразвитой пористой структурой, когда адсорбция протекает по механизму объемного заполнения [2]. Деформация адсорбента зависит от множества факторов, помимо пористости твердого тела, а именно химии поверхности и жесткости самого адсорбента, физико-химических свойств адсорбируемых молекул и термодинамических параметров адсорбционной системы. При этом химия поверхности адсорбента может оказывать существенное влияние на деформационные эффекты особенно в области малых заполнений порового пространства.

Для построения теории деформации адсорбентов важно оценить эффекты, характерные для определенного типа пор, и, соответственно, механизма адсорбции. В связи с этим в настоящей работе исследовалась деформация микропористых адсорбентов с различными функциями распределения микропор по размерам и химией поверхности: адсорбент Sorbonorit-4, синтезированный из торфа парогазовой активацией и адсорбент АУК, синтезированный из карбида кремния термохимическим синтезом.

Определение величин относительной линейной адсорбционно-стимулированной деформации проводилось с использованием дилатометра индукционного типа на модернизированном дилатометрическом стенде высокого давления [3], развитие методики использования, которого на область измерения температурной деформации приведено в [4].

Результаты определения относительной линейной деформации исследуемых микропористых углеродных адсорбентов в зависимости от адсорбции представлены на рис. 1.

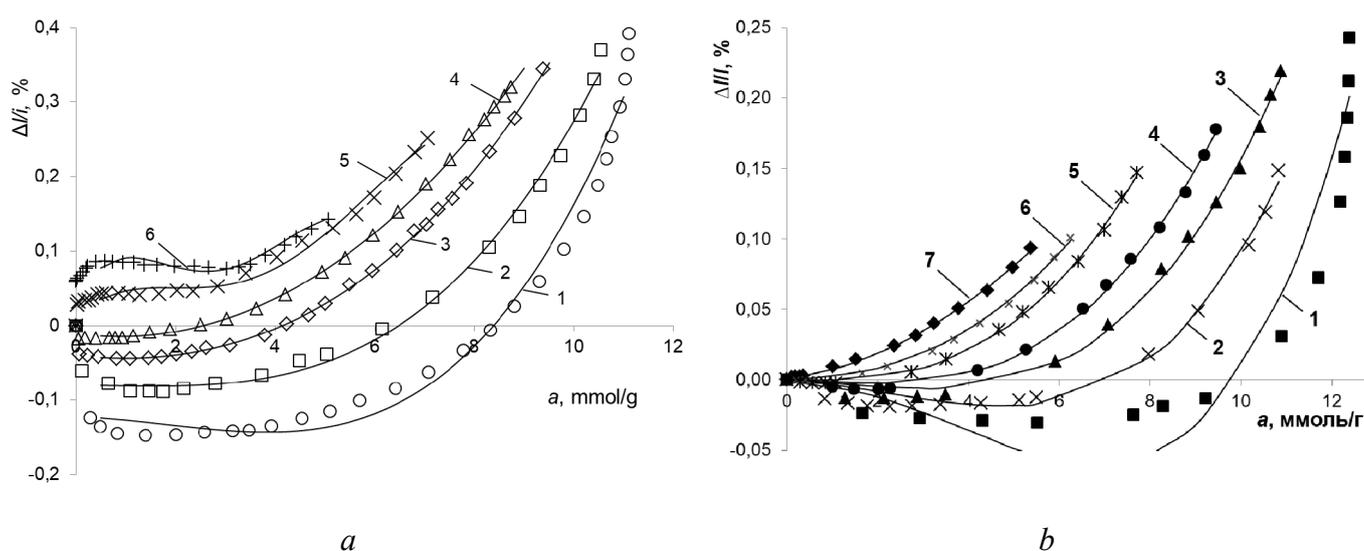


Рис. 1. Зависимость относительной линейной деформации микропористых углеродных адсорбентов от адсорбции метана. Символы – экспериментальные данные; линии – расчет на основе полуэмпирического подхода [5].
a – адсорбент Sorbonorit-4, температуры эксперимента, К: 1 – 213; 2 – 243; 3 – 273; 4 – 293; 5 – 333; 6 – 393.
b – адсорбент АУК, температуры эксперимента, К: 1 – 178; 2 – 216; 3 – 243; 4 – 273; 5 – 313; 6 – 333; 7 – 393.

