

**II МЕЖДУНАРОДНАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ,  
РАБОТАЮЩИХ В ОБЛАСТИ  
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**СБОРНИК  
ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**



**УГЛЕРОДНОЕ  
ОБЩЕСТВО**

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

**II Международная конференция  
молодых ученых,  
работающих в области  
углеродных материалов**

**СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ**

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

## ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

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

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Институт физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина РАН

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ГК УНИХИМТЕК

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

АК «АЛРОСА» (ПАО)

Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента  
(АО «ВНИИАЛМАЗ»)

ОАО «Тяжпрессмаш»

АО «Архангельскгеолдобыча»

ООО «АВРОРА»



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 II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов

#### Сопредседатели:

- АВДЕЕВ**  
Виктор Васильевич – 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», ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- БРАЖКИН**  
Вадим Вениаминович – Академик РАН, д.ф.-м.н., Директор ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк

#### Заместитель председателя:

- УСЕИНОВ**  
Алексей Серверович – к.ф.-м.н., первый заместитель директора по научной работе ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

#### Члены Организационного комитета:

- БУГАКОВ**  
Василий Иванович – д.т.н., заместитель директора по общим вопросам ИФВД РАН, Москва, Россия
- 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», ФГБНУ 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
- ЛИУ Бинбин – Профессор, PhD, Цзилинский университет, Директор ведущей государственной лаборатории сверхтвердых материалов, КНР
- 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
- ЛУНИН  
Валерий Васильевич – Академик РАН, член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», Химический факультет МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва
- ТУРКЕВИЧ  
Владимир Зиновьевич – Чл.-корр. НАН Украины, профессор, д.х.н., Директор ИСМ НАН, Киев, Украина
- ФИЛОНОВ  
Михаил Рудольфович – д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям, НИТУ «МИСИС», г. Москва
- ЯКОВЛЕВ  
Евгений Николаевич – д.ф.-м.н., в.н.с., ИФВД РАН, г. Москва, г. Троицк

## СОСТАВ

### Программного комитета по проведению II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов

#### 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
- БРАЖКИН  
Вадим Вениаминович – Академик РАН, д.ф.-м.н., Директор ИФВД РАН, г. Москва,  
г. Троицк
- ПРОХОРОВ  
Вячеслав Максимович – к.ф.-м.н., ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

#### Заместитель председателя:

- МОРДКОВИЧ  
Владимир Зальманович – Профессор, д.х.н., заведующий отделом ФГБНУ 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
- ФИЛОНЕНКО  
Владимир Павлович – к.ф.-м.н., с.н.с., ИФВД РАН Москва, Россия

# СОДЕРЖАНИЕ

<u>Алексенко В.О., Нгуен Дык Ань, Буслевич Д.Г., Панин С.В., Корниенко Л.А.</u> <b>УГЛЕКОМПОЗИТЫ НА ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА (ПЭЭК) .....</b>	19
<u>Алексенко В.О., Ле Тхи Ми Хиеп, Буслевич Д.Г., Панин С.В., Корниенко Л.А.</u> <b>МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦАХ .....</b>	21
<u>Алешкевич В.В., Булгаков Б.А., Морозов О.С.</u> <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	23
<u>Арсентьев М.А., Политова Е.Д., Кирюхин Д.П., Смолянский А.С.</u> <b>РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	27
<u>Артюх А.А., Демин В.А., Чернозатонский Л.А.</u> <b>МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА .....</b>	30
<u>Архипова Е.А., Иванов А.С., Тамбовцева Ю.А., Савилов С.В., Маслаков К.И.</u> <b>ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИХ АЗОТЗАМЕЩЁННЫХ АНАЛОГОВ .....</b>	33
<u>Афанасьев В.П., Громилов С.А., Горяйнов С.В., Козьменко О.А.</u> <b>ГРАФИТ ИЗ ИМПАКТИТОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ .....</b>	36
<u>Афанасьев В.П., Елисеев А.П., Громилов С.А., Угапьева С.С., Егорова Е.О.</u> <b>ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ .....</b>	39
<u>Афзал А.М., Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Поликарпов К.В., Сафроненко М.Г.</u> <b>ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Zr-СОДЕРЖАЩЕГО ЗОЛЯ В СИНТЕЗЕ ГРАФЕН-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА .....</b>	41
<u>Баимова Ю.А., Крылова К.А.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАВОДОРАЖИВАНИЯ И РАЗВОДОРАЖИВАНИЯ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА .....</b>	44
<u>Бейлина Н.Ю.</u> <b>НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ СТЕКЛОУГЛЕРОДА С ПОВЫШЕННОЙ ТОЛЩИНОЙ СТЕНКИ .....</b>	47
<u>Белякова Д.А., Целуйкин В.Н., Яковлев А.В., Закирова С.М.</u> <b>ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ И СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–НИТРАТ ГРАФИТА .....</b>	49

<u>Бирюков В.П., Мостовой В.Д.</u> <b>ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ .....</b>	<b>51</b>
<u>Богданов А.В.</u> <b>НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОЙ КЕРАМИКИ .....</b>	<b>54</b>
<u>Богомолов А.Б., Кулаков С.А., Зини П.В., Кутвицкий В.А., Булатов М.Ф.</u> <b>ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА И ИЗУЧЕНИЯ ЕГО ФЛУОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ .....</b>	<b>57</b>
<u>Бондаренко М.Г., Терентьев С.А.</u> <b>ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАЗМЕРНОГО РЕЗАНИЯ АЛМАЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСА .....</b>	<b>59</b>
<u>Бондаренко С.А., Сорокин П.Б.</u> <b>ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AlN .....</b>	<b>60</b>
<u>Бражкин В.В.</u> <b>УПРУГИЕ МОДУЛИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ И ГИПОТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>62</b>
<u>Братков И.В., Юдина Т.Ф., Школьников Е.И., Мельников А.Г., Братков А.В.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ .....</b>	<b>64</b>
<u>Бредихина А.С., Кульницкий Б.А., Караева А.Р., Жукова Е.А.</u> <b>КОНИЧЕСКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И ИХ ОСОБЕННОСТИ .....</b>	<b>67</b>
<u>Бурцев А.А., Черняк С.А., Егоров А.В., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В.</u> <b>СТАБИЛЬНОСТЬ И СТРУКТУРА Co – КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ФИШЕРА – ТРОПША НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ .....</b>	<b>69</b>
<u>Валинурова Э.Р.</u> <b>АДСОРБЦИЯ НИТРОФЕНОЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ ГРАФИТИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА .....</b>	<b>71</b>
<u>Витязь П.А., Сеньют В.Т., Афанасьев В.П.</u> <b>АЛМАЗНЫЕ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ .....</b>	<b>74</b>
<u>Воробьева Е.А., Шемухин А.А., Балакшин Ю.В., Чеченин Н.Г., Кушкина К.Д.</u> <b>ИОННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ .....</b>	<b>76</b>

<u>Воробьева Е.А., Elsehly Emad M.I., Чеченин Н.Г., Макунин А.В., Motaweh H.A.</u> <b>ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ УНТ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ .....</b>	78
<u>Вэй Зин Хлаинг, Хтет Вин Аунг</u> <b>УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФОЛЬГИ К ПЕРЕПАДУ ДАВЛЕНИЯ .....</b>	79
<u>Вяткин А.С., Борцова А.А., Симунин М.М., Рыжков И.И.</u> <b>СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ .....</b>	82
<u>Гарькуша М.В., Шешин Е.П., Суманова Е.Д.</u> <b>МЕТАЛО-КЕРАМИЧЕСКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА НА ОСНОВЕ ПАН-УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН .....</b>	84
<u>Гладких Е.В., Маслеников И.И., Решетов В.Н., Кравчук К.С., Усеинов А.С.</u> <b>ПОРТАТИВНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	87
<u>Голованов А.В., Лупарев Н.В., Буга С.Г., Тарелкин С.А., Бланк В.Д.</u> <b>ИЗГОТОВЛЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА РЕЛЬЕФНЫХ СТРУКТУР С ВЕРТИКАЛЬНЫМ ПРОФИЛЕМ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ МАСКАМИ .....</b>	89
<u>Гордеева Т.А., Кульницкий Б.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю.</u> <b>ДВОЙНИКОВАНИЕ В НАНОАЛМАЗАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ .....</b>	92
<u>Городецкий Д.В., Куреня А.Г., Гусельников А.В., Баскакова К.И., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.</u> <b>МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УНТ ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ .....</b>	94
<u>Гумеров Р.Р., Худяков Д.С., Бейлина Н.Ю.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ПЕРЕЛЮБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОДУКТА ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ .....</b>	96
<u>Гурьянов А.В., Ильина М.В., Ильин О.И., Агеев О.А.</u> <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ ТОКА ПРИ ПРОДОЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ .....</b>	98
<u>Давыдов В.А., Агафонов В.Н.</u> <b>ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ ВЫСОКОЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ .....</b>	100

<u>Данилов И.В.</u> , Громницкая Е.Л., Циок О.Б., Бражкин В.В. <b>БАРИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ СВОЙСТВ АДАМАНТАНА</b> .....	103
<u>Дигуров Р.В.</u> , Терентьев С.А. <b>ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНОГО ДАТЧИКА В СИСТЕМЕ ПРЕЦИЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ АЛМАЗА</b> .....	105
<u>Дудин В.Р.</u> , Максимова Д.С., Колесников С.А., Ламонов М.С., Сайгушев А.А. <b>НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ОТРАБОТКЕ ПРОИЗВОДСТВА И ИЗГОТОВЛЕНИИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ КОРПУСОВ РИТ И РИТЭГ ДЛЯ ЛУННОЙ ПРОГРАММЫ КИТАЯ «ЧАНЬЭ-4»</b> .....	106
<u>Елесина В.И.</u> , Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Исакова В.Г., Осипова И.В. <b>ПОРОШОК СО СТРУКТУРОЙ ЧАСТИЦ ЯДРО <math>Al_2O_3</math> – УГЛЕРОДНАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ И ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ И ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ</b> .....	108
<u>Ерохин С.В.</u> , Сорокин П.Б., Якобсон Б.И. <b>ИЗ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗНУЮ ПЛЁНКУ НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ. ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД</b> .....	111
<u>Желтова А.В.</u> , Потапова Г.Ф., Карпов М.А., Смолянский А.С. <b>МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ОЗОН-АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ</b> .....	114
<u>Жукова Е.А.</u> , Урванов С.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Мордкович В.З. <b>КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ И ВСЕСТОРОННЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР</b> .....	117
<u>Зорин М.Ю.</u> , Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Поликарпов К.В., Алпатов А.Н., Яровая О.В. <b>НАНОПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И <math>Al_2O_3</math></b> .....	120
<u>Йе Мин Хтуе</u> , Шешин Е.П., Чжо Мое Аунг, Мье Маунг Маунг <b>УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ КАТОДОВ ПРИ СОЗДАНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	123
<u>Карабельская О.А.</u> , Малькова И.А. <b>АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБОРУДОВАНИЯ ANTON PAAR</b> .....	125
<u>Карпов А.П.</u> , Мостовой Г.Е. <b>ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ТЕРМОСИЛОВЫХ НАГРУЗКАХ</b> .....	127

<u>Катин К.П., Гришаков К.С., Салем М.А., Маслов М.М.</u> <b>РОЛЬ УГЛЕРОДА В СТАБИЛИЗАЦИИ КАРКАСОВ ЭНЕРГОЕМКИХ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ .....</b>	130
<u>Квашнин Г.М., Сорокин Б.П., Новосёлов А.С., Шипилов А.Б., Асафьев Н.О., Лупарев Н.В.</u> <b>2D И 3D МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ .....</b>	132
<u>Кицюк Е.П., Ерицян Г.С., Громов Д.Г., Рязанов Р.М.</u> <b>СИНТЕЗ КОМБИНИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ УНТ-АМОΡФНЫЙ УГЛЕРОД НА СПЛАВНОМ СЛОЕ .....</b>	135
<u>Клейн А.М., Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В., Рахметулина Л.А.</u> <b>СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСПИРЕННОГО ГРАФИТА ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ .....</b>	137
<u>Клейн А.М., Фролов И.Н., Яковлев А.В.</u> <b>СИНТЕЗ ТЕРМОРАСПИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА В ОТРАБОТАННОМ АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ .....</b>	139
<u>Клеусов Б.С., Меламед А.Л., Чеблакова Е.Г.</u> <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ ПАН-ПРЕКУРСОРА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА .....</b>	141
<u>Клявлиня А.И., Баимова Ю.А.</u> <b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ГРАФЕНЕ В ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ .....</b>	144
<u>Кобзев В.А., Букунов К.А., Макунин А.В., Чеченин Н.Г.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УДАРНОГО РАЗРЫВА ПОЛИМЕР-ТКАНЕВЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ .....</b>	146
<u>Конюхов С.А., Середкин Н.Н., Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Киреева А.Н.</u> <b>ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ ТУГОПЛАВКОГО КАРБИДА Ta<sub>4</sub>HfC<sub>5</sub> ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (2000-5000 К) .....</b>	147
<u>Корнилов Д.Ю.</u> <b>ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА .....</b>	150
<u>Костогруд И.А., Бойко Е.В., Смовж Д.В.</u> <b>ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА CVD СИНТЕЗ ГРАФЕНА .....</b>	152
<u>Кравчук К.С., Гладких Е.В., Морозов А.В., Оплачко Д.А.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ РЕЗИНЫ ПРИ ПОМОЩИ НАНОДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ .....</b>	155

<u>Крылова К.А.</u> , Баимова Ю.А. <b>ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В ГРАФАНЕ: МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ</b> .....	158
<u>Кузнецов Н.М.</u> , Белоусов С.И., Чвалун С.Н., Эйдельман Е.Д., Юдина Е.Б., Вуль А.Я. <b>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА</b> .....	160
<u>Купреенко С.Ю.</u> , Строкова Н.Е. <b>АДСОРБЦИЯ ПАРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТАХ И ИХ АЗОТЗАМЕЩЁННЫХ АНАЛОГАХ</b> .....	162
<u>Ларионов К.В.</u> , Li S., Попов З.И., Сорокин П.Б., Sakai S. <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ГРАФЕН/ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СПЛАВ ГЕЙСЛЕРА</b> .....	165
<u>Лвин Наинг Вин</u> , Шешин Е.П., Зай Яр Лвин, Чжо Н.Ч. <b>ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ТОК АВТОЭМИССИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН</b> .....	168
<u>Левин И.С.</u> , Хрущов М.М., Авдюхина В.М., Кашуркин Е.В. <b>СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ ТИТАНОВЫХ МИШЕНЕЙ В АТМОСФЕРЕ АЦЕТИЛЕНА И АЗОТА</b> .....	171
<u>Bingbing Liu</u> , Mingrun Du, Mingguang Yao <b>NEW ORDERED STRUCTURE OF AMORPHOUS CARBON CLUSTERS FROM COMPRESSING C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>/C<sub>60</sub></b> .....	174
<u>Лукина И.Н.</u> , Екимов Е.А., Дроздова Е.И., Черногорова О.П. <b>ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОНТАКТНОЕ ЭЛЕКТРОСОПРОТИВЛЕНИЕ МЕТАЛЛОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, АРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАМИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ</b> .....	175
Маджма Худа Халид Хамид <b>МОРФОЛОГИЯ, КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, АНАЛИЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS</b> .....	177
<u>Мадоян А.М.</u> , Попова Н.А., Молоткова Н.Н., Драчев А.И., Лобанов Д.А., Грачев А.А., Бровкина Е.Ю., Степанов Г.В., Бондаренко Г.В., Жигалова Е.А., Жигалов Д.В., Стороженко П.А. <b>КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН</b> .....	181
<u>Маковский С.Г.</u> , Богуслаев В.А., Клочихин В.В., Лукинов В.В. <b>ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЕЙНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ-5 МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ</b> .....	184

<u>Малыхин С.А.</u> , Миндарава Ю., Исмагилов Р.Р., Орехов А.С., Железко Ф., Образцов А.Н.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ ПИРАМИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ SiV, NV и GeV .....</b>	<b>185</b>
<u>Мартиросян А.М.</u> , Агбалян С.Г., Ордян Н.А., Агбалян А.С., Погосян Х.В.	
<b>РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ АЛМАЗНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКЕ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ .....</b>	<b>187</b>
<u>Марукович А.И.</u> , Ильющенко А.Ф., Прохоров О.А., Кривуленко Н.В.	
<b>ВЛИЯНИЕ МАРШРУТА МНОГОЦИКЛОВОГО ЖИДКОФАЗНОГО УПЛОТНЕНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ УУКМ .....</b>	<b>191</b>
<u>Маслов М.М.</u> , Гимальдинова М.А., Гришаков К.С., Катин К.П.	
<b>КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ГИПЕРКУБАНА .....</b>	<b>194</b>
<u>Мельников А.Г.</u> , Юдина Т.Ф., Братков И.В., Братков А.В.	
<b>КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЫ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА .....</b>	<b>196</b>
<u>Микулич Д.А.</u> , Ильющенко А.Ф., Кривонос О.К.	
<b>ПРОБЛЕМЫ ВВЕДЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОВЯЗКУЮ ДИСПЕРСНУЮ СРЕДУ .....</b>	<b>199</b>
<u>Нгуен В.Х.</u> , Филимонов А.С., Пешнев Б.В.	
<b>ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВАРЬИРУЯ УСЛОВИЯ ИХ АКТИВАЦИИ .....</b>	<b>203</b>
<u>Николенко Ю.М.</u> , Опра Д.П., Цветников А.К., Курявый В.Г., Силантьев В.Е, Зиатдинов А.М.	
<b>НАНОГРАФИТИЗИРОВАННЫЙ АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ КОМПОЗИТНОГО КАТОДА ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА .....</b>	<b>206</b>
<u>Ножкина А.В.</u> , Костиков В.И.	
<b>ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	<b>209</b>
<u>Палазник О.М.</u> , Недорезова П.М., Солопов А.М., Крашенинников В.Г., Шевченко В.Г.	
<b>ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ <i>IN SITU</i> И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ .....</b>	<b>212</b>
<u>Петюшик Е.Е.</u> , Смирнов Г.В., Судник Л.В.	
<b>ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ РАБОТ ПО ДЕТОНАЦИОННОМУ СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....</b>	<b>214</b>

<u>Пех П.Л.,</u> Силин А.П. <b>МОДИФИЦИРУЕМАЯ ПЛАНАРНАЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРА (БАРЬЕР-КВАНТОВАЯ ЯМА) НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА .....</b>	215
<u>Поляков С.Н.,</u> Денисов В.Н., Денисов В.В., Доронин М.А., Жолудев С.И., Мартышов С.Ю., Москаленко В.А., Молчанов С.П., Терентьев С.А., Бланк В.Д. <b>СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ БОР-УГЛЕРОД В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА .....</b>	217
<u>Попков Д.О.,</u> Львова Н.А. <b>ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ ГРАФЕНА .....</b>	220
<u>Попов М.Ю.,</u> Кульницкий Б.А., Сорокин П.Б., Бланк В.Д. <b>25 ЛЕТ УЛЬТРАТВЕРДЫМ УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛАМ: СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ .....</b>	222
<u>Приходько Д.Д.,</u> Тарелкин С.А., Бормашов В.С., Кузнецов М.С., Носухин С.А., Терентьев С.А., Галкин А.С., Бланк В.Д. <b>ИЗОТОПИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АКЦЕПТОРНОГО ЦЕНТРА В ЛЕГИРОВАННОМ БОРОМ АЛМАЗЕ .....</b>	225
<u>Разгулов А.А.,</u> Ляпин С.Г., Новиков А.П., Екимов Е.А. <b>ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСЕ КРЕМНИЙ-ВАКАНСИЯ В АЛМАЗЕ .....</b>	229
<u>Рыжков И.И.,</u> Вяткин А.С., Борцова А.А., Кучерявый В.О. <b>НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОГО ТРАНСПОРТА ИОНОВ .....</b>	232
<u>Рысаева Л.Х.,</u> Баимова Ю.А. <b>УСТОЙЧИВОСТЬ И ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ АЛМАЗОПОДОБНЫХ ФАЗ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА .....</b>	234
<u>Рэйляну М.Д.,</u> Хрущов М.М., Левин И.С., Авдюхина В.М. <b>ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ МИШЕНЕЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА И НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА .....</b>	237
<u>Рязанова А.И.,</u> Львова Н.А. <b>АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА С(100)-(2×1) С ВАКАНСИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И КОМПЛЕКСАМИ «АЗОТ+ВАКАНСИЯ» .....</b>	241
<u>Сафина Л.Р.,</u> Баимова Ю.А. <b>ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ .....</b>	243

<u>Сергутина Е.С., Пантюхов С.В., Ласточкина Т.С.</u> <b>НОВЫЕ, 3-КООРДИНАТНЫЕ МАСШТАБНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР В ОБРАЗОВАНИИ И НАУКЕ .....</b>	245
<u>Соколовский Д.Н., Зеленовский П.С., Волкова Я.Ю.</u> <b>ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА C<sub>70</sub> ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 46 ГПа .....</b>	248
<u>Сорокин Б.П., Новосёлов А.С., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Шипилов А.Б., Асафьев Н.О.</u> <b>СЕНСОР НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ И СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОАВ-РЕЗОНАТОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ .....</b>	251
<u>Сорокин П.Б., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</u> <b>В ПОИСКАХ УГЛЕРОДА С ПОВЫШЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЖЁСТКОСТЬЮ .....</b>	254
<u>Стебелева О.П., Кашкина Л.В., Петраковская Э.А.</u> <b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ .....</b>	256
<u>Столбов Д.Н., Черняк С.А., Иванов А.С., Усольцева Н.В., Егорова Т.Б., Маслаков К.И., Савилов С.В., Лунин В.В.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ И АЗОТ-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕИВАНИЯ .....</b>	259
<u>Суслова Е.В., Савилов С.В., Лунин В.В.</u> <b>ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ 3D-КАРКАСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ .....</b>	261
<u>Суханова Е.В., Сорокин П.Б.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В БИСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ .....</b>	263
<u>Тайлембаева Ж.Т., Крючков В.А., Крючков М.В.</u> <b>ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (МУНТ). ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МУНТ .....</b>	265
<u>Токсумаков А.Н., Овсянников Д.А., Попов М.Ю.</u> <b>МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАРБИДА БОРА И ТИТАНА .....</b>	267
<u>Трофимов С.Д., Тарелкин С.А., Трощев С.Ю.</u> <b>МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕИДЕАЛЬНОГО РЕШЕТОЧНОГО УЗЛА ВВОДА СВЕТА ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ АЛМАЗНОЙ ФОТониКИ .....</b>	268
<u>Туркевич В.З., Колодницкий В.Н.</u> <b>РЕАЛИЗАЦИЯ ИДЕЙ АКАДЕМИКА Л.Ф. ВЕРЕЩАГИНА В КИЕВЕ .....</b>	271

<u>Угапьева С.С., Павлушин А.Д., Афанасьев В.П., Елисеев А.П., Громилов С.А.</u> <b>СИСТЕМА АЛМАЗ-ЛОНСДЕЙЛИТ В ЯКУТИТАХ: РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ .....</b>	272
<u>Уляшев В.В., Шумилова Т.Г., Исаенко С.И., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.</u> <b>ПРЕОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ СТЕКЛОУГЛЕРОДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОРОТКОИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ .....</b>	274
<u>Урванов С.А., Филимоненков И.С., Караева А.Р., Скрылева Е.А., Мордкович В.З., Цирлина Г.А.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ УНТ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ .....</b>	277
<u>Усеинов А.С., Маслеников И.И., Доронин М.А., Решетов В.Н.</u> <b>ПРИМЕНЕНИЕ ИНДЕНТОРА-ОБЪЕКТИВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ .....</b>	280
<u>Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.</u> <b>ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ .....</b>	282
<u>Федоров А.С., Высотин М.А.</u> <b>ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ <math>Y@C_{82}</math> ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ .....</b>	285
<u>Фомин Ю.Д., Бражкин В.В.</u> <b>КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА И ГРАФЕНА .....</b>	288
<u>Хабибрахманов А.И., Сорокин П.Б.</u> <b>ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ .....</b>	289
<u>Хоробрых Ф.С., Караева А.Р., Урванов С.А., Жукова Е.А., Казеннов Н.В., Мордкович В.З.</u> <b>ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ МЕТАЛЛОЦЕН-СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ .....</b>	291
<u>Хтет Вин Аунг, Шешин Е.П., Вэй Зин Хлаинг</u> <b>АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ .....</b>	294
<u>Целовальникова А.А., Трубин Д.А., Карандашев А.Н.</u> <b>СИНТЕЗ ЗАЩИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ .....</b>	296

<u>Черетаева А.О., Нечаев Ю.С.</u> <b>ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА И ФИЗИКА ИНТЕРКАЛЯЦИИ В ГРАФИТОВЫЕ НАНОВОЛОКНА «МЕГАБАРНОГО» ТВЕРДОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА .....</b>	299
<u>Чернозатонский Л.А., Артюх А.А., Квашнин Д.Г.</u> <b>МНОГОСВЯЗАННЫЕ БИГРАФЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ ПОД МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ - УПРАВЛЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ .....</b>	303
<u>Черняк С.А., Бурцев А.А., Паслова М.С., Коклин А.Е., Богдан В.И., Чернавский П.А., Савилов С.В., Лунин В.В.</u> <b>КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР, СОСТОЯЩИХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ .....</b>	305
<u>Чжо Мое Аунг, Шешин Е.П., Йе Мин Хтуе, Зай Яр Лвин</u> <b>ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА .....</b>	307
<u>Чичкань А.С., Чесноков В.В.</u> <b>КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ .....</b>	309
<u>Чурилов Г.Н., Елесина В.И., Внукова Н.Г., Николаев Н.С.</u> <b>ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДИКА СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ .....</b>	312
<u>Чуркин В.Д., Попов М.Ю., Кириченко А.Н., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.</u> <b>ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ АЛМАЗА .....</b>	315
<u>Чуркин В.Д., Кузнецов М.С., Носухин С.А., Терентьев С.А.</u> <b>ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В КАМЕРЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ ИЗ УГЛЕРОДА <sup>13</sup>C МЕТОДОМ ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИИ .....</b>	317
<u>Шабиев Ф.К., Пахаруков Ю.В., Сафаргалиев Р.Ф., Воронин В.В.</u> <b>ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА .....</b>	319
<u>Шестаков М.С., Вуль С.П., Дидейкин А.Т., Ларионова Т.В., Швидченко А.В., Юдина Е.Б., Шнитов В.В.</u> <b>МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ ПРОДВИНУТОГО ОКИСЛЕНИЯ (АОР) .....</b>	321
<u>Шибитова А.В., Калинина Т.А., Кряжев Ю.Г.</u> <b>ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ .....</b>	322

<u>Шиляева Е.А.</u> , Новаковская Ю.В. <b>СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ГРАФИТА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ СОГЛАСНО АНАЛИЗУ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИК-СПЕКТРОВ .....</b>	324
<u>Шипилов А.Б.</u> , Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Новосёлов А.С., Асафьев Н.О. <b>ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН И УПРУГИХ МОДУЛЕЙ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ 4-400К И ТКЧ<sup>(1)</sup> ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР Al/AlN/Mo/(100) алмаз/Me .....</b>	326
<u>Школин А.В.</u> , Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. <b>ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДсорбентов .....</b>	329
<u>Яковлев В.Ю.</u> , Школин А.В., Фомкин А.А., Меньщиков И.Е. <b>ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР ДЛЯ АДсорбции ГАЗОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ .....</b>	331
<b>АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ .....</b>	334

## УГЛЕКОМПОЗИТЫ НА ТЕРМОПЛАСТИЧНОЙ МАТРИЦЕ ПОЛИЭФИРЭФИРКЕТОНА (ПЭЭК)

**Алексенко В.О.<sup>1,2</sup>, Нгуен Дык Ань<sup>2</sup>, Буслович Д.Г.<sup>1,2</sup>, Панин С.В.<sup>1,2</sup>, Корниенко Л.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Томск

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

svp@ispms.tsc.ru

Композиты на основе полимеров широко применяются в трибосопряжениях благодаря их высокой трибологической эффективности и химической стабильности. Среди многочисленных полимерных матриц полиэфирэфиркетон (ПЭЭК) позиционируется как высокоэффективный термопластик, обладающий высокой прочностью, химической и термической стойкостью, а также имеющий высокий показатель текучести расплава, что позволяет использовать его и в аддитивных технологиях получения изделий сложной формы. Однако, являясь высокопрочным и термостойким в широком интервале температур ( $-65^{\circ}\text{C}$  до  $+260^{\circ}\text{C}$ ), ПЭЭК обладает низкой износостойкостью. В последнее время разрабатываются композиты на основе полиэфирэфиркетона. В научной литературе обсуждаются возможности повышения износостойкости ПЭЭК введением различных твердосмазочных наполнителей (политетрафторэтилен, графит, дисульфид молибдена, дисульфид вольфрама и др.), а также нанонаполнителей [1–3]. Авторами в [4] исследованы триботехнические характеристики композитов на основе ПЭЭК с углеродными нановолокнами/нанотрубками и показана их роль в качестве твердой смазки. В настоящей работе проведен сравнительный анализ углеродных волокон различной размерности (нано, микро, миллиметровой) в качестве армирующих наполнителей для обладающей приемлемой текучестью ПЭЭК матрицы с целью использования этих композитов в аддитивных технологиях.

Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки (ГОСТ 11262-80). Объемный износ образцов в режиме сухого трения скольжения определяли по схеме «шар-по-дису» на трибометре CSEM CH2000 (CSEM, Швейцария) при нагрузке 5 Н (контактное давление  $[P_{\max}] = 31,8$  МПа) и скорости скольжения 0,3 м/с. Радиус контртела, а именно шарика из стали ШХ15, составлял 6 мм. Для исследования поверхностей испытанных образцов использовали оптический профилометр New View 6200 (Zygo). Надмолекулярную структуру композитов наблюдали с помощью растрового электронного микроскопа LEO EVO 50 (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ на поверхностях скола образцов с надрезом, механически разрушенных после выдержки в жидком азоте.

На рис. 1 приведена диаграмма объемного износа композитов на основе ПЭЭК с углеродным волокном различной размерности (нано, микро, миллиметровой). Нановолокна в небольшом содержании (0,3 вес. %) вдвое увеличивают износостойкость ПЭЭК. При этом механические характеристики (модуль упругости, предел текучести, прочность, удлинение) слабо изменяются при наполнении матрицы ими. Углеволкна микронной и миллиметровой размерности, имея высокую адгезию с матрицей (рис. 2), выполняют роль армирующих включений, значительно повышая механические характеристики композитов. Износостойкость углекомполитов с миллиметровой размерностью волокон возрастает в 7 раз. Формирующаяся слоистая фрагментарная надмолекулярная структура ПЭЭК определяет равномерность распределения наполнителей в матрице (в частности, нановолокон) (рис. 2).

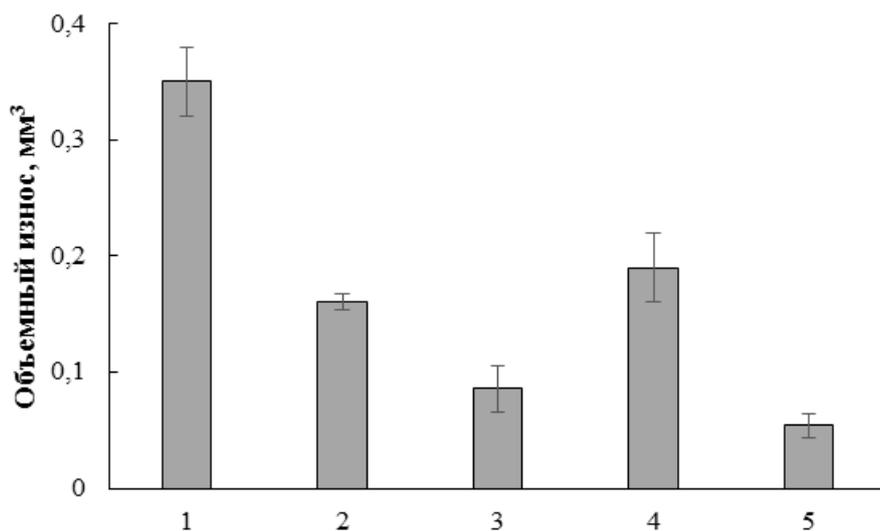


Рис. 1. Объемный износ ПЭЭК (1) и композитов на его основе: 2-ПЭЭК+ 0,3 вес.%УНВ; 3- ПЭЭК+ 30вес. % УВ-70мкм; 4- ПЭЭК+30% УВ-200мкм; 5- ПЭЭК+30вес.%УВ-2мм

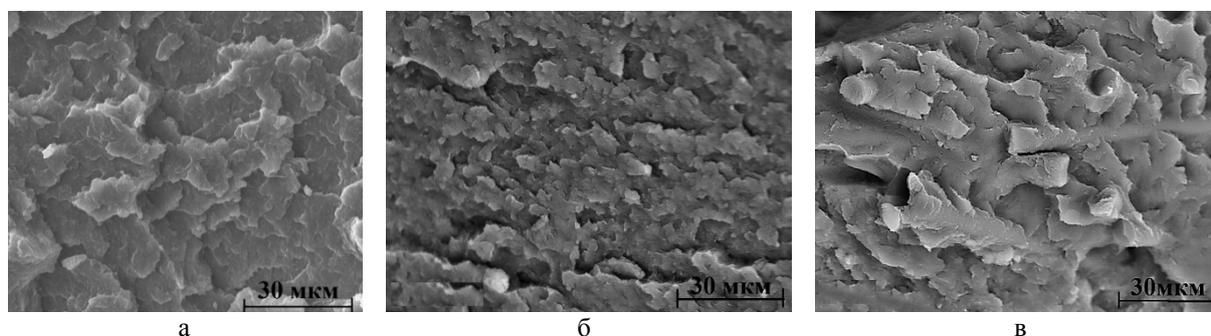


Рис. 2. РЭМ изображения надмолекулярной структуры ПЭЭК (а); ПЭЭК + 0,3 вес.%УНВ (б); ПЭЭК + 30 вес.% УВ-70мкм (в)

Выбором содержания наполнителей (углеродных нано/микроволокон) можно целенаправленно изменять трибомеханические свойства и расширять область и номенклатуру изделий для машиностроения, в том числе в аддитивных технологиях.

*Благодарности. Работа выполнена по плану фундаментальных научных исследований государственных академий наук 2013–2020 гг. и гранту президента РФ государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-5875.2018.8. Авторы выражают благодарность РФФИ за финансирование исследования в рамках проекта № 18-58-00037.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kumar D., Rajmohan T., Venkatachalapathi S. Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. N 6. P. 14583–14589.
2. Werner P., Altstadt V., Jaskulka R. et al. Wear. 2004. V. 257. P. 1006–1014.
3. Zhang G., Li W.-Y., Cherigui M. et al. Prog. Org. Coat. 2007. V. 60. N 1. P. 39–44.
4. Панин С.В., Корниенко Л.А., Алексенко В.О. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2017. Т. 60. № 9. С. 45–51.

# МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОТЕХНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕКОМПОЗИТОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦАХ

Алексенко В.О.<sup>1,2</sup>, Ле Тхи Ми Хиен<sup>2</sup>, Буслович Д.Г.<sup>1,2</sup>, Панин С.В.<sup>1,2</sup>, Корниенко Л.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Томск

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск

svp@ispms.tsc.ru

Антифрикционные полимерные композиционные материалы широко применяются в составе узлов трения, в качестве уплотнительных элементов в различных видах современной техники, а также в медицине, определяя их надежность и долговечность. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) занимает особое место среди полимерных смол благодаря хорошим деформационно-прочностным показателям, низкому коэффициенту трения и высокой износостойкости, химической стойкости к агрессивным средам, широкому температурному интервалу формостабильности [1, 2]. Полифениленсульфид (ПФС) является перспективным высокотемпературным конструкционным термопластом, обладающим высокими показателями свойств теплостойкости, жесткости, ударопрочности, гидролизо-химической стойкости, технологичности, формостабильности, высокой адгезии к большому количеству материалов (стеклу, керамике, титану, бронзе, стали). Это определяет области его применения: машиностроение, авиационная и автомобильная, газовая и нефтяная промышленности, электротехника и т. п. [3, 4]. Однако чистый ПФС обладает низкой износостойкостью и высоким коэффициентом трения ( $>0,34$ ), что ограничивает его применение в узлах трения.

Для повышения механических характеристик полимеров, как правило, вводят различные типы волокон, в том числе углеродные нановолокна/ нанотрубки [5]. С другой стороны, совместное введение твердосмазочных и армирующих наполнителей в полимерную матрицу позволяет комплексно повысить трибомеханические характеристики, расширяя тем самым номенклатуру и области применения полимерных композитов с заданными эксплуатационными свойствами в узлах трения машин и механизмов.

В настоящей работе с целью применения углеродных волокон в качестве одновременно армирующих и твердосмазочных наполнителей были исследованы механические и триботехнические характеристики композитов на основе различных по структуре термопластичных матриц (СВМПЭ, ПФС) с углеродными волокнами различной размерности (нанометровой, микрометровой, миллиметровой) в условиях сухого трения скольжения. Выбором матриц и содержанием наполнителей (углеродных нано/микроволокон) можно целенаправленно изменять функциональные свойства и расширять область и номенклатуру изделий для машиностроения, химических технологий, сельского хозяйства и других областей техники. В частности, молотые углеродные волокна (длиной десятки и сотни мкм) позволяют обеспечить повышение модуля упругости, предела текучести и предела прочности, а нановолокна выполняют роль твердой смазки в металлополимерных сопряжениях при различных условиях эксплуатации.

Механические характеристики определяли при разрывных испытаниях на электромеханической испытательной машине Instron 5582 при растяжении образцов в форме двойной лопатки (ГОСТ 11262-80). Объемный износ образцов в режиме сухого трения скольжения определяли по схеме «шар-по-дису» на трибометре CSEM CH2000 (CSEM, Швейцария) при нагрузке 5 Н (контактное давление [ $P_{max}$ ] = 31,8 МПа) и скорости скольжения 0,3 м/с. Радиус контртела, а именно шарика из стали ШХ15, составлял 6 мм. Для исследования поверхностей испытанных образцов использовали оптический профилометр New View 6200 (Zygo). Надмолекулярную структуру композитов наблюдали с помощью растрового электронного

микроскопа LEO EVO 50 (Carl Zeiss) при ускоряющем напряжении 20 кВ на поверхностях скола образцов с надрезом, механически разрушенных после выдержки в жидком азоте.

На рис. 1 приведены трибологические характеристики (объемный износ) композитов на различных термопластичных матрицах с углеродными волокнами.

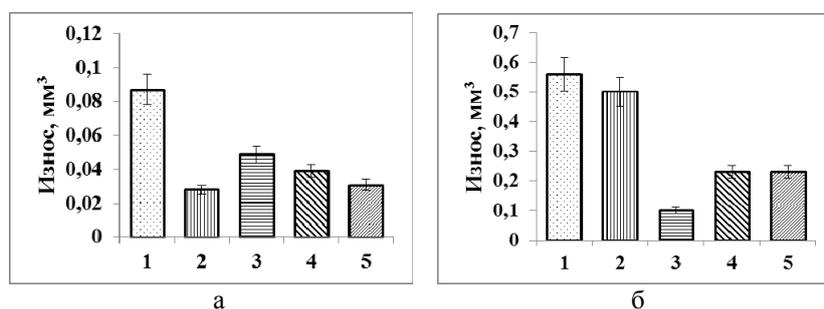


Рис. 1. Объемный износ композитов на основе СВМПЭ (1, а) и ПФС (1, б) с углеродными волокнами: (2) – 0,5 вес. % УВ (нано); (3) – 10 вес. % УВ (70 мкм); (4) – 10 вес. % УВ (200 мкм); (5) – 10 вес. % УВ (2 мм)

Из рис. 1 видно, что углеродные волокна различной размерности по-разному влияют на износостойкость композитов на указанных термопластичных матрицах в зависимости от типа формирующейся надмолекулярной структуры. В композитах на основе сверхвысокомолекулярного полимера СВМПЭ нановолокна углерода, выполняя роль твердой смазки, обеспечивают высокую износостойкость, а волокна миллиметровой размерности определяют высокие механические характеристики (модуль упругости, пределы текучести и прочности) при формировании сферолитной надмолекулярной структуры. В композитах на основе ПФС, в которых формируется слоистая фрагментарная структура, нановолокна не получают равномерного распределения в матрице, поэтому не выполняют смазывающую роль в трибоконтакте. В то же время углеродные микроволокна (70 мкм и более) увеличивают износостойкость композитов в 2–5 раз.

Показано, что введение двух наполнителей (твердосмазочного и армирующего) в сверхвысокомолекулярную матрицу позволяет одновременно обеспечить повышение механических характеристик (модуль упругости, предел текучести, твердость) и износостойкости трехкомпонентных композитов на основе СВМПЭ в различных условиях эксплуатации.

Обсуждается роль формирующейся надмолекулярной структуры в формировании трибомеханических характеристик углекомпозитов на термопластичных матрицах с различной надмолекулярной структурой (сферолитной, слоистой фрагментарной).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Zoo V.S., An J.-W., Lim D.-Ph., Lim D.-S. Tribology Letters. 2004. V. 16. N 4. P. 305–309.
2. Wei Z., Zhao Ya-Pu, Ruan S.L., Gao P. SURFACE AND INTERFACE ANALYSIS. 2006. V. 38. P. 883–886.
3. Stoeffler K, Andjelic S, Legros N. Compos. Sci. Technol. 2013. V. 84. P. 65–71. DOI: 10.1016/j.compscitech. 2013.05.005.
4. Sebastian R., Noll A., Zhang G. Tribol Int. 2013. V. 64. P. 187–195. DOI: 10.1016/j.triboint.2013.04.004.
5. Panin S.V., Kornienko L.A., Alexenko V.O. et al. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2016. V. 59. N 9. P. 99–105 (in Russian).

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФТАЛОНИТРИЛЬНЫХ СВЯЗУЮЩИХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Алешкевич В.В., Булгаков Б.А., Морозов О.С.

Автономная некоммерческая организация «НИИ технологии материалов», г. Москва

vladislav.aleshkevich@gmail.com

Современный мир предъявляет всё более высокие требования к материалам. Среди материалов, применимых при низких температурах главенствуют полимерные композиционные материалы (ПКМ). Это обусловлено их более высокими механическими характеристиками, а также более низкими плотностями по сравнению с металлами. Тем не менее, применимость ПКМ ограничена температурами порядка 300°C. Для использования при более высоких температурах применяют всевозможные керамики и металлы, основной проблемой которых являются относительно невысокие механические характеристики при высоких температурах и высокая плотность. Углерод-углеродные композиционные материалы (С/С композиты) решают эту проблему. При повышенных температурах механические характеристики С/С композитов повышаются [1], а более низкая плотность (1,8–2,0 г/см<sup>3</sup>) делает их крайне перспективными материалами. Сегодня наибольшее применение С/С композиты находят в изготовлении тормозных дисков для тяжелого транспорта и самолетов. Устойчивые высокие трибологические характеристики С/С при повышенных температурах позволяют значительно уменьшить тормозной путь транспорта [2] по сравнению с металлическими тормозными дисками.

Одним из наиболее эффективных методов получения С/С композитов является карбонизация композитных материалов с полимерными матрицами. Вследствие невысокой цены связующего наиболее широко используются фенольные смолы. Тем не менее, в результате карбонизации образуется большое количество пустот в объеме композита, которые влияют на конечные механические свойства. Для заполнения этих пустот полученный пористый углерод-углеродный композит снова пропитывают жидким связующим, отверждают и карбонизируют. Для получения конечного С/С композита обычно требуется до 5–6 циклов, что занимает около 3–5 месяцев. Основными причинами этого являются умеренные значения коксового остатка для фенольных смол (не более 55%), а также длительность процесса карбонизации из-за необходимости невысокой скорости нагрева.

В отличие от других связующих фталонитрильные смолы демонстрируют высокие значения коксового остатка (70–80%) [3, 4]. Разработка низкоплавких фталонитрильных связующих [5] позволила использовать такие дешевые методы формования ПКМ как вакуумная инфузия [6, 7] и инъекции в форму [8]. Эти факторы делают фталонитрильные связующие перспективными прекурсорами углерода в С/С композитах.

В данной работе использовались два фталонитрильных состава: коммерческий PN-3M [9] и состав PPN, состоящий из синтезированного в данной работе фталонитрильного мономера 4-(3-(проп-2-инилокси)фенокси)фталонитрила и коммерческого отвердителя 3,3'-(1,3-фенилендиокси)дианилина в соотношении 9:1 (рис. 1). В качестве армирующего наполнителя использовалась производимая компанией ИТЕКМА углеродная ткань 22502 саржевого плетения 2×2 из углеродного волокна 3к НТА40, произведенного компанией Toho Tenax из группы компаний Teijin. Получение ПКМ проводилось методом вакуумной инфузии, описанным ранее [10].

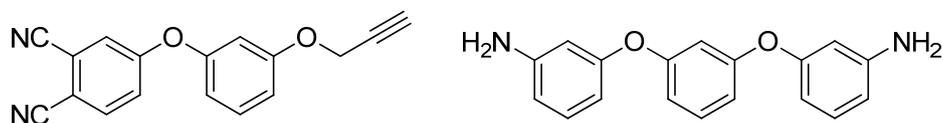


Рис. 1. Структуры веществ, использованных в работе

Для карбонизации использовались четыре режима нагрева, приведенные табл. 1. Замедление нагрева в третьем режиме в интервале температур 450–800°C обусловлено максимальной потерей масс для выбранных связующих в этом интервале (рис. 2). Были получены микрофотографии с полученных образцов (рис. 3). На основе этих фотографий, потери массы в процессе карбонизации и прочности межслоевого сдвига (табл. 2), был выбран третий режим карбонизации для дальнейшего исследования.

Таблица 1

Режимы карбонизации

Номер режима	Действие	Температура, °C	Длительность, мин	Скорость нагрева, °C /мин
I	Нагрев до	1000	100	10
	Выдержка	1000	60	—
II	Нагрев до	1000	1960	0,51
	Выдержка	1000	60	—
III	Нагрев до	450	860	0,52
	Нагрев до	800	2880	0,12
	Нагрев до	1000	400	0,5
	Выдержка	1000	60	—
IV	Нагрев до	1000	11760	0,08
	Выдержка	1000	60	—

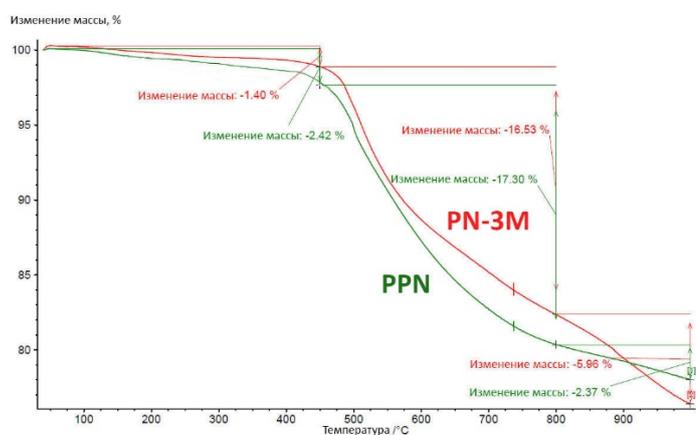


Рис. 2. Результаты ТГА для связующих PN-3M и PPN

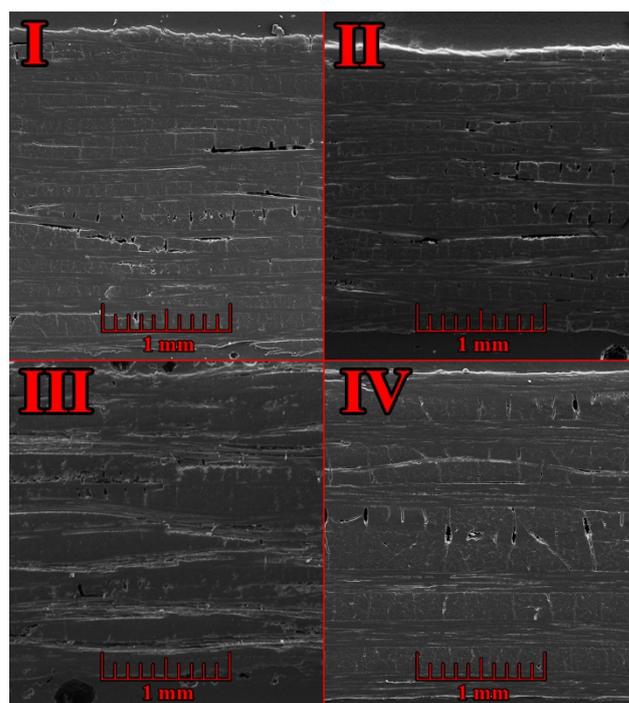


Рис. 3. Структуры C/C композитов, полученных в результате карбонизации по режимам I-IV

ПКМ с матрицей из связующего PPN был карбонизован согласно третьему режиму. Полученные данные были приведены в сравнение с данными для C/C композита из ПКМ с матрицей PN-3M (табл. 3).

Для карбонизованных образцов ПКМ с матрицей PN-3M в дальнейшем были проанализированы эксплуатационные свойства (табл. 4). Анализ литературных данных для C/C композитов, полученных из ПКМ с фенольными матрицами, показал конкурентоспособность фталонитрильных матриц применимо к процессу карбонизации.

Таблица 2

Результаты анализа изменения массы, количества пустот на микрофотографиях и прочности при межслоевом сдвиге образцов после карбонизации на разных режимах

Маркировка образца	Потеря массы %	Значения пористости, исходя из снимков РЭМ, %	Предел прочности при межслоевом сдвиге, МПа
Пластик	PN-3М, I	25,98	—
	PN-3М, II	26,61	—
	PN-3М, III	26,76	—
	PN-3М, IV	26,25	—
ПКМ	PN-3М, I	11,76	1,369
	PN-3М, II	14,69	4,339
	PN-3М, III	11,88	0,995
	PN-3М, IV	13,32	1.926

Таблица 3

Результаты анализа убыли массы, плотности, элементного анализа и пористости

Образец	$\Delta m$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	w(C), %	w(H), %	w(N), %
PPN	29,51	1,5392	88,54	1,12	3,08
PN-3М	36,55	1,5991	86,31	0,93	3,84
Образец	N <sub>2</sub>		Hg		
	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	Средний диаметр пор, нм	Пористость, %
PPN	44,7	2,06	1,34	274	14,1
PN-3М	39,8	2,07	2,57	89,2	9,2

Таблица 4

Эксплуатационные свойства С/С композита из ПКМ с матрицей PN-3М

Свойства	PN-3М, С/С	Литературные данные [11]
$\tau^{1,3}$ , МПа	6,5	4,7
$\sigma$ , МПа	72,2	38
$\sigma$ , ГПа	11,8	11
Коэффициент трения при 200°С	0.31	0,26
Износ, мкм/мин	30	28
Температуропроводность, см <sup>2</sup> /с	85,8	
Удельная теплоёмкость, Дж/г*К	0,514	
Теплопроводность, Вт/м*К	72,94	45

*Благодарность*

Работа была выполнена при поддержке Министерства Образования и Науки РФ. Контракт № 14.607.21.0204 (RFMEFI60718X0204).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Manocha L.M. Sadhana. 2003. V. 28. N 1. P. 349–358. DOI:10.1007/BF02717143.
2. Mohanty R. Def. Sci. J. 2013. V. 63. N 5. P. 531–538. DOI:10.14429/dsj.63.3932.
3. Babkin A.V., Zodbinov E.B., Bulgakov B.A. et al. Eur. Polym. J. 2015. V. 66. P. 452–457. DOI:10.1016/J.EURPOLYMJ.2015.03.015.
4. Bulgakov B.A., Babkin A.V., Dzhevakov P.B. et al. Eur. Polym. J. 2016. V. 84. P. 205–217. DOI:10.1016/j.eurpolymj.2016.09.013.

5. Babkin A.V., Sulimov A.V., Bulgakov B.A., Kepman A.V. SAMPE Conf. Proc., Society for the Advancement of Material and Process Engineering: Seattle, WA. 2017. P. 713–724.
6. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V. et al. J. Compos. Mater. 2017. V. 51. P. 4157–4164. DOI:10.1177/0021998317699452.
7. Bulgakov B.A., Belsky K.S., Nechausov S.S. et al. Mendeleev Commun. 2018. V. 28. N 1. P. 44–46. DOI:10.1016/j.mencom.2018.01.014.
8. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V. et al. Mendeleev Commun. 2017. V. 27. N 3. P. 257–259. DOI:10.1016/j.mencom.2017.05.013.
9. High temperature resin PN-3M, (n.d.) (электронная публикация). <http://itecma.ru/upload/iblock/13a/13a883472803ef9347c3677ccfdae92d.pdf> (accessed May 20, 2018).
10. Bulgakov B.A., Sulimov A.V., Babkin A.V. et al. J. Compos. Mater. 2017. V. 51. N 30. P. 4157–4164. DOI:10.1177/0021998317699452.
11. Manocha L.M. Chapter 2.10: Carbon-Carbon Composites. In book: Handbook of Advanced Ceramics. Elsevier. 2013. P. 171–198. DOI:10.1016/B978-0-12-385469-8.00011-3.

# РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ДОБАВКАМИ НАНОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Арсентьев М.А.<sup>1</sup>, Политова Е.Д.<sup>1</sup>, Кирюхин Д.П.<sup>2</sup>, Смолянский А.С.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Филиал Акционерного общества «Научно-исследовательский физико-химический институт имени Л.Я. Карпова», г. Москва

<sup>2</sup> Института проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская область

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

michail.arsentyev92@gmail.com

Как известно [1], кристаллическая структура политетрафторэтилена (ПТФЭ) является полиморфной и включает несколько видов кристаллических фаз, которые последовательно трансформируются друг в друга при температурах 19°C, 30°C и 150°C. Обнаружено [2–4], что кристаллическая структура ПТФЭ является чувствительной к воздействию температуры, ионизирующих излучений (ИИ) и т. д. С другой стороны, изучение изменений кристаллической структуры в процессе высокотемпературной радиационной модификации ПТФЭ к добавками наполнителей различной природы (нано-/микрочастицы металлов, силикатов и углерода) является актуальной проблемой как в связи с необходимостью оптимизации свойств материалов и изделий на основе радиационно-химически-модифицированного ПТФЭ (РХМ-ПТФЭ), так и с точки зрения изучения закономерностей поведения ПТФЭ в условиях совместного действия повреждающих факторов различной природы.

Цель настоящего исследования состояла в изучении методом рентгенофазового анализа (РФА) изменений кристаллической структуры ПТФЭ, подвергнутого одновременному воздействию высоких температур (от 330°C до 350°C), гамма-излучения <sup>60</sup>Со и смеси добавок различной природы.

Особенности изготовления четырёх исследованных композиционных материалов на основе РХМ-ПТФЭ, состав которых приведён в таблице (далее – РХМ-ПТФЭ/(С1 – С4)), и проведения измерений методом РФА, рассмотрены в [4, 5].

*Таблица*

**Состав композиционных материалов на основе радиационно-химически модифицированного политетрафторэтилена с наночастицами углерода и другими видами добавок**

Образец	Состав наполнителя, % (масс)
РХМ-ПТФЭ/С1	фуллереновая сажа (0,015), графеновая сажа (0,03), наноникель (0,03)
РХМ-ПТФЭ/С2	галлуазит (0,1), диоксид кремния (0,05), фуллереновая сажа (0,05), графеновая сажа (0,05)
РХМ-ПТФЭ/С3	галлуазит (0,08), графеновая сажа (0,08), углеродные нанотрубки (0,015), наноникель (0,075)
РХМ-ПТФЭ/С4	фуллереновая сажа (0,065), графеновая сажа (0,075), углеродные нанотрубки (0,008)

Рентгенограммы РХМ-ПТФЭ/(С1 – С4) незначительно отличаются друг от друга и содержат набор дифракционных пиков при дифракционных углах  $2\theta = 17,99\text{--}18,02$  (индексы Миллера  $I_{hkl} = 100$ );  $31,51\text{--}31,58$  (110);  $36,54\text{--}36,55$  (200);  $37,08\text{--}36,77$  (107);  $40,46\text{--}41,06$  (108);  $48,9\text{--}49,05$  (210);  $56,12\text{--}56,2$  (300);  $65,69\text{--}66,22$  (220);  $68,78\text{--}69,08$  (310);  $72,60\text{--}72,77$  (0015);  $75,34\text{--}75,71$  (1015), возникающих при рассеянии рентгеновского излучения в кристаллической фазе полимера, три аморфных гало в области дифракционных углов  $2\theta = 12\text{--}22$ ,  $30\text{--}55$  и  $70\text{--}75$  град. (рис. 1, 2), природа которых может быть связана с разной степенью упорядоченности аморфной фазы на

уровне надмолекулярной структуры, взаимодействий между и внутри полимерных цепей [3]. Также наблюдаются малоинтенсивные пики при  $2\theta = 8,82-9,00$ ;  $26,53-27,5$ , происхождение которых может быть связано с накоплением продуктов радиолитического и термического разложения ПТФЭ [3]. Полученные рентгенограммы могут быть описаны в рамках модели двумерной гексагональной элементарной ячейки, группа симметрии  $rbmm$  [3, 4].

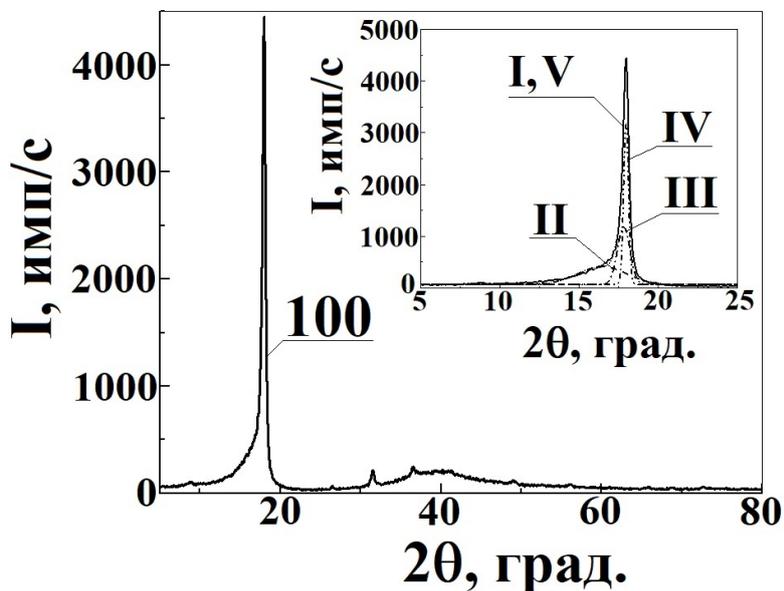


Рис. 1. Рентгенограмма композиционного материала РХМ-ПТФЭ/С4.

На вставке: аппроксимация аморфного гало в области  $2\theta = 12-21^\circ$  и дифракционного максимума 100 (I) набором гауссовых кривых II – IV; V – расчётная кривая

Обнаружено изменение формы и положения максимума дифракционного пика 100, который доминирует в рассматриваемых рентгенограммах РХМ-ПТФЭ/(С1 – С4) (рис. 1, вставка). Как было показано ранее [4], природа наблюдаемого эффекта может быть связана с изменением вклада от двух видов кристаллов гексагональной сингонии, но с различными межплоскостными расстояниями ( $4,95-4,98$  и  $4,90-4,93$  Å, соответственно).

Терморационная обработка приводит к увеличению степени кристалличности до  $75,87-78,07\%$  в РХМ-ПТФЭ/(С1 – С4) относительно ПТФЭ ( $69,20\%$ ). Аналогичный эффект возрастания степени кристалличности ранее наблюдали при воздействии высоких температур [1, 2], ИИ [4] по отдельности. Разброс в величине степени кристалличности и положения максимума пика 100 может быть связан с влиянием вида и концентрации частиц наполнителя.

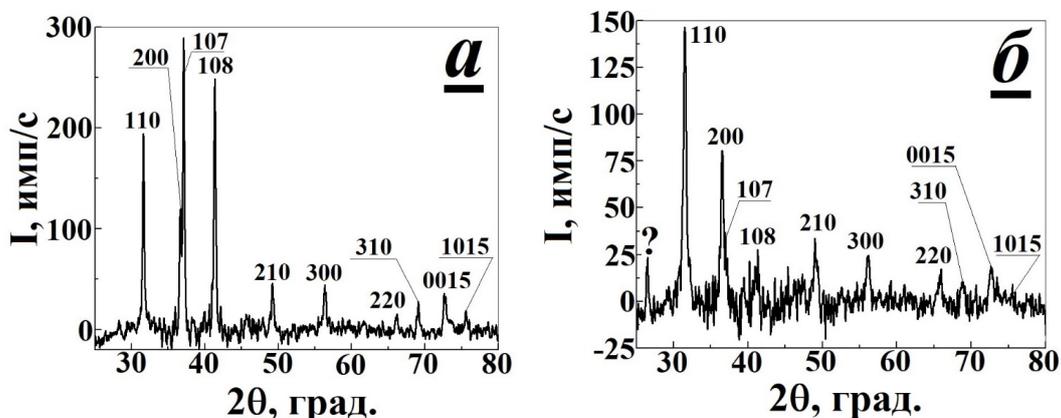


Рис. 2. Участки рентгенограмм в области  $2\theta = 25-80^\circ$ , зарегистрированные для ПТФЭ (а) и РХМ-ПТФЭ/С4 (б). Вклад от аморфного гало при  $2\theta = 30-55^\circ$  удалён для удобства сравнения

Как известно [1–3], дифракционные пики с  $I_{hkl} = 110, 200, 107, 108, 0015$  и  $1015$  являются конформационно-чувствительными. Из сопоставления участков рентгенограмм для ПТФЭ и РХМ-ПТФЭ/С4 можно наблюдать рост интенсивности пика 200 и снижение интенсивности дифракционных максимумов 107 и 108, что свидетельствует о том, высокотемпературная фаза не исчезает при охлаждении от 350°C до комнатной температуры. Причиной этого явления могут быть процессы сшивания полимерных цепей, протекающие в расплаве при воздействии ИИ.

*Настоящее исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Anjana Jain, Kalyani Vijayan. Polymer Engineering and Science. 2007. V. 47. N 11. P. 1724–1729. DOI: 10.1002/pen.20906.
2. Fu Tiejuan, Mo Zhishen, Han Ping et al. Chinese Journal of Polymer Science. 1986. N 2. P. 170–179.
3. Bouznik V.M., Kirika S.D., Solovyov L.A., Tsvetnikov A.K. Powder Diffraction. 2004. V. 19. N 3. P. 219–224. DOI: 10.1154/1.1707037.
4. Смолянский А.С., Арсентьев М.А., Рашковский А.Ю., Политова Е.Д. Радиационно-индуцированные изменения степени кристалличности порошкообразного политетрафторэтилена // Кристаллография. 2019. Т. 64. № 2 (принято в печать).
5. Слесаренко С.В., Арсентьев М.А. Патент РФ № 2657089. 2018.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ДВУХСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Артюх А.А., Демин В.А., Чернозатонский Л.А.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт биохимической физики  
им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук, г. Москва

Anastasiia2000@mail.ru

Углеродные квазиодномерные наноструктуры привлекают внимание исследователей благодаря своим уникальным химическим и физическим свойствам и потенциальному применению. Графеновые наноленты (ГНЛ) – не исключение. ГНЛ обладают полупроводниковыми свойствами: подобно УНТ, наличие их запрещенной зоны напрямую зависит от ширины ленты и кристаллографической ориентации [1, 2]. ГНЛ легко поддаются различным манипуляциям. Тонкие наноленты с заданными геометрическими размерами научились получать методом нарезания графеновых листов [3]. Предварительно, графеновые листы могут быть наложены друг на друга под определенным углом с точностью в  $0.1^\circ$  [4].

Уже теоретически предсказано [5] и продемонстрировано экспериментально [6], что химически активные, свободные края графена могут соединиться друг с другом и образовывать различные замкнутые структуры, например, нанотверстия [7]. Учитывая это замечательное свойство графена, на его основе можно нарезать и конструировать различные структуры. Ранее из двухслойного графена, путем обработки его электронным пучком мощностью 300 кэВ, были получены углеродные нанотрубки (УНТ), в том числе маленького диаметра менее 1 нанометра [8]. В ходе эксперимента в некоторой области оба слоя графена утончались, а в дальнейшем соединились друг с другом с образованием УНТ.

В данной работе исследованы квазиодномерные углеродные структуры, образованные при нарезании двух графеновых листов, наложенных друг на друга под углом в  $27^\circ$  [9], и их дальнейшем соединении. При нарезании нанолент химически активные края верхнего слоя располагаются как раз над свободными атомами нижнего и можно ожидать их соединения с образованием С–С связей. Подобное соединение будет идти с образованием цепочки пяти- и семиугольников. На рис. 1 приведено изображение самой маленькой рассматриваемой структуры и лент из которых она может быть образована.

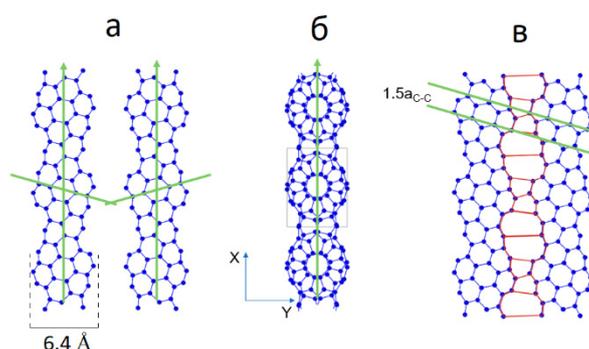


Рис. 1: а – исходные графеновые наноленты, б – полученная структура, вид сбоку, в – развертка схемы соединения слоев на плоскость.

В работе было рассмотрено 4 структуры, различающихся по ширине исходных графеновых лент. Ширина исходных лент кратна  $6.4\text{Å}$ . Оптимизированные структуры имеют форму овала (см. рис. 2). Все расчеты выполнены в программном пакете SIESTA с помощью теории функционала электронной плотности (DFT) в приближении локальной электронной плотности (LDA).

Произведена классификация полученных углеродных наноструктур на основе лент, из которых они образованы. Форма краткой записи  $a_1(a_1Na_2, a_3Na_4) - a_2(a_5Na_6, a_7Na_8)$ . Первая часть

относится к одной ленте, вторая к другой. В предложенной нотации  $H$  – хиральность наноленты:  $A$  – armchair,  $Z$  – zigzag;  $a_{2,4,6,8}$  – индекс, задающий ширину ГНЛ - определяется как количество  $C$  – атомов в ряду (см. обозначение  $n$  на рис. 2в);  $a_{1,3,5,7}$  – индекс определяющий длину ленты (см. обозначение  $m$  на рис. 2в),  $\alpha_{1,2}$  – угол между двумя направлениями ГНЛ, позволяющий однозначно определить ленту. На рис. 2в представлена лента  $73^\circ(1A7,3A5)$

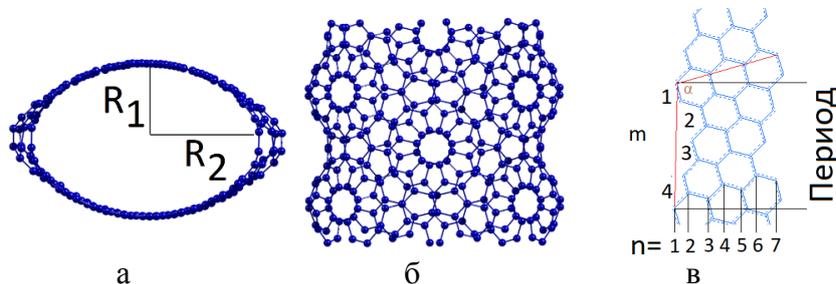


Рис.2. Рассматриваемые структуры: а – вид сверху, б – вид сбоку, в - обозначение для классификации

Для структур были рассчитаны модули Юнга, которые приведены на рис. 3. Рассмотренные структуры имеют меньшие модули, чем УНТ с той же площадью поперечного сечения. Это можно объяснить меньшей симметрией структур и наличием дефектов и напряжения в них. По мере увеличения радиуса (длин полуосей) модуль увеличивается, стремясь к значению модуля графена.



Рис. 3. Модули Юнга углеродных структур

Полученные данные для УНТ хорошо соотносятся с литературными данными, как теоретическими, так и экспериментальными [9-11].

Произведено моделирование разрыва исследуемых углеродных наноструктур. Показано, что разрыв наступает примерно при том же растяжении, что и для обычных УНТ  $\epsilon = \frac{l}{l_0} = 0.15 - 0.20$  [12-13]. Для узких структур характерно перестроение углеродных атомов с выстраиванием их в цепочку (см. рис.4). Для более широких – последовательный разрыв  $C-C$  связей. График зависимости энергии от растяжения приведен на рис. 4.

Рассмотренные двумерные структуры представляют собой большой класс материалов. Нарезание графена на наноленты позволит получать УНТ с заданными параметрами. Полученные структуры достаточно стабильны и выдерживают большие деформационные нагрузки. Различные электронные наноструктуры могут быть построены на комбинации рассмотренных структур.

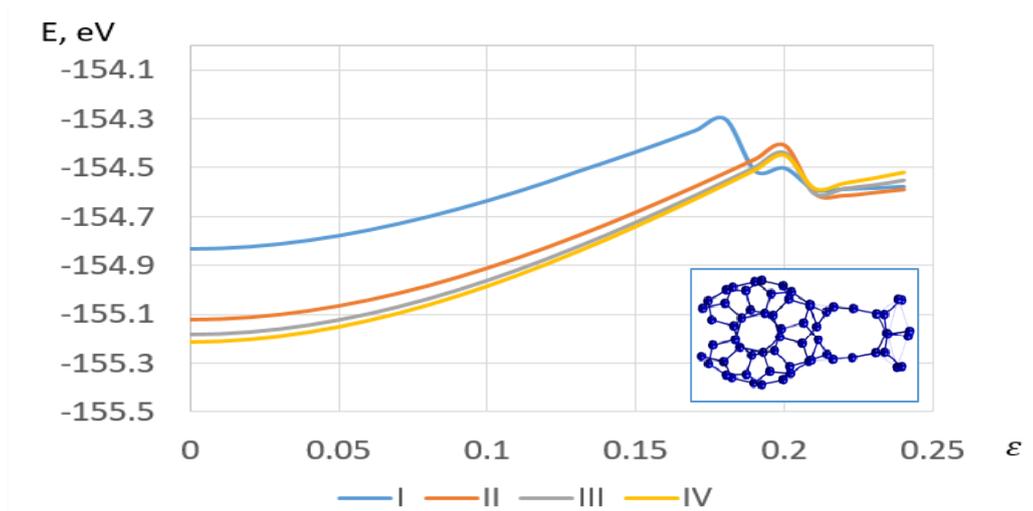


Рис.4 Зависимость энергии от растяжения структур: I -  $73^\circ(1A7,3A5)$ -  $73^\circ(1A7,3A5)$ , II -  $73^\circ(1A9,3A7)$ -  $73^\circ(1A9,3A7)$ , III -  $73^\circ(1A11,3A9)$ -  $73^\circ(1A11,3A9)$ , IV -  $73^\circ(1A13,3A11)$ -  $73^\circ(1A13,3A11)$ . Вставка пример разрыва I структуры при  $\varepsilon=0.22$ .

*Все вычисления производились на базе МСЦ РАН. Работа поддержана грантом РФФИ #18-32-01009.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nakada, M. Fujita, G. Dresselhaus et.al. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence// Phys. Rev. B. 1996. V. 54. P. 954.
2. K. Wakabayashi, M. Fujita, H. Ajiki et.al. Electronic and magnetic properties of nanographite ribbons// Phys. Rev. B. 1999. V. 59. P. 8271.
3. F. Børnert, L. Fu, S. Gorantla et al. Programmable Sub-nanometer Sculpting of Graphene with Electron Beams// ACS Nano. 2012. V. 6. P. 10327.
4. S. J. Ahn, P. Moon, T.-H. Kim et.al. Dirac electrons in a dodecagonal graphene quasicrystal// Science. 2018. V. 361. P. 782-786.
5. Чернозатонский Л. А., Демин В. А., Артюх А. А., Наносетки из биграфена: строение, свойства и формирование// Письма ЖЭТФ. 2014. V. 99. P. 353-359.
6. Huang, J.Y., Ding, F., Yakobson et.al. In situ observation of graphene sublimation and multi-layer edge reconstructions// Proceedings of the National Academy of Sciences. 2009. V. 106. P. 10103–10108.
7. K.He, A.W.Robertson, C.Gong et.al. Controlled formation of closed-edge nanopores in graphene// Nanoscale. 2015. V. 7. P.11602.
8. G. Algara-Siller, A. Santana, R. Onions et.al. Electron-beam engineering of single-walled carbon nanotubes from bilayer graphene// Science. 2013. V.65 P.80-86.
9. Salvetat J.P., Briggs G.A.D., Bonard J.M. et.al. Elastic and Shear Moduli of Single-Walled Carbon Nanotube Ropes// Phys. Rev.Lett. 1999. V. 82. N. 5. P. 944–947.
10. Tomblor T.W., Zhou C., Kong J et.al. Reversible electromechanical characteristics of carbon nanotubes under local-probe manipulation // Nature. 2000. V. 405. P. 769–772.
11. Lourie O., Wagner H.D. Evaluation of Young's Modulus of Carbon Nanotubes by Micro-Raman Spectroscopy//Journal of Materials Research. 1998. V. 13. N. 9. P. 2418–2422.
12. T.Dumitrica, M. Hua, B. Yakobson Symmetry-, time-, and temperature-dependent strength of carbon nanotubes// PNAS. 2006. V.16 P. 6105-6109.
13. Z.K.J.Kok, C.H.Wing, Molecular dynamics simulation studies of mechanical properties of different carbon nanotube systems// Molecular Simulation. 2016. V.42:15 P. 1274-1280.

# ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ И ИХ АЗОТЗАМЕЩЁННЫХ АНАЛОГОВ

**Архипова Е.А., Иванов А.С., Тамбовцева Ю.А., Савилов С.В., Маслаков К.И.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

ekaterina.a.arkhipova@gmail.com

В настоящее время углеродные наноматериалы (УНМ) благодаря развитой поверхности, химической инертности, термостойкости, высокой электропроводности находят широкое применение в катализе [1], в сорбентах [2], в составе устройств хранения и преобразования энергии [3, 4]. Одним из приоритетных направлений химии УНМ является разработка и модификация методов, позволяющих контролировать их морфологические и структурные особенности, а также поверхностные свойства. В частности, допирование углеродной структуры различными гетероатомами позволяет изменять электронные свойства материала. Так, введение атомов азота приводит к увеличению концентрации носителей n-типа, в то время как атомы бора обеспечивают проводимость p-типа. Функционализация УНМ различными окислителями и их смесями ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  и др. [5, 6]) является эффективным методом модификации углеродной поверхности различными кислородсодержащими группами, которые позволяют развивать микро- и мезопористость материала, а также регулировать гидрофильные/гидрофобные свойства.

Среди многообразия УНМ в отдельную группу выделяют малослойные графитовые фрагменты (МГФ), занимающие промежуточное положение между графеном и графитом [7]. Настоящая работа посвящена изучению влияния окислительной обработки МГФ, в том числе и азотзамещённых, азотной кислотой на их поверхностные свойства, морфологию и пористость. МГФ и их гетерозамещённые аналоги (N-МГФ) получены пиролизическим разложением гексана и ацетонитрила, соответственно, в течение 30 мин при температуре  $800^\circ\text{C}$  в атмосфере азота.  $\text{MgO}$  ( $S_{\text{ВЕТ}} = 140 \text{ м}^2/\text{г}$ ) использован в качестве темплата. Очистка полученных материалов от частиц темплата выполнена путём их кипячения в 10 масс. %  $\text{HCl}$  в течение 8 ч с последующим фильтрованием и сушкой при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы.

С целью изучения окисления на свойства УНМ проведена функционализация МГФ и N-МГФ путём их кипячения в концентрированном растворе азотной кислоты в течение 1–5 ч с почасовым отбором проб. Методом ПЭМ установлено, что в процессе окисления происходит образование многочисленных дефектов поверхностных слоёв, сопровождаемое частичным разрушением пластинчатой структуры углеродных «чешуек», а также уплотнение материала. При этом наиболее заметные изменения наблюдаются в случае азотзамещённых материалов, обладающих изначально более несовершенной структурой, дефекты которой обусловлены ведением атомов азота (рис. 1, 2).

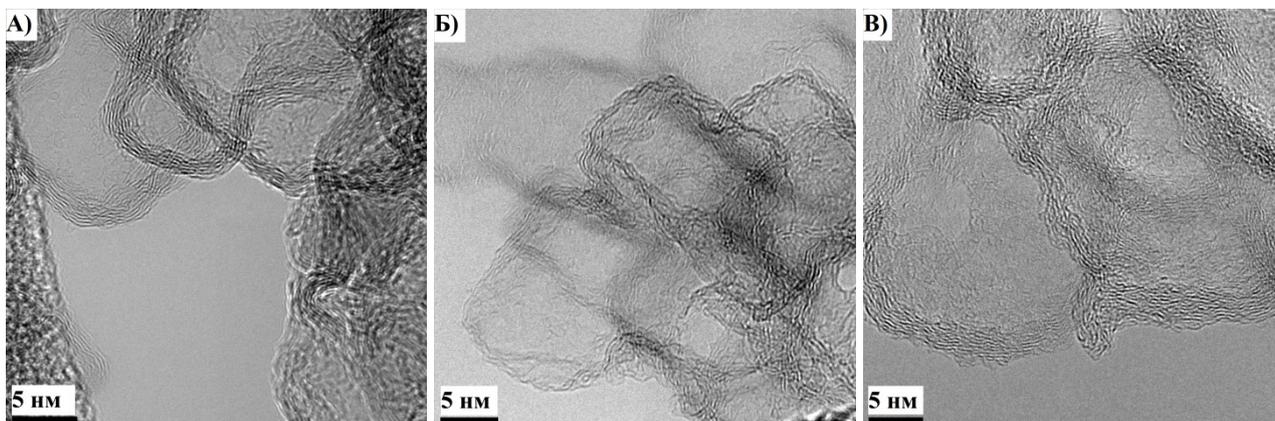


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ МГФ до окисления (а) и после функционализации в течение 1 ч (б) и 5 ч (в)

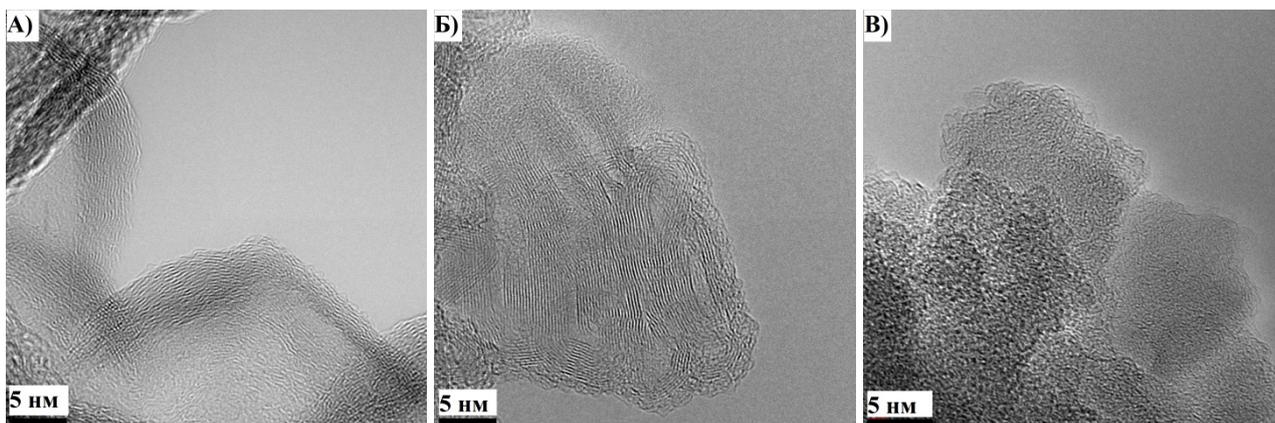


Рис. 2. Микрофотографии ПЭМ N-МГФ до окисления (а) и после функционализации в течение 1 ч (б) и 5 ч (в)

Методом РФЭС установлено, что общее содержание кислорода резко растёт при окислении N-МГФ, достигая постоянного значения 21 ат. % после 1 ч функционализации, в отличие от недопированных аналогов (рис. 3). В процессе окисления относительная концентрация азота в N-МГФ падает вследствие увеличения концентрации кислорода и образования оксидов азота.

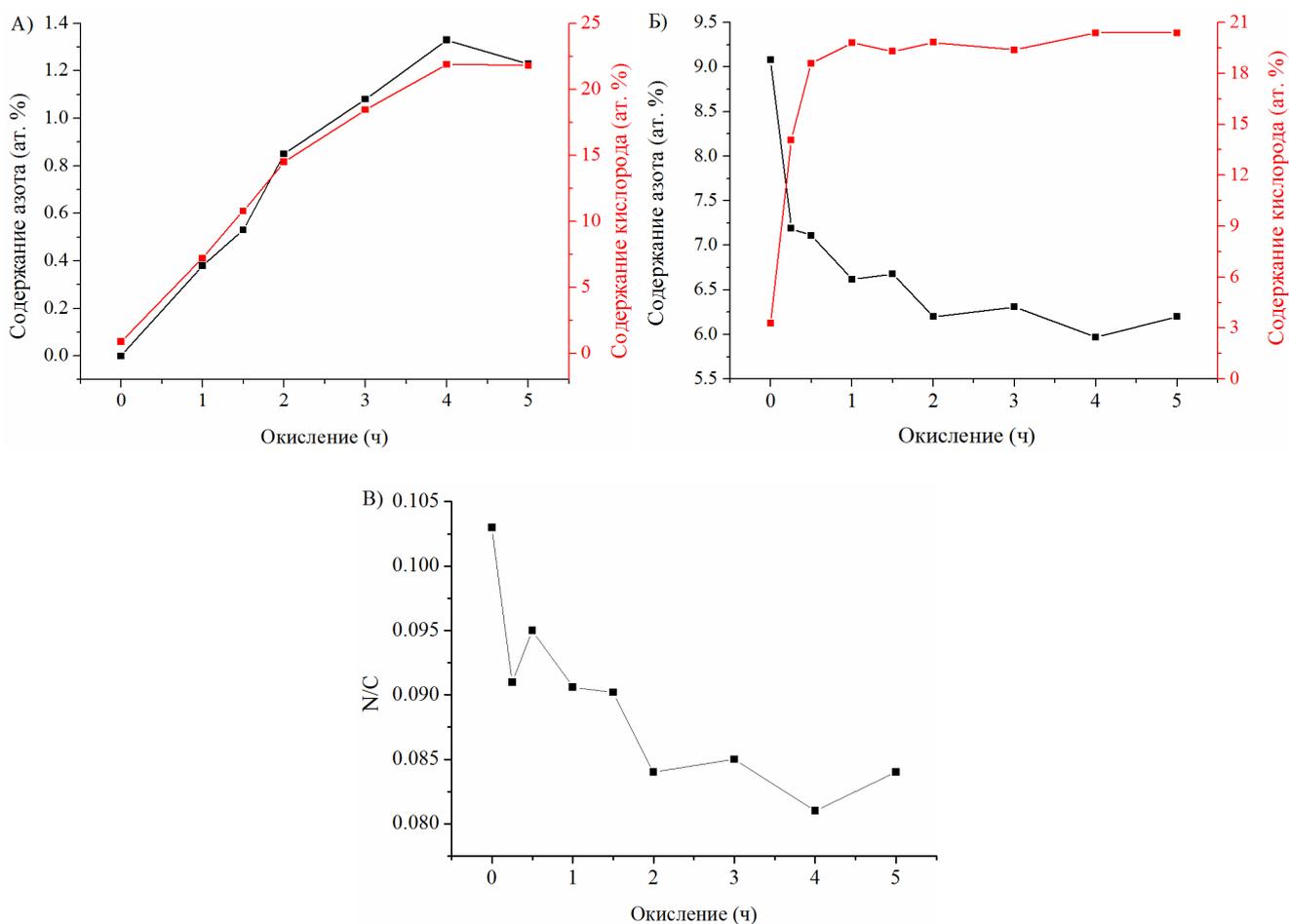


Рис. 3. Изменение общего содержания азота и кислорода при окислении МГФ (а) и N-МГФ (б), определённое методом РФЭС; изменение относительной доли азота в составе N-МГФ в процессе окисления (в)

Изменение дефектности УНМ в результате окисления охарактеризовано методом спектроскопии комбинационного рассеяния. Показано, что отношение интенсивностей линий КР-спектра  $I_{D1}/I_G$  определяется общим содержанием гетероатомов в углеродных слоях и снижается в процессе окисления. Кроме того, окислительная обработка приводит к «графитизации» материала, а также удалению примесей аморфной фазы углерода.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-29-06439 офу\_м.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chernyak S.A., Suslova E.V., Ivanov A.S. et al. *Applied Catalysis A: General*. 2016. V. 523. P. 221–229.
2. Постнов В.Н., Родинков О.В., Москвин Л.Н. и др. *Успехи Химии*. 2016. Т. 85. Вып. 2. С. 115–138.
3. Wu G., Hu Y., Liu Y. et al. *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 7258.
4. Arkhipova E.A., Ivanov A.S., Savilov S.V. et al. *Funct. Mater. Lett.* 2018. V. 11. N 6. P.1840005.
5. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I. et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. V. 19. N 3. P. 2276–2285.
6. Mazov I.N., Kuznetsov V.L., Simonova I.A. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2012. V. 258. N 17. P. 6272–6280.
7. Chernyak S.A., Podgornova A.M., Arkhipova E.A. et al. *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 439. P. 371–373.

## ГРАФИТ ИЗ ИМПАКТИТОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

Афанасьев В.П.<sup>1</sup>, Громилов С.А.<sup>2,3</sup>, Горяйнов С.В.<sup>1</sup>, Козьменко О.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Новосибирский государственный университет, г. Новосибирск

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

Широко известны импактные алмазы из Попигайской астроблемы. Они образовались из графита, содержавшегося в породах мишени – архейских гнейсах. При этом в тагамитах – переплавленных породах мишени, содержащих алмазы, содержится и большое количество графита. Предполагалось, что это ретроградный графит, образовавшийся путем объемной графитизации по ранее образованным импактным алмазам [1]. Однако наши экспериментальные исследования показали, что в процессе объемной графитизации из импактного алмаза, имеющего поликристаллическую структуру, образуется такой же поликристаллический графит, тогда как свободный графит в тагамитах монокристалльный. Поэтому есть основания считать, что графит в импактитах Попигайской астроблемы не ретроградный, а остаточный, не перешедший в алмаз в момент импактного события.

Нами изучен графит из импактитов Попигайской астроблемы (месторождение Скальное на юго-западном фланге астроблемы), полученный в 80-е годы при обогащении на алмазы. Обогащение производилось методом флотации передробленной породы. Концентрат флотации содержит до 10 000 кар/т алмазов, а также преобладающее количество графита с тонким минеральным веществом, соответствующим обогащаемым породам. Чистый графит был выделен после щелочного плавления концентрата с NaOH при 550°C в течение 1.5 ч, последующего водного выщелачивания плава и обработкой 10% HCl. Доля чистого графита в концентрате составляет 25% по весу, т. е. его общее количество в концентрате до 250 кг/т.

Размер зерен графита 20–500 мк, представлен тонкими чешуйками (рис. 1). Чешуйки имеют либо рваную, либо овальную, гексагональную форму. Базисная поверхность чешуек гладкая, блестящая, что связано, вероятно, с дроблением породы в процессе обогащения, когда дробятся более крупные выделения графита.

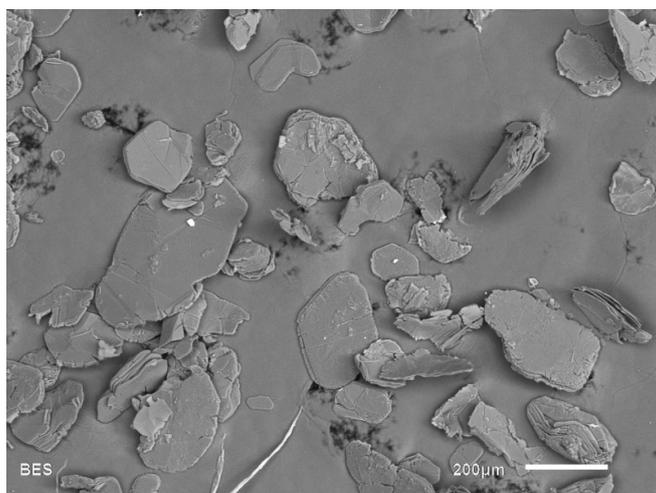


Рис. 1. Морфология чешуек графита

Рентгеновские исследования чешуек графита показали высокое качество их структуры (рис. 2).

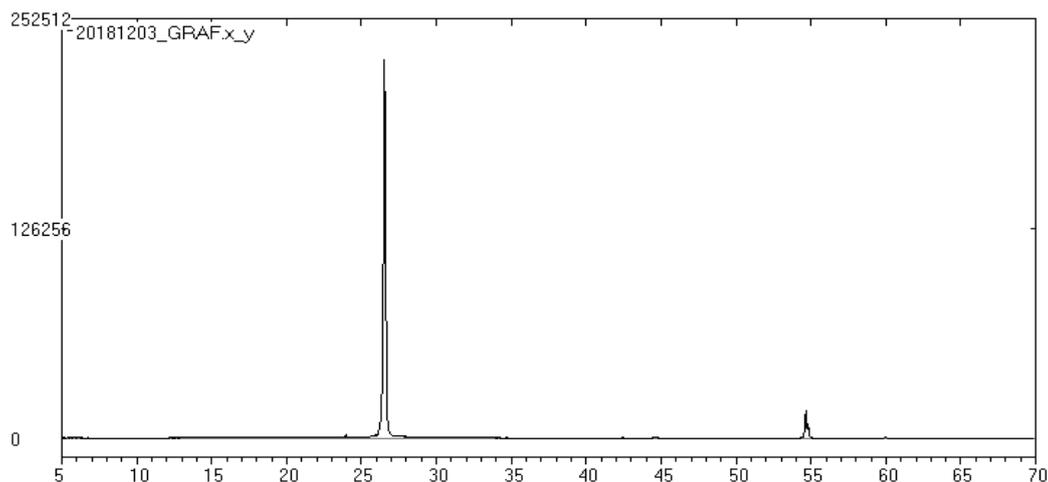


Рис. 2. Дифрактограмма чешуйки графита

Аналогичные данные получены по КР спектроскопии выделенного чистого графита из концентрата месторождения импактных алмазов Скальное. Для сравнения приводится спектр высокоупорядоченного графита из месторождения на Полярном Урале. КР спектры кристаллического графита из кратера Попигай (1) и осадочного месторождения (Урал) (2) очень похожи (рис. 3).

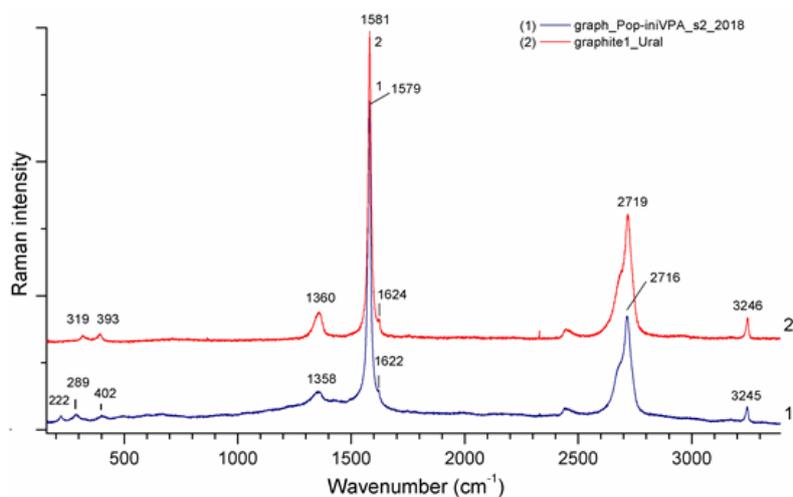


Рис. 3. КР спектры кристаллического графита из кратера Попигай (1) и осадочного месторождения (Урал) (2)

Имеются основные полосы КР 1-ого порядка спектра (1): G при  $1579 \text{ см}^{-1}$ , D1 при  $1358 \text{ см}^{-1}$  и D2 при  $1622 \text{ см}^{-1}$ . Для сравнения представлены полосы КР 1-ого порядка спектра графита (2), расположенные при соответственно близких частотах: G при  $1581 \text{ см}^{-1}$ , D1 при  $1360 \text{ см}^{-1}$  и D2 при  $1624 \text{ см}^{-1}$ . Эта схожесть спектров доказывает, что кристаллическая структура попидайского графита также является объемной, а не монослойной (графеновой) или 2 – n-слойной, т. к. в этих случаях полоса спектра КР второго порядка при  $\sim 2720 \text{ см}^{-1}$  должна иметь значительно большую интенсивность по отношению к основной КР полосе 1-ого порядка графита при  $\sim 1580 \text{ см}^{-1}$ . Небольшой сдвиг частот полос для двух типов графитовых образцов, возможно, связан с влиянием межслоевых примесей, минеральных добавок или с небольшим нагревом в луче лазера (использовалась мощность падающего лазерного луча 1 мВт).

Однако в общей массе графитового концентрата присутствует и менее упорядоченный графит. На рис. 4 спектр (1) попидайского кристаллического графита (тот же спектр (1) на рис. 3), кроме основных полос КР 1-ого и 2-ого порядка, как отмечалось, содержит также полосы

минеральной примеси: 222, 289 и 402  $\text{cm}^{-1}$ . Спектр (2) частично разупорядоченного графита содержит две сильные полосы КР 1-ого порядка: G при 1580  $\text{cm}^{-1}$  и D1 при 1357  $\text{cm}^{-1}$ .

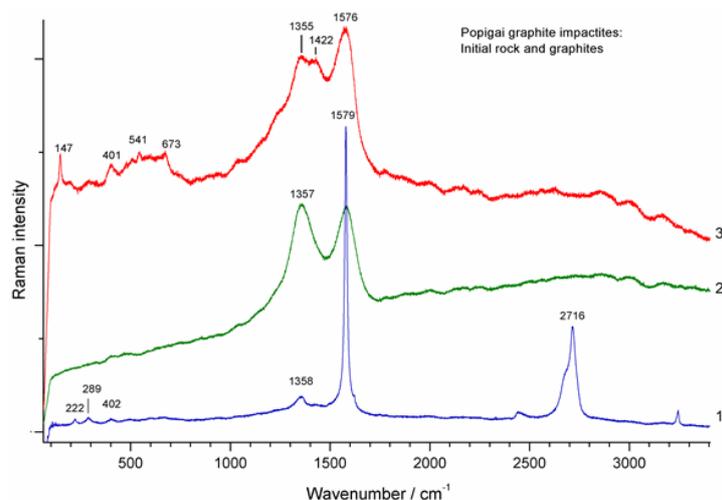


Рис. 4. КР спектры графитовых образцов из кратера Попига́й: кристаллического графита (1), частично разупорядоченного графита (2) и частично разупорядоченного графита с минеральными примесями (3)

Спектр (3) рис. 4 частично разупорядоченного графита, кроме собственных полос (G при 1576  $\text{cm}^{-1}$  и D1 при 1355  $\text{cm}^{-1}$ ), имеет полосы минеральных примесей при 147, 401, 541 и 673  $\text{cm}^{-1}$  и, возможно, вклад фуллереновых компонентов при 1422  $\text{cm}^{-1}$ . Отметим, что согласно [2, 3] фуллереновые образцы имеют полосы:  $\text{C}_{60}$ -мода при 1468  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\text{C}_{70}$ -моды при 1227 и 1468-1473  $\text{cm}^{-1}$  и  $\text{C}_{84}$ -моды в широкой области частот. В спектры КР (2) и (3) заметный вклад вносят подставка и полосы люминесцирующих дефектов и примесей, тогда как спектр (1) имеет очень слабую люминесцентную подставку.

Таким образом, графит в алмазоносных породах Попига́йского метеоритного кратера имеет остаточную природу и разную степень упорядоченности: от высокоупорядоченного до разупорядоченного с минеральными примесями. Возможно присутствие следов фуллеренов.

Графит является ценным технологическим материалом и может быть использован как попутный компонент при добыче импактных алмазов.

*Работа выполнена в рамках государственного задания, проект № 0330-2016-0006, а также при поддержке гранта РФФИ № 18-05-70063/18.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вальтер А.А., Ерёменко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. Ударно-метаморфогенные минералы углерода. Киев: Наук. думка. 1992. 172 с.
2. Fergani F., Chadli H., Belhboub A. et al. J. Phys. Chem. C. 2015. V. 119(10). P. 5679–5686.
3. Kuzmany H., Pfeiffer R., Hulman M., Kramberger C. Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A. 2004. V. 362. P. 2375–2406.
4. <http://rsta.royalsocietypublishing.org/>.

## ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ ПОПИГАЙСКОЙ АСТРОБЛЕМЫ

**Афанасьев В.П.<sup>1</sup>, Елисеев А.П.<sup>1</sup>, Громилов С.А.<sup>2</sup>, Угапьева С.С.<sup>3</sup>, Егорова Е.О.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Якутск

avp-diamond@mail.ru

Попигайская астроблема образовалась 35,7 миллиона лет назад при ударе космического тела диаметром в несколько километров о землю. Астроблема имеет диаметр около 100 км [1]. Породами мишени были архейские гнейсы хапчанской серии, содержащие большое количество хорошо окристаллизованного графита. В момент удара породы были разрушены, переплавлены, частично выброшены за пределы кратера, а графит мартенситным путем перешел в импактные алмазы, в которых сосуществуют алмаз с обычной кубической структурой, лонсдейлит с гексагональной структурой, а также сохранился графит как в сростании с высокобарическими фазами, так и отдельно от них. Импактные алмазы имеют феноменальную абразивную устойчивость, превышающую абразивную устойчивость синтетических и обычных природных алмазов в среднем в 2 раза (от 1,8 до 2,4 раза, в зависимости от соотношения фаз), что делает их ценнейшим сырьем для современного производства.