Как следует из рис. 1, деформация микропористых углеродных адсорбентов, стимулированная адсорбцией метана имеет область сжатия при низких температурах, которая уменьшается с ростом температуры, и имеет переход в область расширения при температурах свыше 333 К. С ростом адсорбции деформация адсорбентов возрастает. При этом максимальная интенсивность нарастания деформации наблюдается в области высоких заполнений.

В работе проводили исследование относительной линейной деформации микропористых адсорбентов, стимулированной температурой в интервале температур от 293 до 573 К в условиях вакуума. Давление в dilatометре во время эксперимента было ниже 1 Па. При этом перед измерениями адсорбент регенерировали не менее 24 часов при температуре 573 К. Результаты измерения и их сравнение со справочными данными по графиту [5] приведены на рис. 2.

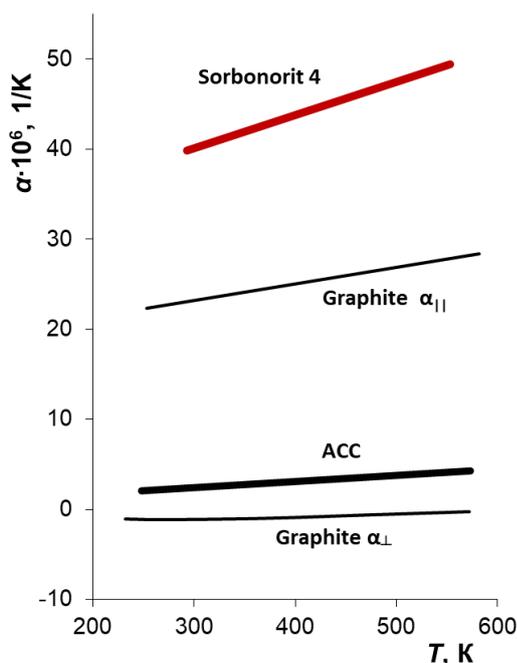


Рис. 2 Зависимость термических коэффициентов линейного расширения адсорбентов Sorbonorit 4, АУК и Графита II и Графита I от температуры.

Как следует из рис. 2, средние значения термического коэффициента термического расширения в измеренном температурном интервале для адсорбента Sorbonorit 4 $\langle \alpha_{SN4} \rangle = 44,9 \cdot 10^{-6}$ 1/К; для АУК $\langle \alpha_{АУК} \rangle = 3,0 \cdot 10^{-6}$ 1/К [7]. Для графита эта величина составляет около $\langle \alpha_{\perp} \rangle = \sim -1,0 \cdot 10^{-6}$ 1/К в плоскости перпендикулярной слоям углерода и около $\langle \alpha_{\parallel} \rangle = \sim 2,5 \cdot 10^{-5}$ 1/К в плоскости слоев углерода [6]. Таким образом, среднее ТКЛР углеродных адсорбентов в зависимости от их генезиса может быть больше ТКЛР графита, а может иметь схожие значения. Меньшее значение характерно для углеродного адсорбента АУК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беринг Б.П., Майерс А, Серпинский В.В., Докл. АН СССР. 1970. V. 193. С. 119.
2. Фомкин А.А., Школин А.В., Пулин А.Л., Меньщиков И.Е., Хозина Е.В., Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 5. С. 610.
3. Shkolin A.V., Fomkin A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Y., Instruments and Experimental Techniques. 2008. V. 51, №1. P.150.
4. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Fomkin A.A., Measurement Techniques. 2018. V.60, №10. P. 1051.
5. Школин А.В., Фомкин А.А., Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т.52, №2. С.135.
6. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел.- М.: Наука. 1974.
7. Men'shchikov I.E., Shkolin A.V., Khozina E.V., Fomkin A.A., Nanomaterials. 2021. V.11, №4. P.971.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Щербакова В.С.¹, Голованов А.В.², Приходько Д.Д.², Тарелкин С.А.¹

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² ФГАОУ ВО МФТИ (ГУ), г. Долгопрудный

vika.ockol@yandex.ru

Синтетический алмаз характеризуется сочетанием комплекса уникальных физических свойств, делающих его перспективным материалом для экстремальной и силовой электроники, в том числе детекторов элементарных частиц. Монокристаллический алмаз, выращиваемый в ФГБНУ ТИСНУМ, имеет высочайшую радиационную стойкость, преобразователи энергии бета-изотопов на основе алмаза продемонстрировали практически 100% сбор заряда при прохождении высокоэнергичных ионизирующих частиц [1]. Алмаз имеет ширину запрещенной зоны 5,5 эВ, поэтому, детекторы на основе алмаза обнаруживают гораздо меньший уровень темнового тока, чем традиционно используемые детекторы на основе кремния. Это так же относится к темновому току, обусловленному температурой окружающей среды. Высокая подвижность носителей заряда в алмазе может обеспечить быстрое действие детекторов до 10 нс. Алмазные детекторы успешно применяются для изучения рассеянных частиц на детекторе TOTEM в составе Большого Адронного Коллайдера [2].

Существует, однако, множество нерешенных физических и технологических задач на пути создания алмазных детекторов ионизирующего излучения, в том числе связанных с небольшим размером алмазных пластин и наличием в каждой пластине различных секторов роста.

Целью данной работы является исследование фотоэлектрических свойств высококачественных беззотных алмазов (тип IIa) выращенных методом температурного градиента при высоких температуре и давлении (НРНТ) в зависимости от распределения ростовых секторов в пластинах. В ходе работы были получены следующие результаты:

- 1) Были исследованы вольт-амперные характеристики электрических контактов, сформированных на ростовых секторах {001} и {111} алмаза.
- 2) Была построена зависимость фототока от длины волны в диапазоне 200-800nm для каждого ростового сектора.
- 3) Посчитаны величины квантовой эффективности (электронов/фотон от длины волны) и чувствительности (ампер/Ватт от длины волны) алмазных детекторов (Рис.1 и Рис. 2).
- 4) Для облегчения формирования электрических контактов на поверхности алмазных подложек был усовершенствован механизм фотолитографии и магнетронного осаждения металлических пленок. Что позволило изготавливать металлические контакты с минимальным отступом от края пластины для эффективного использования площади алмазного кристалла. Это особенно полезно для создания геометрически точной металлизации для высокоточных пространственно-временных детекторов пролета высокоэнергетичной частицы [3].

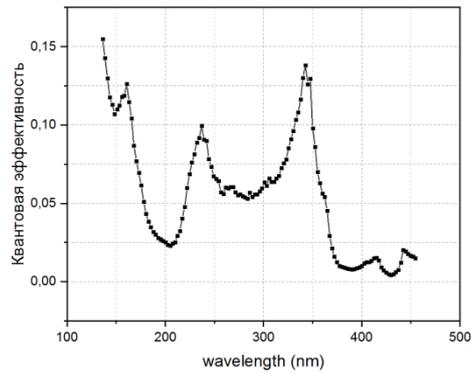


Рис.1 Квантовая эффективность

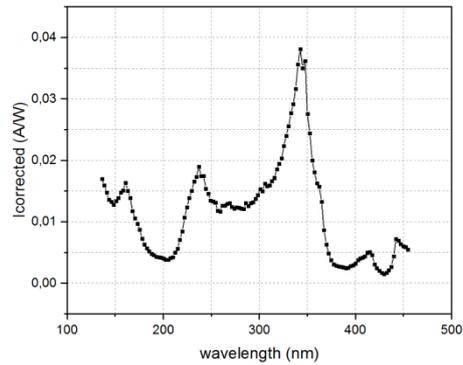


Рис.2 Чувствительность

ЛИТЕРАТУРА

1. Bormashov V.S. et al. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes // *Diam. Relat. Mater.* 2018. Vol. 84. P. 41–47.
2. Pietraszko J. et al. Diamonds as timing detectors for minimum-ionizing particles: The HADES proton-beam monitor and START signal detectors for time of flight measurements // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2010. Vol. 618, № 1–3. P. 121–123.
3. Antchev G. et al. Diamond detectors for the TOTEM timing upgrade // *J. Instrum.* 2017. Vol. 12, № 03. P. P03007–P03007.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Малахо А.П.^{1,2}, Юрков А.Л.^{1,2}, Авдеев В.В.²

¹ Тульский государственный университет, г. Тула

² МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

And-yur@mail.ru

В металлургии применяют большое количество углеродных материалов. Это электроды для дуговых сталеплавильных печей, аноды и катоды для электролитического производства алюминия, это углеродные блоки для футеровки доменных печей. Как правило, углеродные изделия в металлургии – это крупногабаритные изделия, получаемые по традиционным технологиям. Однако материалы на основе терморасширенного графита тоже начинают находить применение у металлургов.