Импактные алмазы Попигайского метеоритного кратера представлены двумя типами: 1 – якутиты, образовавшиеся в эпицентре удара и выброшенные из кратера; они встречаются в россыпях, как в кратере, так и за его пределами на расстоянии более 550 км; 2 – внутрикратерные алмазы, образовавшиеся за счет ударной волны, пришедшей со стороны эпицентра и содержащиеся в тагамитах – переплавленных породах мишени. Первые представлены относительно крупными выделениями (до нескольких каратов), близкими по размерам к исходным графитам, вторые представлены главным образом мелкими осколками, поскольку извлекаются из передробленной очень прочной коренной породы – тагамита.

Строение обоих типов алмазов поликристаллическое с размером кристаллитов в десятки нанометров. Те и другие представляют собой параморфозы по графиту пород мишени. Те и другие сложены тремя фазами – алмазом с обычной кубической структурой (преобладает), гексагональной модификацией алмаза (лонсдейлитом) как правило, в подчиненном количестве, а также остаточным графитом. В якутитах графита очень мало (следы улавливаются только рамановской спектроскопией, но рентгеновские исследования его не обнаруживают). Таким образом, якутиты и алмазы из тагамитов имеют общее импактное происхождение, но различаются по динамическим параметрам образования и постимпактной истории. Якутиты образовались при максимальных динамических параметрах, были выброшены из кратера в момент импактного события и закалены, они сохранили первичные структурные особенности. Алмазы в тагамитах образовались при более низких динамических параметрах, и долгое время отжигались в тагамитовом расплаве, благодаря чему у них диагностируются агрегированные формы структурной примеси азота ( $N_3V$ ), которых нет в якутитах.

Ранее предполагалось на примере алмазов из тагамита, что графит в породах мишени в момент импактного события переходит в лонсдейлит, который в процессе отжига переходит в кубическую фазу [2]. Однако якутиты, которые не отжигались, а, наоборот, были закалены, содержат лонсдейлит в смеси с кубической фазой примерно в том же соотношении, что и тагамитовые алмазы после отжига, следовательно, лонсдейлит и кубическая фаза образуются одновременно. Кроме того, ранее предполагалось, что после своего образования импактные

алмазы в тагамитах претерпевают обратный процесс – объемную графитизацию в высокотемпературном расплаве [1, 2]. Однако специально проведенные нами эксперименты показали, что при графитизации нанополикристаллических алмазов получается такой же нанополикристаллический графит, тогда как графит, извлеченный в процессе обогащения из тагамитов, имеет монокристалльное строение и потому является остаточным, а не ретроградным.

С учетом всех указанных фактов, в первую очередь сочетания в локальном объеме пространства тагамита неравновесных фаз – лонсдейлита, кубического алмаза и большого количества остаточного графита, нами предложена модель образования алмазов из графита в момент импактного события. Предпосылкой этой модели послужила статья по экспериментальному исследованию перехода графита в высокобарические фазы при высоком давлении и температуре в статических условиях [3], в которой упоминается роль базисного скольжения слоев графита в образовании алмаза и лонсдейлита. В соответствии с нашей моделью, если вектор удара приходится нормально к плоскости базиса кристалла графита, образуется преимущественно кубическая фаза за счет дробления и усадки структуры графита с изменением связи атомов с  $sp^2$  на  $sp^3$  гибридизацию (светлые алмазы сорта А). В случае некоторого наклона вектора удара по отношению к плоскости базиса графита базисное скольжение частично снимает нагрузку и образуется смесь кубической фазы, лонсдейлита и остаточного графита (темные алмазы сорта Б). При значительном наклоне вектора удара нагрузка релаксирует путем полного базисного скольжения без перехода в высокобарические фазы, остается тонкодисперсный графит. Графит в породах мишени был ориентирован совершенно произвольно, поэтому были условия для реализации всех трех вариантов, видимо с преобладанием последнего.

Помимо прочего, эта модель соответствует некоторым исследованиям, показывающим, что лонсдейлит не самостоятельная минеральная фаза, а результат деформации и двойникования кристаллической решетки кубического алмаза [4, 5]. То, что лонсдейлит присутствует наряду с кубической фазой в темных алмазах, для которых нами предполагается базисное скольжение исходного графита, подтверждает деформационное происхождение лонсдейлита. Отметим, что лонсдейлит встречается в природе только в сочетании с кубическим алмазом.

Наряду с базисным скольжением, играет роль величина динамической нагрузки: у якутитов, образовавшихся при максимальных динамических параметрах, остаточный графит практически отсутствует.

Данная модель наиболее полно соответствует изученным свойствам импактных алмазов, как якутитов, так и тагамитовых, а также позволяет понять причину обилия графита в тагамитах. Она может служить основой для понимания происхождения алмазов в других астроблемах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 16-05-00873, и в рамках базового проекта № 0330-2016-0006.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Масайтис В.Л., Мащак М.С., Райхлин А.И. и др. Алмазоносные импактиты Попигайской астроблемы. СПб: ВСЕГЕИ. 1998. 179 с.
2. Вальтер А.А., Ерёменко Г.К., Квасница В.Н., Полканов Ю.А. Ударно-метаморфогенные минералы углерода. Киев: Наук. думка. 1992. 172 с.
3. Бритун В.Ф., Курдюмов А.В., Петруша И.А. Сверхтвердые материалы. 2003. № 5. С. 11–18.
4. Сохор М.И., Футергендлер С.И. Кристаллография. 1974. Вып. 4. С. 759–762.
5. Nemeth P., Garvie L., Aoki T. et al. Nature communications. 2014. V. 5. P. 5447.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Zr-СОДЕРЖАЩЕГО ЗОЛЯ В СИНТЕЗЕ ГРАФЕН-КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА

**Афзал А.М.<sup>1,2</sup>, Трусова Е.А.<sup>2</sup>, Кириченко А.Н.<sup>3</sup>, Поликарпов К.В.<sup>2,4</sup>, Сафроненко М.Г.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Российский университет дружбы народов, г. Москва

<sup>2</sup> Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, г. Москва

<sup>3</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>4</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва

asya.afzal@email.ru

В настоящее время композиты на основе графена и  $ZrO_2$  являются высоко востребованными материалами в широком спектре отраслей промышленности и привлекают внимание исследователей и инженеров [1, 2]. Однако для создания актуальных высокочистых наноструктурированных материалов с заданными свойствами требуются новые технологически перспективные подходы к синтезу их предшественников. В ИМЕТ РАН разработан способ синтеза таких субстанций в виде зольей, использование которых способно обеспечить высокую воспроизводимость по дисперсности и фазовому составу наноструктурированных композитов на основе  $ZrO$  и бескислородного графена. В данной работе исследован химический состав Zr-содержащего золя и предложен механизм формирования графен- $ZrO_2$  композита. Лабораторная технология построена на использовании недорогих реагентов, низких температур термообработки и не требует большого расхода воды, так как отсутствует стадия промывки.

Синтез композитного нанопорошка проводили методом, описанным ранее [3]. Он основан на сочетании золь-гель и сонохимического методов. Для получения зольей использовали нитрат Zr, а также  $AsAcH$  и ДМОА для комплексообразования и стабилизации коллоида. Путем термообработки при  $180-220^\circ C$  свежеприготовленных гелей были получены порошкообразные Zr-содержащие ксерогели, которые использовали для термоанализа и масс-спектрометрического исследования состава дисперсной фазы коллоида. Суспензию графена получали путем ультразвукового облучения синтетического графита в эмульсии ДМОА-вода. Свежеприготовленный золь и декантированную графеновую суспензию соединяли при перемешивании и подогреве. После упаривания и прокаливании в печи при  $500^\circ C$  был получен композит с содержанием графена  $\sim 1$  мас. %.

По данным масс-спектрометрического анализа (табл.), в состав ксерогеля входил ДМОА в химически связанной форме, при этом цирконий присутствовал в нем в виде ацетилацетонатного комплекса. По данным термического анализа Zr-содержащего геля (рис. 1), при термолизе на воздухе на начальном этапе (до  $200^\circ C$ ) происходит удаление физически связанных  $AsAcH$  и воды. Этому участку на кривой ДТА предшествует размытый эндотермический пик, обусловленный, по-видимому, удалением из субстрата физически связанной воды. Потеря массы на начальном участке кривой ТГ не превышала 4%. При дальнейшем повышении температуры происходила деструкция комплекса с выделением органических компонентов, которые окислялись кислородом воздуха на Zr-содержащих центрах. Максимальная интенсивность процесса приходилась на  $\sim 306^\circ C$ , и завершалось разложение комплекса, когда температура приближалась к  $450^\circ C$ . Общая потеря массы образцом в ходе эксперимента составляла 30%.

## Данные масс-спектрометрического анализа ксерогеля

№	m/z	Состав фрагментного иона	Интенсивность пика, %
1	207	$[\text{HO-ZrAcAc}]^+$	10
2	190	$[\text{O} = \text{ZrOC}_4\text{H}_8]^+$	34
3	96	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{N}^+$	31
4	95	$\text{C}_7\text{H}_{11}^+$	32
5	82	$\text{C}_5\text{H}_8\text{N}^+$	59
6	58	$(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2^+$	14
7	44	$(\text{CH}_3)_2\text{N}^+$	100

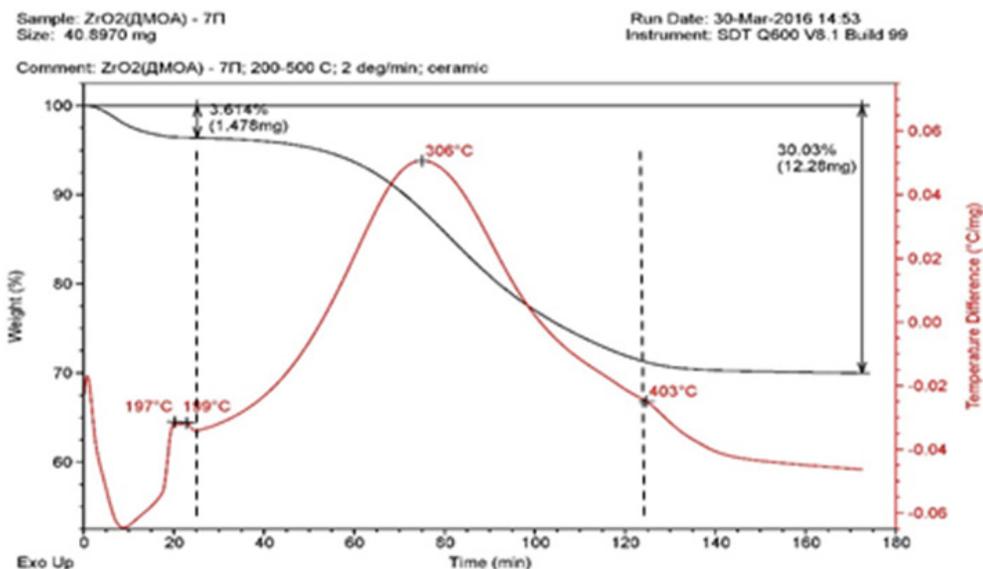


Рис. 1. Данные термического анализа Zr-содержащего ксерогеля

При соединении Zr-содержащего золя и графеновой суспензии, содержащих в своем составе ДМОА для стабилизации коллоидов, при интенсивном перемешивании и нагреве происходит слияние микрокапель ДМОА, внутри и на поверхности которых как в нанореакторе взаимодействуют частицы золя и взвешенные листы графена (рис. 2). В подкисленной среде атом азота ДМОА протонируется, и в дальнейшем молекула ДМОА выступает в роли связующего звена между элементами будущей гибридной структуры. Четвертичный атом азота играет роль центра присоединения графеновых листов к частицам золя посредством анион-лигандного взаимодействия. В ходе последующей термообработки (500°C) смешанного коллоида на графеновом листе происходит разложение комплекса, и  $\text{ZrO}_2$  кристаллизуется на поверхности графеновых листов. Формируется слоистая структура композита, в которой нанокристаллы  $\text{ZrO}_2$  с размерами 5–15 нм располагаются между листами графена толщиной в несколько нанометров, как показывает исследование методом ПЭМ (рис. 2). Расчет методом Ритвельда с использованием данных рентгеновской дифракции показывает, что дисперсность  $\text{ZrO}_2$  в композите в несколько раз выше, чем дисперсность чистого  $\text{ZrO}_2$ , полученного из того же золя. Дифракция электронов для гибридного порошка показывает наличие в гибридных наноструктурах разноориентированных кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  и хаотически расположенных графеновых фрагментов. Также установлено, что удельная поверхность  $\text{ZrO}_2$  в составе композита примерно в полтора раза выше, чем чистого  $\text{ZrO}_2$ . При этом методом ИК-спектроскопии было показано, что не происходит формирования новых химических связей, и это свидетельствует о том, что полученный композит является ван-дер-ваальсовой системой.

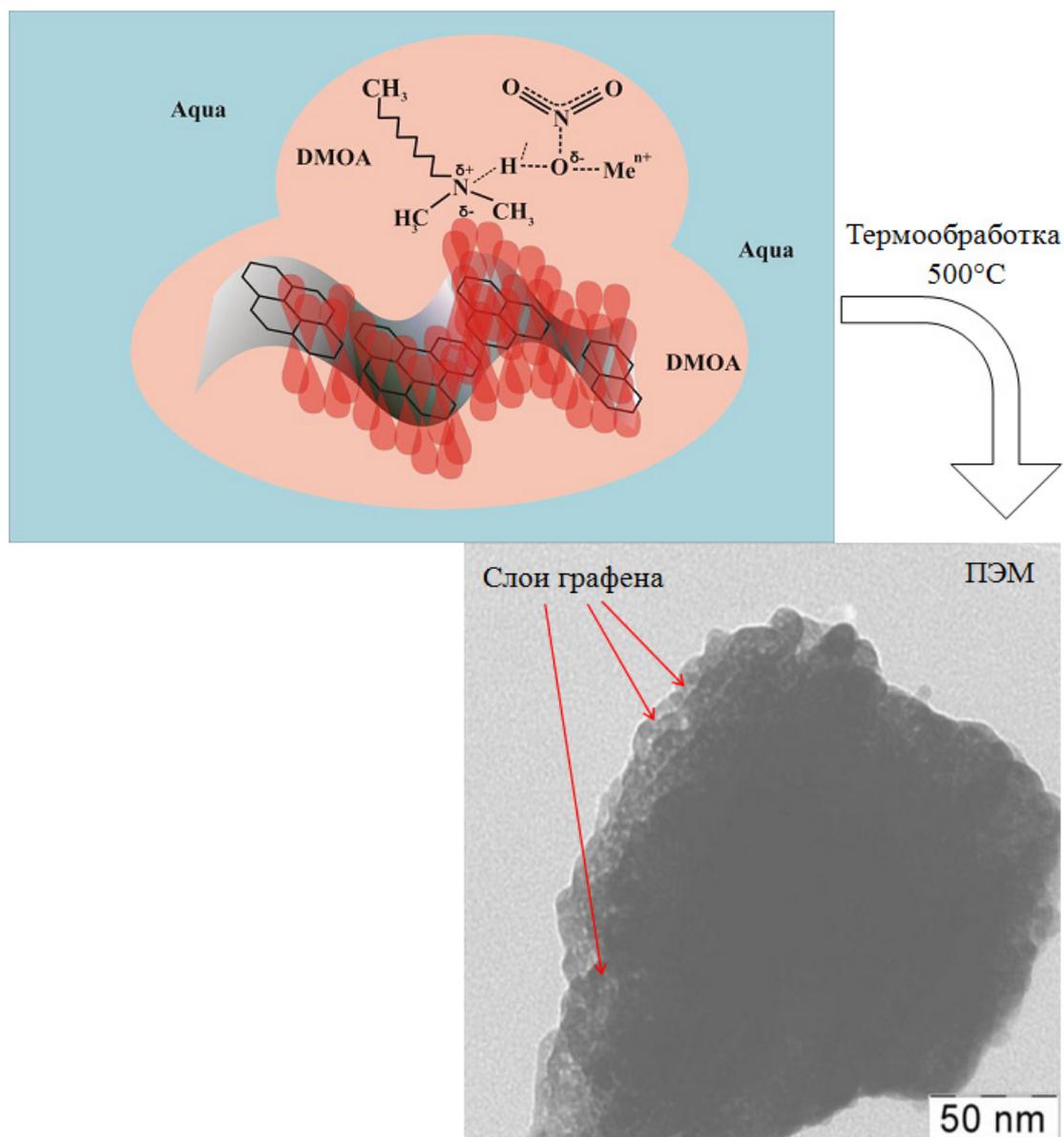


Рис. 2. Взаимодействие частицы золя через протонированный атом азота с  $sp^2$ -орбиталями углерода листа графена внутри микрокапли ДМОА в водной среде

Таким образом, в работе было показано, что основным звеном в синтезированном Zr-содержащем золе является ацетилацетонатный комплекс с участием четвертичного атома азота, который при взаимодействии с суспензией бескислородного графена обеспечивает формирование гибридной структуры в ходе термообработки.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-02-00759\_a.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Jana A., Scheer E., Polarz S. Beilstein J. Nanotechnol. 2017. V. 8. P. 688–714.
2. Liu J., Meng X., Hu Y. et al. Carbon. 2013. V. 52. P. 74–82.
3. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N. et al. Diamond & Related Materials. 2018. V. 85. P. 23–36 ( DOI:10.1016/j.diamond.2018.03.020).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАВОДОРАЖИВАНИЯ И РАЗВОДОРАЖИВАНИЯ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА

**Баимова Ю.А., Крылова К.А.**

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

julia.a.baimova@gmail.com

Скомканные углеродные структуры или аэрогели представляют собой новый класс материалов, вызывающих большой интерес благодаря своим уникальным механическим и физическим свойствам. Такие материалы представляются перспективными для применений в областях, где требуется чрезвычайно большая удельная поверхность, что в свою очередь определяется топологией таких структур. Исследование скомканного графена и некоторых других трехмерных углеродных материалов является одной из последних тенденций в современном материаловедении из-за многообещающих результатов полученных на данный момент [1,2]. Простой способ синтеза объемного наноматериала, построенного из скомканных чешуек графена, обладающего ультравысокой удельной поверхностью ( $3523 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и высокой проводимостью, был предложен в работе [1]. Анализ структуры показал, что такой материал состоит из множества дефектных/смятых листов графена размером в несколько нанометров. Было показано, что в данной структуре преобладают атомы углерода с  $sp^2$ -гибридизацией, то время как  $sp^3$  или  $sp$  гибридизация представлена мало. Одним из важных выводов является то, что смятие чешуек графена позволяет избежать укладки слоев с последующим переходом в графит [1]. Резкое увеличение удельной емкости графена, объясняющееся смятием чешуек, было показано в [3]. Авторы показали, что использование скомканных графеновых листов в качестве связующего для смятых частиц устраняет необходимость в широко используемых неактивных связующих материалах и может дополнительно улучшить характеристики устройства. Смятие графена может быть выполнено контролируемым или неконтролируемым образом. Скомканный графен представляется очень перспективным материалом для водородной энергетики, поскольку поры могут служить естественными очагами накопления водорода в структуре.

В данной работе исследуется возможность использования скомканного графена для транспортировки и хранения водорода. Гидростатическое сжатие применяется как эффективный инструмент для удержания атомов водорода в порах скомканного графена.

Одним из эффективных методов исследования структуры и свойств таких материалов является моделирование, в частности метод молекулярной динамики (МД). Метод МД позволяет исследовать достаточно большие трехмерные углеродные структуры, в том числе во взаимодействии с атомами других элементов. В данной работе моделирование проводилось с использованием свободно распространяемого пакета МД моделирования LAMMPS с адаптированным эмпирическим потенциалом AIREBO. Данный потенциал был успешно использован ранее для исследования механических свойств различных углеродных систем [4-6].

На рис. 1 представлена структура скомканного графена в проекции на плоскость  $xu$ , а также единственный структурный элемент - графеновая чешуйка (616 атомов углерода), полученная в результате вырезания атомных рядов из углеродной нанотрубки (15,15) длиной 2.5 нм. Поскольку в эксперименте краевые атомы обычно абсорбируют атомы других химических элементов, в данной модели атомы по краям графеновой чешуйки представляют собой группу СН и имеют увеличенную массу. Атомы водорода (371 атом) помещались внутрь такой чешуйки, после чего она транслировалась вдоль трех координатных осей  $x$ ,  $y$ ,  $z$  так, чтобы получить ячейку моделирования  $3 \times 3 \times 3$  единичных элементов. Чешуйки были ориентированы произвольно различным образом.

Расчетная ячейка подвергалась действию деформационно-контролируемого гидростатического сжатия ( $\varepsilon_x = \varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$ ) при температуре 0 К, где  $\varepsilon < 0$  - монотонно возрастающий со скоростью  $0.1 \text{ ps}^{-1}$  параметр. После приложения различных значений

сжимающей деформации (5, 10, 15, 20, 25 %) структура выдерживалась при температуре 300 К с использованием термостата Носе-Хувера, чтобы проследить за процессом разводораживания графена при каждом значении итоговой деформации. Время выдержки составляло 2 ps.

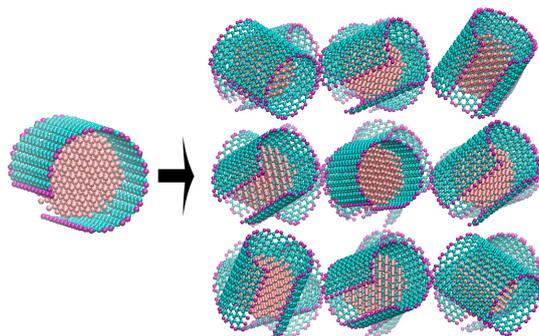


Рис. 1. Единичный элемент (чешуйка графена, заполненная атомами водорода) и структура скомканного графена, заполненная водородом. Утяжеленные атомы углерода по краям чешуек показаны темным цветом.

На рис. 2а показан процесс разводораживания графена при степени сжатия 25%, а также зависимость объемной плотности наводораживания от приложенной деформации на рис. 2б. Следует отметить, что изначально атомарный водород переходит в молекулярный водород, а потому практически не происходит взаимодействия водорода и чешуек графена. Как видно, из рис. 2а, процесс разводораживания даже при 300 К происходит достаточно активно. Однако увеличение деформации приводит к росту объемной плотности наводораживания. Так, при деформации сжатия 25% смятые чешуйки образуют закрытые области, препятствуя выходу водорода из пор скомканного графена. Ожидается, что дальнейшее увеличение деформации также приведет к росту плотности наводораживания. Кроме того, идеализированная структура единичной графеновой чешуйки оставляет открытым канал для выхода водорода. Изменение формы чешуйки к более неравновесной также приведет к росту плотности наводораживания, что будет являться целью дальнейшего исследования.

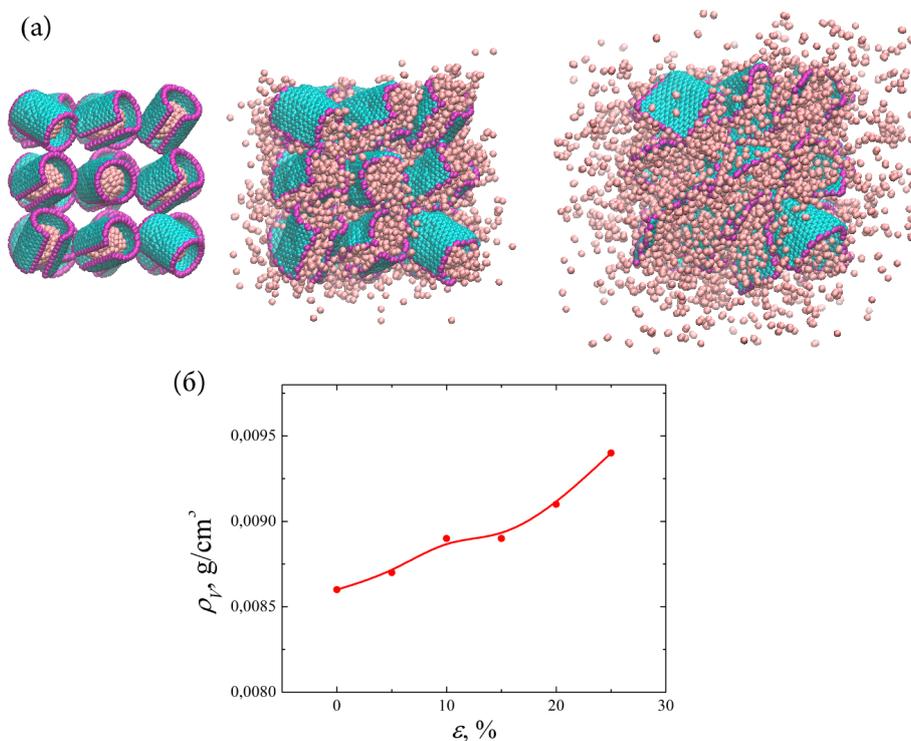


Рис. 2. Скомканный графен в процессе разводораживания при  $t=0$ ,  $t=0.5$  пс и  $t=2$  пс при  $\epsilon = 25\%$ .

В качестве заключения следует отметить, что данная работа позволила проверить применимость деформации как способа увеличения способности к наводораживанию такой структуры как скомканый графен. Несмотря на то, что процесс разводораживания происходит достаточно активно даже при малых температурах, приложение сжимающей деформации позволяет удержать часть водорода в порах скомканного графена и увеличить объемную плотность наводораживания, что открывает дальнейшие перспективы исследования в данной области. Увеличение объемной и гравиметрической плотности наводораживания может быть обеспечено не только посредством дальнейшего увеличения степени сжатия структуры, но также изменением формы и размера чешуек графена, а также добавлением атомов металла.

*Авторы благодарят грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД- 1651.2018.2).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang L., Zhang F., Yang X., Long G., Wu Y., Zhang T., et al. // Sci. Rep. 2013. V. 3. P. 1408.
2. Zhao Z., Wang X., Qiu J., Lin J., Xu D., et al. // Rev. Adv. Mater. Sci. 2014. V. 36. P. 137.
3. Luo J., Jang H., Huang J. X. // ACS Nano 2013. V. 7. P. 1464.
4. Ваймова J. A., Liu B., Zhou K. // Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 2 (14). С. 96-99.
5. Ваймова J.A., Dmitriev S.V., Liu B., Zhou K. // J. Phys. D. 2015. Т. 48. № 9. С. 095302.
6. Баймова Ю.А., Мурзаев Р.Т., Дмитриев С.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. № 10. С. 1946-1952.

## НОВЫЕ ПОДХОДЫ К СОЗДАНИЮ СТЕКЛОУГЛЕРОДА С ПОВЫШЕННОЙ ТОЛЩИНОЙ СТЕНКИ

Бейлина Н.Ю.

Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов  
на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

beilinan@mail.ru

В условиях кардинальной смены сырьевой базы традиционных углеродных конструкционных и функциональных материалов решение многих прикладных задач, стоящих перед разработчиками новых материалов и материаловедческих технологий, невозможно без проведения фундаментальных исследований.

Сегодня большое внимание уделяется разработке методологии получения конструкционных и функциональных материалов с новыми свойствами, повышенным ресурсом использования и более крупных габаритов, по сравнению с ранее выпускаемыми. Одним из таких является стеклоуглерод, который представляет собой монолитный практически неграфитирующийся углерод с изотропией структурных и физических свойств, с практически полной непроницаемостью к жидкостям и газам.

Стеклоуглерод обладает высокой прочностью в сочетании с низким удельным электросопротивлением, по сравнению с другими углерод-углеродными композиционными материалами. Он не взаимодействует с хромовой кислотой, плавленой едкой щелочью, расплавами галогенидов, сульфидов, теллуридов, бромом, смесью перекиси водорода и азотной кислоты, смесью азотной кислоты и хлората калия; работоспособен при 1500°C в парах мышьяка и сурьмы, термически устойчив на воздухе до температуры 500°C, а в вакууме – до 2500°C и обладает высокой устойчивостью к перепадам температуры. Концентрированные и разбавленные кислоты, их смеси, а также щелочи при комнатной температуре и температуре кипения практически не реагируют со стеклоуглеродом. Характерной особенностью стеклоуглерода является пониженная подвижность атомов примесей в нем по сравнению с другими конструкционными углеродными материалами, что значительно уменьшает возможность загрязнения расплава примесями и свидетельствует о возможности замены платиновой, никелевой, стеклянной, танталовой, кремниевой посуды на стеклоуглеродную [1]. Расплавы металлов и их соединений, как правило, не смачивают его. Впервые стеклоуглерод был получен из целлюлозы в 1957 г. в лаборатории «The Carborundum Company» в Манчестере Бернардом Редферном – изобретателем и материаловедом [2–4]. Немного позже стеклоуглерод получили в лабораториях Великобритании, Японии, США, Франции. В СССР освоение данной технологии приходится на 1963 г. [5].

Работы по выбору наиболее подходящего сырья для получения стеклоуглерода продолжаются по сегодняшний день. Но до настоящего времени не было получено изделия крупного габарита с толщиной стенки более 3 мм, в связи с трудностью высокотемпературных обработок применяемых компонентов. В качестве основного сырья применяют в основном резольные феноло-формальдегидные смолы, так как именно они позволяют получить трехмерную пространственную структуру, а не линейную, как в случае с новолачными смолами. При изготовлении феноло-формальдегидных смол используют синтетический фенол, а также фенолы, получаемые из каменноугольной смолы (фенольная и феноло-крезольная фракции, трикрезол, ксиленолы). Помимо перечисленных фенолов применяют их смеси, а также смеси фенола с анилином (феноло-анилино-формальдегидная смола). Для получения резольных смол применяют фенолы, смеси фенола с анилином, формальдегид. Катализатором служат щелочи и основания, едкий натр, гидроокись бария, аммиак, окись магния. В производстве резольные смолы применяются в твердом и жидком состоянии. Резольная смола в жидком состоянии может

представлять собой смесь смолы с водой. В качестве растворителей также используются спирт (бакелитовый лак) или фурфурол.

В связи с востребованностью производителями оптических стекол крупногабаритной оснастки из стеклоуглерода с повышенным ресурсом использования при высокотемпературной плавке существует потребность в разработке простого и эффективного способа получения наполненного стеклоуглерода как основы для создания крупногабаритных изделий. Разрабатываемые нами подходы к решению этой проблемы связаны с сырьевой составляющей, новой технологией получения материала, а также методами исследования свойств сырья, полуфабрикатов и готовых изделий. Практическая направленность работы основывается на получении опытных партий материала для исследований методом горячего прессования и исследование его свойств в сравнении со стеклоуглеродом, полученным традиционным методом.

В качестве основного сырья для наполненного стеклоуглерода в данной работе использовали кокс, полученный из сланцевых резольных смол при 900°C. Кокс измельчали до фракции менее 160 мкм с добавлением определенного количества тонкой фракции менее 50 мкм до получения наиболее плотной упаковки частиц. В качестве связующего применяли новолачную смолу марки СФ-010А и СФП-012А2 с добавкой уротропина. Варьировали содержание фенольного кокса в рецептуре 40–70 масс. % и давление прессования. Процесс формования заготовок диаметром 32 мм и 50 мм осуществляли горячим способом при давлениях (10–40) МПа и температуре 170°C. Формованные заготовки подвергали двухстадийной термической обработке при 1000°C и 2000°C.

Экспериментальные изделия (рис. 1) отличаются от современных (рис. 2) значительно большей толщиной стенки.



Рис. 1. Экспериментальные изделия



Рис. 2. Промышленные изделия

Свойства готового материала определяли в рамках требований технических условий к стеклоуглероду. Показано, что наполненный стеклоуглерод отличается от традиционного пониженной плотностью и повышенной пористостью, но не уступает стеклоуглероду по прочности и теплофизическим характеристикам. Важным преимуществом материала является значительная толщина стенки изделия, которая превышает 10 мм, что расширяет его сферы применения. Дальнейшие работы наряду с испытаниями у возможных потребителей будут направлены на совершенствование рецептуры в части снижения пористости материала, а также исследования возможностей снижения поверхностной пористости путем пропитки изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bright future forecast for new Carbon // New Scientist. 1967. V. 761. P. 36.
2. Davidson H.W. British Patent N 860342. 1961.
3. Dale A. Stauffer. Canadian Patent N 860340. 1961.
4. Siegfried H. Schroeter. Canadian Patent N 889351. 1958.
5. Чеканова В.Д. Новое в электроугольном производстве. М.: Информстандартэлектро. 1969. 81 с.

## ОБ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ОСАЖДЕНИИ И СВОЙСТВАХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ–НИТРАТ ГРАФИТА

Белякова Д.А., Целуйкин В.Н., Яковлев А.В., Закирова С.М.

Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО  
«Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
г. Энгельс, Саратовская область

tseluikin@mail.ru

Одним из важных направлений химической технологии является создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Принцип получения КЭП основан на совместном осаждении металлов с дисперсными частицами различной природы из электролитов-суспензий [1–4]. Наибольшее распространение среди КЭП получили никелевые покрытия, которые характеризуются твердостью и износостойкостью, устойчивостью в коррозионных средах и хорошим внешним видом. С никелем легко соосаждаются дисперсные частицы различной природы [1, 2].

Эксплуатационные характеристики КЭП во многом зависят от природы дисперсной фазы [1, 3, 4]. В настоящее время значительное внимание уделяется композиционным покрытиям, модифицированным различными углеродными материалами. Хорошие перспективы в этом направлении открываются для графита и его производных. Главной особенностью графита является выраженная слоистая структура, вследствие чего он способен образовывать соединения внедрения с различными интеркалирующими агентами (анионы и молекулы кислот, катионы металлов, кислородсодержащие соединения и др.). В присутствии сильных окислителей формируются соединения внедрения графита с минеральными кислотами. В частности, при взаимодействии с азотной кислотой образуется нитрат графита.

Цель настоящей работы – получить КЭП на основе никеля, модифицированные нитратом графита, исследовать процесс их электроосаждения, а также структуру, трибологические свойства и коррозионное поведение данных покрытий.

Поляризационные  $i, E$  – кривые электроосаждения никеля, снятые при получении покрытий без дисперсной фазы, а также при наличии в растворе нитрата графита, показывают, что введение дисперсных частиц в сульфатно-хлоридный электролит никелирования приводит к возрастанию скорости катодного процесса: в присутствии нитрата графита осаждение никеля происходит при менее отрицательных потенциалах. Значения токов возрастают при получении композиционных покрытий по сравнению с никелевыми осадками без дисперсной фазы. Можно предположить, что процесс переноса частиц нитрата графита к катоду и встраивания их в электролитический осадок протекает не только вследствие конвекции, но и посредством адсорбции катионов осаждаемого металла на их поверхности. Получив таким способом заряд, дисперсная фаза переносится к катоду, и там заращаются разряжающимся металлом. При этом ионы, адсорбированные на частицах, участвуют в мостиковом связывании дисперсной фазы с катодной поверхностью [2, 4]. Такое связывание приводит к ослаблению расклинивающего давления жидкостной прослойки между частицей и катодом. Соответственно, усиливается адгезия. На поверхности катода дисперсные частицы становятся центрами кристаллизации и определяют дальнейшее формирование растущего электролитического осадка.

Если вести процесс осаждения никелевых покрытий в гальваностатическом режиме, наблюдается смещение потенциалов в положительную сторону при введении в сульфатно-хлоридный электролит дисперсной фазы нитрата графита. На гальваностатических кривых в начальный момент времени имеет место скачок потенциала, затем процесс переходит в стационарный режим. Данный скачок можно объяснить тем, что при включении тока необходимы большие затраты энергии на образование зародышей металла.

При переходе от никелевого покрытия без дисперсной фазы к КЭП никель–нитрат графита наблюдается изменение микроструктуры поверхности. Очевидно, частицы нитрата графита выступают в качестве центров кристаллизации, что способствуют равномерному распределению никеля по катодной поверхности и упорядочению структуры формирующегося покрытия.

При включении в металлическую матрицу дисперсной фазы, наблюдаются изменения в структуре формирующегося электролитического осадка, которые сказываются на его эксплуатационных свойствах [3, 4]. В практическом отношении значительный интерес представляют трибологические характеристики металлических поверхностей. Например, для деталей, работающих в узлах механизмов и машин, существенное значение имеет коэффициент трения скольжения  $f$ . Для изученных КЭП величина коэффициентов трения скольжения снижается вдвое по сравнению с гальванопокрытиями на основе никеля без дисперсной фазы. Очевидно, данный эффект связан с тем, что дисперсные частицы нитрата графита, включающиеся в металлическую матрицу при электроосаждении, выполняют функцию сухой смазки (экспериментальное исследование проводилось при сухом трении на воздухе). Исследование состава КЭП никель–нитрат графита методом лазерного микроспектрального анализа показало, что содержание дисперсной фазы максимально в поверхностных слоях осадков.

Другим важным эксплуатационным свойством гальванических осадков является защитная способность к коррозионному воздействию. Исследования никелевых осадков в 3% растворе NaCl, показали, что область потенциалов пассивного состояния  $E_{\text{п}}$  для КЭП никель–нитрат графита в 1.26–1.32 раза превышает значения данной величины у никелевых гальванопокрытий, не содержащих дисперсной фазы.

Эффект влияния нитрата графита на увеличение коррозионной стойкости никелевых КЭП можно объяснить совместным действием нескольких факторов. При осаждении из сульфатно-хлоридных электролитов формируются матовые пористые никелевые покрытия. В процессе включения в никелевую матрицу частиц нитрата графита происходит перекрытие пор. Независимо от вида коррозионного процесса, влияние дисперсных частиц в КЭП проявляется только, когда данные частицы в термодинамических реакциях образуют на границах фаз в твердом растворе или по всему объему осадка соединения, более стойкие к коррозионному воздействию, чем матрица композиционного покрытия [1]. В ином случае, влияние частиц дисперсной фазы на коррозионный процесс будет незначительным: развитие коррозии не прекратится полностью, а пойдет в обход частицы с небольшим уменьшением скорости. Исходя из этого, можно предположить, что в случае КЭП никель–нитрат графита будет происходить образование подобных соединений. В совокупности названные факторы обеспечивают увеличение коррозионной стойкости изученных композиционных покрытий.

На основании результатов проведенных исследований можно заключить, что при введении дисперсной фазы нитрата графита в сульфатно-хлоридный электролит никелирования формируются композиционные покрытия. Дисперсные частицы нитрата графита содержатся преимущественно в поверхностных слоях электролитических осадков, и оказывают определяющее влияние на структуру и эксплуатационные свойства изученных покрытий.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19048\18.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антропов Л.И., Лебединский Ю.Н. Композиционные электрохимические покрытия и материалы. Киев: Техника. 1986. 200 с.
2. Сайфуллин Р.С. Физикохимия неорганических полимерных и композиционных материалов. М.: Химия. 1990. 240 с.
3. Целуйкин В.Н. Российские нанотехнологии. 2014. Т. 9. № 1–2. С. 25–35.
4. Целуйкин В.Н. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 2. С. 171–184.

# ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОГО ВОЛОКНА МЕТОДОМ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

**Бирюков В.П., Мостовой В.Д.**

Балаковский инженерно-технологический институт – филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ» (БИТИ НИЯУ МИФИ), г. Балаково, Саратовская область

bvp-bittu@mail.ru

Наличие неорганических примесей в полиакрилонитрильном волокне (ПАН-волокне) при термообработке в производстве углеродных волокон приводит к зарождению и развитию химических процессов в отдельных локальных точках по сечению волокна, что приводит к повышению неоднородности процесса по сечению и снижению характеристик получаемого из него углеродного волокна [1, 2]. В [3, 4] на основании анализа механизма влияния примесей и влияния начальной температуры термической обработки ПАН-волокна показана возможность снижения влияния примесей путем температурной активации процесса, заключающейся в выводе на начальном этапе обработке процесса на максимально возможную температуру, зажигая тем самым процесс в максимально возможном количестве точек по сечению, и снижение температуры при наступлении активного экзоэффекта для проведения процесса без термического травмирования ПАН-волокна.

Для реализации данного подхода необходимо решение оптимальной задачи выбора максимально возможной температуры обработки в первой зоне процесса при получении заданной плотности на выходе термостабилизации и ограничении количества выделяющегося тепла экзоэффекта возможностями печи термостабилизации по съему данного тепла. В данной работе анализ возможности согласования данных механизмов процесса и реализации температурной активации производится методом математического моделирования на основе формальных моделей кинетики роста плотности при термообработке ПАН-волокна, потери массы, выделения тепла экзоэффекта.

Процесс последовательной обработки ПАН волокна в зонах печи окисления термостабилизации рассматривается как многостадийный (рис. 1) [5, 6].

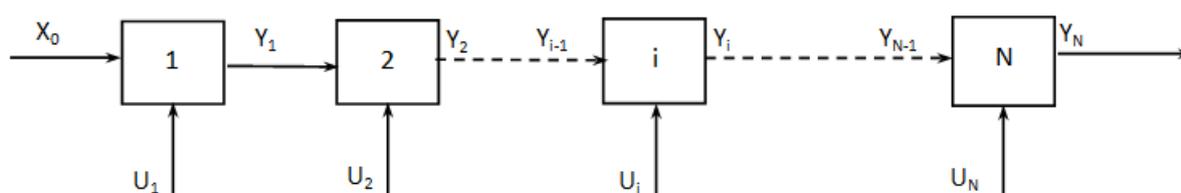


Рис. 1. Многостадийный процесс термостабилизации

Каждый проход печи является отдельной стадией и описывается уравнениями кинетики нулевого и первого порядка по плотности [7–12]:

$$\begin{aligned} \frac{d\rho_1}{dt} &= \rho_{ycm} \cdot k_1(T) \cdot e^{-k_1(T)t}; & k_1(T) &= k_{01} e^{-\frac{E_1}{RT}}; \\ \frac{d\rho_0}{dt} &= k_0(T); & k_0(T) &= k_{00} e^{-\frac{E_0}{RT}}; \\ \rho_{ycm} &= b_0' + b_1'T; & \tau &= b_0'' + b_1''T; \end{aligned}$$

автокаталитическими уравнениями кинетики с зародышеобразованием механизмов потери массы:

$$\frac{dm_1}{dt} = k_{a1}(T) \cdot m_1 \cdot (M_{01} - m_1) + k_{11}(T) \cdot (M_{01} - m_1);$$

$$m_1^\gamma(t) = \begin{cases} 0, & \text{при } m_1(t) < \gamma_1 \\ m_1^\gamma(t) = m_1(t) - \gamma_1, & \text{при } m_1(t) \geq \gamma_1 \end{cases};$$

$$\frac{dm_2}{dt} = k_{a2}(T) \cdot m_2 \cdot (M_{02} - m_2) + k_{12}(T) \cdot (M_{02} - m_2);$$

$$m_2^\gamma(t) = \begin{cases} 0, & \text{при } m_2(t) < \gamma_2 \\ m_2^\gamma(t) = m_2(t) - \gamma_2, & \text{при } m_2(t) \geq \gamma_2 \end{cases};$$

уравнениями теплового потока экзоэффекта двух механизмов процессов потери массы:

$$g = b_1 \cdot \frac{dm_1}{dt} + b_2 \cdot \frac{dm_2}{dt},$$

где  $\rho_0, \rho_1, k_0(T), k_1(T)$  – изменение плотности, константы кинетики формальных уравнений кинетики нулевого и первого порядка;  $\rho_{ycm}, \tau$  – равновесная плотность, время активации процесса для текущего значения температуры процесса;  $m_1, m_2$  – потеря массы по первому и второму механизму;  $g$  – тепловой поток экзоэффекта.

Данные уравнения связывают выходные параметры  $i$ -й стадии  $Y_i$  с выходными параметрами предыдущей стадии  $Y_{i-1}$  и управляющими воздействиями на  $i$ -й стадии  $U_i$ . Выходными параметрами стадий являются плотность ПАН-волокна, количество выделяющегося тепла экзоэффекта, управляющими воздействиями – скорость прохождения волокна, определяющая продолжительность химического процесса на каждой стадии, и температура термообработки.

На переменные состояния объекта и управляющие воздействия наложены ограничения, определяющие их возможный диапазон изменения (максимальная скорость вальцов и др.). Плотность волокна на выходе последней стадии должна выходить на заданное значение, а тепловой поток экзоэффекта на каждой стадии не должен превышать заданного значения, равного тепловому потоку, который может быть отведен воздушной системой печи.

Получение максимальной равномерности окисления по сечению волокна процесса соответствует максимально возможному значению температуры, что соответствует максимальной скорости пропускания волокна на входных вальцах. Поэтому в качестве критерия принята максимальная скорость входных вальцов при равенстве выходной плотности заданному значению и ограничении тепловых потоков экзоэффекта возможностями зон печи по снятию данного потока.

Для решения задачи разработан алгоритм, обеспечивающий поиск максимально возможной температуры и максимальной скорости обработки волокна путем моделирования процесса окисления на математической модели. В алгоритм вводится исходная информация: начальное значение скорости прохождения ПАН волокна, начальное значение температуры обработки волокна, заданная плотность на выходе процесса, ограничения по количеству выделяющегося тепла экзоэффекта процесса окисления в каждой зоне, параметры математической модели процесса окисления.

Алгоритм по математической модели для каждого прохода первой зоны для заданного значения температуры рассчитывает плотность на выходе зоны и определяет количество выделяющегося тепла. Постепенно повышая температуру, алгоритм выводит процесс на допустимый уровень выделяемого тепла и рассчитывает значение плотности, получаемое на выходе 1-й зоны. Затем аналогично на максимально возможное значение температуры выводятся режимы последующих зон.

Если значение плотности на выходе последней зоны превышает заданное значение (начальные значения режима задаются так, чтобы плотность на выходе не превышала заданного значения), то по внешнему контуру алгоритма производится повышение скорости прохождения волокна и вновь каждая зона выводится на максимально допустимое значение температуры. Таким образом, производя повышение температуры в зонах и скорости пропускания волокна, алгоритм на математической модели подбирает наиболее эффективный режим обработки волокна с заданными характеристиками.

На рис. 2 приведены графики температуры обработки и плотности по зонам при типовом температурном режиме. На рис. 3 приведены найденные алгоритмом графики изменения температуры обработки и плотности ПАН. Для рассматриваемого ПАН-волокна температура в первой зоне может быть поднята до 236 градусов без превышения допустимого теплового потока экзоэффекта. При этом в отличие от типового режима, при котором плотность начинает повышаться на последних проходах первой зоны, при найденном режиме плотность начинает повышаться на первых проходах первой зоны. При этом продолжительность процесса термостабилизации снижается в 1,5 раза.

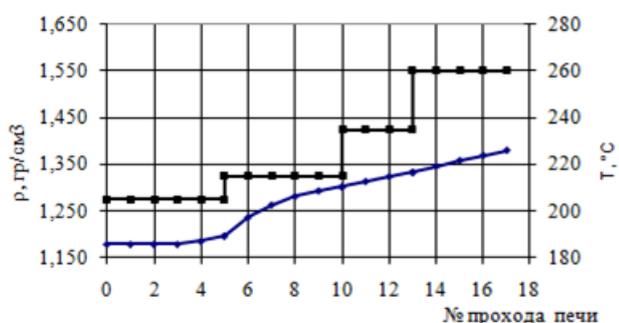


Рис. 2. Типовой режим

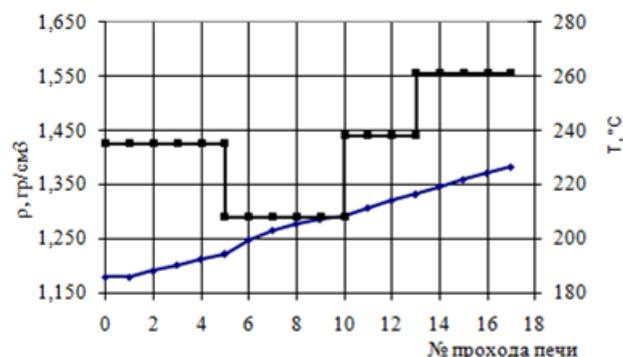


Рис. 3. Режим с температурной активацией

#### Результаты работы.

1. Методом математического моделирования процесса термостабилизации ПАН-волокна в производстве углеродного волокна получен оптимальный температурный режим термостабилизации, который соответствует режиму с температурной активацией [3, 4].

2. Полученный температурный режим обеспечивает максимально возможную температуру обработки, что способствует зарождению процесса в максимально возможном количестве точек по объему прекурсора, т. е. достижению максимально возможной равномерности процесса, без превышения допустимого теплового потока экзоэффекта.

3. Проведение обработки на максимально возможной температуре также соответствует максимальной производительности технологической линии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие материалы. М.: Химия. 1974.
2. Варшавский В.Я. Углеродные волокна. М: Варшавский. 2007. 500 с.
3. 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.
4. Birukov V., Murina A., Murin S. Materials Today: Proceedings. 2018. V. 5. P. 26160–26165.
5. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизации в химической технологии. М.: Химия. 1969. 566 с.
6. Робертс С. Динамическое программирование в процессах химической технологии и методы управления. М.: Мир. 1965. 480 с.
7. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики. М.: Высшая школа. 1976. 375 с.
8. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: ВШ. 1988. 391 с.
9. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия. 1969. 624 с.
10. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М.: Мир. 1972. 556 с.
11. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М.: Мир. 1976. 400 с.
12. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия. 1990. 288 с.

# НИЗКОЧАСТОТНЫЕ ПРИБОРЫ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОЙ КЕРАМИКИ

Богданов А.В.