В металлургии алюминия материалы на основе терморасширенного графита (ТРГ) начали применять в качестве барьерных материалов в электрических ваннах [1]. Известные алюминиевые компании [2] начали промышленные эксперименты по применению материалов на основе ТРГ более десяти лет назад, и стадия промышленных экспериментов плавно перешла в стадию промышленного применения.

В результате такого взаимодействия образуются. Для получения терморасширенного графита используются интеркалированные соединения графита (ИСГ), переходящие в окисленный графит. При термоударе коэффициент расширения окисленного графита составляет 40-80, соответственно, удельная поверхность образующегося при ударной термообработке терморасширенного графита может составлять от 40 до 200 м²/г.

Лабораторные эксперименты показывают, что графитовая фольга имеет уникальную структуру, крайне малую газопроницаемость, благодаря отсутствию смачивания является идеальным барьером для протечек алюминия и обладает хорошими барьерными свойствами для протечек криолита и диффузии натрия в алюминиевых электролизерах (Рис.1).

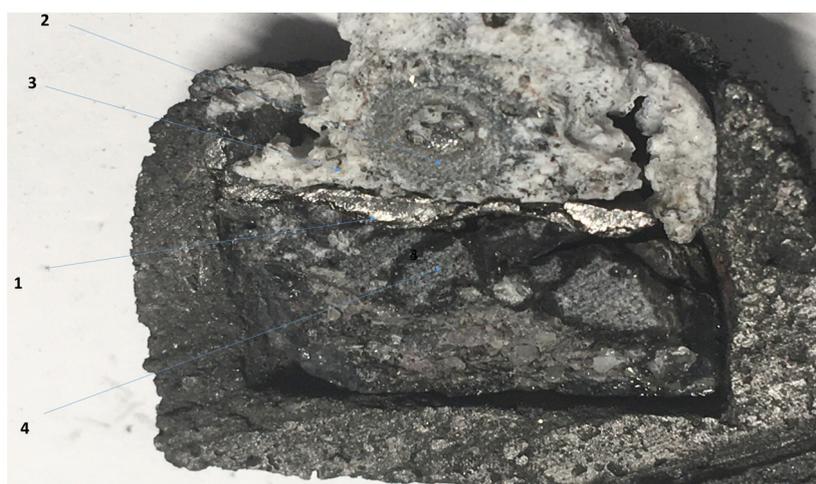


Рис. 1. Графитовая фольга (1) в контакте с расплавами алюминия (2) и криолита (3).
Ниже графитовой фольги (1) – алюмосиликатный огнеупор (4)

Вопрос о диффузии натрия из криолита в графите требует дальнейших исследований, однако промышленные эксперименты показывают, что графитовая фольга является хорошим барьером для протечек в электролитических ваннах алюминия и неплохим полупроницаемым барьером для расплава криолита и диффузии натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.V. Proshkin et al, Patent RU 2608942 Cathode lining of the reduction cell for the production of primary aluminum, 2017
2. A.V. Proshkin, V.V. Pingin, A.G. Sbitnev. Findings of studies of graphite foil as an element in the barrier layer in aluminum reduction cell, The issues of the Kongress “Non ferrous Metals and Minerals”, Krasnoyarsk, 2018, 453-458

СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО ЭТИЛЕНДИАМИНОМ

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

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

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

sbrudraboch@gmail.com

Разработка методов получения и модификация структуры графена и его производных являются перспективными задачами в области углеродных соединений. Наиболее изучаемым производным графена является оксид графена (ОГ). Существует несколько различных структурных моделей ОГ, наиболее цитируемой в литературе является модель Лерфа-Клиновского. Данная модель предполагает наличие кислородсодержащих функциональных групп на поверхности оксида графена. Такими группами являются: эпоксидные и гидроксильные группы расположенные на базальных плоскостях, карбонильные и карбоксильные группы расположенные на краях плоскости оксида графена.

Одним из способов изменения функциональных свойств оксида графена является модификация органических групп находящиеся на его поверхности. Наиболее высокоэффективным способом функционализации ОГ является реакция амидирования [1]. Данная работа посвящена исследованию условий синтеза и изучению структуры функционализированного этилендиамином оксида графена (ЭДА–ОГ).

Оксид графена (многослойный) был синтезирован методом электрохимического (анодного) окисления дисперсного графита в серной кислоте [2]. Реакция амидирования протекает путём взаимодействия карбоксильных групп ОГ и аминогрупп этилендиамина. В реакционной среде присутствует 1,3-дициклогексилкарбодиимид (ДЦК), используемый в качестве связующего агента для повышения электрофильности карбоксилат-аниона.

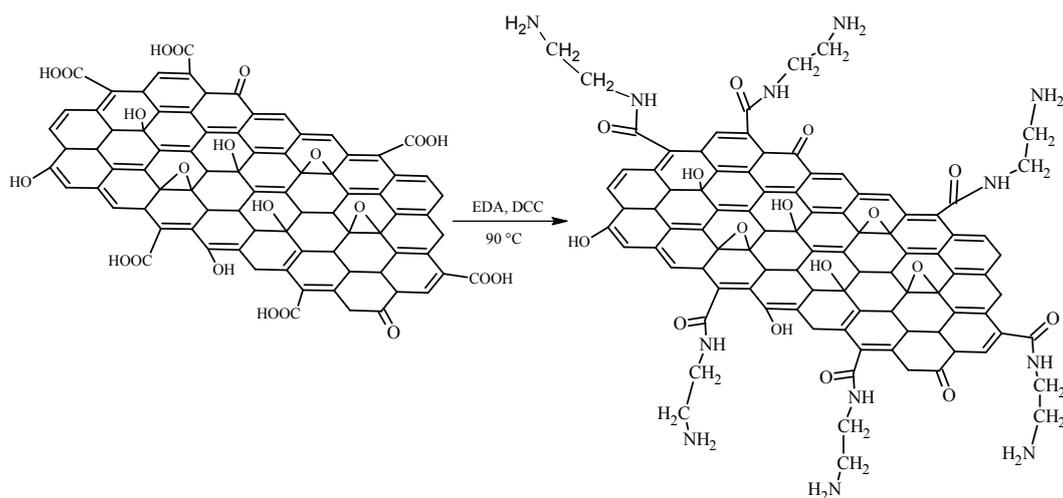


Рис. 1. Схема реакции амидирования оксида графена

Синтезированный оксид графена (6 мг) был диспергирован, в 10 мл дистиллированной воды, с помощью ультразвуковой обработки, в течение 2 часов. Полученную дисперсию кипятят при 90 °С с использованием обратного холодильника и добавлением 80 мг ДЦК и 1.5 мл ЭДА (по

каплям), в течение 4 часов (Рис.1). Полученный ЭДА–ОГ фильтруют и промывают 100 мл дистиллированной воды и 100 мл этанола, сушат при 80 °С.

Структурное исследование оксида графена – это необходимый процесс для изучения модификации поверхности и определения механизма образования полученных структур. Для идентификации строения и исследования свойств синтезированного ЭДА–ОГ использовали методы ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа (РФА). В ИК-спектре ЭДА–ОГ, наблюдается полоса при 1001 см^{-1} соответствующая деформационным колебаниям эпоксидных групп (C–O–C). Регистрируется новый пик при 1356 см^{-1} , который представляет собой деформационные колебания C-N фрагмента [3]. Пик при 1635 см^{-1} характеризует симметричные валентные колебания амидной связи (–CO–NH–). Малоинтенсивные полосы между 2800 и 3000 см^{-1} , соответствуют валентным колебаниям –CH₂– фрагмента. Регистрируется интенсивная полоса при 3418 и 3485 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям аминогрупп. Стоит отметить, что интенсивность пиков в интервале 3400 – 2000 см^{-1} уменьшается в сравнении с ИК–спектрами оксида графена [2]. Вероятно это указывает на то, что кислородсодержащие группы ОГ восстанавливаются или замещаются в процессе амидирования. Отсутствуют валентные колебания карбонильных групп, наблюдаемые между 1718 и 1738 см^{-1} .