Филиал ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», г. Новороссийск

bogdanov50@gmail.com

**Введение.** Как активные, так и пассивные (катушки индуктивности), электронные приборы, имеют принципиальные ограничения при создании низкочастотных (менее 1 кГц) фильтров и генераторов электрического тока, обусловленные малыми значениями индуктивности (обычно менее 1 мкГн), пропускаемого тока (обычно менее 1 мА), линейностью амплитудно-частотных характеристик (АЧХ). Использование новых явлений в алмазной керамике позволяет существенно расширить возможности создания таких приборов, что является актуальным.

Целью работы является исследование возможности использования новых явлений в алмазной керамике – электромагнитного взаимодействия между токопроводящими каналами в пороге протекания для создания перспективных низкочастотных приборов.

**Основная часть.** Алмазная керамика получена спеканием зёрен алмаза марки AC20 *p* – типа проводимости, низкоомной добавки дисилицида титана ( $TiSi_2$ ) *n* – типа проводимости со связующим веществом тетраборатом натрия (бурой) при температуре обжига ( $800 \div 850$ )°C. Спекание происходит за счёт роста плёнки  $SiO_2$  на поверхности зёрен  $TiSi_2$  и её химического взаимодействия с бурой, Пороговая концентрация низкоомной составляющей в высокоомной керамике соответствует 25 % всего объёма образца. Порог протекания при содержании буры 10 мас. %, плотности алмаза,  $TiSi_2$  и  $SiO_2$ – 3,51; 4,04 и 2,65 г·см<sup>-3</sup>, соответственно, равняется 28,6 мас. %.

При исследовании электропроводности алмазной керамики на переменном токе в области порога протекания при температуре  $T > 600 K$  и частоте  $f > 50 Гц$  [1] обнаружено появления индуктивного сопротивления  $R_L$  (возрастание общего сопротивления  $Z$  с ростом частоты тока). При более низких температурах и частотах керамика имела емкостное сопротивление  $R_C$  (уменьшение  $Z$  с ростом частоты тока). В отличие от реактивного, активное сопротивление  $R_1$  не должно зависеть от частоты тока.

При  $R_L \gg R_C$  индуктивность образца определяется выражением:

$$L = \frac{1}{2\pi f} \sqrt{Z^2 - R_1^2}. \quad (1)$$

Индуктивность керамики  $L$ , рассчитанная из выражения (1) приведена на Рис. 1.

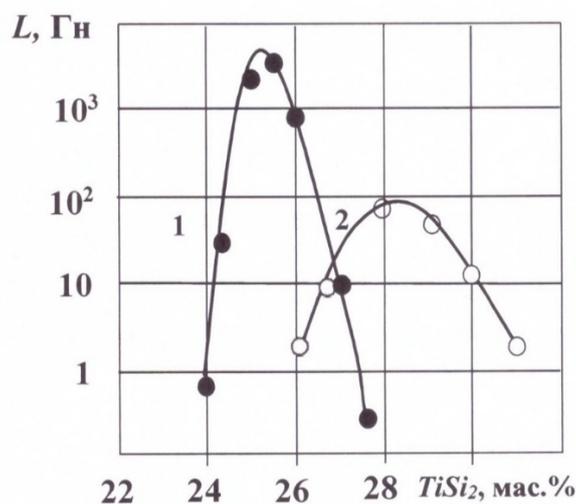


Рис. 1. Зависимость индуктивности алмазной керамики  $L$  от содержания в ней  $TiSi_2$  с размером зёрен порошков, мкм: 1 – 0,1; 2 – 1,0

Индуктивное электрическое сопротивление  $R_L$ , обусловленное взаимодействием между токопроводящими каналами, длина которых резко возрастает при пороговой концентрации низкоомной составляющей в высокоомном материале. Емкостное сопротивление обусловлено потенциальным барьером на границе зёрен. Индуктивность  $L$  двух произвольных токопроводящих каналов радиусом  $R$  и длиной  $l$  с расстоянием между ними  $d$  вычисляется по формуле (2):

$$L = \frac{\mu\mu_0 l}{\pi} \ln \frac{d}{R} \quad (2)$$

где  $\mu$  - относительная магнитная проницаемость среды,  
 $\mu_0$  - магнитная постоянная.

Предполагая, что  $\mu = 1$ ,  $R$  порядка размера зёрен  $TiSi$ , а расстояние  $d$  между токопроводящими каналами в несколько раз больше их радиуса  $R$ , и считая, что реально индуктивное взаимодействие возникает одновременно между несколькими каналами тока, получим индуктивность, которая может достигать тысяч генри.

При среднем размере зёрен 1,0 мкм концентрация  $TiSi_2$ , при которой наблюдается максимальная величина индуктивности  $L$ , соответствует теоретическому значению 28,6 мас. %. Сдвиг концентрации  $TiSi_2$ , при которой наблюдается максимум индуктивности  $L$ , при уменьшении размера зёрен  $TiSi_2$  обусловлена увеличением количества буры, которое вступило в реакцию с плёнкой  $SiO_2$  относительно керамики, содержащей более крупные зёрна  $TiSi_2$ . Увеличение максимального значения индуктивности при размере зёрен 0,1 мкм обусловлено увеличением длины токопроводящих каналов и уменьшения расстояния между ними.

Отмеченные выше особенности зависимости индуктивности алмазной керамики от размера зёрен и концентрации низкоомной составляющей практически полностью подтверждаются в керамике, изготовленной по аналогичной технологии, но содержащей вместо алмаза  $SiC$  в области порога концентрацию низкоомной составляющей  $TiSi_2$  [2]. Учитывая, что плотность  $SiC$  равна  $3,21 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  пороговая концентрация  $TiSi_2$  в такой керамике равна 30,2 мас. %.

Индуктивность алмазной керамики в пороге протекания на 2-3 порядка выше, чем в аналогичной керамике на основе  $SiC$ . Увеличение индуктивности алмазной керамики обусловлено включением канала донорно-акцепторной рекомбинации (ДАР) носителей заряда, позволяющим дополнительно увеличить её электрическое сопротивление в области максимального значения индуктивности. Вероятность ДАР носителей заряда на границе зёрен в  $SiC$  пренебрежимо мала по сравнению с алмазной керамикой [3].

Появление индуктивного сопротивления только при температуре  $T > 600 \text{ K}$  и частоте  $f > 50 \text{ Гц}$  обусловлено уменьшением вклада  $R_C$  при данных условиях. Энергия активации ловушек, оценённая по температурной зависимости электропроводности на постоянном ( $R_C \gg R_1$ ) и переменном ( $R_1 \gg R_C$ ) токе частотой 50 Гц в образцах с емкостным сопротивлением равнялась 0,95 и 0,6 эВ, соответственно. Для керамики с индуктивным сопротивлением энергия активации ловушек на постоянном и переменном токе равнялись 0,95 и 1,7 эВ, соответственно.

Температурная зависимость  $R_1$  определяется ловушками с энергией активации 0,95 эВ, обусловленными незавершёнными связями атомов углерода на поверхности зёрен алмаза, а  $R_2$  – ловушками с энергией активации 1,7 эВ и 0,6 эВ соответственно для образцов, содержащих менее 24 мас. %  $TiSi_2$ .

**Выводы.** Таким образом, комплексные исследования электропроводности алмазной керамики, полученной при различных температурах обжига  $T_{\text{Обж}}$ , размерах зёрен порошков и их концентраций в области порога протекания, а также измерения на постоянном и переменном токе подтверждают справедливость модели электропроводности алмазной керамики.

Индуктивность алмазной керамики значительно больше индуктивности аналогичных размеров полупроводниковых приборов и катушек индуктивности и на 2-3 порядка выше, чем изготовленной по аналогичной технологии карбидокремниевой керамики. Так как геометрические размеры алмазной керамики могут быть достаточно большими, то и величина мощности электрического тока, проходящего через неё может быть достаточно большой. АЧХ исследуемой керамики нелинейная.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Частотные характеристики алмазной керамики, содержащей дисилицид титана / А.В. Богданов, И.М. Викулин // Сверхтвёрдые материалы. - Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля АН СССР, 1988. - № 1. - С. 33-36.
2. Богданов, А.В. Исследование индуктивного сопротивления поликристаллического карбида кремния / А.В. Богданов, И.М. Викулин // Материалы электронной техники. - Днепропетровск: Изд. ДГУ, 1987. - С.15-20.
3. Богданов, А.В. Вольтамперные характеристики варисторов на основе алмазной керамики, содержащей  $S_iC$  / А.В. Богданов, Н.И. Джантимирова, И.Н. Змиевский, Ю.Н. Поташев, Л.А. Плотникова // Сверхтвёрдые материалы. - Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля АН УССР, 1985. - № 5. - С. 15-17.

# ПОЛУЧЕНИЕ СФЕРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА И ИЗУЧЕНИЯ ЕГО ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫХ СВОЙСТВ

**Богомолов А.Б.<sup>1</sup>, Кулаков С.А.<sup>1</sup>, Зини П.В.<sup>2</sup>, Кутвицкий В.А.<sup>1</sup>, Булатов М.Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва

<sup>2</sup> Научно-технологический центр уникального приборостроения  
Российской академии наук, г. Москва

bogomolov1395@gmail.com

## ВВЕДЕНИЕ

Графитоподобный нитрид углерода – полупроводник состоящий из s-триазиновых структур имеющий ряд уникальных свойств: фотокаталитическая активность, абсорбция тяжелых металлов, полупроводниковые свойства и высокая флюоресценция, которые делают этот материал актуальным для изучения и последующего промышленного производства.[1] Данное исследование продолжает обширную работу в области изучения флюоресценции нитрида углерода. [2] В работе рассматривается методика получения сферических частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> путем термического разложения меламина на подложки из диоксида кремния и изучения флюоресцентных свойств полученного материала.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения сферических частиц g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> использовался меламин (1,3,5-триазин-2,4,6-триамин) промышленного производства, который перетирался в агатовой ступке вместе с шариками из диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) имеющие размером 15 нм производства Sigma-Aldrich. Смесь пересыпалась в стеклянный бюкс, который помещался в разогретую печь с температурой 350°C и выдерживался 6 часов. В результате длительного термического воздействия меламин разлагается на g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и аммиак (NH<sub>3</sub>). В отличие от методики синтеза с применением Цианурхлорида (2,4,6-трихлор-1,3,5-триазин) и Нитрида лития (Li<sub>3</sub>N) данный синтез более экономически целесообразен, экологичнее и стабильнее. [3] Травление диоксида кремния осуществлялось с помощью плавиковой кислоты (HF).

Для исследования флюоресценции был использован лазер с длиной волны 532 нм и Монохроматор-спектрограф M266 производства solar laser system с спектральным диапазоном 180–3600 нм. Сканирование происходило в диапазоне 536–850 нм с Дифракционные решеткой 1200 штрихов на мм. В качестве образца сравнения использовался g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> полученный Хабашеску [2]. На рис. 1 представлены спектры флюоресценции образцов.

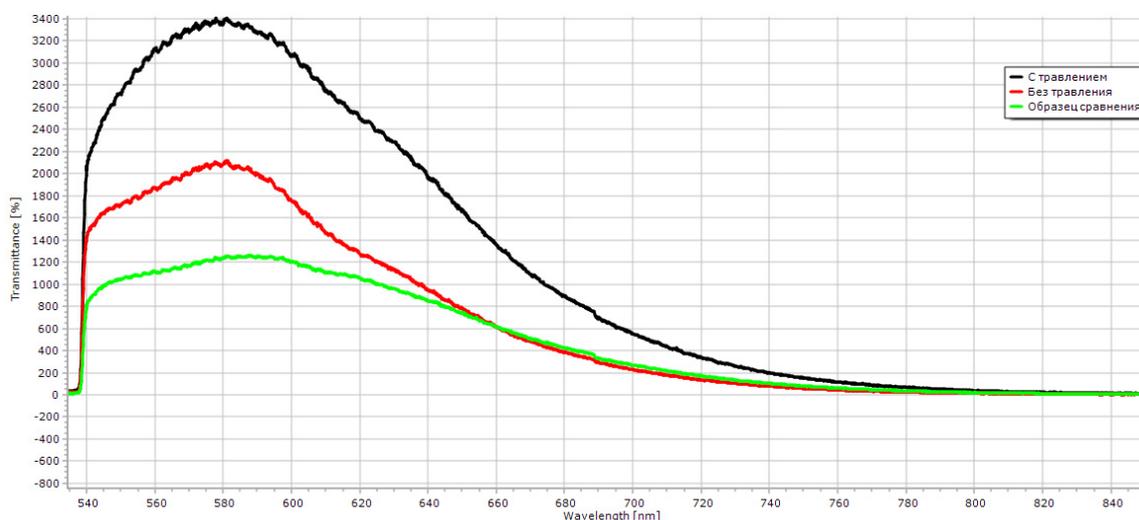


Рис. 1. Спектры флюоресценции g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате было выявлено, что интенсивность флюоресценции после вытравливания диоксида кремния возросла на 39%. Возможно интенсивность флюоресценции без травления меньше за счет частичного погашения световой энергии диоксидом кремния. Из-за высокой флюоресценции не нельзя сделать Романовскую спектроскопию традиционным методом, так как люминесценция перекрывает спектр, но это возможно в ультрафиолетовой области [4]. Так как  $g\text{-C}_3\text{N}_4$  обладает аномально высокой люминесценцией, это делает его кандидатом войти в ряд Флуорофоров, а физическая стабильность даёт, возможно для применения в лазерной техники. В случае получения частиц размером меньше 100 нм станет возможным использование его в качестве маркером для молекулярной, клеточной биологии и для определения раковых клеток, так как обладает химической стабильностью, биосовместимостью и высокой чувствительностью детектирования, обусловленной сильной флюоресценцией [5]. При использовании в качестве фотокатализатора сферические частицы должны быть более эффективны, так как их площадь больше, следовательно, они будут более эффективно взаимодействовать с раствором.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Inagaki M., Tsumura T., Kinumoto T., Toyoda M. Graphitic carbon nitrides ( $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ) with comparative discussion to carbon materials. *Carbon*. 2018. P. 20–23.
2. Zinin P.V., Ryabova A.V., Davydov V.A. et al. *Chem. Phys. Lett.* 2015. V. 633. P. 95–98.
3. Khabshesku N.V., Margrave J.L. *Advanced engineering materials*. 2002. V. 4. N 9. P. 671–674.
4. Zinin P.V., Ming L.C., Sharma S.K. et al. *Chem. Phys. Lett.* 2009. V. 472. N. 1–3. P. 69–73.
5. Ding C., Wang X., Song K. et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2018. V. 268. P. 376–382.

# ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАЗМЕРНОГО РЕЗАНИЯ АЛМАЗА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТЬЮ ИМПУЛЬСА

**Бондаренко М.Г., Терентьев С.А.**

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

maria7273@mail.ru

В последние годы в современной промышленности идет интенсивное использование такого материала как алмаз, который, как известно, обладает уникальными свойствами. Расширяется сфера применения алмаза, как в области оптики, электронике, так и технике. Для многих современных алмазных изделий качество обработки поверхности должно быть очень высоким, а поверхностный слой – бездефектным. Именно поэтому возрастает потребность в повышении эффективности обработки алмаза. Известно, что уникальность механических свойств алмаза создает трудности при его обработке традиционным механическим способом. Механическая резка алмаза требует поиска эффективного направления обработки, что занимает много времени, кроме того происходит повреждение приповерхностного слоя [1]. Альтернативой является лазерная резка, которую можно делать в любом кристаллографическом направлении, в отличие от раскалывания и распиловки, ее процесс абсолютно воспроизводим и управляем, даже если в кристалле имеются дефекты и трещины. Поэтому одним из путей повышения эффективности обработки алмаза является более детальное изучение лазерной обработки, так как преимущества данного вида обработки используются далеко не полностью.

С появлением новых технологий синтеза алмаза, в частности осаждения алмаза из газовой фазы на монокристаллических подложках большой площади, проблема резания таких материалов становится особо актуальной. Целью настоящей работы являлась оптимизация режима резания алмазной поверхности.

Путем подбора длины волны (532 нм), мощности, длительности ( $\approx 30$  нс) и скважности импульсов лазерного излучения можно управлять скоростью удаления материала, а так же вычислить время, за которое удаляется определенный объем материала. Для проведения исследования была использована установка твердотельного лазера с наносекундной длительностью импульса. Взаимодействие такого импульса приводит к графитизации поверхностного слоя с локальным разогревом и удалением данного материала в виде окиси углерода.[2].

Перед исследованием была проведена калибровка мощности лазерного излучения от тока накачки. В качестве образцов были использованы пластины НРНТ монокристалла алмаза типа Па толщиной 550 мкм и ориентацией в плоскости {100}.

На алмазную пластину поочередно наносили слои лазерных импульсов, по определенной схеме. Расстояние между импульсами высчитывалось, исходя из полученных ранее данных о диаметре одного единичного импульса с аналогичными параметрами лазерного оборудования.

В результате проведенного исследования появилась возможность вычислить скорость удаления материала при определенном наборе параметров лазерного оборудования. Полученные результаты позволят оптимизировать режим размерного резания алмаза для достижения его максимальной эффективности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хмельницкий Р.А., Галипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики. М.: ИКАР. 2017. 228 с. ([https://www.researchgate.net/publication/318792772\\_Sinteticeskij\\_almaz\\_dla\\_elektroniki\\_i\\_optiki](https://www.researchgate.net/publication/318792772_Sinteticeskij_almaz_dla_elektroniki_i_optiki)).
2. Шкадов А.И. Физические основы лазерной обработки алмазов. Смоленск. 1997. Кн. 3. С. 187.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AlN

**Бондаренко С.А.<sup>1,2</sup>, Сорокин П.Б.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

svetlana.bondarenko@phystech.edu

На сегодняшний день уже исследовано множество веществ, обладающих высоким пьезоэлектрическим эффектом. Например, одним из таких веществ является нитрид алюминия (AlN). Нитрид алюминия – пьезоэлектрический материал с высокой скоростью продольной акустической волны (~11000 м/с), большой теплопроводностью, высокой температурной и химической стойкостью. На сегодняшний день он является одним из наиболее привлекательных пьезоэлектрических материалов для применения в акустоэлектронных устройствах [1].

Нитрид алюминия может кристаллизироваться в структуры типа вюрцита или сфалерита. AlN с гексагональной структурой представляет интерес благодаря хорошим пьезоэлектрическим свойствам. Высокая теплопроводность делает нитрид алюминия подходящим материалом для предотвращения нагрева пластин в кремниевой технологии при производстве микросхем. Нитрид скандия (ScN) является кристаллом кубической сингонии, с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  и структурой каменной соли, что приводит к отсутствию в нём пьезоэлектрических свойств. При этом существуют экспериментальные данные, где показано [2] существенное увеличение пьезоэлектрического модуля (более чем в 4 раза) в твёрдом растворе  $Al_{1-x}Sc_xN$  с увеличением концентрации скандия в структуре. При этом нитрид алюминия-скандия обладает структурой вюрцита ( $wz$ ) до достижения концентрации скандия в нём 43%, причём в структуре твёрдого раствора наблюдалось сосуществование двух фаз: гексагональной пьезоэлектрической типа вюрцита (как у AlN) и centrosymmetric кубической (как у ScN).

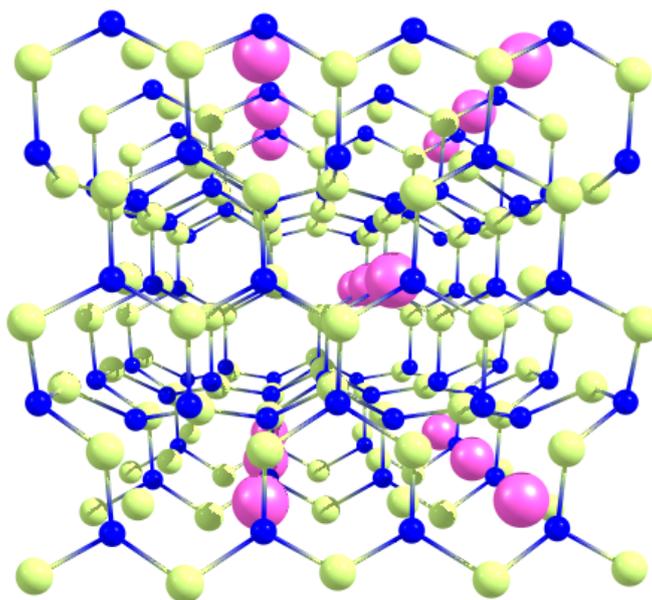


Рис. 1. Атомная структура модели LiAlN, ориентированная в плоскости (0001)

Было выдвинуто предположение, что существуют и другие возможные типы атомов, которые при добавлении в нитрид алюминия, так же увеличат пьезоэлектрическую константу. Были рассмотрены такие составы, как LiAlN, NbAlN и другие. Выполнено *ab initio* исследование с помощью метода DFT, реализованного в программном пакете VASP.

Была построена атомная геометрия вышеперечисленных структур для предельных случаев концентраций  $x = 0$  (кристалл AlN),  $x = 1$  (кристаллы LiN, NbN и др.), а также для промежуточных концентраций. Сконструированы сверхячейки, эмулирующие произвольное расположение атомов. Описана атомная структура раствора в заданной области концентраций.

Пьезоэлектрические константы  $d_{33}$  и  $e_{33}$  связаны между собой следующим соотношением [3]:

$$d_{33} = \frac{(C_{11} + C_{12})e_{33} - 2e_{31}C_{13}}{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2},$$

что требует, таким образом, информации о значениях пьезоэлектрических постоянных  $e_{33}$ ,  $e_{31}$  и упругих констант  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{13}$  и  $C_{33}$  во всей изучаемой области концентраций. Таким образом, был произведен расчет пьезоэлектрических констант и получена их зависимость (а также зависимость значений упругих констант) от концентраций  $x$ . Из полученных графиков видно, что значения упругих констант падают с увеличением концентрации добавленного вещества, а именно, Li, Nb и др., что и объясняет увеличение пьезоэлектрического модуля с увеличением концентрации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang W., Mayrhofer P., He X. et al. Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. N 13. P. 133502.
2. Teshigahara A., Hashimoto K., Akiyama M. Scandium aluminum nitride: Highly piezoelectric thin film for RF SAW devices in multi GHz range // Conference: Ultrasonics Symposium (IUS), 2012 IEEE International. 2012. P. 1–5.
3. IEEE Recommended Practice For Software Requirements Specifications. NY, USA: Institute of Electrical and Electronics Engineers. 1998. IEEE Std 830-1998.

## УПРУГИЕ МОДУЛИ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕАЛЬНЫХ И ГИПОТЕТИЧЕСКИХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Бразжкин В.В.**

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,  
г. Троицк, г. Москва

brazhkin@hppi.troitsk.ru

Проведен критический анализ публикаций последних 20 лет о получении углеродных материалов с рекордно большими упругими модулями и твердостью. Анализируются 3 группы сообщений: о возможности создания материалов с модулями сжатия и сдвига, существенно превышающими алмазные; об «экспериментально измеренных» значениях твердости, намного выше алмазных; и о якобы существующих «теоретических» основаниях для роста твердости ковалентных веществ в несколько раз (!) за счет эффектов квантового ограничения (конфайнмента) в наноматериалах. Показана принципиальная невозможность получения при нормальных условиях материалов с упругими модулями, заметно превышающими алмазные. Обсуждаются проблемы количественного измерения твердости, отмечается, что создание препятствий для движения дислокаций в наноматериалах может позволить увеличить эффективную измеряемую твердость сверхтвердых углеродных материалов на 20–40%. Отмечается, что иные гипотетические пути повышения твердости, например, за счет квантового конфайнмента, в действительности не имеют под собой физических оснований. Наиболее высокие механические характеристики алмаза связаны с надежно установленными физическими законами.

Алмаз – рекордсмен по атомной плотности и плотности валентных электронов среди всех известных при нормальных условиях на сегодняшний день материалов, и именно это обуславливает его рекордное значение объемного модуля сжатия. Степень «ковалентности» (или неоднородность распределения электронной плотности) практически не вносят вклад в модуль всестороннего сжатия, и сжимаемость материала, в первую очередь, определяется усредненной электронной плотностью. В отличие от модуля объемного сжатия, модуль сдвига может варьироваться в 1.5–3 раза в зависимости от степени пространственной неоднородности электронной плотности (степени «ковалентности» связей). Идеальная прочность (потеря устойчивости под напряжением) кристаллов для различных типов деформаций, также как и упругие модули, определяется лишь структурой и межчастичным взаимодействием, т.е. является однозначно определенным микроскопическим параметром. Т.е. это фактически те же упругие модули или их комбинации, но в сильно нелинейной области больших деформаций. Проблемы измерения модулей связаны с малым размером образцов; часто с их разупорядоченной и гетерогенной структурой; анизотропией и текстурированностью на нано- и микроуровнях; негидростатическими условиями в эксперименте.

Никакой строгой теории твердости и никаких однозначных количественных теоретических моделей твердости не существует. Более того, как технологическая характеристика, твердость – не очень важное понятие. В промышленности при обработке материалов гораздо важнее иметь другие высокие технологические свойства твердых материалов, такие как трещиностойкость, износостойкость, термостойкость, химическую инертность к обрабатываемому материалу и др. Измеряемая твердость зависит от большого количества факторов, в первую очередь – от нагрузки на индентор. Кроме того, на значение измеряемой твердости даже в рамках одного метода влияют еще множество факторов. Это – качество поверхности исследуемого образца и способ приготовления гладкой, плоской поверхности (шлифовка, травление, обработка ионным пучком и др.); качество индентора (тип алмаза, острота граней и вершины и т.д.). Во многих случаях важными факторами являются скорости нагружения индентора и снятия нагрузки, а также время выдержки под нагрузкой и время между снятием нагрузки и измерением. Ко всем заявлениям о твердости углеродных материалов свыше 150 ГПа следует относиться как к бессмысленным, а к

результатам по измерению твердости в диапазоне 120–150 ГПа – с большой осторожностью, лишь как к качественным сравнительным данным.

Миф о вкладе квантового конфайнмента в рекордную твердость наноматериалов обусловлен нагромождением ошибок, неверных трактовок и неоправданных экстраполяций различных теоретических и экспериментальных результатов. Обсуждаются причины недостоверных или недобросовестных публикаций в этой области китайских исследователей в течение последних 10 лет.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ И МЕХАНОХИМИЧЕСКИХ СПОСОБОВ ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ПОРОШКОВ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ

**Братков И.В.<sup>1</sup>, Юдина Т.Ф.<sup>1</sup>, Школьников Е.И.<sup>2</sup>, Мельников А.Г.<sup>1</sup>, Братков А.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, г. Москва

yudina@isuct.ru

В связи с бурным развитием техники возрастает востребованность в химических источниках тока, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, такими как удельная емкость, способность к большому количеству циклов заряда/разряда с сохранением характеристик, высокой скорости заряда. Также современная промышленность требует удешевления стоимости источника тока, а также увеличение скорости заряда ИТ, увеличение плотности накапливаемой энергии и количества жизненных циклов заряда/разряда ХИТ. Решение этих задач может быть достигнуто в новом типе металл-ионных вторичных источников тока – алюминий ионных аккумуляторах (АИА).

Для наибольшей производительности в качестве катодного материала АИА частицы графита должны обладать как можно меньшими линейными размерами. Однако, задача получения таких частиц весьма затруднительна ввиду высокой поверхностной энергии частиц графита ультрадисперсного размера, приводящей к агломерации диспергируемых частиц.

В рамках данной работы была поставлена задача оценки влияния различных способов диспергирования графита на его размеры, кристаллическую структуру и содержание кислорода.

В качестве исходного материала использовали микронизированный порошок высокочистого природного графита, который получали путем механического размола в ударно-отражательной мельнице. В результате получали частицы со средним размером порядка 8–10 мкм. Дальнейшее диспергирование осуществляли посредством интеркалирования полученного порошка как химическим, так и электрохимическим способом. Электрохимическое окисление осуществляли в гальваностатическом режиме при плотности тока на дисперсном графитовом электроде 100 мА/г. Окисление проводили в 70-% и в 98-% серной кислоте. Химическое диспергирование проводили в смеси концентрированных серной и азотной кислот при температуре 90°C.

Измерения средних размеров частиц диспергированных графитов осуществляли методом рентгеновской дифрактометрии. Данный метод позволяет очень точно рассчитать размеры первичных частиц в агломерированных частицах, а также одновременно извлечь информацию о других важных параметрах кристаллической структуры, таких как степень графитации. В таблице 1 приведены параметры кристаллической структуры порошков графита диспергированных различными способами.

**Таблица 1**

**Параметры кристаллической структуры порошков**

Способ получения образца	<i>hkl</i>	2 $\Theta$ , град	$d_{hkl}$ , нм	$H_{cp}$ , нм	$D_{cp}$ , нм	$\gamma$ , %
Исходный	002	26,44	0,3368	24,1	32,8	83,6
	110	77,31	0,1232			
Химическое диспергирование	002	26,40	0,3373	20,2	36,7	77,8
	110	77,29	0,1233			
Электрохимическое диспергирование в 98-% кислоте	002	26,31	0,3384	10,9	12,5	64,6
	110	77,43	0,1232			
Электрохимическое диспергирование в 70-% кислоте	002	26,36	0,3378	16,5	20,0	71,9
	110	77,38	0,1232			

Полученные данные показывают, что в результате интеркалирования происходит существенное уменьшение размеров первичных частиц, как в диаметре, так и по толщине. Наиболее эффективным способом диспергирования с точки зрения снижения размеров является электрохимическое окисление в 98-% серной кислоте. В результате такой обработки происходит образование интеркалированного соединения 1 степени внедрения. Появление воды в электролите (в случае 70-% кислоты) приводит к торможению процесса интеркаляции и увеличению интенсивности процесса окисления поверхности графита.

Далее было проведено исследование влияния сообщаемого количества электричества на содержание кислорода и серы в образце диспергированного графита.

Установлено, что увеличение сообщаемой дисперсному графитовому электроду емкости приводит к значительному увеличению содержания серы и кислорода в образце. Известно, что при электрохимическом окислении графита протекают процессы образования бисульфата графита с одновременным «переокислением» графита, т. е. с образованием кислородсодержащих поверхностных групп. Таким образом, зная элементный состав окисленного графита можно судить о соотношении углерода к кислороду в составе интеркалированных сульфат ионов и в виде кислородсодержащих групп. В таблице 2 представлена зависимость атомного соотношения углерод:кислород (общий, сульфатный, оксидный) от количества прошедшего через ячейку электричества.

**Таблица 2**

**Соотношение С:О в окисленных графитах**

Q, мАч/г	Соотношение С:О		
	Общий кислород	Сульфатный	Оксидный
200	12:1	18:1	33:1
400	3:1	11:1	17:1
600	2,7:1	25:1	5:1
800	1,8:1	6:1	2,5:1

Видно, что при увеличении проходимого через ячейку электричества происходит увеличение общего содержания кислорода. При малых значениях  $Q = 200$  мАч/г, достаточных для образования I-II степени внедрения, практически весь кислород содержится в виде интеркалированных сульфат ионов. При увеличении пропускаемого количества электричества сверх необходимого для образования I степени внедрения, наблюдается резкий рост кислорода, содержащегося в функциональных группах. Необходимо отметить, что увеличение содержания кислорода, содержащегося в функциональных группах, будет способствовать диспергированию частиц графита, однако чрезмерное «переокисление» графита также нежелательно, т. к. приводит к повреждению структуры графита и резкому снижению электропроводности. Исходя из полученных данных, оптимальным значением количества электричества, проходимого через ячейку, представляется диапазон от 400 до 500 мАч/г.

Повысить степень диспергирования графита, согласно литературным данным, можно с помощью операции ультразвуковой обработки. Для оценки влияния УЗ-обработки на размер частиц графита провели обработку водной 10%-суспензии химически окисленного графита. В таблице 3 представлены параметры кристаллической структуры образцов графита до УЗ-обработки и образцов после УЗ-обработки, разделенных на 2 фракции посредством центрифугирования при 2000 G в течение 60 минут.

Рентгеноструктурный анализ показал, что порошок исходного графита (графита после химического окисления) представляет собой смесь из крупных не диспергированных частиц и достаточно тонких частиц с толщиной порядка 12 нм. В процессе УЗ-обработки под действием кавитационных сил происходит отслаивание наноразмерных частиц.

Таблица 3

**Параметры кристаллической структуры образцов после УЗ-диспергирования**

Способ получения образца	$hkl$	$2\Theta$ , град	$d_{hkl}$ , нм	$H_{cp}$ , нм	$D_{cp}$ , нм	$\gamma$ , %
Исходный	002	26,40	0,3373	20,2	36,7	77,8
	110	77,29	0,1233			
Осадок после центрифугирования	002	26,53	0,3357	29,8	–	96,7
	110	77,43	0,1232			
Коллоидный раствор	002	26,52	0,3358	12,2	–	95,2
	110	–	–			

Таким образом показано, что сочетанием методов электрохимического окисления и механохимической активации можно получать ультрадисперсные графитовые материалы с прогнозируемыми параметрами кристаллической структуры, составом поверхностных функциональных групп.

# КОНИЧЕСКИЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ И ИХ ОСОБЕННОСТИ

Бредихина А.С.<sup>1,2</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>1</sup>, Караева А.Р.<sup>1</sup>, Жукова Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

bredikhina@phystech.edu

В данной работе методом химического осаждения из газовой фазы были синтезированы углеродные нанотрубки, содержащие конические углеродные наноструктуры. Полученный продукт был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии (JEOL JEM-2010). Были проанализированы углы при вершине конусов и предложен механизм их формирования. Проведено сравнение наблюдаемых углов при вершине конических нанотрубок в зависимости от наличия в них остаточного катализатора.

Углеродные нанотрубки (УНТ) были получены методом химического осаждения из газовой фазы с использованием в качестве сырья этанола [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH], активатора роста – тиофена [C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S], предшественника катализатора – ферроцена [(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe]. Синтез УНТ проводился в кварцевом реакторе при температуре 1150–1200°C в потоке водорода при давлении 1 бар. Трёхкомпонентную смесь [C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + 0,5% C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>S + 1% (C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Fe] подавали в реактор с помощью ультразвукового небулайзера – прибора, переводящего жидкую реакцию смесь в мелкодисперсный аэрозоль, который попадал в поток водорода (газ-носитель), направленный в реактор синтеза УНТ.

При исследовании полученного материала методом просвечивающей электронной микроскопии были обнаружены цилиндрические нанотрубки и конические структуры, как содержащие в полости катализатор (рис. 1а), так и полые (рис. 1б). Углы при вершине конусов изменялись в диапазоне от ~3° до ~60°. С наибольшей частотой встречались конические структуры длиной более 100 нм и углами при вершине ~3–12°, не содержащие катализатора.

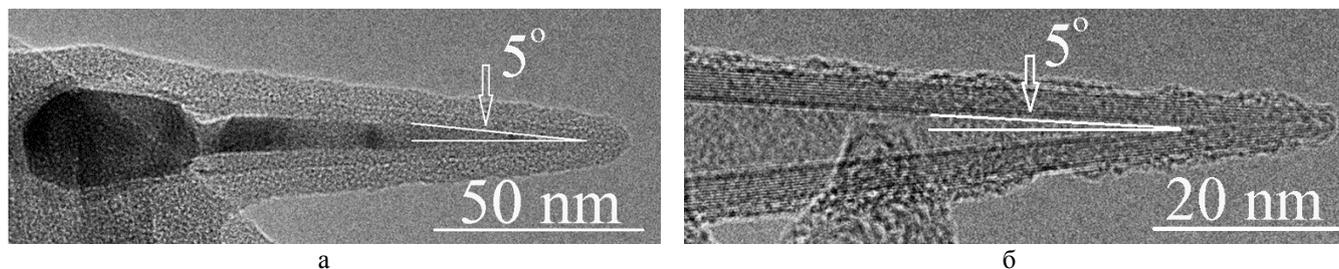


Рис. 1. Конические УНТ с полууглом при вершине ~5°. УНТ, содержащая остаточный катализатор Fe (а); УНТ без катализатора в полости (б). Полуугол ~5° может быть образован только путем спиральной свертки графенового листа

Разнообразные конические структуры ранее описывались в литературе [1–4]. Согласно [3], одиночные изолированные конусы могут быть образованы только с пятью углами при вершине: 112,9°, 83,6°, 60°, 38,9° и 19,2°. Это явление связано с ограниченным числом возможных введений пентагонов в сворачиваемую и соединяемую в единый конус графеновую плоскость. В нашей работе к вышеобозначенным конфигурациям можно отнести, например, коническую нанотрубку с углом при вершине ~19°. Следовательно, при синтезе нашего продукта реализуется и другой механизм образования конусов, отличный от предложенного в статье [3].

В работе [2] конические структуры были классифицированы на три основных типа: первый тип структуры состоит из центральной углеродной нанотрубки со спирально закрученными листами графена; второй тип также состоит из центральной нанотрубки, но его стенки выполнены из концентрических цилиндров графеновых листов с постепенным уменьшением толщины вдоль

длины; третья структура представляет собой концентрически свернутые графеновые слои, сужающиеся к ее вершине (рис. 2).

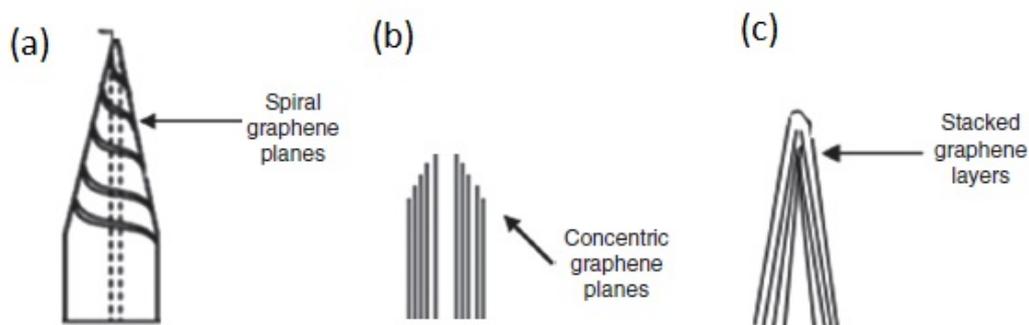


Рис. 2. Различные структуры стенок, наблюдаемые для конических структур углеродных нанотрубок: спиральные графеновые листы (а); концентрические графеновые слои (б); свернутые в конусы графеновые слои (с) [2]

В нашей работе из анализа ТЕМ-изображений стенок конусов и статистики полученных углов можно прийти к выводу, что при данных условиях синтеза конические структуры образуются в ряде случаев путем спиральной свертки [4]. При этом углы при вершине конусов не зависят от наличия или отсутствия металла внутри данных структур (рис. 1), при малых углах ( $3\text{--}10^\circ$ ) преобладают конусы без катализатора, в остальных случаях, с увеличением угла чаще встречаются конусы с закапсулированным металлом.

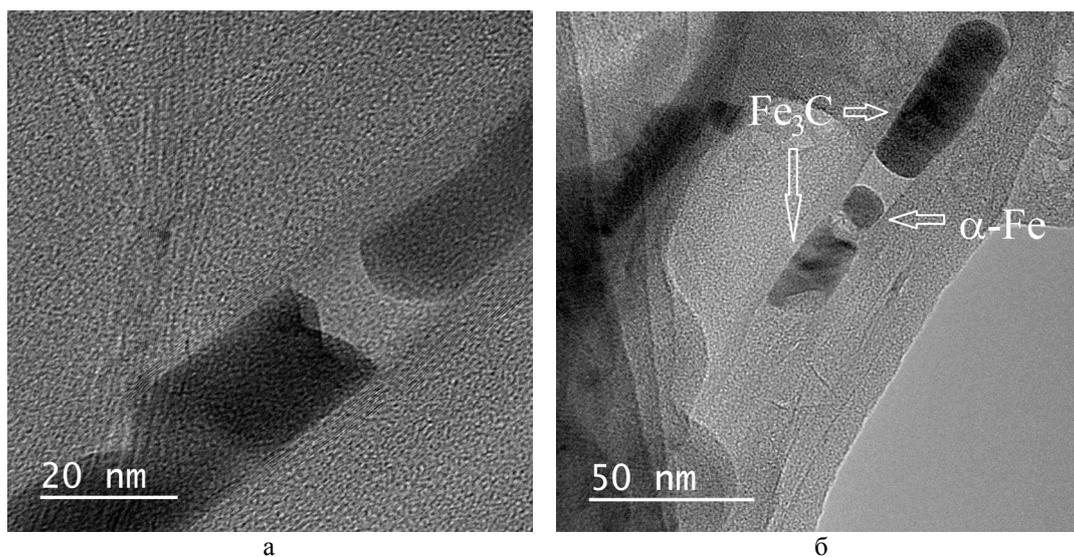


Рис. 3. Разрушение частицы катализатора внутри нанотрубки

В конических нанотрубках, содержащих катализатор, часто происходит явление разрыва частицы на две и более части, связанное с давлением сужающихся стенок нанотрубок. Катализатор утоняется в поперечном направлении и удлиняется в направлении вдоль оси роста трубки. Разрыв происходит подобно разрыву при деформации растяжения, в некоторых случаях наблюдается разрыв частицы по типу «чашка-конус». На рис. 3б видно, что в местах приложения наибольшего давления происходит переход из чистого  $\alpha\text{-Fe}$  в карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eksioglu B., Nadarajah A. Carbon. 2006. V. 44. P. 360–373.
2. Dumpala S., Bhimarasetti G., Gubbala S. et al. Smart Materials. 2008. P. 22-1–22-15.
3. Krishnan A., Dujardin E., Treacy M.M.J. et al. Nature. 1997. V. 388. P. 451–454.
4. Blank V., Polyakov E., Kulnitskiy B. et al. Thin Solid Films. 1999. V. 346. P. 86–90.

## СТАБИЛЬНОСТЬ И СТРУКТУРА Co – КАТАЛИЗАТОРОВ ПРОЦЕССА ФИШЕРА – ТРОПША НАНЕСЕННЫХ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ

**Бурцев А.А., Черняк С.А., Егоров А.В., Иванов А.С., Савилов С.В., Лунин В.В.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

burtsev.msu@gmail.ru

Процесс Фишера – Тропша заключается в синтезе углеводородов из синтез-газа. Данный синтез катализируется металлами VIII группы, среди которых лишь Co, Fe одновременно обладают высокой активностью, не образуют карбонилы и сравнительно недорогие. В качестве носителей предлагается использовать углеродные наноматериалы, которые инертны относительно металла, не образуют шпинелей и обладают высокой теплопроводностью, что уменьшает риск локальных перегревов и спекания частиц активной фазы. Среди них особое внимание привлекают углеродные нанотрубки, так как данный материал структурирован, обладает химической устойчивостью и жёсткостью, высокой удельной площадью поверхности, в то время как цена на него падает, а объёмы производства постоянно растут [1]. Вместе с тем, на сегодняшний день информации по стабильности и структуре таких катализаторов очень мало. В настоящей работе исследуется стабильность Co катализатора, нанесенного на углеродные нанотрубки, функционализированные кислородными группами.

Многостенные УНТ синтезировали методом каталитического пиролиза гексана из газовой фазы в присутствии порошкового катализатора Co-Mo/MgO. Для функционализации УНТ кислородом материал подвергали окислению в концентрированной HNO<sub>3</sub> при кипячении. Кобальтовые катализаторы с расчётным содержанием металла 20 масс. % синтезировали методом пропитки из раствора нитрата.

Каталитические испытания в процессе Фишера – Тропша, проводили на установке высокого давления, в условиях: T = 200–220°C, P = 20 атм., скорости потоков газов H<sub>2</sub>:CO:N<sub>2</sub> = 40:20:10 мл/мин., соотношении H<sub>2</sub>:CO = 2:1 в течение двух недель. Отработанный катализатор изучали методом ПЭМ (рис. 1).

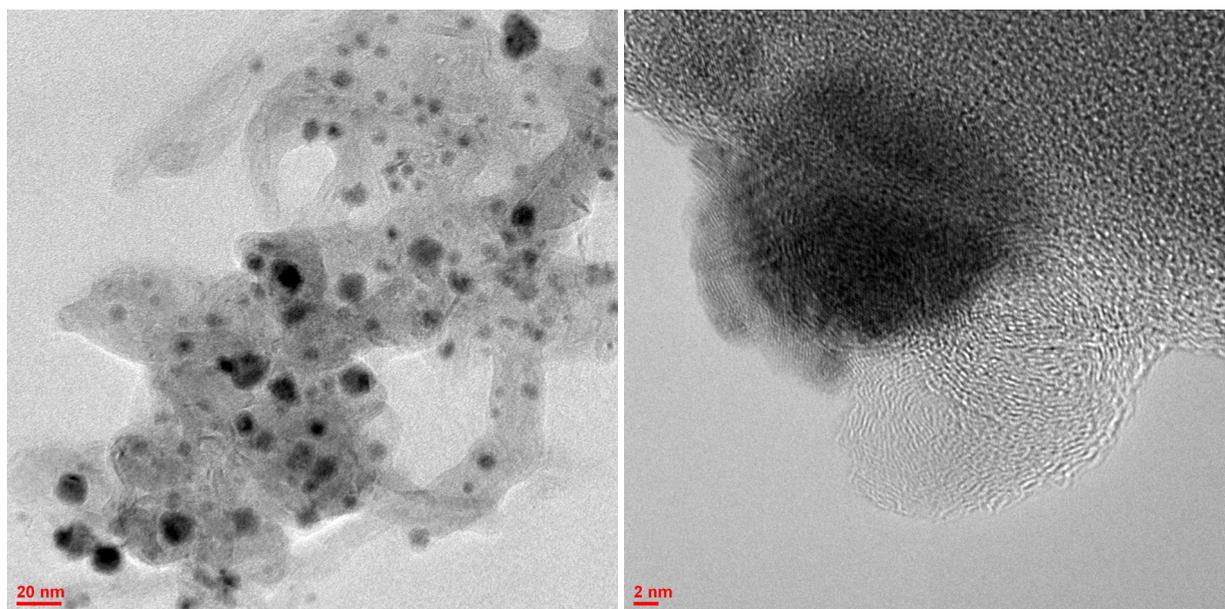


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ отработанного катализатора

Полученные продукты реакции исследовали методом ГЖХ (рис. 2).

Обнаружено, что катализатор способствуют образованию преимущественно фракции углеводородов C<sub>10</sub>-C<sub>17</sub> (рис. 2). Конверсия не менялась на всем протяжении синтеза. Показатели

селективности по фракции  $C_{5+}$ , сопоставимы с показателями, полученными на классических носителях, таких как  $Al_2O_3$  [2].

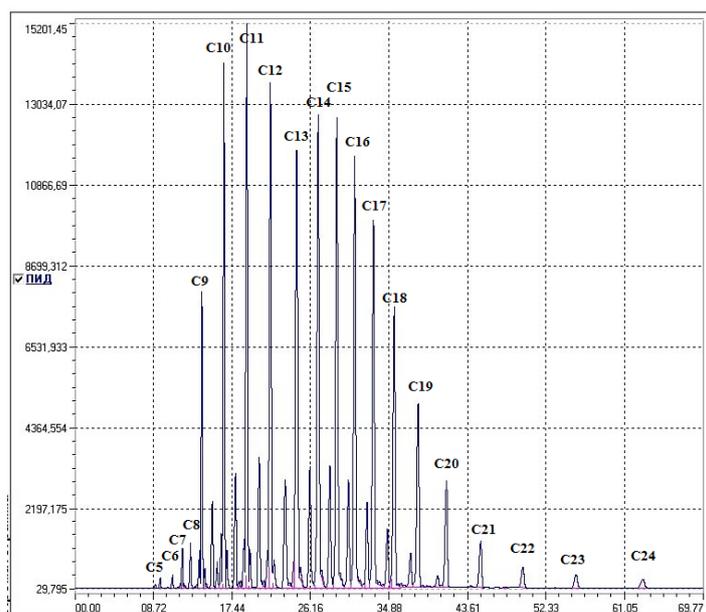


Рис. 2. Хроматограмма жидких продуктов

**Таблица**

**Результаты каталитических испытаний**

Конверсия CO, %	$\alpha$	G, $\Gamma(-CH_2)/\Gamma_{кат} * \mu$	Селективность			
			$S_{CO_2}$ , %	$S_{CH_4}$ , %	$S_{C_2-C_4}$ , %	$S_{C_{5+}}$ , %
22	0,9	0,24	2	12	13	73

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00390.*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Chernyak S.A., Suslova E.V., Ivanov A.S. et al. Applied Catalysis A. General. 2016. V. 523 P. 221–229.
2. Yang J.-Il, Yang J.H., Kim H.-J. et al. Fuel. 2010. V. 89. N 1. P. 237–243.

# АДСОРБЦИЯ НИТРОФЕНОЛОВ УГЛЕРОДНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ НА ОСНОВЕ ГРАФИТИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА

Валинурова Э.Р.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, г. Уфа

<sup>2</sup> Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

valinurova\_elvira@mail.ru

Известно, что наиболее распространенными адсорбентами для очистки воды являются активные угли [1–3]. Причем исходным сырьем для их получения могут быть природные материалы (целлюлоза), отходы пищевой промышленности (шелуха рисовая, подсолнечника, ореховая скорлупа) и отходы нефтяной промышленности (пеки, мазуты и др.) [4]. В данной работе были получены адсорбенты на основе отходов производства медицинских углеродных салфеток из графитированного углеродного волокна. В качестве связующих были использованы остаток крекинга мазута М-100 и нефтяной пек с температурой размягчения 170°C. Характеристики полученных адсорбентов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные характеристики углеродных композитов

Адсорбент	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Предельный адсорбционный объем по парам бензола, см <sup>3</sup> /г	Средний диаметр пор, Å	Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г ГОСТ 4453-74	Адсорбционная активность по йоду, % ГОСТ 6217-74
ГУВ:Пек	65	0,10	5,5	374	17,5
ГУВ:Мазут	125	0,05	2,9	273	28,9

Адсорбционные свойства полученных адсорбентов по отношению *o*-, *m*-, *n*-нитрофенолам изучали в статических условиях. Установлено, что адсорбционное равновесие сорбент-сорбат достигается за 5–10 минут.