Результаты РФА показывают, что на рентгенограмме регистрируется сигнал ЭДА–ОГ, с максимумом пика при $2\theta = 10.45^\circ$, который по сравнению с сигналом ОГ смещён влево [2]. Это можно объяснить ковалентным взаимодействием аминогрупп этилендиамина функциональных групп ОГ.

Таким образом, в результате проведенных исследований показана возможность получения функционализованного алифатическим амином оксида графена, путём взаимодействия этилендиамина и многослойного оксида графена. Важным условием протекания реакции является наличие связующего агента ДЦК. Полученные структуры были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vacchi I. A., Ménard-Moyon C., Bianco A. Chemical Functionalization of Graphene Family Members. Phys. Rev. 2017. V.2. I. 1. P.1–18.
2. Yakovlev A.V., Yakovleva E. V., Tseluikin V. N. et al. Electrochemical synthesis of multilayer graphene oxide by anodic oxidation of disperse graphite. Elektrokhimiya. 2019. V. 55. №. 12. P. 1196–1202.
3. Xue B., Zhu J., Liu N., et al. Facile functionalization of graphene oxide with ethylenediamine as a solid base catalyst for Knoevenagel condensation reaction. Catal. Commun. 2015. V. 64. P. 105–109.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Абакумов А.М.	39	Быков А.С.	138
Авдеев В.В.	18, 109, 130, 238	Варламов С.А.	53, 176
Азаров С.М.	158	Васильев А.Д.	81
Акоста-Маеда Т.Е.	87	Васильева Е.В.	164, 198
Александров Н.В.	138	Вербец Д.Б.	45, 55, 57, 132
Алексеева А.М.	39	Веретенников М.Р.	79
Алексенко А.Е.	59	Ветрова А.А.	32, 110
Алешкевич В.В.	18	Вилла Н.Е.	156
Амин И.	156	Винс В.Г.	196
Андреев Н.В.	138	Витязь П.А.	203
Антанович А.А.	20	Волкова Я.Ю.	188
Антипов Е.В.	39, 120	Воробьев А.А.	98
Антонов Д.О.	96	Воробьев С.А.	186
Апкадилова Н.Г.	23	Воробьева Е.А.	98
Апостолова М.О.	26	Ворхлик А.В.	176
Афанасьев В.П.	27, 203	Высотина Е.А.	59
Афанасьева Е.С.	18	Гайдамавичюте В.В.	61
Афзал А.М.	105, 160, 162	Галиахметова Л.Х.	63, 65
Ахунова А.Х.	29	Галкин А.С.	49, 118, 196
Бабкин А.В.	145	Герасимова А.В.	134
Бабушкин А.Н.	188	Гожилова И.О.	107
Баграмов Р.Х.	30, 210	Голованов А.В.	236
Баимова Ю.А.	182	Гольшев А.А.	208
Балахнина А.В.	32	Гончарова Н.Н.	230
Балыдко Д.Н.	158	Гордеева Т. А.	67
Баркалов О.И.	107	Гребенев В.В.	169
Бейлина Н.Ю.	34, 121, 126	Григорьев С.В.	203
Биндюг Д.В.	132	Громилов С.А.	27
Бирюков В.П.	36	Громницкая Е.Л.	77
Бланк В.Д.	47, 51, 67, 114, 166, 217	Грошкова Ю.А.	69
Бобылёва З.В.	26, 39, 120	Грязнов К.О.	71, 73
Богданов А.В.	41	Грязнова М.И.	73
Богомолов А.Б.	118	Губин С.П.	69
Бойко Е.В.	43	Давыдов В.А.	75
Большедворский С.В.	196	Давыдов С.Ю.	147
Бондарь В.С.	186	Данилов Е.А.	53, 79, 176
Бражкин В.В.	77	Данилов И.В.	77
Брудник С.В.	240	Дарханов Е.В.	79
Брусенцева Т.А.	208	Дворниченко М.Е.	81
Бубненко И.А.	45, 55, 57, 132	Денисов Е.А.	147
Буга С.Г.	47, 49, 51, 196	Джумиева А.С.	219
Будич К.	205	Дмитриев А.Н.	232
Будник Д.А.	230	Дмитриев С.В.	65
Булгаков Б.А.	18	Дробыш А.А.	158
Булыгина А.И.	109	Дрожжин О.А.	26, 39, 120
Бутакова Т.В.	92	Дроздова Е.И.	221
Бучнев Л.М.	55, 57	Дроздова Т.Е.	196
		Екимов Е.А.	171, 173, 221

Ефимченко В.С.	107	Крылова К.А.	23, 63, 182
Железнов В.В.	180	Кудряшов И.	205
Жолудев С.И.	217	Кудряшова О.Б.	112, 110
Жуйков А.В.	192	Кузнецов М.С.	47, 49, 51, 114, 196
Зейналова С.З.	164, 198	Кузнецова Т.С.	145
Зеленин А.Д.	134	Кулагина Д.А.	49
Зиатдинов А.М.	83, 85	Кулаков В.И.	107
Зибров И.П.	210	Кульницкий Б.А.	67, 114, 166, 217
Зинин П.В.	87, 118, 166	Куржумбаев Д.Ж.	116
Иванов А.А.	156	Кутуза И.Б.	118
Йе Мин Хтуе	89, 223	Ладьянов В.И.	151, 153
Ильющенко А.Ф.	123	Лазарчик М.В.	123
Исайкина О.Я.	109	Лакиенко Г.П.	120
Истомина Е.И.	213	Лаптев А.И.	154
Казённов Н.В.	116, 206	Ларионова Н.С.	151, 153
Каленов Д.С.	116	Латыпова А.Р.	101
Калика Е.Б.	91	Лебедева И.В.	140
Канун О.	156	Леванов А.В.	109
Караева А.Р.	73, 116	Лермонтов С.А.	107
Каргин Ю.Ф.	213	Лешок А.В.	121, 123, 126
Катаева Э.Р.	154	Липовка А.А.	156
Катин К.П.	91	Логинов Д.В.	126
Кванин А.Л.	92, 232	Лугвищук Д.С.	73
Квашнин Г.М.	49, 94	Лукина И.Н.	221
Киреев В.В.	92	Лупарев Н.В.	47, 49
Кириченко А.Н.	160, 162	Лысенков А.С.	213
Клеусов Б.С.	96, 175	Ляпин И.И.	164, 198
Клочихин В.В.	128	Ляпин С.Г.	171, 173
Клявлиня А.И.	63	Маковский С.Г.	128
Клямкин С.Н.	221	Максимова Д.С.	175
Книжник А.А.	140	Малахо А.П.	130, 238
Кобзев В.А.	98	Маркова И.Ю.	55, 57, 132
Кобяков А.В.	192	Маслов М.М.	91
Козлов А.П.	99	Мележик А.В.	145
Козлов М.А.	101	Меметов Н.Р.	134
Коледов В.В.	116	Меметова А.Е.	134, 145
Колосов В.Н.	103	Меньщиков И.Е.	61, 136, 190, 227, 234
Кондрин М.В.	221	Мизра А.К.	87
Корзникова Е.А.	65	Милович Ф.О.	138
Корнилова К.Д.	105	Минкин А.С.	140
Короткова М.А.	107	Мирошниченко М.Н.	103
Костиков В.И.	154	Митберг Э.Б.	73, 116
Костикова Е.К.	147	Михайлов А.Д.	81
Костоград И.А.	43	Михлин Ю.Л.	186
Кошелев Ю.И.	45, 55, 132	Михлина Е.В.	186
Кравцов А.В.	109	Мкртчян Э.С.	145
Кравчук К.С.	184, 213	Мордкович В.З.	71, 73, 116, 149, 206
Краснорусский В.Н.	210		
Криволапов П.Н.	123		
Кручинина А.П.	154		