Для более детального описания сорбционных свойств адсорбентов были построены изотермы адсорбции, внешний вид которых характеризует возможные взаимодействия сорбата с поверхностью адсорбентов (рис. 1). По спрямленным изотермам адсорбции в координатах уравнения Лэнгмюра определяли значения предельной величины адсорбции ( $a_m$ , мг/г) и константы сорбционного равновесия ( $K$ ) (табл. 2).

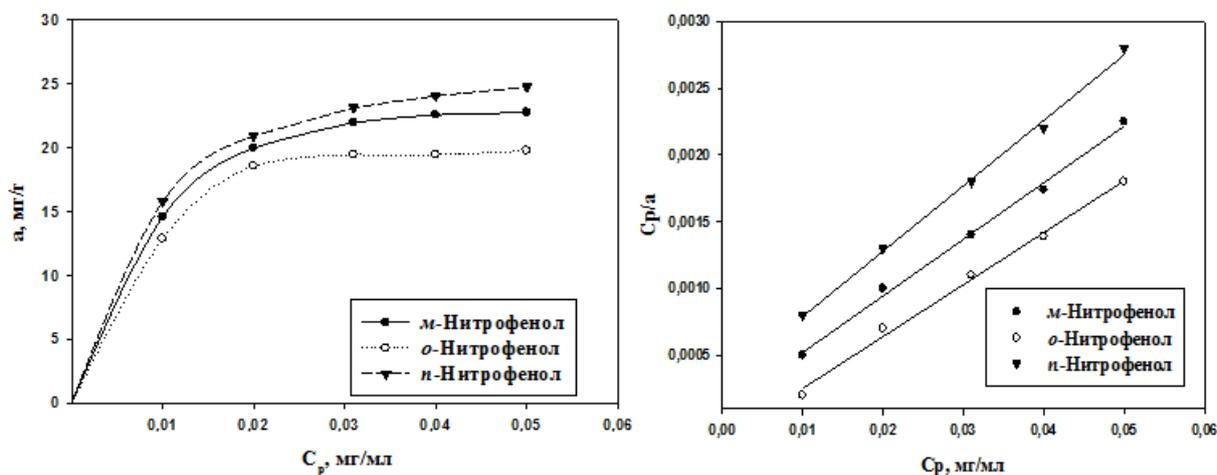


Рис. 1. Изотермы адсорбции *m*-, *p*-, *o*-нитрофенолов на углеродном адсорбенте ГУВ:Мазут при 24°C и их спрямление

Параметры адсорбции нитрофенолов на углеродных адсорбентах ГУВ:Мазут и ГУВ:Пек при  $T = 24^{\circ}\text{C}$

Сорбат	$a_m$ , мг/г	K	R, %
ГУВ:Мазут			
<i>o</i> -нитрофенол	69,4	285	75
<i>n</i> -нитрофенол	70,4	357	76
<i>m</i> -нитрофенол	74,6	455	79
ГУВ:Пек			
<i>o</i> -нитрофенол	67,0	277	80
<i>n</i> -нитрофенол	71,4	769	77
<i>m</i> -нитрофенол	71,9	806	85

Установлено, что повышение температуры способствует усилению адсорбции. По-видимому, это связано с увеличением кинетической энергии адсорбатов. На рис. 2 в качестве примера приведены изотермы адсорбции *m*-нитрофенола на адсорбенте ГУВ:Мазут при различных температурах.

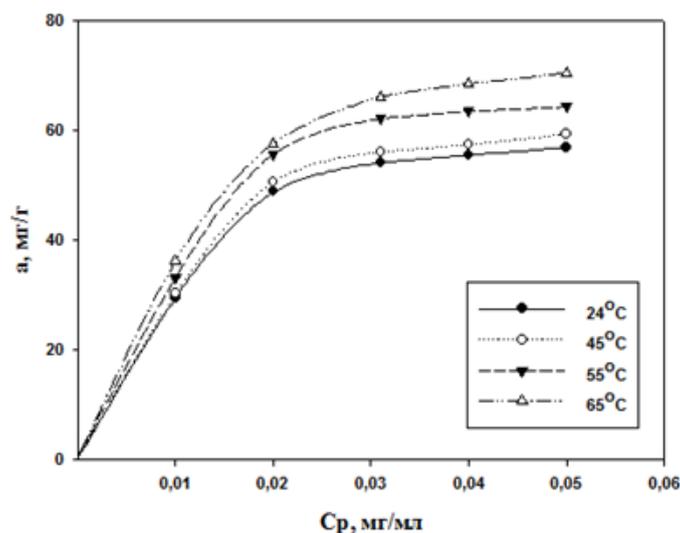


Рис. 2. Изотермы адсорбции *m*-нитрофенола на углеродном адсорбенте ГУВ:Мазут при различных температурах

Расчитанные термодинамические параметры адсорбции нитрофенолов свидетельствуют о физическом характере адсорбции. Энтальпия меняется в интервале 12–17 кДж/моль. Расчет изменения энергии Гиббса подтвердил, что адсорбция нитрофенолов на полученных адсорбентах идет самопроизвольно. Энергия Гиббса имеет отрицательные значения и меняется от 10 до 15 кДж/моль.

Для описания кинетики адсорбции нитрофенолов были использованы кинетические модели псевдопервого и псевдвторого порядков, позволяющих выявить влияние химической стадии [5, 6]. Для моделей адсорбции были рассчитаны соответствующие константы скоростей ( $K_1$ ,  $K_2$ ) процесса адсорбции и коэффициенты детерминации линейных зависимостей,  $R^2$  (табл. 3). Из приведенных данных видно, что получены высокие коэффициенты детерминации, что позволяет судить, о применимости обеих моделей как псевдопервого, так и псевдвторого порядка. То есть при адсорбции нитрофенолов на полученных адсорбентах происходит не только активные взаимодействия сорбат-сорбент, но и также межмолекулярное взаимодействие адсорбирующихся веществ.

**Экспериментальные данные кинетики адсорбции нитрофенолов  
на углеродных адсорбентах при комнатной температуре**

Сорбент	$a_{\text{эксп. равн.}}$ , мг/г	Модель кинетики					
		$K_1$ , мин <sup>-1</sup>	$a_{\text{равн.}}$ , мг/г	$R^2$	$K_2$ , г/мг*мин	$a_{\text{равн.}}$ , мг/г	$R^2$
<i>o</i> -Нитрофенол							
(ГУВ:Мазут)	5,32	0,4124	2,46	0,98	0,9809	5,43	0,99
(ГУВ:Пек)	7,52	0,1132	3,16	0,98	0,1466	7,69	0,99
<i>m</i> -Нитрофенол							
(ГУВ:Мазут)	6,62	0,3964	6,92	0,98	0,9867	7,04	0,99
(ГУВ:Пек)	7,21	0,0748	1,93	0,95	0,0925	7,63	0,99
<i>p</i> -Нитрофенол							
(ГУВ:Мазут)	3,26	0,0363	1,93	0,99	0,0804	3,37	0,98
(ГУВ:Пек)	3,96	0,1237	2,24	0,94	0,1757	4,62	0,98

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубева Н.С. Техника и технология пищевых производств. 2012. № 1. С. 143–146.
2. Горелкина А.К. Разработка технологии адсорбционной очистки сточных и природных вод от хлорфенола и фенола активными углями. Дисс. канд. хим. наук. Кемерово. 2006. С. 140.
3. Красильникова О.К., Кулькова Т.А., Ларин А.В. Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 4. С. 369–373.
4. Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В. Химия растительного сырья. 2004. № 2. С. 67–71.
5. Фазылова Г.Ф., Валинурова Э.Р., Кудашева Ф.Х. Перспективные материалы. 2014. № 11. С. 34–40.
6. Романцова И.В., Бураков А.Е., Кучерова А.Е. Изучение кинетики процесса жидкофазной адсорбции органических веществ на гибридных наноструктурированных углеродных сорбентах. Конференция «Современные наукоемкие инновационные технологии». 2014.

# АЛМАЗНЫЕ И УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Витязь П.А.<sup>1</sup>, Сенють В.Т.<sup>2</sup>, Афанасьев В.П.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Президиум Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

vitiaz@presidium.bas-net.by

Актуальными задачами в области синтеза новых алмазных поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) и композиционных материалов (КМ) является снижение их себестоимости и улучшение их эксплуатационных характеристик. Исключение связующих, катализирующих обратное превращение алмаз–графит, а также применение наноструктурированных порошков алмаза позволит увеличить температуру и активировать процесс спекания, существенно улучшить физико-механические характеристики синтезируемых алмазных материалов.

Традиционно используемые для этих целей порошки синтетического алмаза имеют достаточно низкий порог графитизации, обусловленный наличием примесей металлов-катализаторов. Еще одна проблема состоит в значительной хрупкости шлиф- и микропорошков синтетического и природного алмаза, что приводит к скалыванию режущей кромки, ухудшению качества поверхности обрабатываемого материала и преждевременному выходу из строя алмазного инструмента. Поэтому ПСТМ, полученные на основе наноструктурированных порошков алмаза, либо на основе композиций, включающих алмазные нано- и микропорошки, также будут обладать улучшенными физико-механическими характеристиками, в том числе и более высокой трещиностойкостью, что важно при эксплуатации алмазного инструмента [1].

В этой связи представляется перспективным использование в качестве альтернативного алмазного сырья наноструктурированных микро- и шлифпорошков импактных алмазов Попигайского месторождения (Россия), имеющих кубическую и гексагональную решетки и характеризующихся отсутствием катализаторов графитизации [2]. Размер кристаллитов структурных составляющих импактных алмазов (кубической и гексагональной) находится в нанометровом диапазоне, что обеспечивает их высокую абразивную способность по сравнению с природными и искусственными техническими алмазами. При этом удельная площадь поверхности  $S_{уд}$  порошков значительно ниже, чем у наноалмазов и сравнима с  $S_{уд}$  крупнозернистых алмазных порошков. Эти факторы наряду с более высокой степенью дефектности алмазных зерен способствуют улучшению спекаемости под давлением алмазных зерен между собой и повышению качества их взаимодействия со связкой.

Разработана технология химико-термического модифицирования импактных алмазов кремнием и титаном, позволяющие получать композиционные порошки импактного алмаза, обеспечивающие повышенное алмазоудержание в матрице [3]. На основе импактных алмазов и наномеханокомпозита Fe-Ti получен сверхтвердый полифазный (алмаз–лонсдейлит) материал с мультимодальной нано- и микроуровневой структурой и повышенной адгезией алмазных зерен к связке. За счет использования в качестве связки наномеханокомпозитов системы Fe-Ti спекание материала на основе импактных алмазов осуществляется в диапазоне давлений 2–4,5 ГПа, что на 30–50% ниже, чем для композитов на основе алмазов АСМ.

Комплексное механохимическое и термобарическое воздействие на нанопорошки алмаза и КНБ способствуют формированию в них метастабильных структурно-фазовых состояний, а управляемое термобарическое воздействие позволяет осуществить переход системы в стабильное состояние с новыми структурно-фазовыми параметрами, определяющими повышенные физико-

механические и абразивные свойства синтезируемого материала. Тонкодисперсная структура сверхтвердого композиционного материала определяет его высокую износостойкость и способствует формированию при обработке деталей поверхности с низкой шероховатостью. Это позволяет создать новое поколение металлообрабатывающего инструмента, предназначенного для работы на современных высокопроизводительных станках. Использование наноалмазов детонационного синтеза для получения сверхтвердых инструментальных материалов позволяет получать композиционные наноматериалы с высокодисперсной зеренной структурой, недостижимой для большинства других сверхтвердых материалов. Показано, что применение инструмента на основе синтезированных алмазных наноматериалов повышает точность финишной обработки, снижает дефектность поверхностного слоя обработанных изделий [4].

В различных технологиях инженерии поверхности в качестве модификаторов широкое применение получили углеродные наноматериалы (углеродные нанотрубки, фуллерены, графен, шунгитовый углерод, наноалмазы, алмазосодержащая детонационная шихта) [5, 6], позволяющие эффективно изменять структуру объемных композиционных материалов, сплавов и покрытий, тем самым, способствуя повышению механических и триботехнических характеристик изделий на их основе.

Эффективно применение различных форм нанокремния при получении покрытий. Например, частицы наноалмазов, соосаждаясь с ионами хрома в процессе электрохимического осаждения, выступают в качестве дополнительных центров кристаллизации и способствуют формированию более дисперсной структуры покрытия. Размер микрокристаллитов в покрытиях при модифицировании наноалмазами снижается от 70–90 нм (для «чистого» хрома) до 40–50 нм (при содержании наноалмазов в электролите 5–6 г/л). Общая пористость покрытия при этом уменьшается от 12–15% до 3–8% и при толщине покрытия свыше 10 мкм в нем отсутствует сквозная пористость.

Добавка частиц нанокремния в электролит для микродугового оксидирования алюминия и его сплавов увеличивает скорость формирования керамического покрытия и его толщину в 1,5–2,8 раза, достигая 180–240 мкм. Модифицированные углеродными наночастицами керамические покрытия характеризуются более дисперсной однородной структурой с меньшей пористостью, благодаря чему обеспечивается их повышенная коррозионная стойкость [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П.А., Жорник В.И., Ильющенко А.Ф. и др. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. Минск: Беларус. навука. 2013. 381 с.
2. Афанасьев В.П., Похиленко Н.П. Инноватика и экспертиза. 2013. Вып. 1(10). С. 8–15.
3. Витязь П.А., Сенюць В.Т., Жорник В.И. и др. Вестник Витебского государственного технологического университета. 2016. № 1(30). С. 62–73.
4. Витязь П.А., Сенюць В.Т., Жорник В.И. Порошковая металлургия в Беларуси: вызовы времени. Минск: Беларуская навука. 2017. С. 367–399.
5. Витязь П.А., Жорник В.И. Известия НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. 2017. № 3. С. 30–46.
6. Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kolmakov A.G. et al. Inorganic Materials: Applied Research. 2016. V. 7. N 4. P. 478–481.
7. Комаров А.И., Рожкова Н.Н., Золотая П.С. и др. Актуальные вопросы машиноведения: сб. науч. тр. ОИМ НАНБ. 2018. Вып. 7. С. 369–372.

## ИОННОЕ ОБЛУЧЕНИЕ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК КАК МЕТОД ИЗМЕНЕНИЯ ИХ СВОЙСТВ

**Воробьева Е.А.<sup>1</sup>, Шемухин А.А.<sup>1</sup>, Балакшин Ю.В.<sup>1</sup>, Чеченин Н.Г.<sup>1</sup>, Кушкина К.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup> Физический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова,  
Москва

vorkate89@mail.ru

Обычно для функционализации поверхности углеродных нанотрубок используются химические методы, однако при этом остается множество побочных включений, также данный процесс сложно контролируемый. Для модификации структуры многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) был предложен метод ионного облучения. Модификация структуры при ионном воздействии выражается в последовательном воздействии на поверхностные слои нанотрубок путем образования дефектов в приповерхностных слоях  $sp^2$  углеродной кристаллической решетки (увеличение  $sp^3$  связей).

Структура и рельеф поверхности влияет на характер взаимодействия нанотрубок с внешней средой, соответственно влияет на их физические свойства, например, гидрофильность / гидрофобность поверхности массива УНТ, образование связей углеродных нанотрубок с полимерной матрицей в композите, а также на механизм переноса энергии через нее. При этом стабильность физических свойств исходных МУНТ делают этот материал привлекательной и удобной основой для дальнейших нанотехнологических процессов. На этом основано огромное поле применений МУНТ, включая диоды, биосенсоры, фильтры, суперконденсаторы и т.д.

Изучались массивы ориентированных углеродных нанотрубок, полученные в лаборатории НИИЯФ МГУ, со средним диаметром 80 нм, а также коммерческие МУНТ диаметром 14 и 28 нм. Массивы ориентированных и неориентированных УНТ подвергались облучению ионными пучками на ускорителе HVEE-500 ( $He^+$ , энергия 80 кэВ, флюенсы от  $5 \cdot 10^{13}$  до  $10^{17}$  ион/ $cm^2$ ).

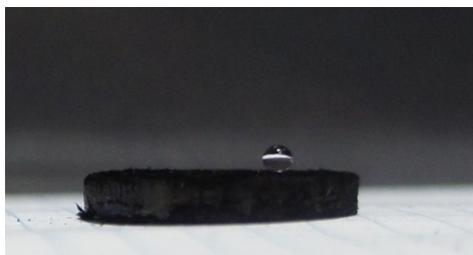
В данной работе было установлено, что с помощью ионного облучения можно получать гидрофобные, гидрофильные и супергидрофильные поверхности. Было показано, что образование дефектов в многослойных углеродных нанотрубках под влиянием ионного облучения происходит в два этапа: прежде образуются точечные дефекты, т.е. образуются разрывные связи, а затем при определенной критической дозе связи сшиваются. При облучении МУНТ ионами мы создаем точечные дефекты – оборванные связи, которые в последствии реагируют с кислородом, образуя микрорельеф поверхности. Состояние, когда жидкость не заполняет шероховатости и реальная площадь контакта поверхности с жидкостью уменьшается по сравнению с гладкой поверхностью называется состоянием Касси (рис. 1а). При увеличении дозы количество и плотность оборванных связей возрастает настолько, что они начинают сшиваться между собой. Также дефекты перестают быть точечными и образуются дефектные области достаточного большого размера, чтобы состояние Касси перешло в состояние Венцеля – жидкость заполняет шероховатости и реальная поверхность твердого тела увеличивается (рис. 1б).



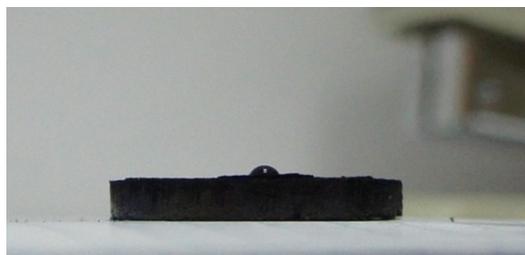
Рис. 1. (а) Состояние Касси; (б) состояние Венцеля

При облучении дозами выше  $10^{16}$  ионов/см<sup>2</sup> диаметр нанотрубок значительно увеличивается.

На рисунках 2, 3 приведены фотографии микрокапель на образцах МУНТ «ТМ» и «ТМД», соответственно, облученных различными дозами. Из микрофотографий видно, что чем больше диаметр нанотрубок, тем большая доза требуется для уменьшения угла смачиваемости после достигнутой супергидрофобности.

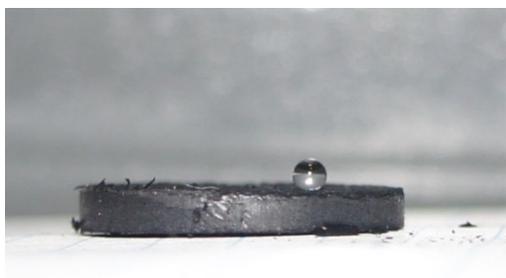


а

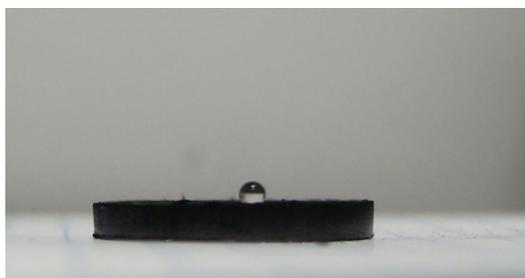


б

Рис. 2. Измерение краевого угла смачивания для МУНТ «ТМ», облученных различными дозами  
а)  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, б)  $3 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.



а



б

Рис. 3. Измерение краевого угла смачивания для МУНТ «ТМД», облученных различными дозами  
а)  $10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, б)  $4 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>.

Результаты повторяются для углеродных нанотрубок разного диаметра при использовании параметра DPA / диаметр УНТ (рис. 4).

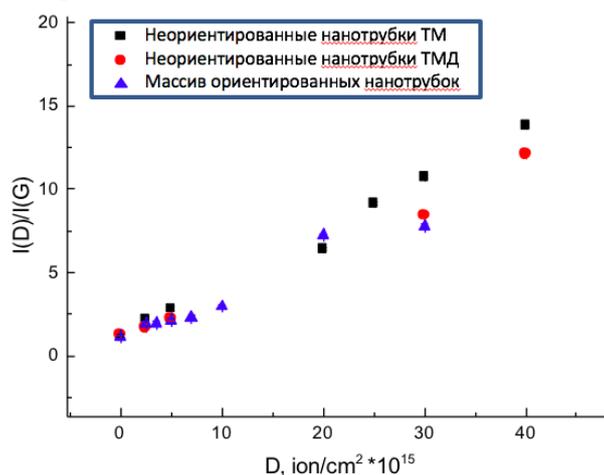


Рис. 4. Зависимость отношений интенсивностей пиков  $I(D)/I(G)$  углеродных нанотрубок от дозы их облучения.

Мы изменяем структуру УНТ с помощью ионного облучения контролируемым образом. Мы можем менять тип проводимости, разрушая верхние оболочки нанотрубок, а также можем имплантировать в структуру углеродных нанотрубок необходимые примесные атомы на необходимую глубину.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 18-72-00149).*

# ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ ФИЛЬТРЫ НА ОСНОВЕ УНТ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО УДАЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

**Воробьева Е.А.<sup>1</sup>, Elsehly Emad M.I.<sup>2</sup>, Чеченин Н.Г.<sup>1</sup>, Макунин А.В.<sup>1</sup>, Motaweh H.A.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына  
МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup> Факультет науки, Университет Даманхур, г. Даманхур, Египет

vorkate89@mail.ru, elsehlyfigo@yahoo.com, nchechenin@yandex.ru

Одной из наиболее важных проблем современного мира является нехватка воды и загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами. Данная работа направлена на исследование возможности удаления свинца с помощью функционализированных многостенных углеродных нанотрубок (MWNTs) из водного раствора. Эффективность фильтрации Pb (II) из водного раствора с использованием исходных (P-MWNT) и функционализированных фильтров MWNT (F-MWNT) была исследована в зависимости от концентрации ионов Pb (II), pH и массы фильтра. MWNT были синтезированы методом CVD и модифицированы с использованием двух дополнительных обработок: очистки (с использованием смеси соляной кислоты и перекиси водорода) и функционализации (с использованием азотной кислоты). На адсорбцию в значительной степени влияют значение pH раствора и состояние поверхности нанотрубок, что может контролироваться обработкой их обработки. Морфология первичных и функционализированных фильтров была исследована с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS) для оценки распределения внешнего диаметра и содержания элементов, нанесенных на фильтры. Механизм адсорбции Pb (II) на поверхностных функциональных группах функционализированных МУНТ подтвержден спектром FTIR. Было обнаружено, что по сравнению с P-MWNTs, F-MWNTs имеют более низкую степень запутанности и уменьшенные диаметры нанотрубок [1]. Результаты показали, что процентное удаление и адсорбционная способность свинца заметно увеличивались с уменьшением внешнего диаметра из-за большей удельной площади поверхности (SA). Максимальная адсорбционная емкость строго положительно коррелировала с содержанием поверхностного кислорода, указывая на то, что адсорбция свинца на MWNTs значительно увеличивается с увеличением содержания кислорода и уменьшается с уменьшением SA [2]. Химическое взаимодействие между свинцом и карбоксильными группами MWNT может быть одним из основных механизмов адсорбции. Изотермы адсорбции хорошо описаны моделью Ленгмюра. Фильтры на основе F-MWNT могут быть повторно использованы в нескольких циклах регенерации с высокой производительностью. Таким образом, фильтры F-MWNT могут быть перспективным кандидатом как адсорбент для удаления тяжелых металлов из сточных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Elsehly E.M., Chechenin N.G., Makunin A.V. et al. Functionalized carbon nanotubes based filters for chromium removal from aqueous solutions. *Water science & Technology*. 2017. V. 75(7). P. 1564.
2. Rao G.P., Lu C.Y., Su F.S. Sorption of divalent metal ions from aqueous solution by carbon nanotubes: A review. *Separation and Purification Technology*. 2007. V. 58(1). P. 224–231.

# УСТОЙЧИВОСТЬ ТОНКОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФОЛЬГИ К ПЕРЕПАДУ ДАВЛЕНИЯ

Вэй Зин Хлаинг, Хтет Вин Аунг

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

waizinhlaing99@gmail.com

Углеродная фольга (УФ) является критическими компонентами во многих космических плазме инструментов (например, [1-3]). (УФ) производятся из чистого углерода, который абсорбируется на стеклянные слайды. Они имеют разную толщину которые обычно указаны в  $\text{мг} / \text{см}^2$ . В приборах космической плазмы, типичная номинальная толщина составляет от 0.5 до  $3 \text{ мг} / \text{см}^2$ , что соответствует диапазону от примерно 2,5-17 нм, предполагая плотность около  $1.8\text{-}2 \text{ г} / \text{см}^3$  [4-6]. Они поддерживаются тонкой гальванопластикой сетка, потому что они слишком тонкие, чтобы быть свободными из площади порядка квадратных сантиметров. Углеродная фольга (УФ) передается из скольжения к сетке путем флотации в воде. После высушивания они могут быть легко используются в инструменте. Несмотря на их очень малую толщину, Углеродная фольга (УФ) выживают ракетные запуски и надежно работают в космосе [7]. Упомянутая толщина является номинальной толщиной. В действительности, слой примеси прилипают к обеим сторонам фольги и делают ее более толстой (например, [8,9]). Например, номинальная углеродистая фольга  $0,5 \text{ мг} / \text{см}^2$  может быть около  $1,1\text{-}1.8 \text{ мг} / \text{см}^2$ . Примеси можно удалить распылением с тяжелыми ионами (такими как Ag), но как только фольги подвергаются воздействию воздух снова собирают новые слои примесей.

Углеродная фольга (УФ) используются в космических приложениях в основном благодаря двум присущим свойствам: (i) электронное излучение, вызванное частицами (например, [4, 10, 11]) и (ii) перезарядки (например, [12-14]). [УФ] испускают вторичные электроны, когда частица (ион, нейтральный атом или электрон) проходит через них. Затем эти вторичные электроны могут использоваться для измерений совпадений и / или для определения времени когда частица прошла через фольгу. Нейтральные атомы, которые проходят через (УФ), могут выйти с зарядом (положительным или отрицательным, в зависимости от атома). Это свойство используется для преобразования атомов в ионы, позволяющие использовать обычные методы обнаружения с использованием электростатики для измерения других свойств падающего атома, таких как его энергии. Существуют и другие нежелательные эффекты, возникающие в результате взаимодействия ионов с (УФ), а именно: энергетическое отторжение (например, [8]) и угловое рассеяние (например, [9]). Эти эффекты масштабируются с толщиной фольги, поэтому мы используем самые тонкие (до  $0.05 \text{ мг} / \text{см}^2$ ) практические фольги. Ультратонкие ( $<2,0 \text{ мг} / \text{см}^2$ ) УФ трудно обрабатывать и могут иметь невыносимые дефекты (например, обрывы, слезы). Небольшое увеличение в толщине уменьшает количество дефектов и может иметь большое значение в обработке и прочности фольги. Однако это пока неизвестно, как небольшое увеличение в толщине влияет на устойчивость и качество фольги.

Уровни вибрации во время запуска ракеты, которые (УФ) могут противостоять больше, чем обычно используются для инструментов [7]. Более важным фактором для живучести фольги являются акустические нагрузки и вентиляция захваченного объема во время запуска и подъема фаза. Если в глубоком космосе фольга не изменяется или не деградирует. Что касается живучести, трудно воспроизвести условия подобно тому, как это происходит во время запуска ракеты. Например, давление снижение скорости при откачке вакуумной камеры обычно не так быстро, как во время запуска. Специальная специализированная настройка необходимых для воспроизведения таких условий. Кроме того, акустический нагрузки на уровне Углеродная пленка (УФ) сильно зависят от конструкции прибора. По этим причинам информация о том, сколько статического давления (УФ) может противостоять до взлома - очень ценный вклад, который может использоваться в сочетании с моделями эвакуации воздуха и акустики нагрузки внутри

инструмента. Конструкции приборов, которые критические для смягчения стрессов, обычно основаны на предыдущих опытом и специальными техническими правилами. Недостаточно опубликованные данные, которые могут быть использованы для улучшения дизайна или производительность прибора с углеродистой пленкой. В этом исследовании мы исследуем сопротивление углеродной фольги с различные свойства (толщина, монтажные решетки) до статического давления (без акустических волн) и представить результаты. Эти усилия являются первым шагом в понимании влияния давления на углеродную фольгу.

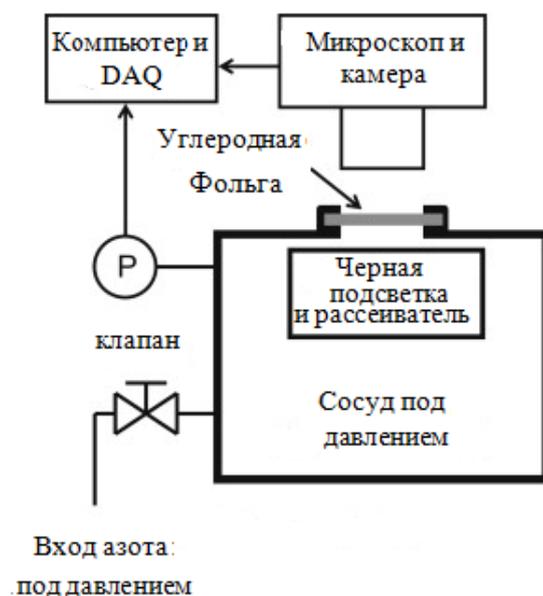


Рис. 1. Схема измерения сопротивления статическому давлению

На рисунке 1 показан схематический вид сопротивления статическому давлению настроить. Мы герметизируем сосуд, используя клапан с сухим азотом. давление контролируется дифференциальным манометром (P). Вершина судна имеет отверстие, покрытое испытываемой углеродной фольгой. Микроскоп, оборудованный камерой, делает снимки фольги на регулярные интервалы (1-4 с) и записывает их на компьютер одновременно с измерением манометра через Lab- Просмотреть программу. Источник света помещается под угольную фольгу. Фольга поглощает часть проходящего света. Мы идентифицируем части из фольги, которые ломаются, используя различия в интенсивности света.

Мы приобрели наши фольги (номинальные  $0.5$  и  $1.0$  мг / см<sup>2</sup>) из Аризоны Углеродная фольга, и передал их путем размещения на электролитические никелевые сетки. Решетки (держатели фольги) были спроектированные аналогично тем, которые используются в летающем плазменном приборе [14]. Провода сетки имеют толщину 18 мм, и, следовательно, требуется площадь сетки структурная поддержка обработки. Площадь сетки окружена ~127 мм толщина никелевой рамы. Площадь сетки трапецеидальная с площадь ~1 см<sup>2</sup>.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wuest M., Pfaff R.F., Borovsky J.E., Young D.T. Редакторы. Методы измерения в космической плазме: частицы // Вашингтон, округ Колумбия: Американская геофизика Союзная монография . 1998. С. 55-141.
2. Funsten H.O., Allegrini F., Bochsler P., Dunn G., Ellis S., Everett D., et al. // Космические науки Rev 2009. V. 146.P. 75-103.
3. Ritzau S.M., Baragiola R.A. // Phys Rev B 1998. V. 58 P. 25-38.
4. Стонер Джо. // Методы Nucl Instrum Phys Res Sect A 1991.V. 303.P. 94-823.
5. Кеннеди E.F., Youngblood D.H., Blaugrund A.E. // Phys Rev 1967. V. 158 P. 897-900.

6. McComas D.J., Allegrini F., Pollock C.J., Funsten H.O., Ritzau S., Gloeckler G. Rev Sci Instrum 2004.V. 75 . P. 70-486.
7. Allegrini F., Berthelier J.J., Covinhes J., Funsten H.O., Harper R.W. и др. // Rev Sci Instrum 2006. P. 77.
8. Funsten H.O., McComas D.J., Barraclough B.L. Opt Eng 1993.V. 32. P.5-30.
9. Керков Х., Стол Р., Петухов В.П., Романовский Е.А. // Методы Nucl Instrum Phys Res Sect 1999. С. 154-330.
10. Allegrini F., Wimmer-Schweingruber R.F., Wurz P., Bochsler P. Nucl Instrum Method Phys Res Sect 2003 . P. 211-487
11. Леннард В.Н., Филлипс Д., Уокер Д.А. Nucl Instrum Methods .1981. С.179-413.
12. Гонин М., Калленбах Р., Бохслер П. Ред, Sci Instrum 1994 .С. 52-63.
13. Kallenbach R., Gonin M., Bochsler P., Bürgi A.R. // Методы Nucl Instrum Phys Res Sec . 1995. С. 103-111.
14. McComas D.J., Alexander N., Allegrini F., Bagenal F., Beebe C., Clark G. et al. Космос Sci Rev. 2013.

# СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ СЛОЕВ В НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛАХ ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

**Вяткин А.С.<sup>1,2</sup>, Борцова А.А.<sup>2</sup>, Симунин М.М.<sup>2</sup>, Рыжков И.И.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

v\_anton\_s@icm.krasn.ru

В настоящее время углеродные наноматериалы (нанотрубки, нановолокна, фуллерены, наноалмазы, графен) широко используются во многих отраслях науки и техники. Они находят применение при создании композитных материалов высокой прочности, нано- и ультрафильтрационных мембран, адсорбентов и носителей катализаторов, источников тока, компонентов микроэлектроники [1]. Для многих приложений актуальной задачей является создание наноразмерных углеродных слоев с заданными свойствами на диэлектрических подложках в виде плоской поверхности (микроэлектроника), а также в виде наноструктурированной пористой среды (мембранные материалы).

Одним из перспективных направлений является синтез композитных мембран путем создания углеродного покрытия на стенках цилиндрических пор пористого анодного оксида алюминия (ПАОА) [2], а также на поверхности нановолокон оксида алюминия Nafen, формирующих пористую мембрану [3, 4]. Авторами настоящей работы показано, что такие мембраны обладают управляемой ионной селективностью за счет изменения электронного заряда поверхности путем приложения к ней внешнего потенциала [5, 6]. Синтез углеродных слоев для данных мембран проводился методом химического осаждения из газовой фазы в смеси пропана с азотом (1:15) при температуре 900°C [3, 4].

Данная работа посвящена синтезу углеродных слоев на поверхности пор ПАОА, а также на поверхности нановолокон оксида алюминия Nafen диаметром 10–15 нм методом CVD из паров этанола. Исходные образцы имеют форму плоских круглых мембран (20–40 мм в диаметре). Синтез происходит в трубчатой печи OTF-1500X-UL-3 (MTI, США), в качестве инертного газа используется азот или аргон.

В работе исследуется влияние параметров синтеза на морфологию и физико-химические свойства углеродного покрытия. В частности, варьируются расход инертного газа (0.5–2 л), расход этанола (0.25–5 мл/мин), температура синтеза (600–1200°C), давление (0.1–1 бар) и время синтеза (5–30 мин). Для изучения морфологии образцов используются методы растровой и просвечивающей электронной микроскопии (S-5500 и HT-7700, Hitachi, Япония), а также фокусируемый ионный луч (FIB-TEM) для получения и анализа тонких слоев образцов толщиной несколько десятков нанометров. Распределение пор по размерам и удельная поверхность изучаются с помощью низкотемпературной адсорбции азота (ASAP-2420, Micromeritics, США). Количественные и качественные характеристики элементного состава исследуются посредством термогравиметрического анализа (Jupiter 449 Netzsch, Германия). Также используется спектроскопия комбинационного рассеяния (Horiba Jobin Yvon 64000 triple, Франция).

На рис. 1а и 1б показано РЭМ изображение поверхности мембраны из нановолокон оксида алюминия с углеродным покрытием для различных времен синтеза. Видно, что увеличение времени синтеза приводит к увеличению толщины углеродного слоя на нановолокнах. Анализ ПЭМ изображений поперечных сечений нановолокон, полученных с помощью фокусированного ионного луча, позволяет оценить толщину углеродного покрытия (1–5 нм в зависимости от времени синтеза). Видно, что углерод формируется на волокнах в виде концентрических слоев.

Полученные материалы могут использоваться для создания нанопористых мембран с проводящей поверхностью для управляемого селективного транспорта ионов, систем ультра- и наночистоты, а также электрохимических сенсоров.

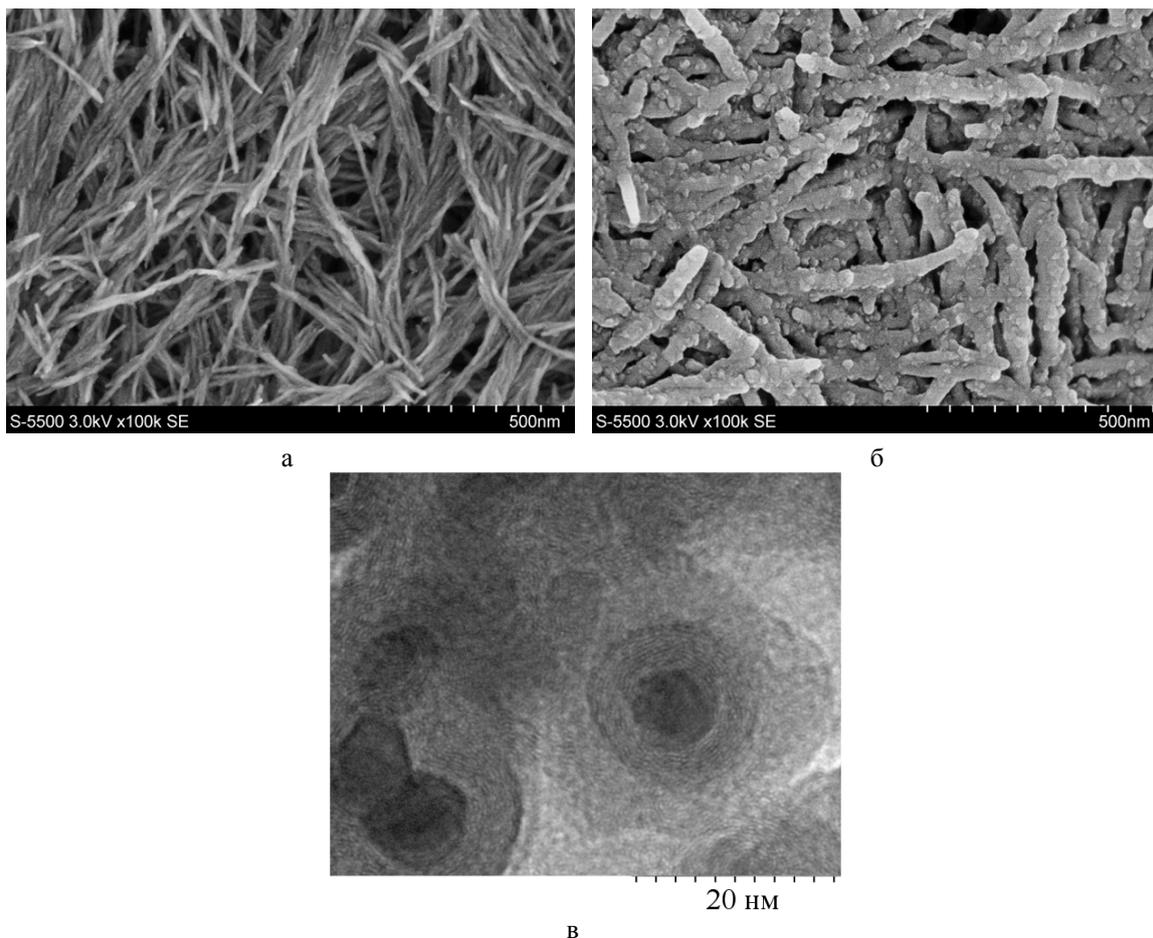


Рис. 1. РЭМ изображение поверхности мембраны из нановолокон оксида алюминия Нафен, покрытых углеродом методом CVD. Время синтеза 15 мин (а), 20 мин (б) в смеси азота (2 л/мин) и этанола (0.5 мл/мин) при 900°С. ПЭМ изображение поперечных сечений отдельных волокон (в)

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-29-19078 мк. Физико-химический анализ материалов был выполнен в Центре коллективного пользования Красноярского научного центра СО РАН.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nanomaterials handbook, Ed. by Y. Gogotsi. CRC Press, Taylor & Francis. 2006.
2. Mattia D., Leese H., Lee K.P. J. Membr. Sci. 2015. V. 475. P. 266–272.
3. Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симуниин М.М. и др. Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 3. С. 86–98.
4. Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Vykanova V.V. et al. Advanced Engineering Materials. 2017. V. 19. N 11. Art. nr. 1700244.
5. Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Симуниин М.М., Рыжков И.И. Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 3. С. 157–165.
6. Ryzhkov I.I., Lebedev D.V., Solodovnichenko V.S. et al. Physical Review Letters. 2017. V. 119. P. 226001.

# МЕТАЛО-КЕРАМИЧЕСКАЯ РЕНТГЕНОВСКАЯ ТРУБКА НА ОСНОВЕ ПАН-УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Гарькуша М.В., Шешин Е.П., Суманова Е.Д.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

mizori133@mail.ru, m.v.garkusha@gmail.com, sheshin.ep@mipt.ru

## Введение

В настоящий момент времени использование рентгеновской аппаратуры приобрело широкий спектр. Рентгеновское излучение нашло свое применение в различных областях науки, медицины и иных областей. За счет высокой проникающей способности рентгеновского излучения, появилась возможность получать информацию о внутреннем строении веществ на микроуровне с помощью острофокусных рентгеновских трубок. Они используются для структурного анализа, микродефектоскопии, кристаллографических исследований, медицинской диагностики и т.п. На качество получаемого изображения сильно влияют многие параметры рентгеновской трубки [1]. В связи с этим в сфере острофокусной рентгеновской трубки наблюдается тенденция разработки конструкций, каждая из которых должна максимально подходить под заданные цели исследований и их требования.

Наиболее распространенный тип острофокусных рентгеновских трубок, приобретших популярность – приборы с анодом прострельного типа, на мишень которого попадают электроны, создавая наименьшее фокусное пятно при наибольшей возможной мощности (мощности, которая позволяет трубке эффективно работать не разрушая слой мишени). [2] Также существует необходимость в создании компактных трубок с отсутствующей системой охлаждения на основе данных характеристик. Это достигается заменой термоэмиссионных катодов на автоэмиссионные катоды, например, из полиакрилонитрильных (ПАН) углеродных волокон [3].

## Конструкция электронной пушки

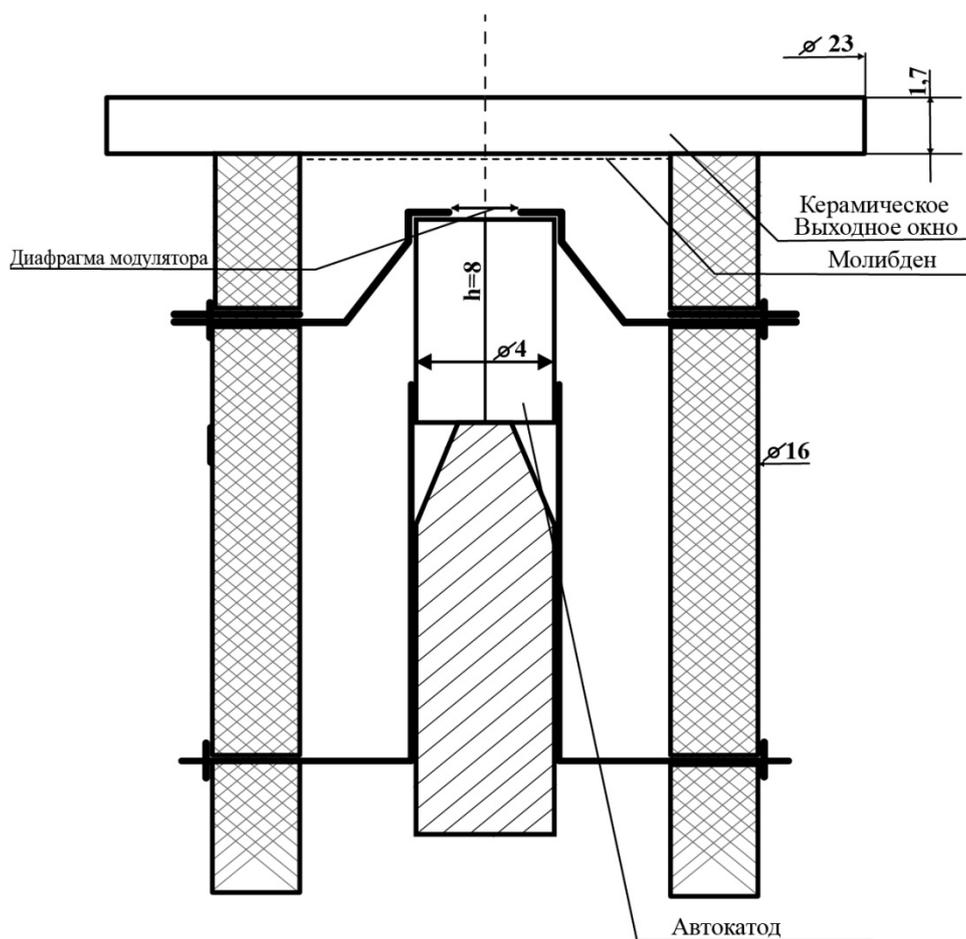
Выбирая подходящую конструкцию катодно-модуляторного узла (КМУ), было решено основываться на необходимой простоте и технологичности изготовления устройства, а также его компактности (менее 50мм).

При проектировании электронной пушки было достигнуто практически полное отсутствие перехвата автоэмиссионного тока на управляющем модуляторе, а автоэмиссионные электроны практически лишены возможности попадания на вертикальные стенки керамической оболочки трубки. Также чтобы избежать подобного попадания электронов на стенки вблизи анода, было решено напылить дополнительный обод из алюминия [4].

Для создания высокоэффективной рентгеновской трубки необходимо, чтобы при небольших направляющих напряжениях электронная пушка давала высокий автоэмиссионный ток.

Внутри электронной пушки был использован один автоэмиссионный катод. Было учтено, что при появлении искрового разряда, острие эмиттера разрушается. Исходя из этого, в качестве материала для автоэмиссионного катода, использовались остеклованные полиакрилонитрильные углеродные волокна. Полиакрилонитрильное (ПАН) углеродное волокно имеет высокую устойчивость к процессам деградации эмиттирующей поверхности, а значит, длительный срок службы. Этот материал технологичен и удобен в обработке, что расширяет область его применения в качестве автоэмиссионного катода. Мишень на прострельном аноде сделана из молибдена, напыленного тонким ( $\leq 1$  мкм) слоем.

Мощность данной электронной пушки составляет  $\sim 1-5$ Вт.



Размеры указаны в мм.

Рис. 1. Схема электронной пушки с размерами в мм

### Рентгеновская трубка с автоэмиссионным катодом

Разработанная на первом этапе электронная пушка на основе полиакрилонитрильных углеродных волокон была применена при создании рабочего прототипа рентгеновской трубки.

Нижняя часть экспериментальной рентгеновской трубки присоединена к компактному магниторазрядному насосу, который должен создавать и поддерживать вакуум нужного уровня при эксплуатации трубки. Верхняя часть выполнена из металла и керамики. Внешний вид рабочего прототипа предоставлен на рисунке 2.



Рис.2. Вид рабочего прототипа рентгеновской трубки с автокатодом

### **Заключение**

Разработана эффективная, компактная конструкция металлокерамической рентгеновской трубки открытого типа с автоэмиссионным катодом на основе полиакрилонитрильных углеродных волокон. Преимущество данной трубки заключается в возможности работы в большом диапазоне температур окружающей среды благодаря отсутствию греющихся частей (наличие автоэмиссионного катода). Данная разработка может использоваться в широком спектре задач по исследованию структур и их диагностик. В дальнейшем от внешнего насоса можно отказаться.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Бугаев А.С., Ерошкин П.А., Романько В.А., Шешин Е.П. Маломощные рентгеновские трубки(современное состояние) // Успехи физических наук. 2013.№7. С. 727-740.
2. Ерошкин П.А., Шешин Е.П. Электронная пушка с автоэмиссионным катодом для вакуумных приборов // Нано- и микросистемная техника.2014.№1.С. 43-44.
3. Лвин З. Я., Шешин Е. П., Чжо Н. Ч., Вин Л. Н., Мье М. М. Углеродные материалы для автоэмиссионных приборов на их основе // Труды МФТИ.2018. Т.10.№2(38). С. 31-46
4. Ерошкин П.А., Шешин Е.П. Электронная пушка для рентгеновской трубки с автоэмиссионным катодом // Труды МФТИ.2014. Т.6.№1(21). С. 46-53.

## ПОРТАТИВНЫЙ ПРИБОР ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Гладких Е.В.<sup>1,2</sup>, Маслеников И.И.<sup>1</sup>, Решетов В.Н.<sup>1,3</sup>, Кравчук К.С.<sup>1</sup>, Усеинов А.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

ekat.gladkih@yandex.ru

Измерение механических свойств конструкционных материалов является актуальной задачей для контроля качества изделий как в процессе их изготовления, так и в ходе эксплуатации. Стационарные твердомеры с успехом используются для измерения механических свойств образцов [1]. Однако, на сегодняшний день особенно актуальна возможность проведения испытаний без изъятия элемента из работающей конструкции. Задача такого рода может быть решена посредством использования портативного измерительного оборудования.

В статье [2] приведена классификация различных типов портативных твердомеров. Широко распространены динамические твердомеры, работающие по принципу отскока ударного элемента (наконечника), а также ультразвуковые твердомеры, осуществляющие измерение контактного импеданса. Показания этих приборов зависят от массы и жесткости измерительных частей, их пространственного расположения и других факторов, как отмечено в [3]. Методы, используемые приборами такого рода, являются косвенными и основаны на соотношении различных механических и физических свойств с твердостью, полученной с использованием прямых методов. Как правило, области применения таких приборов сильно заужена и ограничивается в основном металлами и сталями, с заданным и гарантированно постоянным значением модуля упругости (Юнга). Применение таких приборов для контроля механических свойств углеродных материалов невозможно, в том числе, из-за довольно широкого разброса значений упругих свойств данного класса материалов. Таким образом, достоверные значения твердости могут быть получены только прямым механическим тестированием, которое обеспечивает необходимое статическое нагружение индентора в соответствии с действующими стандартами [4].

Конструкция портативного прибора, измеряющего твердость прямым методом, должна удовлетворять требованиям простоты в эксплуатации и скорости проведения испытаний. На рисунке 1 приведен внешний вид экспериментального образца измерительного модуля портативного твердомера, разработанного в ФГБНУ ТИСНУМ. На рисунке показан вид на нижнюю часть, предназначенную для измерения массивных образцов. Основными элементами измерительного модуля являются емкостной датчик перемещения с преусилителем, упругие элементы – мембраны, шток, а также силозадающий элемент – электромагнитный актюатор. Измерение механических свойств в данном приборе выполняется по методу инструментального индентирования, на основании анализа зависимости приложенной нагрузки от глубины вдавливания индентора в поверхность образца (так называемых кривых нагружения-разгружения).

В данной работе проведена апробация прибора на следующих материалах: стекло, нержавеющая сталь марки 40X13, алюминий, поликарбонат и древесно-стружечной плите с покрытием (ДСтП). На рисунке 2 приведены кривые нагружения-разгружения, полученные на этих материалах при помощи портативного твердомера.

Работающая по принципу статического вдавливания индентора конструкция разработанного портативного твердомера позволяет получать прямым способом значения не только твердости, но и модуля упругости материала. В данной работе была продемонстрирована эффективность использования данного портативного твердомера для испытания механических свойств различных конструкционных материалов, используемых в промышленности.



Рис. 1. Внешний вид измерительного модуля оперативного контроля.

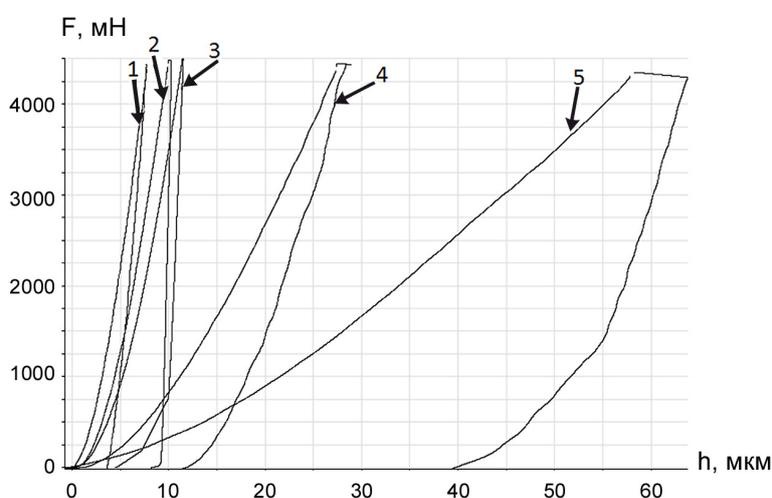


Рис. 2. Кривые нагружения-разгрузки, полученные на стекле (1), стали (2) алюминии (3), поликарбонате (4), ДСтП с покрытием (5).

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57717X0274, соглашение № 14.577.21.0274).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Усеинов А. et al. Методы автоматизации измерений механических свойств в наностердомерах семейства «НаноСкан» // Наноиндустрия. 2016. Т. 7. С. 72–78.
2. Matyunin V.M. et al. Hardnesses of Metal Parts and Constructions Measured for Comparison by Small Hardness Testers with Different Principles of Operation. 2016. V. 2016, № 13. P. 1325–1328.
3. Струтынский А.В., Худяков С.А. Сравнение характеристик малогабаритных твердомеров // Вестник МГУ: серия «Судостроение и судоремонт». Владивосток: Морской государственный университет. 2007. С. 84–94.
4. BS EN ISO 14577: 2015. Metallic materials. Instrumented indentation test for hardness and materials parameters.

# ИЗГОТОВЛЕНИЕ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА РЕЛЬЕФНЫХ СТРУКТУР С ВЕРТИКАЛЬНЫМ ПРОФИЛЕМ МЕТОДОМ РЕАКТИВНОГО ИОННОГО ТРАВЛЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ МАСКАМИ

**Голованов А.В.<sup>1,2</sup>, Лупарев Н.В.<sup>1</sup>, Буга С.Г.<sup>1,2</sup>, Тарелкин С.А.<sup>1</sup>, Бланк В.Д.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), г. Долгопрудный, Московская область

anton.golovanov@phystech.edu

Развитие в 50-60х годах XX века дешевых технологий синтеза алмаза со стабильно воспроизводимыми физическими свойствами открыло этот материал для многих отраслей науки и промышленности. В настоящее время комплекс уникальных физических свойств алмаза в совокупности с наличием более 500 оптически активных дефектов [1], в том числе, перспективных однофотонных источников NV и SiV, эффективно применяется в следующих случаях:

- оптика в видимом и частично УФ диапазоне [2];
- реализация устройств квантовой обработки информации на основе однофотонных источников (NV, SiV) [3];
- акустические резонаторы, работающие на частотах до 20 ГГц и более [4];
- высокотемпературная и радиационно-стойкая силовая электроника [5];
- преобразователи энергии радиационного распада в электрическую прямого действия с почти 100% сбором заряда [6];
- делители пучка на каналах синхротронных источников и лазеров на свободных электронах (ЛСЭ) [7]. В перспективе создание установок типа «Mega-Science» с тепловыми потоками мощностью Гига- и Тераваттного диапазонов, в том числе синхротронов нового поколения, потребует полностью перехода на алмазную элементную базу, альтернативы которой на сегодняшний день нет.

Реализация многочисленных применений алмаза требует формирования соответствующих интерфейсов на поверхности кристалла. Особый интерес представляют рельефные структуры с большим аспектным соотношением (отношением высоты к поперечному размеру) из алмаза. Наиболее популярные методы микроструктурирования алмаза основаны на селективном реактивном ионном травлении (РИТ) алмазной поверхности с использованием защитных масок, форма которых задается литографией. Преимущества данной группы методов заключаются в высоком пространственном разрешении литографии, высоком качестве поверхности, которое может обеспечить РИТ [8], и возможности параллельной обработки большого количества подложек.

Селективность травления  $S$ , – отношение скорости травления алмаза к скорости травления защитной маски, - зависит от множества факторов. Так как РИТ является комбинацией физического распыления материала подложки ускоренными ионами и химической эрозии, маска должна обладать стойкостью к обоим факторам. Маски из  $Al_2O_3$  и Ni показали высокую селективность к алмазу в плазме  $SF_6$  (Таблица 1), которая характеризуется анизотропией и сильным ионным распылением [9] и поэтому подходит для создания рельефных структур с высоким аспектным соотношением.

**Таблица 1**

**Селективности материалов масок в процессах глубокого РИТ алмаза в плазме  $SF_6$**

Защитная маска	Селективность
Тонкие (10-1000 нм) пленки Ni	60
Толстые (1-5 мкм) пленки $Al_2O_3$	3

В работах [9,10] была составлена модель трансформации топологии систем «алмаз-маска» под действием ионного распыления в плазме, которая показывает, как изначальная форма маски влияет на скорость её распыления и, как следствие, на селективность.

$$S = \frac{h_{\text{травления}}}{\Delta h_{\text{маски}}} = \frac{\text{tg} \alpha}{\text{tg} \beta}, \quad (1)$$

где  $h_{\text{травления}}$  – глубина травления,  $\Delta h_{\text{маски}}$  – изменение толщины маски,  $\alpha$  - крутизна профиля алмаза, а  $\beta$  - крутизна профиля маски (Рис. 1)

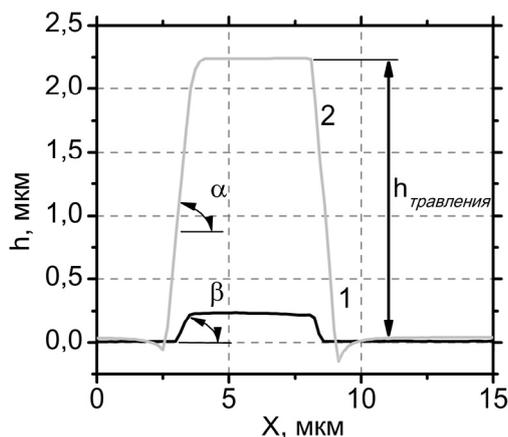


Рис. 1. Сравнение АСМ-профилей сечений никелевой маски (1) и алмазной поверхности после РИТ в плазме SF<sub>6</sub> (2).  $\alpha$  - крутизна профиля алмаза, а  $\beta$  - крутизна профиля маски. Селективность травления равна 60.

Помимо этого, усиленное эффектом поля ионное распыление краев защитной маски приводит к формированию фаски. Если толщина защитной маска достаточна для того, чтобы достичь желаемой глубины травления прежде, чем фаска разовьется на всю толщину маски и начнет подьедавать края структуры, крутизна алмазной структуры будет максимальной. Для изготовления алмазных вертикальных структур необходимо использовать не только толстые маски, но ещё следить за вертикальностью их границ (1).

В работе при помощи реактивного магнетронного осаждения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 5 мкм и взрывной фотолитографии с густым фоторезистом AZ9260, создающим пленки толщиной до 10 мкм, была создана защитная маска с вертикальными границами. Вертикальные границы между секторами маски (Рис. 2а) получились в результате локального превышения дозы излучения в ходе экспонирования резиста (приведшему к формированию необычно узкой дорожки из резиста шириной 300 нм) и осаждения толстой пленки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющей достаточно высокую прочность, чтобы не сломаться при взрыве фоторезиста. Время травления в SF<sub>6</sub> было подобрано таким образом, чтобы фаска, развивающаяся на краях маски, не успела оказать влияние на структуру алмаза (рис. 2b). В результате травления были изготовлены вертикальные щели с большим аспектным соотношением (рис. 2b-с). Однако с торцевой стороны защитной маски, где фаска развивалась быстрее, это отразилось в алмазе, что также видно на Рис. 2 b-с.

В данном случае результат получился случайным и лежит за пределами возможностей простой фотолитографии. В результате многочисленных экспериментов по селективному РИТ алмаза было установлено, что методы взрывной фотолитографии и магнетронного осаждения позволяют формировать защитные маски с разрешением до 1 мкм. Небольшая пологость их профиля приводит к тому, что максимальная крутизна стенок алмазных структур после РИТ составляет по формуле (1) порядка 70°. Для создания глубоких алмазных структур с более высоким разрешением и с вертикальными стенками разрабатываются различные технологии [11], в частности, контролируемое создание масок с вертикальными границами, использующее методы нанопринта в комбинации с многослойными масками.

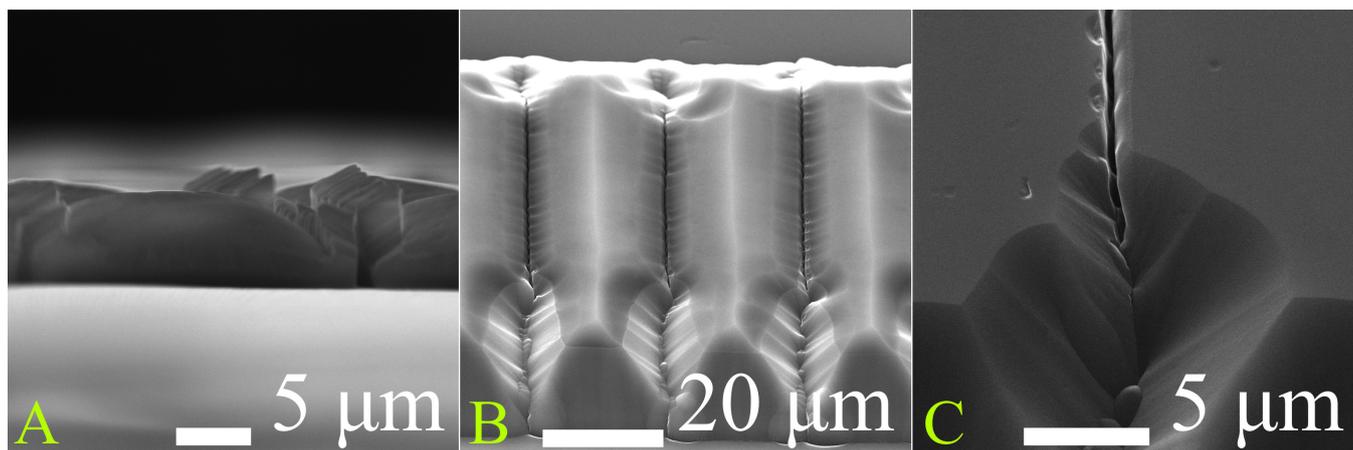


Рис. 2. РЭМ-изображения: (а) Защитная маска из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с вертикальными границами, сформированная взрывной литографией; (б) поверхность алмаза с остатками маски после 3 часов РИТ в плазме  $\text{SF}_6$ . На снимке видны торцевая область с пологими стенками, в которой травление маски с краев развилось достаточно для того, чтобы отразиться в структуре алмаза, и внутренняя область с вертикальными стенками, в которой травление маски не добралось до алмаза; (с) увеличенный снимок алмазной структуры после химического удаления остатков маски.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A.M. Zaitsev, *Optical properties of diamond: a data handbook*, Springer, Berlin; New York, 2001.
2. Schröder T. et al. Quantum nanophotonics in diamond // *Journal of the Optical Society of America B*. 2016. Vol. 33, № 4. P. B65.
3. Aharonovich I., Greentree A.D., Prawer S. Diamond photonics // *Nature Photonics*. 2011. Vol. 5, № 7. P. 397–405.
4. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Novoselov A.S. et al. Excitation of hypersonic acoustic waves in diamond-based piezoelectric layered structure on the microwave frequencies up to 20 GHz // *Ultrasonics*. 2017. Vol. 78. P. 162–165.
5. Tarelkin S.A., Bormashov V.S., Buga S.G. et al. Power diamond vertical Schottky barrier diode with 10 A forward current // *Phys. Status Solidi A*. 2015. Vol. 212, № 11. P. 2621.
6. Bormashov V.S., Troschiev S. Yu., Tarelkin S.A. et al. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes // *Diamond and Related Materials*. 2018. Vol. 84. P. 41–47.
7. Shvyd'ko Y., Blank V., Terentyev S. Diamond x-ray optics: Transparent, resilient, high-resolution, and wavefront preserving // *MRS Bulletin*. 2017. Vol. 42, № 06. P. 437–444.
8. Leech P.W., Reeves G.K., Holland A. Reactive ion etching of diamond in  $\text{CF}_4$ ,  $\text{O}_2$  and Ar-based mixtures // *Journal of Materials Science*. 2001. Vol. 36, № 14. P. 3453–3459.
9. Golovanov A.V., Bormashov V.S., Luparev N.V. et al. Diamond Microstructuring by Deep Anisotropic Reactive Ion Etching // *physica status solidi (a)*. 2018. P. 1800273.
10. А.В. Голованов, В.С. Бормашов, С.Ю. Трощивев и др. Изготовление твёрдых иммерсионных микролинз из синтетического алмаза методом фотолитографии и реактивного ионного травления для исследования NV-центров // 11-я Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология», 2018, 29 Мая – 1 Июня, Троицк, Россия, С. 116-119.
11. Castelletto S. et al. Advances in diamond nanofabrication for ultrasensitive devices // *Microsystems & Nanoengineering*. 2017. Vol. 3. P. 17061.

## ДВОЙНИКОВАНИЕ В НАНОАЛМАЗАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ОБРАБОТКИ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Гордеева Т.А.<sup>1,2</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>1,2</sup>, Овсянников Д.А.<sup>1</sup>, Попов М.Ю.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

gordeeva.ta@phystech.edu

Структура порошка, полученного в результате обработки смеси кремния и алмаза (5-15% алмаза по массе) в планетарной мельнице, исследовалась методами просвечивающей электронной микроскопии. Было установлено, что синтезированный материал содержит наночастицы алмаза размером 10-20 нм, имеющие двойники и прослойки лонсдейлита.

Изучение наноструктурированных (ультрадисперсных) материалов представляет большой интерес благодаря необычным механическим, электрическим и оптическим свойствам, возникающим вследствие небольших размеров частиц. Как известно, алмаз является одним из самых жестких и твердых материалов, уступающим по механическим свойствам только ультратвердому фуллериту, и имеет широкий диапазон промышленного применения. В настоящее время наночастицы алмаза могут быть синтезированы в лабораторных условиях при высоком давлении и высоких температурах (НРНТ), а также с помощью метода химического газофазного осаждения. В данной работе использовался один из методов получения нанопорошка - механическое измельчение в планетарной мельнице. В процессе измельчения частицы порошка испытывают высокую механическую нагрузку, которая может приводить к фазовым превращениям. Основной целью работы является изучение структурных особенностей наночастиц алмаза после обработки в планетарной мельнице методами просвечивающей электронной микроскопии.

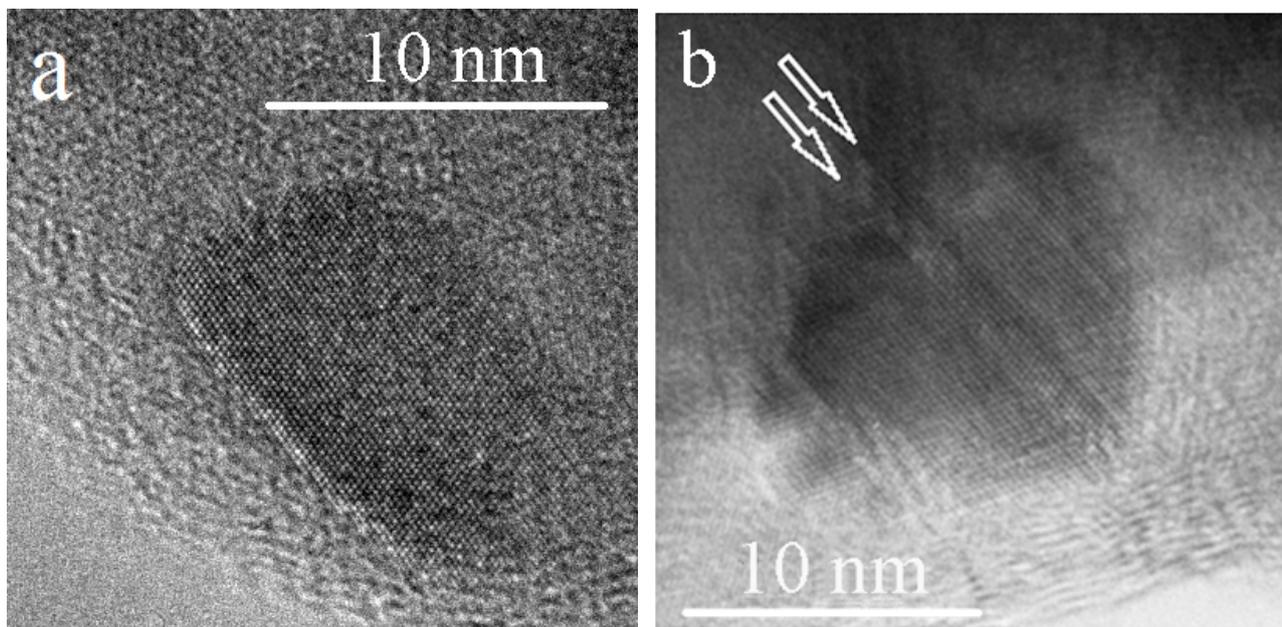


Рис. 1. ПЭМ изображения высокого разрешения (ПЭМВР).

На изображении (а) алмазная частица без дефектов кристаллической решетки, (б) частица алмаза, стрелками показаны плоскости двойникования  $\{111\}$ .

Смесь порошков алмаза и кремния была обработана в планетарной мельнице Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 Premium Line с керамическим барабаном и стальными шарами

диаметром 10 мкм. Длительность обработки в экспериментах была 200 минут, скорость 850 оборотов в минуту при комнатной температуре и в инертной атмосфере (аргон). После этого порошок был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010 TEM, оборудованном приставками для энерго-дисперсионного анализа (EDS) характеристических спектров и приставкой для спектроскопии потерь энергии электронов (EELS) и для получения энергетически фильтрованных изображений (EFTEM) – GIF Quantum;

Исследования, проведенные методами просвечивающей электронной микроскопии, показали, что поверхность частиц алмаза оказалась покрыта слоем кремния. Средний размер частиц алмаза после обработки в планетарной мельнице смеси порошков алмаза и кремния находится в пределах 10-20 нм. Для частиц в этом интервале размеров характерно наличие двойников (рис.1б). Двойникование является одним из механизмов пластической деформации. В более крупных частицах алмаза двойники не обнаружены. Если обработка в планетарной мельнице порошка алмаза производится без добавления кремния, двойники в алмазе также не наблюдаются. Пластическое течение, возникающее в наночастицах алмаза, не может быть объяснено механизмом консервативного скольжения дислокаций. Обсуждаются возможные механизмы образования двойников.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kulnitskiy B., Annenkov M., Perezhogin I., Popov M., Ovsyannikov D., Blank V. Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies // *Acta Cryst.* 2016. B72, P.733–737.
2. Daulton T. Nanodiamonds in the cosmos // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond*, P. 49-62.

## МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ МАССИВЫ УНТ ДЛЯ АВТОЭМИССИОННЫХ ПРИЛОЖЕНИЙ

Городецкий Д.В., Куреня А.Г., Гусельников А.В.,  
Баскакова К.И., Булушева Л.Г., Окотруб А.В.

ИНХ СО РАН, г. Новосибирск

gorodetskiy@niic.nsc.ru

Углеродные нанотрубки, обладающие высокой механической прочностью, электро- и теплопроводностью, высоким аспектным соотношением (отношение длины к диаметру), и, следовательно, большим коэффициентом усиления внешнего электрического поля вблизи вершины нанотрубки, являются перспективным материалом для создания низковольтных автоэмиссионных катодов [1]. Катоды на основе массивов вертикально ориентированных УНТ на плоских токопроводящих подложках могут найти применение в ионизаторах газов, плоских дисплеях, рентгеновских трубках. Под действием внешнего электрического поля происходит эмиссия электронов с большого количества УНТ, что позволяет значительно повысить мощность автоэмиссионного катода.

Одной из проблем автоэмиссионных катодов на основе массивов УНТ является экранирование электрического поля близко расположенными эмиттерами [2, 3]. Эффект экранирования отсутствует в случае индивидуальной изолированной нанотрубки, либо в случае, когда расстояние между УНТ достаточно велико. Поэтому создание разреженной структуры или островков вертикально ориентированных УНТ позволит получить катоды с высоким коэффициентом усиления электрического поля, высокой однородностью эмиссии электронов и высокой эффективностью.

Существуют различные методы получения разреженной структуры из массивов ориентированных УНТ на подложке. Наиболее широко используются литографические методы, в том числе фотолитография, тенева литография, электронно-лучевая литография, а также сканирующая туннельная микроскопия и атомно-силовая микроскопия. Но зачастую, эти методы требуют наличия дорогостоящего оборудования и технически сложной методики.

Другим способом формирования структурированного массива УНТ является метод лазерного профилирования. Принцип создания профилированных областей основан на облучении определенных участков массива УНТ инфракрасным лазерным излучением. На воздухе нагретые нанотрубки сгорают, а на поверхности катода возникает заданный профиль из вертикально ориентированных УНТ (рис. 1).

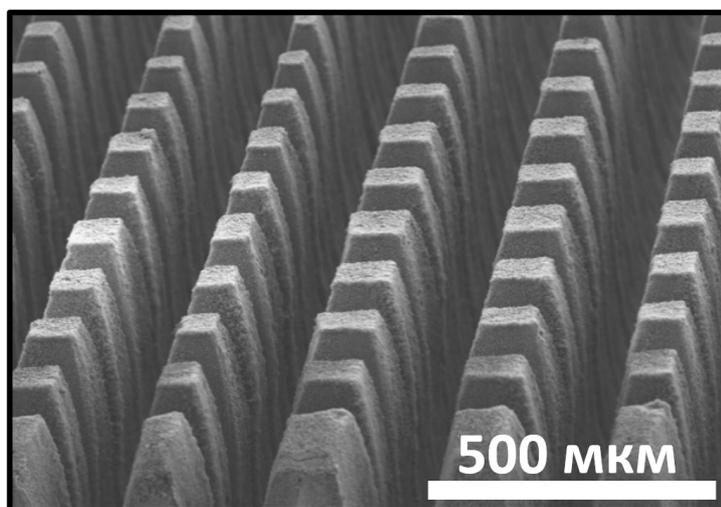


Рис. 1. Массив УНТ после проведения лазерного профилирования

Массивы ориентированных углеродных нанотрубок были синтезированы на кремниевых подложках размером 10×10 мм в проточном аэрозольном CVD реакторе в результате разложения 2% раствора ферроцена ( $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ) в толуоле ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ ) при температуре 800°C [4,5].

Профилирование массивов УНТ на кремниевых подложках проводилось с использованием лазерного гравера компании Winseal, Китай. Установка создана на основе водоохлаждаемой  $\text{CO}_2$ -газовой трубки, генерирующей лазерное излучение с длиной волны 10 мкм и мощностью до 60 Вт. Рабочая камера установки оснащена подвижным (по вертикали) столиком для фиксации образца и зеркальной системой подвода луча лазера. При помощи автоматизированной системы зеркал и фокусирующей линзы лазерное излучение с высокой точностью фокусируется на поверхности образца. Разрешающая способность составляет менее 30 мкм. С использованием автоматической подвижки лазерный луч описывает заданную траекторию с постоянной скоростью, тем самым обеспечивая равномерное воздействие на обрабатываемые участки образца. Мощность выходящего инфракрасного излучения можно контролировать с высокой точностью тем самым добиваясь необходимого воздействия на образец. Максимальный размер обрабатываемой лазером области составляет 20×30 см.

Полученные образцы были исследованы методами оптической, растровой электронной микроскопии, спектроскопией комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией.

Эмиссионные свойства профилированных образцов из ориентированных УНТ были измерены на вакуумной автоэмиссионной установке в диодном режиме. На образец подавался пилообразный сигнал с напряжением в диапазоне от 0 до 3000 вольт с частотой от 0,1 до 50 Гц. Расстояние между поверхностью массива ориентированных УНТ, являющимся катодом, и плоским анодом изменяли от 500 мкм до 2500 мкм.

Автоэмиссионные катоды на основе структурированных массивов ориентированных УНТ показывают более однородную эмиссию электронов, по сравнению с катодами на основе ориентированных массивов УНТ, не разделенных на локальные области. ВАХ демонстрирует гистерезис для возрастающей и ниспадающей ветвей роста напряжённости поля. Из анализа вольтамперных характеристик получено, что полевая эмиссия электронов с поверхности структурированного массива ориентированных УНТ появляется при напряжённости электрического поля  $\sim 0,8$  В/мкм. Определены оптимальные размеры отдельных столбиков из УНТ, позволяющие планарному катоду длительное время работать в условиях технического вакуума, что может расширить возможный спектр применения автоэмиссионных катодов, включая серийные бытовые приборы, например, ионизаторы воздуха.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Елецкий А.В., Успехи Физических Наук, 2002, 172, 4, 401-438.
2. Gorodetskiy D.V., Gusel'nikov A.V., Shevchenko S.N. et al, Journal of Nanophotonics, 2016, 10, 012524.
3. Окотруб А.В., Куреня А.Г., Гусельников А.В. и др. Российские нанотехнологии, 2009, 4, 9, 10-16.
4. Gorodetskiy D.V., Kurenya A.G., Gusel'nikov A.V. et al, J. Nanoelectron. Optoelectron., 2013, 8, 52-57.
5. Куреня А.Г., Городецкий Д.В., Архипов В.Е., и др. Письма в ЖТФ, 2013, 39, 5.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СМОЛЫ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ГОРЮЧЕГО СЛАНЦА ПЕРЕЛЮБСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ПРОДУКТА ЕЕ ПЕРЕРАБОТКИ

**Гумеров Р.Р.<sup>1</sup>, Худяков Д.С.<sup>1</sup>, Бейлина Н.Ю.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина, г. Москва

<sup>2</sup> Акционерное общество «Научно-исследовательский институт конструкционных материалов на основе графита «НИИГрафит», г. Москва

gumerov-r-r@mail.ru

Вследствие истощения запасов нефти в последние годы возросла роль альтернативных источников сырья, которые можно перерабатывать в энергоносители и химические продукты с высокой добавленной стоимостью. В качестве такого дешевого сырья рассмотрены и исследованы сланцы Перелюбского месторождения крупнейшего в России Волжского сланцевого бассейна [1].

При термическом разложении горючих сланцев при температуре 500–550°C вырабатывается наибольшее количество смолы.

Процесс термического разложения горючего сланца Перелюбского месторождения без доступа воздуха осуществляли в реакторе производительностью 8 кг сухого измельченного горючего сланца в 1 ч при температуре 560°C, скорости продвижения горючего сланца 23.5 см/мин в течение 7 мин.

Полученная сланцевая смола была разделена на две части простым отстаиванием. Верхняя (легкая) часть смолы была разделена на фракции в аппарате ректификации нефти АРН-2.

СННС-анализ легкой сланцевой смолы и ее фракций показал, что содержание серы в образцах меняется от 6.1% до 11.7% в зависимости от температуры выкипания фракции. Серосодержащие соединения достаточно неравномерно распределены во фракциях смолы. В пределах бензиновой фракции (н.к.–140°C) содержание серы наибольшее и составляет 11.7–11.2.

Значительная часть серы смолы входит в состав производных тиофена [2]. Такие сероорганические (тиофеновые) соединения могут быть выделены из смолы методом экстракции. На их основе можно получить востребованные химические продукты – гербициды, полимеры, различные марки смазочных масел, гидравлических и охлаждающих жидкостей, присадки к топливам, адсорбенты, антиоксиданты, растворители.

Проведен детальный хроматографический анализ бензиновых фракций, выкипающих до 140°C. В таблице приведены значения содержания отдельных классов органических веществ в бензиновых фракциях.

*Таблица*

**Содержание классов веществ в бензиновых фракциях, мас. %**

Класс веществ	Фракция 1 (н.к.–100°C)	Фракция 2 (100–120°C)	Фракция 3 (120–140°C)
н-Парафины	3.4	2.7	2.5
Изопарафины	18.9	27.9	35.3
Ароматические углеводороды	17.6	18.5	22.6
Нафтены	7.9	10.5	12.5
Олефины	41.5	27.6	18.5
Оксигенаты	4.8	0.3	0.1
Неидентифицированные	5.9	12.5	8.5
ИТОГО	100	100	100

Бензиновые фракции нефти состоят из 6–28 мас. % ароматических углеводородов, 21–75 мас. % нафтенов, 1–32 мас. % н-парафинов и 18–40 мас. % изопарафинов. Исследованные

фракции легкой сланцевой смолы содержат 17.6–22.6 мас. % ароматических углеводородов, 7.9–12.5 мас. % нафтенов, 2.5–3.4 мас. % н-парафинов и 18.9–35.3 мас. % изопарафинов. При исследовании более широкой суммарной бензиновой фракции сланцевой нефти эти значения могут несколько отличаться от полученных.

Содержание олефиновых углеводородов во фракции 1 (н.к.–100°C) составило 41.5 мас. %, а во фракции 2 (100–120°C) и фракции 3 (120–140°C) 27.6 мас. % и 18.5 мас. % соответственно. Наибольшее содержание оксигенатов получено для фракции 1 (н.к.–100°C) 4.8 мас. %. В каждой исследованной бензиновой фракции смолы содержание ароматических углеводородов не превышает 20 об. %.

Методом атомно-абсорбционной спектроскопии в сланцевой смоле и ее фракциях определено содержания свинца и марганца.

В результате проведенного анализа было установлено, что содержание свинца во всех фракциях смолы не превышает 1 мг/л.

Во всех фракциях, за исключением фракции 340–360°C, и кроме сланцевой смолы содержание марганца не превышает 0.25 мг/л.

В результате разгонки легкой смолы на фракции получен и исследован твердый остаток – сланцевый пек, его показатели: зольность – 0.12 мас. %, выход летучих – 83.87 мас. %, температура размягчения – 56°C, выход веществ нерастворимых в толуоле – 0.61 мас. %. Полученный пек можно отнести к мягким, он может быть использован в качестве пропиточного или исходного для получения среднетемпературных электродных пеков методом окисления при условии его очистки от серы.

В процессе коксования данного пека получен кокс (основные показатели: зольность – 0.5 мас. %, выход летучих – 1.05 мас. %, плотность при 900°C – 1.83, плотность при 1300°C – 2.03 г/см<sup>3</sup>, выход кокса 36.7% на исходный пек) и определена его структура. Кокс имеет изотропную структуру (получен впервые при использовании в качестве сырья прямогонной смолы горючих сланцев), а также низкие значения зольности, летучих, плотности.

Определен его элементный состав. Из-за высокого содержания серы (2.7 мас. %) применение такого кокса в крупнопромышленном масштабе возможно сегодня при производстве анодных масс и обожженных анодов в алюминиевой промышленности. Кокс можно использовать для изготовления конструкционных графитов при условии предварительной очистки от сернистых соединений пека, подвергаемого коксованию. В настоящее время коксы для конструкционных графитов и анодных материалов закупаются за рубежом, т. е. изготавливаются на импортном сырье.

Содержание серы в коксе можно снизить, применив в исходной смоле гидроочистку, а также есть вариант замедленного коксования, при котором в пек уже добавляется часть анизотропного кокса. В результате коксования содержание серы в коксе уменьшается, а структура улучшается.

Таким образом, приведенные данные показывают, что из легкой прямогонной смолы, полученной из горючего сланца Перелюбского месторождения можно получать ценные химические продукты, а также кокс, который может быть использован в процессе производства анодных материалов в алюминиевой промышленности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лapidус А.Л., Бейлина Н.Ю., Худяков Д.С. и др. Комплексная переработка горючих сланцев Волжского бассейна // Химия твердого топлива. 2018. № 2. С. 6.
2. Каширский В.Г., Атоян Э.М. Сернистые сланцы Поволжья как сырье для производства тиофено-ароматического концентрата // Сб. матер. Междунар. науч. конф. «Горючие сланцы – альтернативный источник топлива и сырья. Фундаментальные исследования. Опыт и перспективы». Саратов: СГТУ, 2007. С. 86.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГЕНЕРАЦИИ ТОКА ПРИ ПРОДОЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ

Гурьянов А.В., Ильина М.В., Ильин О.И., Агеев О.А.

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

guryanov@sfnedu.ru

При переходе от объемных структур к наномасштабным у материалов могут наблюдаться новые физические эффекты. Так, в углеродных наноструктурах при приложении деформирующего напряжения возникает поляризация, что порождает возникновение электрического тока. Таким образом, деформированные углеродные структуры проявляют пьезо- и флексоэлектрические свойства [1], которые могут быть использованы при создании принципиально новых устройств нанопьезотроники [2]. Данная область науки только начинает активно развиваться и нуждается в теоретических исследованиях физических эффектов, которые могут быть положены в основу создания таких устройств.

Целью данной работы является моделирование процесса генерации тока при продольной деформации вертикально ориентированной углеродной нанотрубки (ВОУНТ) для создания флексоэлектрического наногенератора на ее основе.

Для теоретической оценки величины генерируемого при деформации ВОУНТ тока использовалась формула для поляризации под действием пьезо- и флексоэффектов [1]. Откуда общий ток, генерируемый в нанотрубке, под действием механической деформации определялся как:

$$j = \frac{\varepsilon_{\parallel}}{\varepsilon_{\parallel} - 1} \left( b \frac{\partial \Delta L(L, t)}{\partial t} \frac{1}{L} + b_{fl} \frac{\partial^2 \Delta L(x, t)}{\partial x \partial t} \frac{1}{L} \right) \quad (1)$$

где  $j$  - величина генерируемого тока,  $\varepsilon_{\parallel}$  - продольная диэлектрическая проницаемость углеродной нанотрубки,  $b$  - пьезоэлектрический коэффициент,  $b_{fl}$  - флексоэлектрический коэффициент,  $L$  - длина нанотрубки

Для решения данного уравнения ранее проводилась оценка деформации и пьезоэлектрического коэффициента углеродной нанотрубки при приложении внешнего электрического поля [3-5]. Изменение деформации ВОУНТ диаметром 1 нм, длиной 2 мкм и модулем Юнга 1 ТПа при приложении импульса напряжения от 0 до 10 В представлено на рисунке 1.

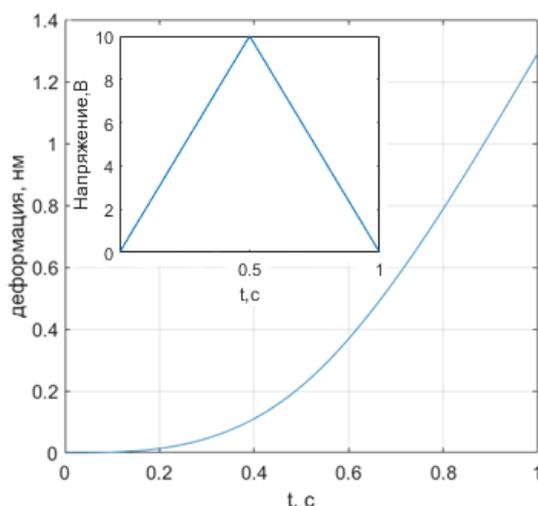


Рис. 1. Теоретическая временная зависимость деформации углеродной нанотрубки при приложении внешнего электрического поля. На вставке представлен импульс прикладываемого напряжения.

Решение уравнения (1) проводилось методом конечных разностей с использованием MATLAB. Конечно-разностный вид уравнения (1):

$$j = \frac{\varepsilon_{\parallel} b}{(\varepsilon_{\parallel} - 1) L dt} (dL_{i,j+1} - dL_{i,j}) + \frac{\varepsilon_{\parallel} b_{fl}}{(\varepsilon_{\parallel} - 1) L dt} (dL_{i+1,j+1} - dL_{i,j+1} - dL_{i+1,j} + dL_{i,j}) \quad (2)$$

Результат решения данного уравнения для ВОУНТ при  $\varepsilon_{\parallel} = 8$ ,  $b = 0,107 \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}$ ,  $b_{fl} = 10^{-10} \frac{\text{Кл}}{\text{м}^2}$  и деформации, представленной на рисунке 1, показан на рисунке 2.

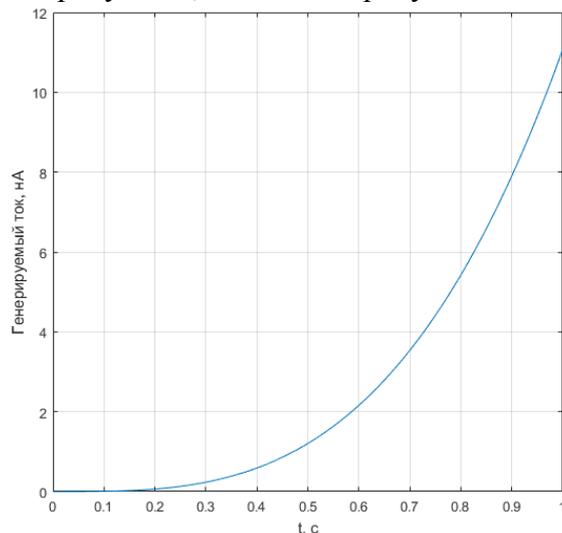


Рис. 2. Теоретическая временная зависимость тока при деформации углеродной нанотрубки.

По результатам теоретического моделирования генерируемого в углеродной нанотрубке тока было установлено, что величина тока экспоненциально растет от 0 до 12 нА с ростом величины деформации углеродной нанотрубки от 0 до 1.3 нм. Данная зависимость подтверждает возникновение в ВОУНТ пьезо- и флексоэлектрического эффекта.

Таким образом, в данной работе было проведено теоретическое моделирование генерации тока в вертикально ориентированной углеродной нанотрубке при ее продольной деформации. Было показано, что генерируемый ток изменяется по экспоненциальному закону. Полученные результаты могут быть использованы для дальнейшей разработки устройств нанопьезотроники на основе вертикально ориентированных углеродных нанотрубок, в частности флексоэлектрического наногенератора. Результаты получены с использованием оборудования НОЦ и ЦКП «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 16-29-14023 офи\_м) и внутреннего гранта ЮФУ (№ ВнГр-07/2017-26).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chandratre S., Sharma P. Coaxing graphene to be piezoelectric // APPLIED PHYSICS LETTERS 100. 2012. P. 203–206.
2. Wen X., Wu W., Pan C. et al. Development and progress in piezotronics // Nano Energy. 2014. P. 305–324.
3. М.В. Ильина, О.И. Ильин, Ю.Ф. Блинов, В.А. Смирнов, О.А. Агеев, Неравномерная упругая деформация и мемристорный эффект в ориентированных углеродных нанотрубках // Журнал технической физики, 2018, том 88, вып. 11, 1726-1733.
4. M.V. Iilina, Yu.F. Blinov, O.I. Ilin, N.N. Rudyk, O.A. Ageev Piezoelectric effect in non-uniform strained carbon nanotubes// IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2017, 256 012024. doi:10.1088/1757-899X/256/1/012024
5. Il'ina, M.V., Il'in, O.I., Blinov, Y.F., Konshin, A.A., Konoplev, B.G., Ageev, O.A. Piezoelectric Response of Multi-Walled Carbon Nanotubes // Materials 2018, 11, 638.

# ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И ГЕТЕРООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И СИНТЕЗ РАЗЛИЧНЫХ РАЗМЕРНЫХ ФРАКЦИЙ ВЫСОКОЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ АЛМАЗОВ

Давыдов В.А.<sup>1</sup>, Агафонов В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> GREMAN, URM CNRS-7347, Университет им. Ф. Рабле, г. Тур, Франция

vdavydov@hppi.troitsk.ru

Развитие методов синтеза ультранано-, нано-, субмикронных и микронных размерных фракций алмаза с заданными свойствами является одной из актуальных задач современного материаловедения в связи с появлением ряда перспективных квантово-физических и биомедицинских направлений использования этих материалов. В случае алмаза возможно два основных подхода к получению разных размерных состояний. Первый – суть фрагментационный подход, при котором заданные размерные состояния достигаются дроблением алмазов макроскопического размера. Второй – конденсационный, связан с получением различных размерных состояний алмаза в процессах конденсации углерода из различных газо- или флюидообразных углеродсодержащих сред. Данная работа посвящена изучению конденсационных маршрутов физико-химической эволюции твердого углерода в органических и гетероорганических системах при высоких давлениях и температурах и их роли в синтезе различных размерных фракций высокочистых и легированных наноалмазов.

Исследование конденсационных маршрутов физико-химической эволюции твердого углерода в процессах термических превращений различных типов углеводородных, фторуглеродных, гетероорганических соединений и их смесей при высоких давлениях показывает, что они являются эффективным инструментом создания новых наноразмерных углеродных материалов, включая высокочистые и легированные алмазы с различными электроактивными и оптически активными примесями, и, в частности, алмазы с примесно-вакансионными (NV, SiV, GeV) центрами, рассматриваемые в настоящее время в качестве наиболее перспективных кандидатов на роль однофотонных эмиттеров для квантовых оптических систем.

С точки зрения теории физико-химической эволюции твердого вещества, конденсация вещества из пересыщенного пара, раствора или паро-флюидной среды протекает по единому эволюционному маршруту, состоящему в последовательной смене стадий: образования первичного кластера, формирования на его основе критического зародыша определенной модификации вещества, роста зародышей, их агрегирования, последующего структурного упорядочения и созревания микроразмерных частиц. То есть, в процессе образования новой фазы пребывание вещества в ультранано- и наноразмерном состояниях ограничено начальными этапами эволюционного маршрута, предшествующими стадии агрегирования частиц. При этом особенностью начальных этапов конденсационного маршрута формирования твердого вещества является то, что в условиях значительных пересыщений среды возможно одновременное образование наряду со стабильной и различных метастабильных фаз вещества. В случае углеродсодержащих систем разнообразие возможных сосуществующих состояний может быть особенно велико. Учитывая размерную зависимость диаграммы состояния углерода, в качестве таких сосуществующих состояний могут выступать графит, алмаз, фуллерены, сферические и полиэдральные онионоподобные частицы, наноленты, разные формы аморфного углерода [1, 2]. При этом специфика превращений во многом определяется составом среды, в условиях которой происходит конденсация углерода.

В работе, проведенной с использованием аппарата высокого давления типа «Тороид», изучены возможности синтеза ультранано-, нано-, субмикронных и микронных размерных фракций высокочистых и люминесцентных алмазов с примесно-вакансионными (NV, SiV, GeV)

центрами на базе индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений углеводородных ростовых систем, не содержащих металлов-катализаторов. Особенности образования различных размерных фракций высокочистых и легированных алмазов исследованы на примерах систем на основе чистых углеводородных (нафталин -  $C_{10}H_8$ , антрацен -  $C_{14}H_{10}$ , перилен -  $C_{20}H_{12}$ , пентацен -  $C_{22}H_{14}$ , коронен -  $C_{24}H_{12}$ , адамантан -  $C_{10}H_{16}$ ), фторуглеродных (фторированный графит  $CF_{1.1}$ , октафторнафталин -  $C_{10}F_8$ , фторированная сажа  $CF_{0.9}$ ), ряда гетероорганических (гексаметилентетрамин -  $C_6H_{12}N_4$ , тетракис(триметилсилил)силан -  $C_{12}H_{36}Si_5$ , тетрафенилгермания -  $C_{24}H_{20}Ge$ ) соединений и их бинарных и многокомпонентных смесей.

В результате изучения зависимости размерного фракционного состава алмазных продуктов от химического состава исходной ростовой системы и параметров ее обработки, определены базовые принципы направленного синтеза определенных размерных фракций высокочистых и люминесцентных алмазов с заданным содержанием примесно-вакансионных NV, SiV, GeV оптических центров. Наиболее важными среди них являются: соответствующий выбор состава исходной ростовой смеси, давления, температуры и времени синтеза.

Установлено, что использование в качестве ростовых систем чистых полициклических ароматических углеводородных соединений приводит к тому, что основным продуктом превращения такого рода систем при давлениях  $\geq 8.0$  ГПа и температурах выше  $1300^\circ C$  являются «крупные» микроразмерные монокристаллы алмаза размером 1-50 микрон (Рис. 1). Проведение синтеза алмаза в ростовых системах на основе чистых углеводородов при температурах близких к температурному порогу начала образования алмаза и коротких ( $\sim 1$  сек) временах изотермической выдержки приводит к снижению среднего размера микроразмерной фракции алмаза и появлению в продуктах превращения алмазных частиц субмикронного размера.

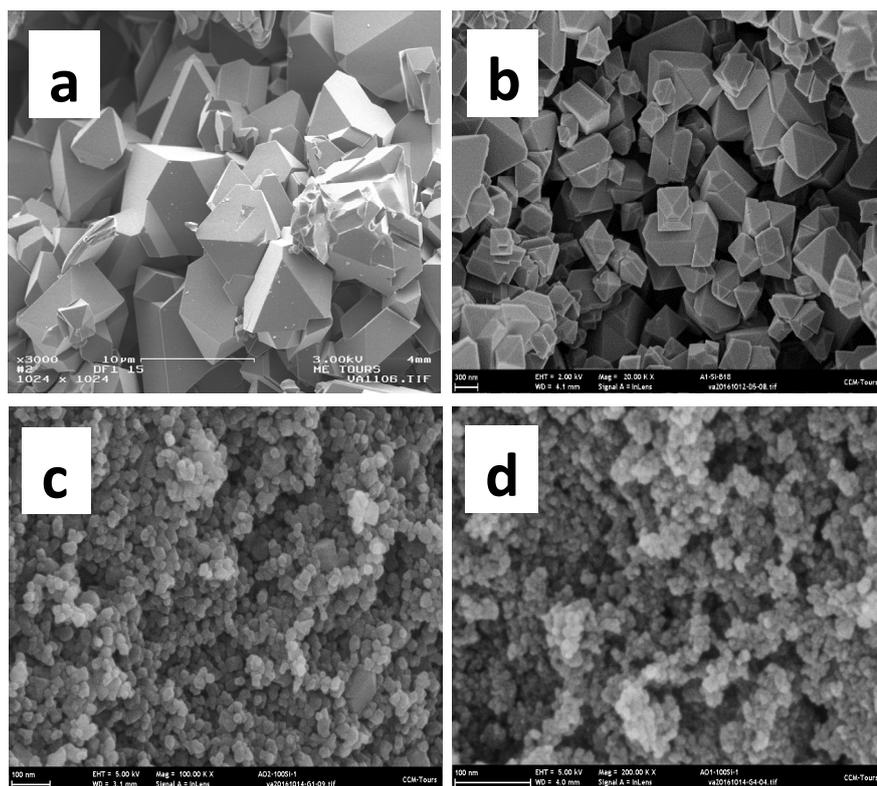


Рис. 1. СЭМ изображения микронных (а), субмикронных (б), нано- (с) и ультрананоразмерных (д) фракций алмаза, полученных в результате индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений углеводородных ростовых систем, не содержащих металлов-катализаторов.