Морозов Н.В.	184	Савилов С.В.	99
Мостовой А.С.	240	Савичев И.А.	178
Мурастов Г.	156	Саенко Н.С.	180
Мурзаев Р.Т.	182	Сай Тхвин Наинг Зо	89, 223
Мухамедзянова А.А.	142	Сакиб М.	156
Наливайко Е.О.	71	Самойлов В.М.	55, 57, 132, 230
Находнова А.В.	55, 57, 230	Сафина Л.Р.	29,182
Неверная О.Г.	240	Сергеев П.Б.	184
Нескоромная Е.А.	145	Сетцер А.	51
Нечаев Ю.С.	147	Сигалаев С.К.	59
Николаева Е.А.	149	Силькис Э.Г.	96
Никонова Р.М.	151, 153	Симунин М.М.	186
Новиков А.П.	171, 173	Синева Л.В.	71
Новодворский О.А.	99	Сиротинкин В.П.	221
Ножкина А.В.	154	Скрылева Е.А.	217
Носухин С.А.	114, 196	Смовж Д.В.	43
Овсянников Д.А.	67, 71, 94, 217	Соколовский Д.Н.	188
Пармон В.Н.	225	Соловцова О.В.	190
Пархоменко М.П.	116	Солонинкина М.В.	126
Пархоменко Ю.Н.	138	Солопов А.Б.	109
Пасько Т.В.	145	Сорокин Б.П.	94
Петерс Г.С.	39	Спицын Б.В.	59
Петров А.В.	34	Стебелева О.П.	192
Петров Е.А.	32, 110, 112, 167	Степарева Н.Н.	55, 57, 132
Петров И.С.	156	Столбов Д.Н.	99
Петюшик Е.Е.	158	Стриженов Е.М.	227
Пильник А.А.	43	Султанова Г. Х.	194
Полушин Н.И.	59	Сулова Е.В.	99
Пономарев И.В.	160, 162	Таикин А.Ю.	178
Пономарева Д.В.	164, 198	Тарасов К.А.	230
Попов А.М.	140	Тарасова Л.С.	186
Попов М.В.	101	Тарелкин С.А.	47, 196, 206, 236
Попов М.Ю.	67, 94, 166, 217, 229	Тахтин В.Ю.	164, 198
Посохина Е.Д.	186	Терентьев С.А.	47, 51, 114
Прибавкин А.Б.	167	Тимошук Е.И.	164, 198
Приходько Д.Д.	47, 196, 236	Ткач Д.В.	128
Прокудин С.В.	169	Ткачев А.Г.	145
Прууэл Э.Р.	27	Трофимов С.Д.	196
Разгулов А.А.	171, 173	Трусова Е.А.	105, 160, 162
Решетов В.Н.	205	Трухин Г.О.	34
Ризаханов Р.Н.	59	Тудупова Б.Б.	200
Роговой А.Н.	121, 123, 126	Тхет Хму Маунг	89, 223
Родионова А.С.	175	Тюменцев В.А.	201
Родригес Р.Д.	156	Удалова А.Ю.	167
Романов Н.С.	176	Урбанович В.С.	203
Ронжин Н.О.	186	Урванов С.А.	116, 149, 206
Рыжков И.И.	186	Урсеев П.А.	232
Рябов Ф.С.	232	Усеинов А.С.	169, 205
Рязанцев С.В.	39	Фазлитдинова А.Г.	201
		Фаткуллин М.И.	156

Федоткин А. П.	194	Чичков М.В.	138
Филимоненков И.С.	149, 206	Чугаев С.С.	227
Филиппов А.А.	208	Чуркин В.Д.	166, 217, 229
Филоненко В.П.	210, 215	Шаломеев В.А.	128
Фомин Ю.Д.	212	Шарма С.К.	87
Фомкин А.А.	61, 136, 190, 234	Шаронова В.Г.	96
Фролова М.Г.	213	Шаталин А.А.	230
Хабашеску В.Н.	215	Швецов А.А.	34
Хайбуллин А.А.	142	Швидченко А.В.	200
Хасаншин Р.Х.	59	Шенг В.	156
Хозина Е.В.	190	Шеремет Е.С.	156
Хомич А.А.	221	Шешин Е.П.	89, 178, 223
Хоробрых Ф.С.	217, 229	Шипило Н.В.	203
Цветников А.К.	85	Шипков А.Н.	232
Целуйкин В.Н.2	219, 240	Школин А.В.	61, 136, 190, 227, 234
Цирлина Г.А.	206	Шорникова О.Н.	109
Чеблакова Е.Г.	45, 96	Шурыгина Н.А.	147
Чен Д.	156	Щаденко С.В.	156
Черетаева А.О.	147	Щербакова В.С.	236
Черногорова О.П.	221	Эскинази П.Д.	51
Чесноков В.В.	225	Юрков А.Л.	130, 238
Чеченин Н.Г.	98	Ягудаев Ю.В.	154
Чжо Мое Аунг	89, 223	Яковлев А.В.	219, 240
Чит Фон Паинг	89, 223	Яковлева Е.В.	240
Чичкань А.С.	225		