Введение в ростовую систему фторуглеродных соединений существенно модифицирует механизмы термических превращений углеводородов, что приводит к значительному понижению температурных порогов начала всех основных стадий термических превращений углеводородов при высоких давлениях, связанных с карбонизацией, графитизацией и образованием алмаза, изменению качественного состава и уменьшению размеров углеродных частиц, выступающих в

качестве непосредственных прекурсоров образования алмаза. В результате отмечается резкое повышение доли наноразмерных (30-300 нм) алмазов в продуктах превращений бинарных смесей углеводородных и фторуглеродных соединений по сравнению с чистыми углеводородными соединениями.

Введение в исходную углеводородную ростовую систему в качестве дополнительного компонента ультрадисперсных алмазов размером 3-5 нм, играющих роль множественных центров кристаллизации в процессах доращивания алмаза при коротких временах изотермической экспозиции, обеспечивает массовое образование ультрамалоразмерной фракции алмаза, с размером частиц 6-10 нм.

Важной особенностью алмазных материалов, получаемых на основе углеводородных ростовых систем, является то, что в отличие от материалов, синтезируемых методом осаждения из газовой фазы (CVD), они представляют собой смеси монокристаллов или отдельных кристаллитов, слабо связанных друг с другом. По этой причине данные алмазные материалы легко диспергируются в жидких средах под действием ультразвуковой обработки.

В целом результаты работы свидетельствуют о том, что метод получения алмаза на базе индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений углеводородных систем открывает еще одно перспективное направление управляемого синтеза различных размерных фракций не только высокочистых алмазов, не содержащих включений металлов-катализаторов, используемых в традиционных методах синтеза алмаза при высоких давлениях и температурах, но и люминесцентных алмазов с различными типами примесно-вакансионных центров. Синтез такого рода алмазных материалов проводился на основе многокомпонентных ростовых систем, представлявших собой гомогенные смеси углеводородных (нафталин –  $C_{10}H_8$ , адамантан -  $C_{10}H_{16}$ ), фторуглеродных (октафторнафталин -  $C_{10}F_8$ , фторированный графит -  $CF_{1.1}$ ) и соответствующих N, Si, Ge – содержащих легирующих соединений, к которым при необходимости получения ультрамалоразмерных фракций добавлялись ультрадисперсные алмазы различного происхождения.

Варьирование содержания легирующих компонентов в составе исходных ростовых смесей позволяет получать алмазные частицы с различным содержанием примесно-вакансионных оптических центров. Так, на базе рассматриваемых подходов осуществлен синтез наноразмерных (200 нм) алмазов с высоким содержанием SiV оптических центров, которые были успешно использованы в качестве локальных датчиков температуры в микроразмерных системах [3]. В работе также продемонстрирована возможность получения с помощью предлагаемого метода однофотонных излучателей на основе наноразмерных (30-70 нм) алмазов с одиночными SiV и GeV примесно-вакансионными центрами, которые могут использоваться в качестве эффективных источников поверхностных плазмонов в квантовых оптических сетях [4, 5].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-03-00936).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Davydov V.A., Rakhmanina A.V., Boudou J.-P. et al. Nanosized carbon forms in the processes of pressure-temperature-induced transformations of hydrocarbons // Carbon, 2006, 44, P. 2015-2020.
2. Davydov V.A., Agafonov V., Khabashesku V.N. Comparative Study of Condensation Routes for Formation of Nano- and Microsized Carbon Forms in Hydrocarbon, Fluorocarbon, and Fluoro-Hydrocarbon Systems at High Pressures and Temperatures // J. Phys. Chem. C, 2016, 120, P. 29498-29509.
3. Nguyen C.T., Evans R.E., Sipahigil A. et al. All-optical nanoscale thermometry with silicon-vacancy centers in diamond // Applied Physics Letters, 2018, 112, P. 203102.
4. Choi S., Leong V., Davydov V.A. et al. Varying temperature and silicon content in nanodiamond growth: effects on silicon-vacancy centers // Scientific reports, 2018, 8, P. 3792.
5. Siampour H., Kumar S., Davydov V.A. et al. On-chip excitation of single germanium-vacancies in nanodiamonds embedded in plasmonic waveguides // Light: Science & Applications, 2018, 7, P. 61.

# БАРИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ЗАВИСИМОСТИ УПРУГИХ СВОЙСТВ АДАМАНТАНА

Данилов И.В.<sup>1,2</sup>, Громницкая Е.Л.<sup>1</sup>, Циок О.Б.<sup>1</sup>, Бражкин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

idanilov@hppi.troitsk.ru

Адамантан ( $C_{10}H_{16}$ ) является одним из архетипических диамондоидов. Уникальность молекулы адамантана заключается в том, что она одновременно жесткая и практически не содержит напряжений. Материалы на основе адамантана являются перспективными материалами для термостойких смазок и амортизирующих устройств. В нормальных условиях адамантан кристаллизуется в гранецентрированную кубическую структуру, содержащую ориентационно неупорядоченные молекулы адамантана. Эта структура превращается в упорядоченную объемно-центрированную тетрагональную фазу либо при охлаждении до 208 К, либо при повышении давления до 0,5 ГПа [1, 2]. Это фазовый переход первого рода, сопровождающийся аномалией теплоемкости, упругих и других свойств.

Мы исследовали влияние давления и температуры на упругие свойства адамантана ультразвуковым методом. Измерения скорости звука и относительного изменения объема проводились на установке высокого давления поршень-цилиндр в диапазоне давлений 0 – 1,5 ГПа и температуры 77–293 К, что позволило рассчитать модули сдвига  $G$  и объемной упругости  $B$  и коэффициент Пуассона  $\sigma$ . Измерения проводились импульсным ультразвуковым методом с использованием пьезоэлектрических пластин ниобата лития  $LiNbO_3$  у-среза и х-среза в качестве датчиков с несущими частотами 5–10 МГц [3].

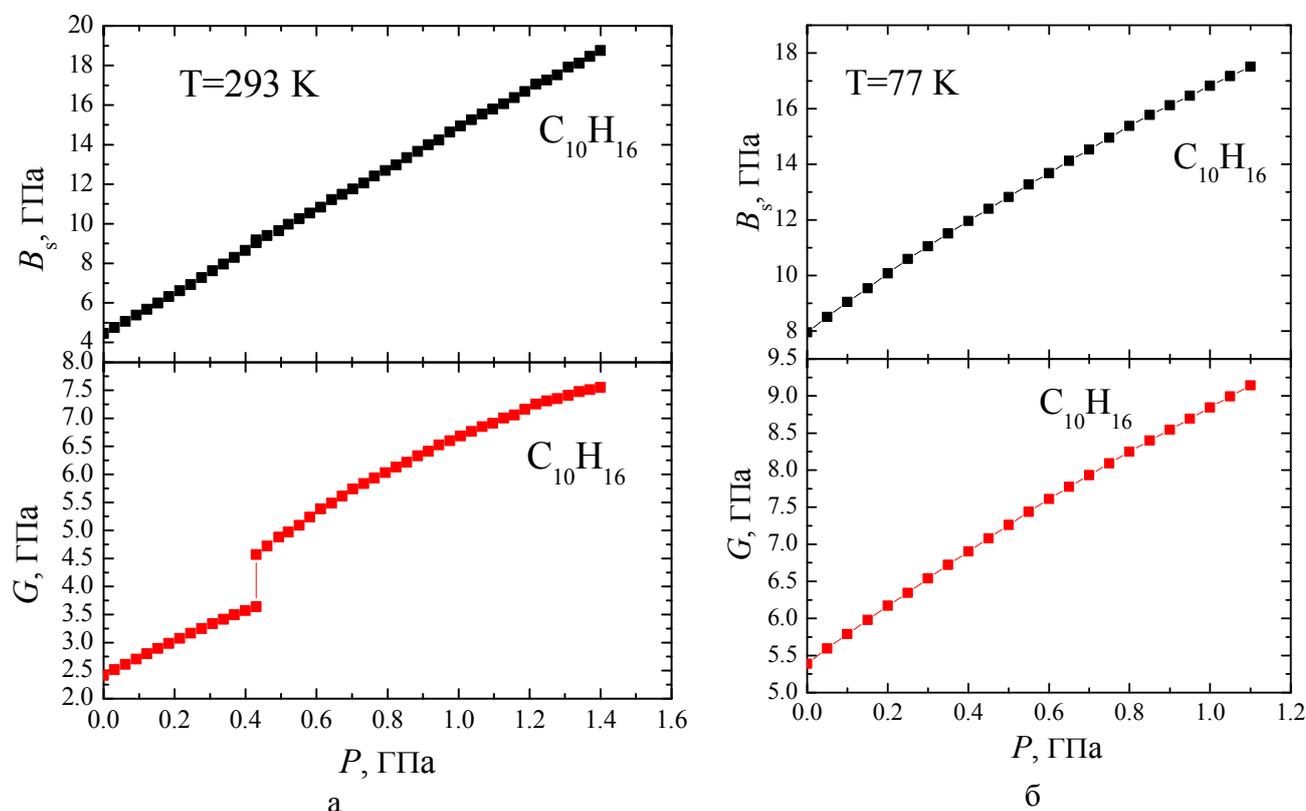


Рис. 1. Барические зависимости адиабатического модуля объемной упругости  $B_s$  и модуля сдвига  $G$  при комнатной температуре 293 К (а) и температуре жидкого азота 77 К (б).

В ходе экспериментов мы определили модули упругости под давлением и во время фазовых переходов. Барическая производная модуля объемной упругости равна 11 и для первой, и для второй фазы адамантана при комнатной температуре. Интересно отметить, что мы не наблюдали скачка в зависимости объемного модуля во время фазового перехода от гранецентрированной кубической структуры к упорядоченной объемно-центрированной тетрагональной фазе, но при этом переходе наблюдалось скачкообразное увеличение модуля сдвига на 30% (рис. 1а). Небольшой объемный модуль, стабильность структуры и обратимость модулей во время фазового перехода указывают на то, что адамантан может быть уплотнен более чем на 20% объема, а затем возвращен к его первоначальным объемам без разрушения конструкции в широком диапазоне давлений. При низких температурах ( $T = 77\text{K}$ ) барическая производная модуля объемной упругости уменьшается с 11 до 6 при увеличении давления, в то время как модуль сдвига линейно увеличивается (рис. 1б).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ito T. Pressure-induced phase transition in adamantane// *Acta Crystallogr. B* 29. 1973. P. 364-365.
2. Nordman C.E. and Schmitkons D.L. Phase transition and crystal structures of adamantane// *Acta Cryst.* 18. 1965. P. 764-767.
3. Gromnitskaya E. L., Yagafarov O. F., Stal'gorova O. V., Brazhkin V. V., and Lyapin A. G. Pressure-Driven "Molecular Metal" to "Atomic Metal" Transition in Crystalline Ga// *Phys. Rev. Lett.* 98. 2007. P. 165503.

## ПРИМЕНЕНИЕ ЕМКОСТНОГО ДАТЧИКА В СИСТЕМЕ ПРЕЦИЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ АЛМАЗА

Дигуров Р.В., Терентьев С.А.

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

roman.digurov@yandex.ru

Уникальные свойства алмаза обуславливают его активное применение в элементах оптики для мощных источников рентгеновского, синхротронного и лазерного излучения [1]. При этом важно как структурное совершенство и отсутствие искажений поверхности алмазных пластин, так и выполнение строгого требования по толщине алмазных пластин. Система Dialit ProTable, основанная на тензорном датчике, не позволяет проводить обработку изделий с необходимой точностью. В результате теплового расширения металлических элементов системы происходит ошибка в сигнале обратной связи, следовательно, невозможно попасть в заданное значение толщин с погрешностью  $\pm 1$  мкм. Сторонние способы решения данной проблемы такие как: остановка машинки и измерение толщины изделия на микрометре многократно увеличивают время работы, и не гарантируют необходимой точности. В то же время активно применяются емкостные датчики, обладающие высоким порогом чувствительности, небольшой инерционностью и стабильными параметрами в широком диапазоне температур [2]. Высокая точность работы позволяет использовать емкостные датчики даже при допустимой погрешности не более чем в сотые доли процента. Поэтому для решения проблемы нами был разработан емкостный датчик, который находится в одной плоскости с обрабатываемым образцом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Polyakov S.N., Denisov V.N., Kuzmin N.V. et al. Diamond Relat. Mater. 2011. V. 20 (5–6). P. 726–728.
2. Арбузов В.П., Ларкин С.Е., Мишина М.А. Датчики и системы. 2011. № 9. С. 11–15.

## НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРИ ОТРАБОТКЕ ПРОИЗВОДСТВА И ИЗГОТОВЛЕНИИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ КОРПУСОВ РИТ И РИТЭГ ДЛЯ ЛУННОЙ ПРОГРАММЫ КИТАЯ «ЧАНЬЭ-4»

**Дудин В.Р.<sup>1</sup>, Максимова Д.С.<sup>1</sup>, Колесников С.А.<sup>1</sup>, Ламонов М.С.<sup>2</sup>, Сайгушев А.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>АО «НИИГрафит», г. Москва  
<sup>2</sup>ФГУП «РФЯЦ - ВНИИЭФ», г. Саров

VRDudin@rosatom.ru

Современные композиционные материалы нашли свое место в применении и заменяют традиционные конструкционные материалы в элементах конструкций авиационной, ракетной и космической техники, особенно работающие в условиях нестационарного термического воздействия и стабильно высоких температур. В подобных условиях наиболее эффективно применение композиционных материалов, матрица и армирующие элементы которых являются углеродными.

Целью данной работы является анализ изменений при актуализации и модернизация технологии изготовления материала и конструкции деталей теплозащитных корпусов (ТЗК) радионуклидных источников тепла (РИТ), применяемых в конструкции радиоизотопного термоэлектрического генератора (РИТЭГ). Будут изложены принципиальные этапы разработки, физико-химические основы и технологическое обеспечение для создания надежных конструкций ТЗК. Помимо этого в докладе будут приведены результаты испытаний на термическое воздействие при пожаре на стартовой позиции и на комплексное воздействие аэродинамического нагрева, термоудара и внешнего избыточного гидростатического давления, проведенных ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ».

8 декабря 2018 г. КНР успешно запустила космический аппарат «Чаньэ-4», состоящий из автоматического посадочного модуля и лунохода, для изучения обратной стороны Луны. Для этой миссии АО «НИИГрафит» изготовил и поставил в ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» детали ТЗК из углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ), предназначенные для защиты РИТ в составе РИТЭГ от внешних тепловых и механических воздействий при штатной эксплуатации и вероятных аварийных ситуациях. ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» изготовил из деталей ТЗК и поставил тепловые блоки (ТБ) мощностью 120 Вт и 8,5 Вт по заказу КНР.

Конструкция ТЗК для:

- ТБ-120 (рис. 1 (а)) состоит из стакана и крышки, выполненных из четырехмерно армированного материала КМ-ВМ-4D;
- ТБ-8,5 (рис. 1 (б)) состоит из оболочки, выполненной из двумерно армированного материала КМ-ВМ-2D, и двух крышек, выполненных из КМ-ВМ-4D.

Сборка элементов ТЗК выполняется посредством резьбового соединения.



Рис. 1. Конструкция ТЗК для ТБ-120 (а);  
Конструкция ТЗК для ТБ-8,5 (б)

В соответствии с требованиями ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» АО «НИИграфит» разработал материал, который удовлетворяет требованиям к высокой эрозионной стойкости, термостойкости, с сохранением достаточной герметичности для обеспечения удаления продуктов распада плутония-238 – гелия. Материал так же должен обеспечивать достаточное проникновение морской воды в объем ТЗК в случае падения в океан. Эти требования противоречат друг другу, поскольку для обеспечения высокой эрозионной стойкости материал должен обладать высокой прочностью с минимальной пористостью, но при этом обеспечивать достаточную диффузию газа и жидкости.

АО «НИИграфит» провёл исследования на определение свойств полученных материалов КМ-ВМ-4D и КМ-ВМ-2D, результаты исследований приведены в таблице.

**Таблица**

<b>Результаты исследований материала</b>		
<b>Материал</b>	<b>КМ-ВМ-4D</b>	<b>КМ-ВМ-2D</b>
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1880	1830
Коэффициент газопроницаемости, 10 <sup>-3</sup> мкм <sup>2</sup> , не менее	4,4	0,8
Коэффициент теплопроводности в направлении армирования X (Y,R), Вт/(м·К)	48,3	-
Предел прочности при сжатии в направлении армирования Z, МПа	195,6	-
Предел прочности при растяжении в направлении армирования Z, МПа	156,51	-
Работа разрушения при растяжении, Н·м	0,4	-
Предельная нагрузка при статическом сжатии кольца, Н	-	2615,7

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» провёл испытания ТЗК на термическое воздействие при пожаре на стартовой позиции. В результате испытания фактическая тепловая нагрузка на образец ТБ-8,5 превысила заданную по ТЗ, регистрация температуры проводилась в течении 5000 с, график представлен на рисунке 2.

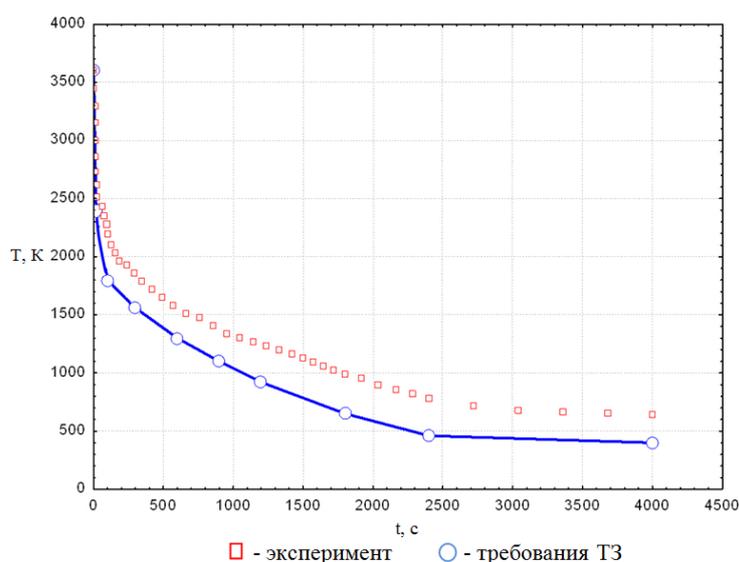


Рис. 2. График термического воздействия на образец ТБ-8.5

Ранее АО «НИИграфит» и ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ» совместно выполняли работу для предыдущего этапа лунной программы КНР – «Чанъэ-3», где РИТЭГи были применены на луноходе «Юйту», который функционировал на протяжении 31 месяца, что вдвое больше запланированного срока службы.

# ПОРОШОК СО СТРУКТУРОЙ ЧАСТИЦ ЯДРО $Al_2O_3$ – УГЛЕРОДНАЯ ОБОЛОЧКА ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ И ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ Фуллеренов И ПОЛУЧЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Елесина В.И.<sup>1,2</sup>, Чурилов Г.Н.<sup>1,2</sup>, Внукова Н.Г.<sup>1,2</sup>, Исакова В.Г.<sup>1</sup>, Осипова И.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

elesinav83@gmail.com

Порошки с углеродной поверхностью успешно применяются для решения вопросов хроматографии и катализа. Для хроматографии материал сорбента должен иметь большую удельную поверхность, обладать достаточной степенью удерживания, емкостью, высокой механической прочностью. Например, сорбенты на основе графитов и углей [1,2], обладают хорошими сорбционными свойствами необходимыми для выделения из смеси индивидуальных веществ, но не являются достаточно прочными и быстро перестают выполнять свои функции. Это основное препятствие на пути их широкого применения как для жидкостной колоночной хроматографии (ЖКХ), так и для высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Это же свойство мешает применению таких материалов при решении задач катализа.

Нами был получен порошок, имеющий структуру ядро  $Al_2O_3$  – углеродная оболочка. Для этого приготавливалась суспензия из органического растворителя, нанодисперсного углерода и порошка  $Al_2O_3$  для хроматографии марки LS 5/40, которая обрабатывалась ультразвуком, высушивалась и отжигалась при температуре около 1000 °С.

Удельная поверхность порошка определялась методом БЭТ и составила 135 м<sup>2</sup>/г, размер пор – 0,25 см<sup>3</sup>/г, средний объем пор – 9 нм. Предельный объем сорбционного пространства определен по методике, описанной в [3]. Результаты представлены в таблице 1.

*Таблица 1*

## Сорбционная емкость порошка по парам органических растворителей

Растворитель	Бензол	Толуол
Предельный объем сорбционного пространства ( $W_s$ , мг/г)	0,4	0,27

Методом фотоэлектронной спектроскопии установлено распределение энергии связи линии 1s полученного порошка, присутствуют связи алюминия с  $C_{60}$ , C-C (в молекуле  $C_{60}$ ), C=O, C–O–C и связи, характерные для аморфного углерода, рис. 1 [4].

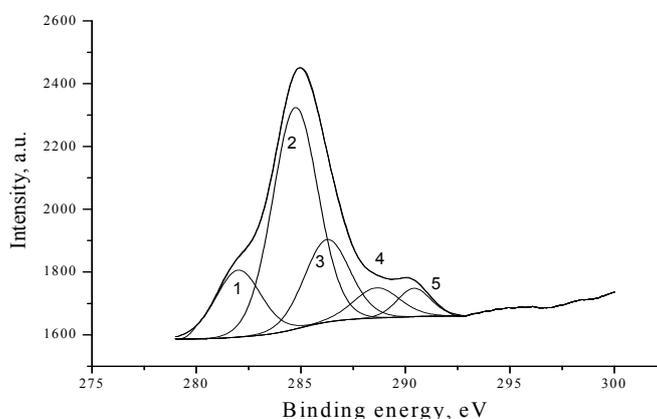


Рис. 1. 1s линия углерода: 1 – 282 эВ (Al– $C_{60}$ ); 2 – 284,7 эВ (C-C в молекуле  $C_{60}$ ); 3 – 286,2 эВ ( $sp^3$ -гибридизированный углерод); 4 – 288,6 эВ (C=O); 5 – 290,4 эВ (C–O–C)

Известно, что высшие фуллерены и эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) образуют кластеры, достигающие размеров сотен, а  $C_{60}$  и  $C_{70}$  – нескольких десятков нанометров, поэтому нами была разработана методика обогащения фуллереновой смеси высшими фуллеренами и ЭМФ. Суть этой методики мы продемонстрируем на примере. С целью обогащения фуллереновой смеси ЭМФ полученный порошок был применен нами в качестве сорбента. Использовалась стеклянная колонка (диаметр 8 мм, длина 80 мм), которая наполнялась сорбентом в виде суспензии из исследуемого порошка и  $CS_2$ . Высота слоя составила 50 мм. В качестве исходного образца нами был взят раствор фуллеренов в  $CS_2$ , содержащий  $Gd@C_{82}$  (образец 0), что показали исследования, проведенные методами масс-спектрометрии и ВЭЖХ (рис.2). Концентрированный раствор фуллереновой смеси (30 мл) был пропущен через колонку. После этого через перегруженную колонку пропускался чистый  $CS_2$  (40 мл) до исчезновения цвета. Полученный раствор обогатили на роторном испарителе и исследовали методом ВЭЖХ (образец 1). Далее через колонку было пропущено еще 20 мл  $CS_2$ , после чего раствор снова приобрел окрас. Процесс продолжался до исчезновения окраса раствора. Данная фракция была собрана, обогащена на роторном испарителе (образец 2). Далее сорбент был вынут из колонки, высушен и экстрагирован на лабораторной установке (Экстракторе) [5] с  $CS_2$ , получен раствор фуллеренов (образец 3).

Полученные образцы исследованы методом ВЭЖХ на хроматографе Agilent 1200 Series, оборудованном колонкой Вискурреп-М (10×250 мм). Скорость потока толуола в качестве элюента составляла 1,6 мл/мин. Длина волны УФ-детектора составляла 324 нм. Хроматографические спектры полученных образцов представлены на рисунке 2.

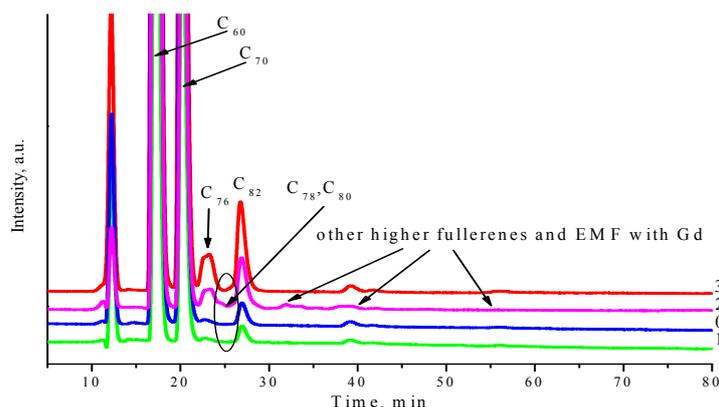


Рис. 2. Хроматограммы образцов фуллереновых смесей

Результаты исследований методом ВЭЖХ показали, что в результате одного цикла работ по обогащению первоначально из смеси был выделен фуллерен  $C_{60}$  (образец 1). Образец 2 на 4,5 вес.% состоит из высших фуллеренов и ЭМФ, которые удерживались на сорбенте (таблица 2). Обработка использованного сорбента в Экстракторе [5] с  $CS_2$  также показала его эффективность, была получена смесь, значительно обогащенная высшими фуллеренами и ЭМФ (образец 3), доля которых составила 11 вес.% (таблица 2). Таким образом, показана возможность применения полученного порошка в качестве сорбента. В препаративных количествах по предложенной нами методике были получены фуллереновые смеси, содержащие высшие фуллерены и ЭМФ. При этом, полученный порошок отличается низкой слеживаемостью и высокой прочностью.

Таблица 2

**Относительное содержание фуллеренов разного вида в образцах, вес.%**

	образец 0	образец 1	образец 2	образец 3
$C_{60}$	70	72	62,4	64,7
$C_{70}$	23	26,4	33,1	24,3
высшие и ЭМФ	7	1,6	4,5	11

Известно, что палладиевые катализаторы, нанесенные на наноуглеродные материалы, обладают значительной каталитической активностью [6,7]. Используя порошок со структурой  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , покрытый углеродом ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ ), в качестве каталитического носителя нами изготовлен катализатор путем нанесения металлического Pd ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C/Pd}$ ). Нанесение Pd осуществлялось с использованием термораспада ацетилацетаната Pd методом, описанным в [8]. Для использования  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$  в качестве каталитического носителя для Pd он был предварительно обработан разбавленной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  для удаления примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не покрытых C. Было исследовано электрохимическое поведение Pd, осажденного на  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ , методом вольтамперометрии. Электрод готовился нанесением порошка ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C/Pd}$ ) на графит. Вольтамперограмма снята в фоновом режиме 0,5 М раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . При сканировании потенциала в сторону положительных потенциалов наблюдается анодный ток волны при  $E_{1/2} \sim 670$  мВ из-за образования растворимых ионов Pd 2+. При более положительных потенциалах образуются частицы PdO. Образующиеся оксиды ингибируют реакцию и предотвращают растворение Pd. На обратной ветви циклической вольтамперограммы наблюдается пик при  $E_p = 200$  мВ, соответствующий восстановлению этих соединений до PdO. Катализатор показал все характерные пики, связанные с катализаторами на основе платиновых металлов, нанесенных на углеродные материалы (пик окисления Pd 650-700 мВ). Вольтамперометрические исследования показали, что полученный материал может быть использован в качестве катализатора, т.к. его каталитические свойства подобны катализатору Pt/C.

На электронных микроскопах Hitachi S-5500 и TM-3000 методом растровой электронной микроскопии получены изображения наночастиц порошка ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C/Pd}$ ), из которых видно, что в зависимости от концентрации используемого ацетилацетаната Pd, размеры образующихся частиц варьируются в среднем от 5 до 50 нм.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19003.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Постнов В.Н., Кескинов В.А., Чарыков Н.А. Способ получения сорбента для хроматографического разделения фуллеренов // Патент РФ № 2546147. Дата подачи заявки: 10.02.2013. Дата публикации патента: 10.04.2015.
2. Некрасов К.В., Герасимов В.И., Мурашкин Ю.В. и др. Способ хроматографического концентрирования фуллеренов // Патент РФ № 2296707. Дата подачи заявки: 23.06.2005. Дата публикации патента: 10.04.2007.
3. Дубинина И.А., Лопатин В.А., Глущенко Г.А. и др. Эффективное разделение фуллереновой смеси сорбентом на основе оксида алюминия // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2015. Т. 8. № 4. С. 620-625.
4. Popov M., Medvedev V., Blank V. et al. Fulleride of aluminum nanoclusters // Journal of Applied Physics. 2010. V. 108. № 9. P. 094317-094317-6.
5. Churilov G.N., Elesina V.I., Dudnik A.I. et al. Ultrafast Method of Fullerenes Extraction from Carbon Condensate // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1543277>.
6. Цивадзе А.Ю., Тарасевич М.Р., Систер В.Г. и др. Катализатор для катода топливного элемента и способ его получения // Патент РФ № 2395339. Дата подачи заявки: 21.10.2008. Дата публикации патента: 27.07.2010.
7. Украинцев В.Б., Хохряков К.А. Катализаторы гидрирования на основе наноразмерного палладия, нанесенного на наноуглеродные материалы // Российский химический журнал (Журнал Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. L. № 4. С. 154-156.
8. Исакова В.Г., Осипова И.В., Дудник А.И. и др. Декорирование порошков углеродных наноматериалов дисперсными частицами платиновых металлов // Журнал прикладной химии. 2018. Т. 91. Вып. 7. С. 1040-1048.

# ИЗ МНОГОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА В АЛМАЗНУЮ ПЛЁНКУ НАНОМЕТРОВОЙ ТОЛЩИНЫ. ХИМИЧЕСКИ ИНДУЦИРОВАННЫЙ ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД

**Ерохин С.В.<sup>1,2</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1,2</sup>, Якобсон Б.И.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, Москва

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

<sup>3</sup> Университет Райса, г. Хьюстон, Техас 77005, США

sverohin@tisnum.ru

Графен, как первый представитель двумерных структур, продолжает привлекать пристальное внимание со стороны научного сообщества. Современные исследования в этой области нацелены на возможность использования графена в качестве основы для создания совершенно новых материалов – 2D гетероструктур, состоящих из соединённых монослоёв, как, например, алмазные плёнки нанометровой толщины, также называемые диаманы [1], сверхтонкие алмазные плёнки [2], гидрированный многослойный графен [3] и бислойный графен [4].

Функционализация поверхности многослойного графена приводит к тому, что структура графена становится нестабильной и стремится соединиться в алмаз. Этот обратный процесс называется химически индуцированным фазовым переходом, и его можно рассматривать, как элегантный способ получения алмазов [1]. Главной целью данной работы было расширить уже имеющуюся теорию химически индуцированного фазового перехода [2], рассмотреть процесс с кинетической точки зрения и аналитически описать зависимость потенциала Гиббса от размера кластера адсорбированных атомов на поверхности многослойного графена.

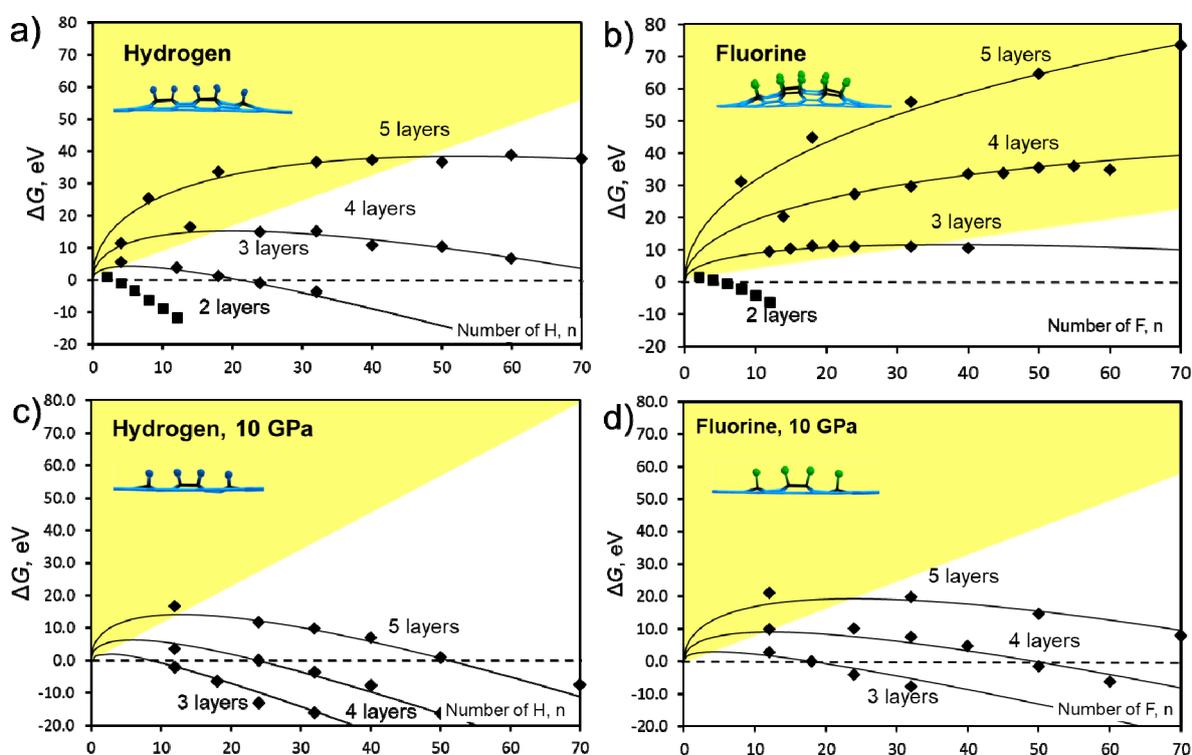


Рис. 1. Зависимость  $\Delta G$  от числа атомов водорода (a,c) и фтора (b,d) на поверхности структур с различным числом слоёв при давлении 0 ГПа (a,b) и 10 ГПа (c,d).

Точками показаны расчёты методами ТФП, а линиями представлены зависимости, полученные из аналитического уравнения.

На вставках представлены различия в кривизне поверхности графена с кластерами водорода и фтора.

Области нестабильности зародыша алмаза показаны жёлтым цветом

Аналитическая формула была выведена в предположении, что энергию ( $\Delta G$ ) формирования зародыша алмазной фазы в структуре многослойного графена можно оценить, разложив её на вклады от поверхностной энергии, энергии границ раздела и энергии возникающих напряжений, а также объёмного вклада от изменения внутренней энергии углерода при переходе из  $sp^2$  в  $sp^3$  состояние и вклада одноосного внешнего давления:

$$\Delta G = \Delta E^{surf} n + \gamma'(N - 2)\sqrt{n} + \gamma^G(P)N^2\sqrt{n} + \Delta E^{bulk}(N - 2)n + \frac{1}{2}\epsilon_P PV^G. \quad (1)$$

В данной формуле  $n$  – это число адсорбированных атомов водорода или фтора на поверхность многослойного графена, а  $N$  – число слоёв в многослойном графене. Остальные коэффициенты были вычислены методами теории функционала плотности (ТФП) в приближении обобщённого градиента (GGA) реализованными в программном пакете VASP [5–7]. Для проверки аналитической зависимости были смоделированы структуры, представляющие собой неперiodические частички многослойного графена с числом слоёв до 5 и диаметром порядка 3 нм. По краям они были пассивированы водородом, и на поверхности располагались кластеры адсорбированных атомов водорода или фтора с числом атомов до 35 с каждой стороны частичек.

На рисунке 1 чёрными линиями представлены зависимости, полученные из аналитического уравнения (1), а точками результаты расчётов энергии структур с зародышами методами ТФП. Из полученных зависимостей можно видеть, что при адсорбции атомов фтора без давления процесс идёт хуже, и барьеры нуклеации получаются больше, чем в случае адсорбции атомов водорода. Этот неожиданный результат объясняется тем, что поверхность графена с кластером фтора значительно искривлена (вставки на рисунке 1 а,b), что существенно усложняет соединение слоёв в алмазную структуру.

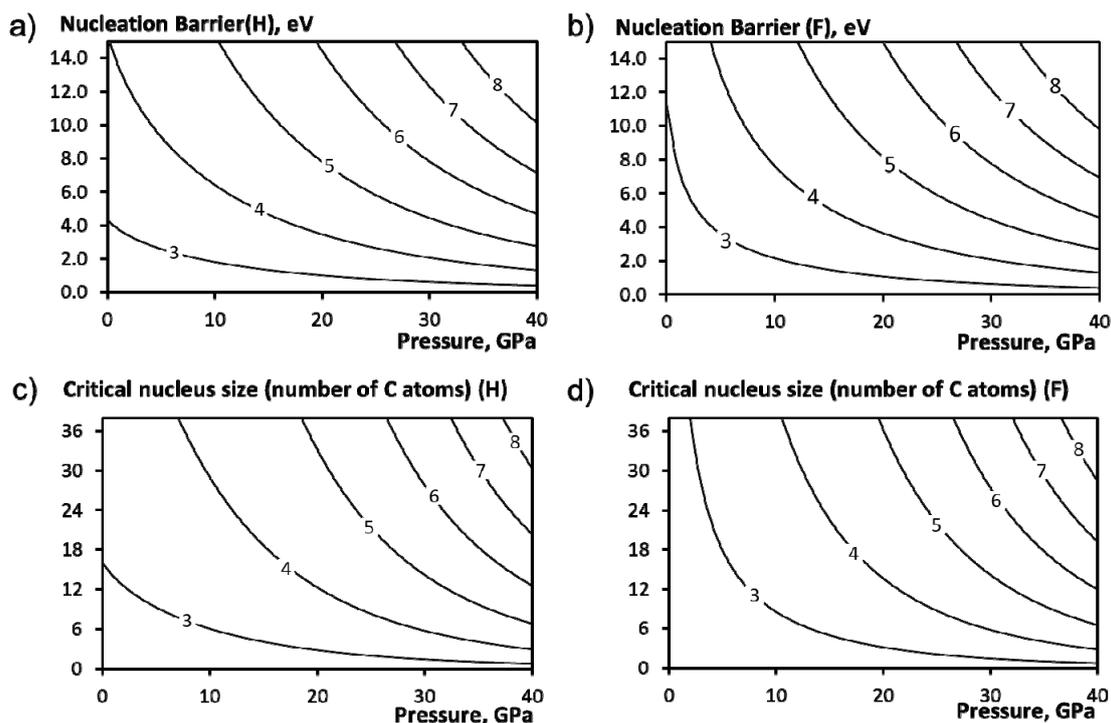


Рис. 2. Зависимости барьеров нуклеации (a,b) и числа атомов углерода в зародышах (c,d) от давления представлены для водородного кластера адсорбированных атомов (a,c) и для кластера с атомами фтора (b,d). Числами показано число слоёв в структурах

На рисунке 2 представлены зависимости нуклеационных барьеров и числа атомов в зародышах от приложенного внешнего одноосного давления. Зависимости получены из аналитического уравнения (1). Из рисунка видно, что изначально высокие барьеры нуклеации достаточно быстро падают с повышением давления и, например, для трёхслойного графена при 20 ГПа барьеры становятся  $\sim 1$  эВ как для случая адсорбции водорода, так и для случая адсорбции

фтора. Этот результат мы сравнили с теоретической работой по исследованию фазового перехода графита в алмаз [8], в которой также методами ТФП оценивались нуклеационные барьеры и размеры зародышей алмаза в объёмном кристалле графита. В отличие от нашего случая, в работе не играли роли стабилизирующие поверхностные эффекты, присутствовали только границы раздела и локальные напряжения в кристалле графита вокруг зародыша. В результате этого без давления вообще не наблюдалось нуклеации, а при давлении порядка 20 ГПа барьер зародышеобразования был 560–630 эВ (в наш ем случае ~1 эВ).

В данной работе была расширена теория химически индуцированного фазового перехода многослойного графена в диаман за счёт адсорбции атомов водорода или фтора. Была выведена аналитическая зависимость энергии Гиббса от числа адсорбированных атомов на поверхности зародыша и от числа слоёв в многослойном графене. Также из этой зависимости были оценены барьеры зародышеобразования, которые значительно ниже, чем в случае зародышеобразования в объёмном кристалле. В итоге было получено, что формирование алмаза существенно зависит от числа слоёв в многослойном графене, их упаковки, типа и расположения осаждённых атомов на поверхности и внешнего давления, и, таким образом, требует точного подбора условий проведения эксперимента для получения алмазных плёнок нанометровой толщины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chernozatonskii, L. A., Sorokin, P. B., Kvashnin, A. G. & Kvashnin, D. G. Diamond-like C<sub>2</sub>H nanolayer, diamane: Simulation of the structure and properties. *JETP Lett.* 90, 134–138 (2009).
2. Kvashnin, A. G., Chernozatonskii, L. A., Yakobson, B. I. & Sorokin, P. B. Phase diagram of quasi-two-dimensional carbon. *Nano Lett.* 14, 676–681 (2014).
3. Zhu, L. *et al.* Formation and electronic properties of hydrogenated few layer graphene. *Nanotechnology* 22, 185202 (2011).
4. Samarakoon, D. K. & Wang, X.-Q. Tunable Band Gap in Hydrogenated Bilayer Graphene. *ACS Nano* 4, 4126–4130 (2010).
5. Kresse, G. & Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 54, 11169–11186 (1996).
6. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B* 47, 558–561 (1993).
7. Kresse, G. & Hafner, J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal – amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B* 49, 14251–14269 (1994).
8. Khaliullin, R. Z., Eshet, H., Kühne, T. D., Behler, J. & Parrinello, M. Nucleation mechanism for the direct graphite-to-diamond phase transition. *Nat. Mater.* 10, 693–697 (2011).

# МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДОВ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА В ПРОЦЕССЕ ОЗОН-АДСОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ОХЛАЖДАЮЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Желтова А.В.<sup>1</sup>, Потапова Г.Ф.<sup>2</sup>, Карпов М.А.<sup>3</sup>, Смолянский А.С.<sup>2,4</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup>Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», г. Москва

<sup>3</sup>МАДИ, г. Москва

<sup>4</sup>РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

zheltoval2@rambler.ru

Актуальной проблемой развития высокоэффективных энерго- и ресурсосберегающих технологий озон-адсорбционной очистки сточных вод (СВ) и технологических жидкостей следует считать выбор материалов для катода и анода электролизёров [1]. Основными требованиями к электродным материалам являются многофункциональность и стойкость к одновременному воздействию повреждающих факторов различной природы – озона, химически активных веществ, электролита и проч. В настоящем исследовании электродные материалы на основе углеграфитового волокнистого материала (УГВМ) были применены для решения сложной технологической задачи очистки отработанных охлаждающих жидкостей (ОЖ), - антифризов, которые могут содержать до 50% (масс.) трудноокисляемого органического соединения – этиленгликоля (ЭГ).

Цель настоящего исследования состояла изучении изменения микроструктуры и химического состава поверхности и эксплуатационных свойств электродов на основе УГВМ, использованных в устройстве для электрохимической (ЭХ) озон-адсорбционной очистки для обработки ОЖ после эксплуатации в системе теплообмена газопоршневых генераторных установок ГПГУ-6.

Осуществляли озонную обработку двух типов ОЖ (ГОСТ 28084-89): а) исходный – отобранный из бочки антифриз красного цвета CatELC (ОЖ-1); б) после эксплуатации в течение двух лет в системе теплообмена ГПГУ-6 (ОЖ-2 – отобранный из системы охлаждения антифриз Mobil, который имел окраску зелёного цвета).

Для этой цели пробы ОЖ-1 или ОЖ-2 объёмом 100 мл помещали в катодное отделение электрохимического аппарата. В анодное отделение наливали 100 мл электролита – 40% (масс.) свежеприготовленного водного раствора бифторида аммония. Катодное и анодное отделение были разделены мембраной МФ-4. Электролиз проводили при величине постоянного тока 10 А и постоянного напряжения 15 В. В качестве анода использовали стеклоуглерод СУ-2000; в качестве катода применяли УГВМ «Вискум ЛН», ТУ 6-06-31-638-88 (производство – ПО «Химволокно», Светлогорск, Республика Беларусь), прошитый никелевой нитью. Электроды имели вид свернутых в трубочку полотён размером 150×100 мм и толщиной 0,6 мм. Продолжительность обработки проб антифриза в электролизёре составляла от 30 минут до двух часов. Концентрацию озона определяли йодометрически.

В результате ЭХ реакции окисления воды [1] с анода выделялся поток озон-воздушной смеси с содержанием озона до 10% (объём.), который направляли в катодное отделение электролизёра. Таким образом, в объёме катодного отделения было инициировано одновременное протекание ряда физико-химических процессов, стимулируемых протеканием электрического тока: а) взаимодействие озона с водой, которое приводило к образованию гидроксильных радикалов; б) озонлиз ЭГ и продуктов его термоокислительной деструкции; в) адсорбция органических соединений на поверхности УГВМ «Вискум»; г) сенсibilизированная действием электрического поля деструкция адсорбированных молекул органических соединений и проч. Как было показано ранее [1], совокупное действие указанных физико-химических процессов может увеличить

эффективность очистки водных сред, содержащих органические загрязнения, на два – три порядка.

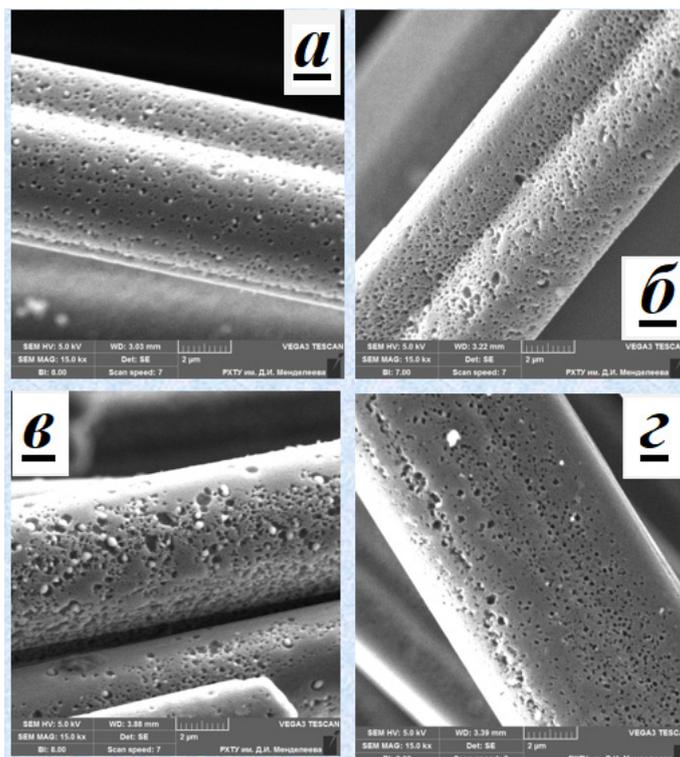


Рис. 1. - Электронно-микроскопические изображения поверхности волокон УГВМ «Вискум» после выдержки в ОЖ-1 и ОЖ-2 (а, в); выдержки в ОЖ-1, ОЖ-2 и одновременного озонирования (б, г)

Таблица 1

**Элементный состав поверхности волокон УГВМ «Вискум» в зависимости от режима обработки: а) выдержка в ОЖ-1 и ОЖ-2; б) выдержка в ОЖ-1, ОЖ-2 и одновременное озонирование**

ОЖ-1			ОЖ-2		
Элемент	Режим «а», % (масс.)	Режим «б», % (масс.)	Элемент	Режим «а», % (масс.)	Режим «б», % (масс.)
C	91,45±0,39	87,24±0,48	C	88,18±0,48	88,13±0,38
O	7,9±0,39	10,87±0,48	O	10,19±0,48	9,82±0,38
Na	-	1,3±0,07	Na	0,82±0,06	1,40±0,06
Si	0,38±0,03	0,3±0,07	Si	0,40±0,04	0,28±0,03
S	0,27±0,03	0,29±0,04	S	0,28±0,04	0,27±0,03
			Ca	0,13±0,03	0,09±0,03

Обнаружено, что в обоих случаях воздействие водного раствора ЭГ на поверхность электрода приводило к развитию коррозионных процессов (рис. 1), которые протекали более интенсивно в случае ОЖ-2 (рис. 1, в, г). Воздействие озона и ОЖ-1 приводило к сенсбилизации коррозии поверхности электрода (рисунок 1, в). В то же время не выявлено заметных изменений морфологии поверхности электрода при одновременной сорбции ОЖ-2 и обработке озоном (рисунок 1, г). Уменьшение поверхностной концентрации атомов углерода и кислорода в результате совместной сорбции и обработки озоном более ярко выражено в случае ОЖ-1. Возможно, присутствие значительных концентраций продуктов деструкции ЭГ нейтрализовало действие озона. Обнаружение атомов кальция на поверхности волокон УГВМ, выдержанных в ОЖ-2, свидетельствует о протекании процессов накипеобразования при эксплуатации антифриза.

Таблица 2

**Изменение параметров, характеризующих процессы разложения этиленгликоля и продуктов его термоокислительной деструкции в охлаждающих жидкостях до и после эксплуатации, в результате комплексной озонно-адсорбционной очистки**

Наименование параметра	ОЖ-1	ОЖ-2
1. Химическое потребление кислорода (ХПК), мг/л, в том числе:		
- до обработки озоном	233,3	259,8
- озон-адсорбционная очистка в течение 30 мин.	213	167,0
- озон-адсорбционная очистка в течение 120 мин.	70	131,7
2. Величина редокс-потенциала, В, в том числе:		
- до обработки озоном	-0,172	-0,25
- озон-адсорбционная очистка в течение 120 мин.	-0,112	-0,05 ÷ -0,06
3. рН, в том числе:		
- до обработки озоном	8,0	9,0
- озон-адсорбционная очистка в течение 120 мин.	8,0	9,0
4. Расход озона, г/л	0,285	1,88

Приведённые в таблице 1 результаты измерения различных параметров, характеризующих процессы разложения ЭГ и продуктов его термоокислительной деструкции подтверждают предположение о реализации многочисленных физико-химических процессов, приводящих к разложению ЭГ и продуктов его термоокислительной деструкции в катодном отделении электролизёра. Можно отметить различную эффективность применения озон-адсорбционной очистки в случае исходного и прошедшего эксплуатацию в системе теплообмена ГПУ-6 антифриза: в частности, в пробе ОЖ-2 величина ХПК снижается почти вдвое, в то время как в ОЖ-1 – более чем в три раза. Причина обнаруженного различия может быть связана с продуктами термоокислительной деструкции, присутствующими в пробе ОЖ-2 в значительных концентрациях.

*Настоящее исследование проведено при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Потапова Г.Ф., Иким М.И., Корнейчук С.А., Смолянский А.С. // Текстура и химия поверхности электрохимически модифицированных катодов на основе углеродного «Вискум» // Композиты и наноструктуры. – 2013. - № 4. – С. 23 - 32

# КОМПЛЕКСНЫЙ ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИДЕНТИФИКАЦИИ И ВСЕСТОРОННЕГО ИССЛЕДОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

**Жукова Е.А.<sup>1</sup>, Урванов С.А.<sup>1</sup>, Караева А.Р.<sup>1,2</sup>, Казеннов Н.В.<sup>1</sup>, Мордкович В.З.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup>ООО «ИНФРА Технологии», г. Москва

katyazhu@tisnum.ru

Углерод занимает особое положение среди химических элементов, хотя не принадлежит к самым распространенным в природе, из общего числа атомов земной коры на его долю приходится менее 0,5 % масс.[1]. Все многообразие существующих углеродных материалов можно разделить на три основные категории: алмазные, графитовые и наноматериалы. Индивидуальные материалы, входящие в состав каждой категории, обладают своими отличительными свойствами и структурными особенностями. Последние десятилетия все больший интерес вызывают углеродные наноматериалы, в частности, углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна, фуллерены. Различные типы углеродных наноматериалов уже производятся промышленным способом и представлены на мировом рынке. Как у мировых, так и у российских производителей существует ряд производственных проблем: периодичность процесса, энергоемкость, отличие характеристик получаемых материалов из разных партий, чистота продукта и др. Как следствие, существует необходимость быстрого и информативного анализа качества получаемых наноматериалов. Одним из наиболее экспрессных и информативных методов исследования углеродных наноматериалов является метод термического анализа (ТА). В совокупности с другими инструментальными методами исследования, ТА дает возможность оценить качество получаемых материалов, их однородность, наличие примесей. Ранее уже разрабатывались методики определения углеродных структур и их смесей, а также проводились исследования по выявлению их отличительных характеристик с применением термического анализа на примере порошковых МУНТ, фуллерена C<sub>60</sub>, графита, сажи и др.[2].

Целью данной работы являлось исследование длинных УНТ как в свободном виде, так и привитых к углеродному волокну (УВ) с помощью комплексного термического анализа, а также с помощью других инструментальных методов.

Синтез УНТ в свободном и привитом к УВ виде проводили методом CVD на лабораторной установке с проточным кварцевым CVD – реактором. УНТ в свободном виде получали из реакционных растворов разных составов. В качестве углеродных прекурсоров были выбраны различные одноатомные спирты (табл.1), в качестве катализатора – ферроцен, а тиофен, как промотор; водород был использован как газ-носитель. Состав и процентное отношение исходной сырьевой смеси использовали, как в статье [3].

Термический анализ показал, что процесс окисления почти всех образцов проходит в два этапа, о чем свидетельствует наличие двух ступеней на кривой ТГ и двух экзотермических пиков на кривых ДТА. Такой вид кривых говорит о наличии, как минимум, двух форм углерода. На рис.1 представлена типичная ТГ-кривая сгорания образца УНТ, полученных из этанола. Первая ступень находится в диапазоне 260-380°C, что является следствием сгорания нетрубочного углеродного материала (non-CNT), на нее приходится в среднем 6-8 масс.%, вторая ступень находится в диапазоне 453-610°C, что является весьма широким температурным интервалом и может свидетельствовать о наличии УНТ разного диаметра в образце. Полученные данные хорошо согласуются с результатами электронной микроскопии: образцы УНТ представляют собой смесь пучков длинных сплетенных между собой УНТ и non-CNT. В образце отчетливо видно наличие non-CNT. Данные анализа образцов УНТ, полученных из других прекурсоров, приведены в таблице 1. Более высокие температуры окисления свидетельствуют о более упорядоченной структуре в образцах, а ширина ДСК пика, а также ширина ступени на ТГ кривой говорит о степени

однородности образца. Как видно из таблицы, результаты ТА подтверждаются данными микроскопии. Кроме того, с помощью ТА было определено количество железного катализатора в образцах УНТ (табл. 1).

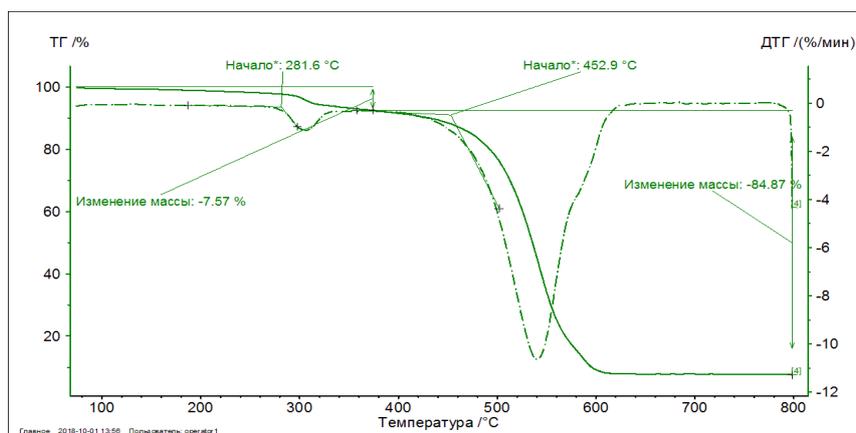


Рис. 1. Термогравиметрический анализ (ТГА) в динамической атмосфере воздуха образца УНТ, полученных из этанола

Таблица 1

**Результаты исследований образцов УНТ, полученных из разных прекурсоров**

№	Прекурсор	Термический анализ УНТ					ДСК пик окисления, °C	Электронная микроскопия Диаметр пучков, нм/ Длина, нм
		Δm <sub>1</sub> , масс. %	Δm <sub>2</sub> , масс. %	Содержание железа, вес. %	Температура окисления, °C			
					начала	окончания		
1	Смесь метан-метанол	2,8	75,4	15,2	448,3	583,4	564,1	20-50/ не менее 10 мкм
2	Этанол	7,6	84,9	5,3	452,9	613,2	539,7	7-20/от 10 мкм и более
3	Пропанол	2,1	92,9	3,5	482,9	641,1	579,6	40-70/ L=150 нм и более (до 5,5 мкм)
4	Изопропанол	-	70,3	20,8	417,3	597,2	500,2	8-40/ от 10 мкм и более
5	Бутанол	3,2	90,0	4,2	515,3	631,5	563,6	80-90 нм, глобулярные частицы D=150-300/ L=100 нм и более (до 5,5 мкм)
6	Изоамиловый спирт	12,8	80,6	4,6	478,7	634,6	564,1	2 типа УНТ: толстые D=30-40 нм и тонкие D=18-20 нм/ от 3 мкм и более

Процесс синтеза УНТ на поверхности УВ состоял из предварительной обработки поверхности УВ; покрытия УВ защитным слоем из оксида алюминия; нанесения катализатора на поверхность защитного слоя с последующим синтезом УНТ на нем. Данные образцы были также исследованы методами РЭМ и термогравиметрического анализа (ТГА) в динамической атмосфере воздуха.

С помощью термического анализа было проведено исследование качества покрытия УВ. Образцы нагревали до температуры 450°C со скоростью 10 К/мин в потоке воздуха 70 мл/мин,

проводили часовую изотермическую выдержку при этой температуре. По кривым ТГА видно, что потеря массы УВ составила 20%, в то время как покрытое защитным слоем УВ практически не окислилось. Для образца УНТ, привитых к УВ, потеря массы в 1,31% связана со сгоранием УНТ. Данные согласуются с результатами РЭМ: как видно на рис. 2а, поверхность УВ покрыта сплошным слоем оксида алюминия, препятствующем проникновению кислорода воздуха к УВ. На рис. 2б представлена микрофотография УНТ, полученных на поверхности УВ: отчетливо видны пучки из длинных УНТ длиной до 10 мкм и внешним диаметром от 10 до 100 нм, трубки распределены по всей поверхности УВ сплошным слоем, непокрытые участки отсутствуют.

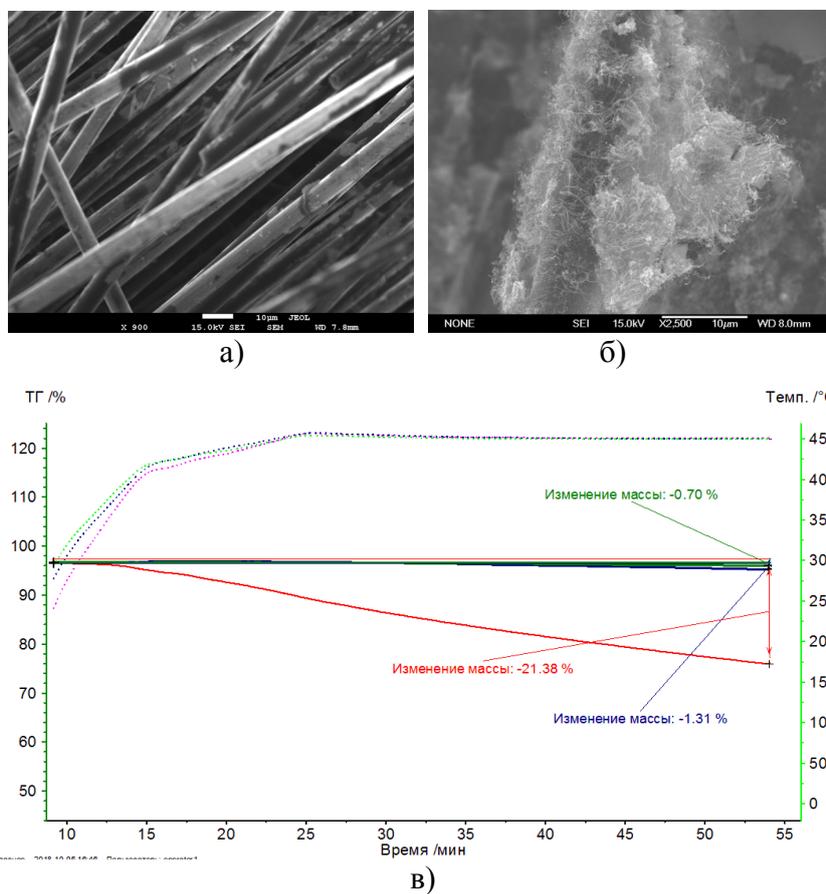


Рис. 2. Результаты исследования методами РЭМ и ТГА: микрофотографии РЭМ УВ, покрытого оксидом алюминия (а); УНТ в привитом к УВ виде (б); ТГА образцов исходного (красная кривая), покрытого оксидом алюминия (зеленая кривая) и УВ, модифицированного УНТ (синяя кривая) (в)

Таким образом, метод комплексного термического анализа является информативным методом идентификации и исследования углеродных наноструктур, применим для исследования смесей из различных форм углерода и хорошо согласуется с другими инструментальными методами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Колокольцев, С.Н. Углеродные материалы. Свойства, технологии, применения. Долгопрудный: Интеллект. 2012, 296 с.
2. Хабибуллина И.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния света как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода. Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2016. Т. 59. Вып. 8. 34-39 с.
3. A.R. Karaeva, M.A. Khaskov, E.B. Mitberg, B.A. Kulnitskiy, I.A. Perezhugin, L.A. Ivanov, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko and V.Z. Mordkovich. Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor // Fullerenes, nanotubes and Carbon nanostructures, 2012, 20:4-7, 411-418

## НАНОПОРОШКИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И $Al_2O_3$

**Зорин М.Ю.<sup>1,2\*</sup>, Трусова Е.А.<sup>2</sup>, Кириченко А.Н.<sup>3</sup>, Поликарпов К.В.<sup>1,2</sup>,  
Алпатов А.Н.<sup>2</sup>, Яровая О.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева»,  
г. Москва

<sup>2</sup> ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, г. Москва

<sup>3</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

\*michael.zorinzor@gmail.com

Гибридные наноструктуры на основе графена и  $Al_2O_3$  представляют большой интерес для разработчиков и исследователей новых материалов [1]. Они являются перспективными полупродуктами для разработки на их основе новых материалов, так как графен при содержании не более нескольких десятых процента (0,5 об.%) повышает прочность и вязкость разрушения композитов [2], улучшает их электрические и тепловые свойства. Такие композиты предназначены для разработки на их основе электродов литий-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, транзисторов, (фото)катализаторов, солнечных батарей, сенсорных материалов, топливных элементов, электрохромных устройств и т.д. [3].

Одним из перспективных и высокоэффективных подходов к получению химически однородных  $Al_2O_3$ -графеновых композитов является «смешивание» на молекулярном уровне графена в растворителе и раствора соли с последующей термической обработкой. Таким образом получают графен-керамический композит, состоящий из керамических частиц, покрытых графеновыми оболочками [4].

В представляемой работе сообщается об одном из приложений разработанного способа для синтеза наноструктурированного композитного порошка графен- $Al_2O_3$ , предназначенного для получения мелкозернистой керамики широкого спектра назначения [5].

Исследовано влияние графена на морфологические характеристики  $Al_2O_3$  в составе нанокompозита, синтезированного с использованием сочетания золь-гель метода и ультразвуковой эксфолиации графена в водно-органической среде. Синтезированный композит исследован с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР), рентгеновской дифракции, адсорбции-десорбции  $N_2$ , элементного анализа. Показано, что при формировании гибридной наноструктуры  $Al_2O_3$ -графен из соответствующего Al-содержащего золя в присутствии графеновой суспензии чешуйки графена принимают участие в формировании гибридной структуры (рис. 1).

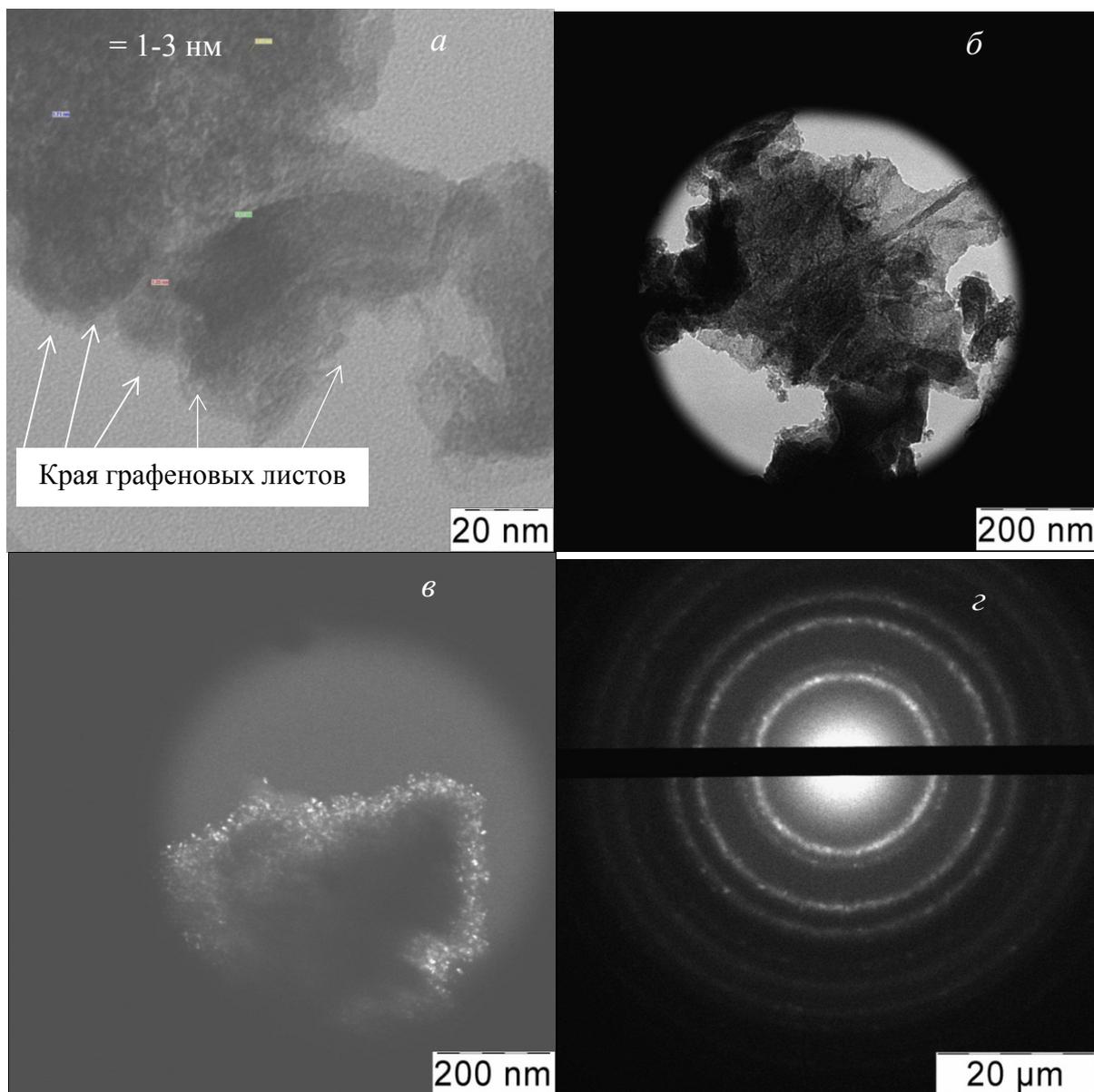


Рис. 1. Микрофотографии (ПЭМ) порошка нанокompозита графен- $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного при  $340^\circ\text{C}$ : в светлом поле (*a*, *б*); в темном поле (*в*); дифракция электронов на нем (*г*)

Предложенная схема процесса формирования гибридной структуры (рис. 2) показывает, что в смеси золь-суспензия графеновые листы и частицы золя практически равномерно распределены в объеме жидкого субстрата. Листы графена ориентируют частицы золя на своей поверхности за счет ван-дер-ваальсова взаимодействия и контролируют рост и направление олигомерных цепей геля-интермедиата. Графеновые листы ограничивают рост  $\text{Al}$ -содержащих частиц, что приводит к увеличению удельной поверхности композита в целом по сравнению с порошком чистого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного из того же золя. Графен формирует слоистую структуру агломератов, и изолированные кристаллиты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с размерами не более 4 нм оказываются инкорпорированными в эти разноориентированные слои, толщина которых не превышает 5 нм.

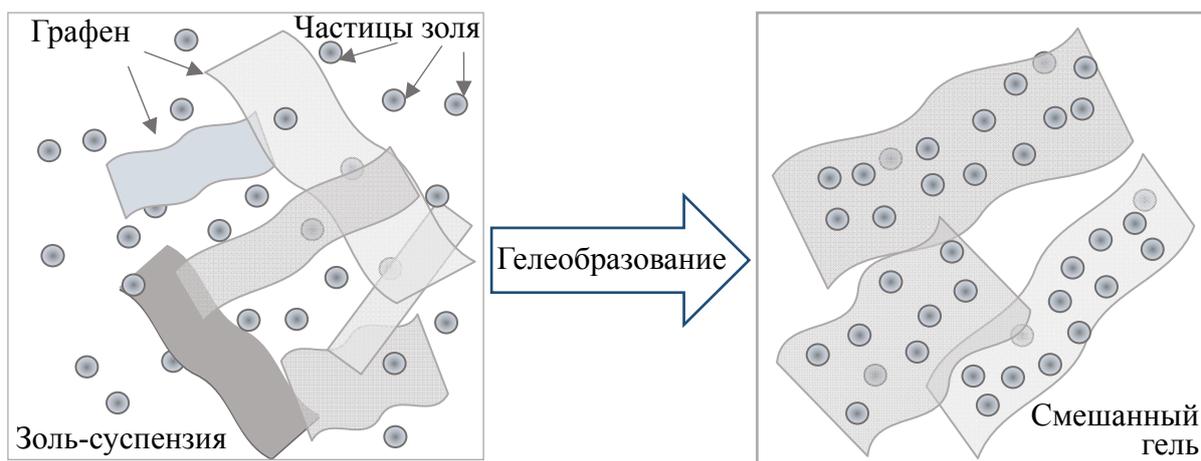


Рис. 2. Схема формирования смешанного геля и его упорядочения на поверхности листов графена из золя-суспензии

Таким образом, предлагаемый подход позволяет получать химически однородные композитные нанопорошки с равномерным распределением компонентов по объему, предназначенные для получения высокоэффективных (фото) катализаторов и мелкозернистой керамики для новых материалов, востребованных в энергетике. Также полученные системы типа «гель-суспензия» в перспективе могут быть использованы для нанесения и формирования на атомно-молекулярном уровне функциональных покрытий широкого спектра назначения, так как способ хорошо адаптируется к условиям отечественного производства.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 17-02-00759\_a.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Porwal, S. Grasso, M. J. Reece. Review of graphene–ceramic matrix Composites. *Advances in Applied Ceramics*. 2013. V. 112. № 8. P. 443-454. DOI 10.1179/174367613X13764308970581.
2. Ritchie R.O. The Conflicts between Strength and Toughness. *Nat. Mater.* 2011. V. 10. P. 817–822.
3. B. Lee, M.Y. Koo, S.H. Jin, K.T. Kim, and S.H. Hong: Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process. *Carbon* 2014. V. 78. P. 212. DOI.org/10.1016/j.carbon.2014.06.074.
4. S.F. Bartolucci, J. Paras, M.A. Rafiee, J. Rafiee, S. Lee, D. Kapoor, N. Koratkar. Graphene–aluminum nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*. 2011. V. 528. № 27. P. 7933-7937.
5. E.A. Trusova, K.V. Kotsareva, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, A.A. Ashmarin, I.A. Perezhogin. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques. *Diamond & Related Materials*. 2018. V. 85. P. 23-36. DOI.org/10.1016/j.diamond.2018.03.020.

## УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ В КАЧЕСТВЕ КАТОДОВ ПРИ СОЗДАНИИ РЕНТГЕНОВСКИХ ИСТОЧНИКОВ

**Йе Мин Хтве, Шешин Е.П., Чжо Мое Аунг, Мье Маунг Маунг**

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

nauyemin05@gmail.com, mmmmipt307@gmail.com

В настоящее время рентгеновские трубки применяются в самых разных областях человеческой деятельности. В связи с их широким применением и развитием рентгеновских методов необходимо постоянное совершенствование соответствующего рентгеновского аппарата, в частности его основного элемента - рентгеновских трубок. В настоящее время термоэлектронные и автоэмиссионные катоды широко используются в качестве источников электронов в современных рентгеновских трубках и являются одними из наиболее перспективных катодов.

Термоэмиссионный катод рентгеновской трубки, как правило, в форме спиральной или прямой вольфрамовой нити, нагревают с помощью электрического тока. При комнатной температуре электроны в трубке имеют слишком мало энергии, чтобы излучать из металла. Недостатком этой рентгеновской трубки является то, что ей нужен источник питания высокого напряжения и источник катода. Затрата мощности на накал катода уменьшает коэффициент полезного действия трубки. Кроме того, обязательный нагрев катода направляет генерацию тепла и нежелательный нагрев рентгеновской трубки. Поэтому ресурс стабильной работы трубки невелик.

В рентгеновских трубках с холодным катодом образование свободных электронов происходит под действием очень сильного электрического поля на поверхности катода, называемого автоэмиссионными катодами. Для создания таких сильных электрических полей необходимо было бы применять напряжения в десятки миллионов вольт к обычным макроскопическим электродам [1,2].

Углеродные материалы широко используются в современных технологиях, благодаря своим уникальным свойствам, которые позволяют получить хорошую электропроводность и высокую теплопроводность. Современные углеродные материалы обладают хорошими механическими свойствами, так что углерод заменяет металлические конструкции. С конца 20 века началось исследование применения углеродных материалов в вакуумных устройствах. Основной целью таких исследований является замена с горячего катода на холодный или полевой эмиссионный катод.

Углеродное волокно представляет собой волокно, содержащее не менее 99 % углерода, обычно называют графитовым волокном. Углеродные волокна имеют превосходные свойства при растяжении, низкие плотности, высокую термическую и химическую стабильность в отсутствие окислителей, хорошую теплопроводность и электрическую проводимость и превосходное сопротивление ползучести. Автоэмиссионный катод из углеродного волокна доказал многие из его перспектив, таких как: срок службы, простота создания, а также их широкое применение в коммерческих электронно-лучевых устройствах. Поэтому общий интерес к углеродным материалам быстро увеличивается. [3,4]

Автоэмиссионные катоды по-прежнему представляют большой исследовательский интерес благодаря их широким областям применения, таким как автоэмиссионные дисплеи, рентгеновские трубки и микроволновые устройства малой и высокой мощности. Их способность обеспечить высокую плотность тока при низком напряжении и высокой частотой повторения импульсов также представляют собой привлекательные атрибуты. Чтобы обеспечить адекватный ток для практических применений, полевые эмиттеры обычно должны быть сконфигурированы в массивы, состоящие из многих десятков тысяч отдельных полевых эмиттеров.

Однако в прошлых экспериментах использовались большие массивы, содержащие тысячи эмиттеров, что часто затрудняло анализ эффектов скрининга и усиления поля, за исключением статистического характера. В то время как большое число эмиттеров были тщательно изучены, немного научных трудов существует по излучению малых количеств (<10) полевых эмиттеров. Следовательно, в предыдущей работе исследовались эмиссионные характеристики двух и четырех волоконных решеток углеродных эмиттеров в тщательно подготовленной, простой геометрии. Такая конфигурация требует более нетронутой и простой экспериментальной геометрии для изоляции и интерпретации экранирования электрического поля от других эффектов, таких как изменение рабочих функций по поверхности катода или статистические неоднородности в геометрии отдельных эмиттеров, которые составляют массив.

Предыдущие результаты показывают, что более близкое расстояние между волокнами уменьшает ток эмиссии для данного приложенного напряжения, причем эта тенденция держится между двумя и четырьмя волокнами в линейной конфигурации. В этом состоянии также отметили что для 2 волокон и 4 волокон приблизительно такого же расстояния, включаемое напряжение тока ниже для массива 2 волокон по сравнению с конфигурацией 4 волокон. Наконец, четырехволоконный линейный массив имеет более низкое напряжение включения, чем четырехволоконный квадратный массив. Настоящая статья еще более расширяет предыдущую работу в этой области. В этой статье мы увеличим количество полевых излучателей углеродного волокна до девяти. Девять углеродных волоконных эмиттеров расположены в квадратной конфигурации (рис.1).[5,6]

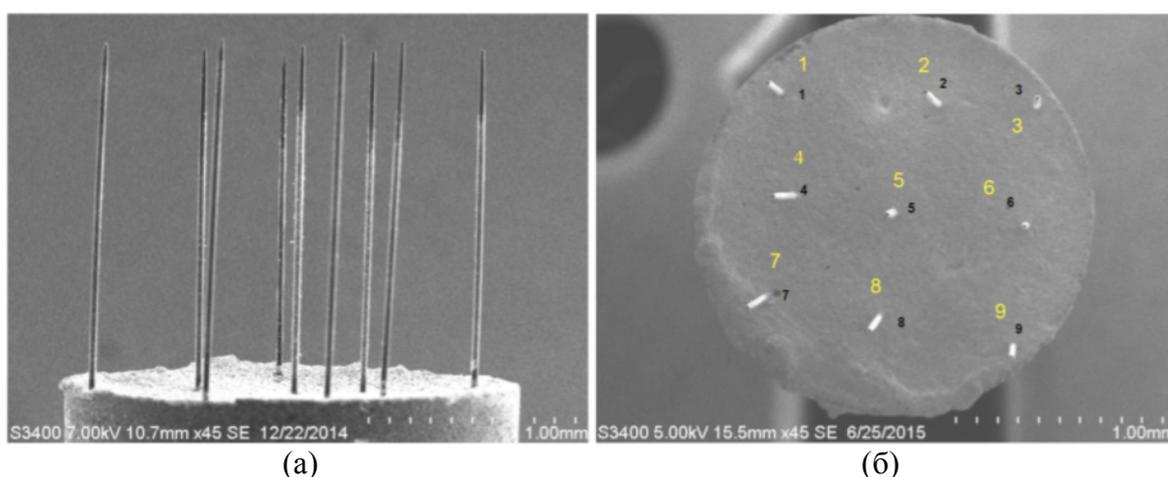


Рис 1. а). Вид сбоку на девять эмиттеров из углеродного волокна, расположенных в квадратной конфигурации.  
б). Вид сверху девяти углеродных волоконных эмиттеров, расположенных в квадратной конфигурации с межцентровым расстоянием примерно 600 мкм.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаев А.С. Ерошкин П.А. Романько В.А. Шешин Е.П. Маломощные рентгеновские трубки (современное состояние).: Успехи физических наук. 2013. № 7. 727 – 740 с.
2. Ерошкин П.А. Шешин Е.П. Электронная пушка для рентгеновской трубки с автоэмиссионным катодом.: Труды Московского физико-технического института. 2014. № 1 (21). Т. 6. 46 – 53 с.
3. Chepusov A., Cholakh S., Kislov E., Komarskiy A., Kuznetsov V., Niculin S., Skomorokhov D. Surface modification of field emission cathodes made of artificial carbon-based material // Phys. Status Solidi C 10 (4) (2013) . P. 614-618.
4. Komarskiy A. et al. Journal of Biosciences and Medicines. 2014. P. 1– 4.
5. Wilkin W. Tang., Donald A. Shiffler., John R. Harris., Kevin L. Jensen., Ken Golby., Matthew LaCour., and Tim Knowles. Field emission characteristics of a small number of carbon fiber emitters. 2016. P. 1-3.
6. Tang W., Shiffler D., Golby K., LaCour M., and Knowles T., J. Vac. Sci. Technol. B 32(5), 052202 (2014).

## АНАЛИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ОБОРУДОВАНИЯ ANTON PAAR

КарABELЬСКАЯ О.А., МАЛЬКОВА И.А.

ООО «АВРОРА», отдел Anton Paar, г. Москва

paar@avrora-lab.com

В настоящее время одним из перспективных направлений исследований являются модификации углеродных композиционных материалов. Благодаря своим прочностным свойствам они активно используются во многих сферах производства, зачастую оказываясь незаменимыми. Анализ характеристик материалов на различных уровнях от нано- и микро масштаба позволяет подробно изучать строение и особенности материи. Австрийская компания Anton Paar занимается разработкой, производством аналитических приборов для научных исследований по всему миру. Представительство компании на территории России находится в Москве, и оказывает техническую поддержку на всех стадиях взаимодействия.

В 2018 году разработчиками Anton Paar был проведен комплексный полный анализ самого твёрдого алмазоподобного DLC покрытия [1]. Механические свойства DLC-покрытия определялись методом наноиндентирования, скретч-тестами, трибологическими тестами и измерением толщины покрытий. Настольный наноиндентер ТТХ-ННТЗ использовался для измерения твердости и модуля упругости; Revetest скретч-тестер позволил проанализировать адгезию, деформацию, отслаивание и износостойкость покрытий посредством испытаний на устойчивость к царапинам с прогрессивной нагрузкой. Поскольку трибологические свойства покрытий DLC имеют первостепенное значение во многих сферах применения, трибометр является незаменимым прибором для измерения коэффициента трения, износостойкости и долговечности таких покрытий. Calotest позволяет очень быстро и эффективно измерять толщину слоев DLC и предоставляет важную информацию для дальнейших измерений на инденторе и скретч-тестере. Этими четырьмя методами измерения были охарактеризованы DLC-покрытия в процессе контроля качества и разработки.

Благодаря модульности систем Anton Paar – есть возможность объединить до трёх типов исследования на одной платформе. В зависимости от задач для быстрого и автоматического определения модуля твердости и упругости можно остановиться на линейке микро-(МНТЗ), нано-(ННТЗ) и ультра наноинденторов (УННТЗ), а также модулях: АСМ, оптического, конфокального микроскопов для дополнительного выведения изображений и визуализации отпечатков. Отслеживать влияние температурной обработки на структуру поверхности материала позволит высокотемпературный ультра наноиндентор (УННТЗ НТВ). В этом исследовании измерялись механические свойства пленок ультрананокристаллического алмаза (УНКД) с влиянием плотности нуклеации на структуру [2].

Нанотрибометр позволил определить нанотрибологические свойства алмазоподобных углеродных тонких гибких пленок с алкил акрилатным сополимером [3].

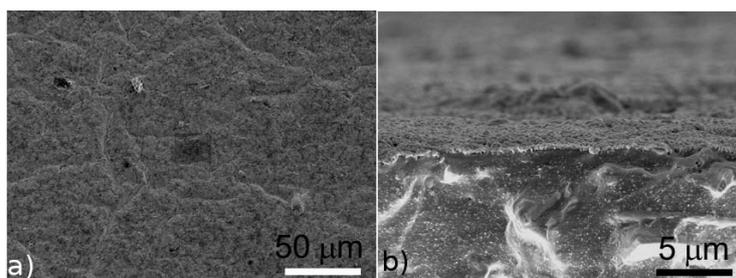


Рис. 1. Поверхность и поперечное сечение DLC-покрытия.  
Морфология покрытой DLC с алкил акрилатным сополимером на поверхности (а) и в поперечном сечении (б).  
Шкала 50 мкм и 5 мкм соответственно.

Изучение особенностей модификации покрытий, их взаимодействие и анализ морфологии поверхности в трёхмерном наноразмерном масштабе возможно с помощью Атомно-Силового Микроскопа Tosca 400. В практических исследованиях АСМ также позволял точно анализировать геометрию алмазного наконечника Берковича [4].

Анализаторы сорбции NOVAtouch широко используется в лабораториях по обеспечению качества и исследованиях для измерения площади поверхности по методу БЭТ и распределения пор по размерам. В исследовании «Анализ размера микропор пористых углеродов с использованием адсорбции CO<sub>2</sub> при 273,15K (0°C)» NOVAtouch показал себя очень эффективным прибором при работе с образцами углерода [5]. Стандартные измерения распределения по размерам пор микропористых образцов с использованием адсорбции азота или аргона – очень длительные процессы, использующие высокий вакуум, и дорогой турбомолекулярный насос. В качестве альтернативы был использован диоксид углерода при температуре 0°C и при более высоких давлениях, что в итоге увеличило пропускную способность и снизило затраты.

При испытаниях материалов на трение и изнашивание в условиях повышенных температур, трибометры (ТНТ) позволяют выполнять равномерный нагрев образца и проводить исследования в диапазоне до 800 °C (1000 °C) с высокой точностью.

Уникальная концепция реометра MCR 702 MultiDrive позволяет выполнять динамический механический анализ (ДМА) при изгибе, растяжении, сжатии и кручении, термомеханический анализ (ТМА), а также стандартные и высокоспецифичные реологические измерения. В исследовании применялся ДМА для анализа тепловых свойств композитов, армированных углеродным волокном (CFRP). Было зафиксировано значительное влияние ориентации волокон на вязкоупругие свойства, а температура стеклования материала сильно зависела от частоты испытаний [6].

Портфолио высокотехнологичного оборудования Anton Paar позволяет изучать, совершенствовать материалы и покрытия, в точности наблюдая изменения различных механических и прочностных свойств, а также изучать взаимосвязь структуры и характеристик углеродсодержащих материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Jiri Nohava. Characterization of hard coatings – part I: DLC coatings. Application Report Anton Paar, 2018, p 1-4
2. Cyril Popov, Gregory Favaro. Mechanical properties of ultrananocrystalline diamond (UNCD) films with an influence of the nucleation density on the structure, Application Report Anton Paar, 2015, p 1-4
3. Jiri Nohava. Nanotribological properties of Diamond like carbon thin flexible films on ACM rubber. Application Report Anton Paar TriTec SA, 2015, p 1-3
4. Ming Wu. Characterization of Berkovich Diamond Nanoindenter Tips using Atomic Force Microscope, Application Report Anton Paar, 2017, p 1-3.
5. Micropore Size Analysis of Porous Carbons Using CO<sub>2</sub> Adsorption. Application Report Anton Paar QuantaTec 2018, p 1-4
6. Characterizing Dynamic Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Composites, 2018, p 1-5

# ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ТЕРМОСИЛОВЫХ НАГРУЗКАХ

**Карпов А.П., Мостовой Г.Е.**

АО «НИИГрафит», предприятие ГК «Росатом», г. Москва

apkarпов@niigrafit.org

В современных авиационных и ракетно-космических аппаратах и изделиях аэрокосмической техники широко применяются углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ), преимуществом этих материалов является способность выдерживать термосиловые воздействия при высоких температурах. На данный момент, существует тенденция увеличения времени эксплуатации изделий при повышенных температурах, что влечет за собой более детальные испытания, в том числе испытания на ползучесть в течении длительного времени.

В настоящей работе изучены особенности изменения деформации образцов из четырёхмерно армированного углерод-углеродного материала при сжатии вдоль оси армирования Z. Нагрузка поддерживалась постоянной, равной 0.8 от предела прочности, в течение 60 минут в температурном диапазоне 2000 – 2500 °С в среде аргона. Показано, что при воздействии предельных силовых нагрузок материал остаётся работоспособным, так как деформации ползучести в этом случае не превышает 5 %.

Высокотемпературные кратковременные испытания УУКМ 4D-L материала показали, что также как для всех углеграфитовых материалов, для исследованного материала характерно повышение прочности и модуля упругости с увеличением температуры испытания

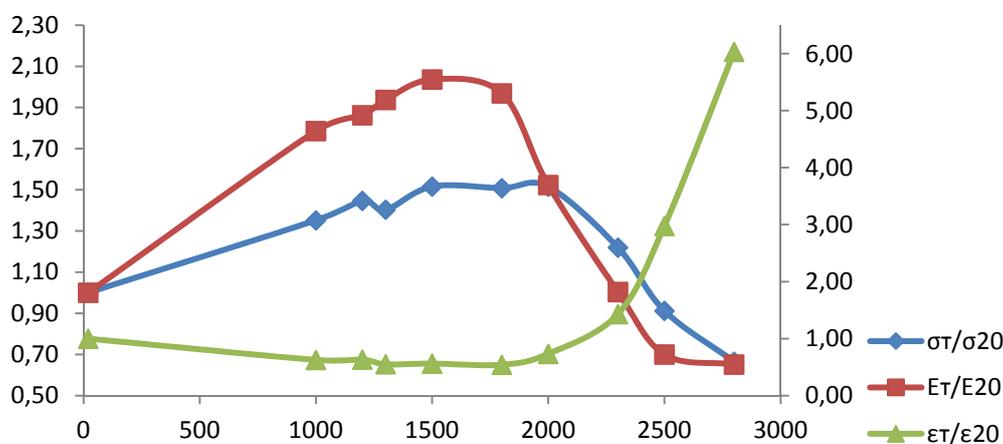


Рис. 1. Изменение механических характеристик при сжатии УУКМ 4D-L материала в интервале температур 20-2800 °С

Повышение прочности материала в 1.5 раза при сжатии в направлении Z, отмеченное при температуре 1500 °С, практически остаётся постоянным до 2000 °С, после чего она начинает уменьшаться, но, несмотря на снижение  $\approx$  в 2.5 раза при температуре 2800 °С, прочность при этой температуре составила  $\approx$  0.7 от предела прочности при комнатной температуре.

Повышение температуры испытания привело так же к увеличению модуля упругости материала в два раза в диапазоне 1500-1800°С, после чего последовало резкое снижение в 3 раза при T=2500°С с последующей стабилизацией значений в диапазоне 2500-2800°С.

Разный темп изменения прочности и модуля упругости в направлении Z привело к понижению значений предельной деформации в диапазоне 20-1800°С  $\approx$  1.8 раза. В этом диапазоне

для материала характерно линейно упругое деформирование с хрупким характером разрушения. При  $T \geq 2000^\circ\text{C}$  материал начинает проявлять пластичность, резко возрастающую при  $T \geq 2300^\circ\text{C}$  и увеличивающую общую деформацию материала в 6 раз по сравнению с комнатной температурой.

Особенности изменения деформации при сжатии исследованного материала в процессе кратковременных испытаний оказали влияние и на процессы ползучести в течении длительного времени в диапазоне  $2000\text{-}2500^\circ\text{C}$ .

При испытаниях в течении 60 минут, в этом диапазоне температур, характер кривых ползучести изменился по отношению к характеру кривых ползучести при температурах  $1600\text{-}1900^\circ\text{C}$  из-за резкого увеличения пластичности: деформация ползучести при  $2500^\circ\text{C}$  возросла по сравнению с при  $1900^\circ\text{C}$  в 16 раз (рис. 4). Поэтому величину нагрузки в диапазоне  $2000\text{-}2300^\circ\text{C}$  снизили до  $P_{\text{плз}}^T = 0.8P_{\text{max}}^T$ , где  $P_{\text{max}}^T$  - максимальная нагрузка, соответствующая пределу прочности материала при заданной температуре испытания на ползучесть.

При температуре  $2500^\circ\text{C}$  величину  $P_{\text{плз}}$  снизили до  $0.75P_{\text{max}}^{2500}$ . Снижение нагрузки обусловлено преждевременным разрушением образцов при  $P_{\text{плз}} = 0.8P_{\text{max}}^{2500}$ .

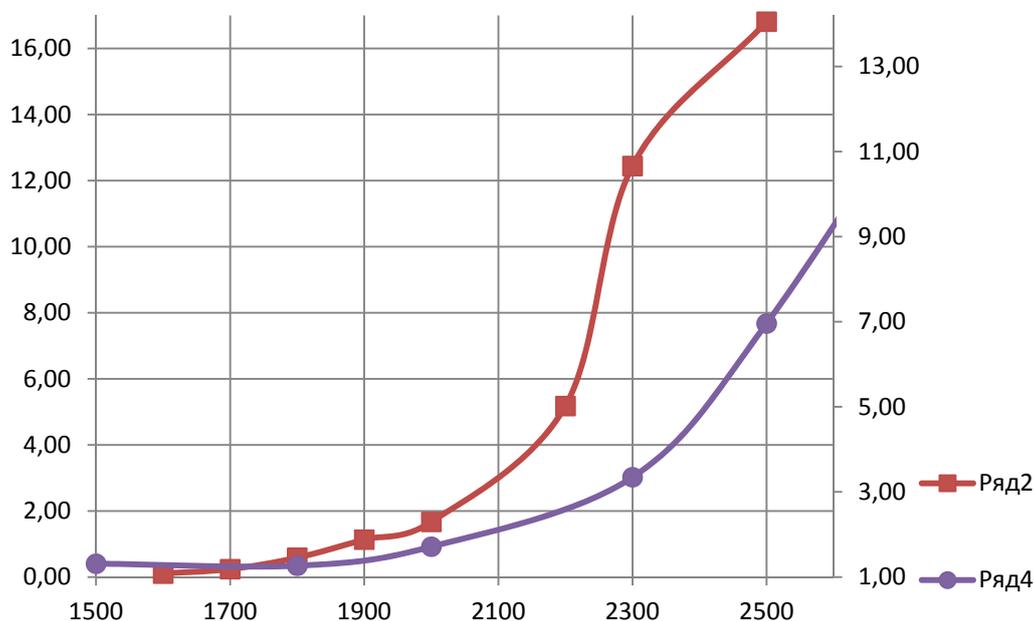


Рис. 2. Изменение деформации ползучести при сжатии в направлении армирования Z УУКМ 4D-L материала с повышением температуры испытания в течении 60 минут.

Проведенные испытания при сжатии показали, что воздействие критических нагрузок, равных  $P_{\text{плз}}^T = 0.8P_{\text{max}}^T$ , в течение 60 минут при температурах  $2000 - 2200^\circ\text{C}$  приводят к незначительным формоизменениям образцов из материала Десна-4, не превышающих 5%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г.М. Гуняев, М.Я. Гофин. Углерод-углеродные композиционные материалы. Авиационные материалы и технологии. Спецвыпуск.2013 г.
2. Углеродные материалы. Углерод-углеродный конструкционный материал типа КИМФ. Волжский Химкомплекс. [himkompleks.ru/uglerodnyy-konstrukcionnyy-material](http://himkompleks.ru/uglerodnyy-konstrukcionnyy-material).
3. А.М. Потапов. Перспективы использования углерод-углеродных композиционных материалов на основе вязкоэластичных углеродных волокон для потребностей ракетно-космической техники. ISSN 1562-6016. ВАИТ. 2015. No5 (99).
4. Долгодворов А.В., Докучаев А.Г. Исследование закономерностей влияния физико-химических характеристик углерод-углеродного материала на его механические свойства. Вестник

- Пермского национального исследовательского политехнического университета. Аэрокосмическая техника. 2015. № 40.
5. Соколкин Ю.В., Ташкинов А.А., Вотинов А.М., Постных А.М., Чекалкин А.А. Технология и проектирование углерод-углеродных композитов и конструкций. М.: Наука, Физматлит, 1996 - 237 с.
  6. Костиков В.И., Варенков А.И. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. – М.: Интермет. Инжиниринг, 2003. – 574 с.
  7. В. С. Дзюба, С. В. Оксенок. Исследование прочности углерод-углеродных композиционных материалов в условиях температур 293...3300 К при высокоскоростном нагреве. Проблемы прочности, 2005, № 1. С. 136-143.
  8. А.Л. Медведский, Ю.В. Корнев, А.С. Курбатов. Исследование физико-механических свойств 4D углерод-углеродного композиционного материала на макро- и микроуровнях при действии высоких температур. Электронный журнал «Труды МАИ». Выпуск 41, ISSN.
  9. Бушуев Ю.Г., Персин М.И., Соколов В.А. Углерод-углеродные композиционные материалы. Справ. изд. — М.: Металлургия, 1994. 128 с. — ISBN 5-229-01167-X
  10. О.В. Басаргин, Т.М. Щеглова, С.Г. Колышев, В.Ю. Никитина, В.Г. Максимов, В.Г. Бабашов. Определение высокотемпературных прочностных характеристик материалов из оксидной керамики. «Стекло и керамика», No 2, 013 г. [www.viam.ru/public](http://www.viam.ru/public).
  11. Жаропрочные стали и сплавы. Справочное издание. Масленков С. Б. М.: Металлургия, 1983. 192 с.
  12. Арзамасов Б.Н., Соловьева Т.В. Справочник по конструкционным материалам. Изд-во МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2005, 640 с.
  13. Экспериментальная оценка сопротивляемости образцов 3d-материала постоянно действующей сжимающей нагрузке при высоких температурах. Г.Е. Мостовой, А.П. Карпов, А.К. Проценко, И.В. Шишков. «Вестник МГТУ», 2018. №5, С.
  14. Работнов Ю.Н. Механика деформируемого твердого тела. Наука. Главная редакция физико-математической литературы. Москва. 1979. С.744.
  15. А.Е. Епишин, И.Л. Светлов, U. Brueckner, T. Link, P. Portella, E.P. Голубовский. Высокотемпературная ползучесть монокристаллов никелевых жаропрочных сплавов с ориентацией [001]. «Материаловедение», No 5, 1999 г.
  16. Шаяхметов У.Ш., Мурзакова У.Ш. Высокотемпературная деформация и ползучесть наноструктурированной керамики на основе оксида алюминия. Новые огнеупоры. Изд-во: ООО «Интермет Инжиниринг», Москва, 2014, №6.С.20-24.
  17. М.В. Постнова, В.И. Постнов. Влияние температуры испытания на усталостные свойства композиционных материалов на углеродной матрице. Известия Самарского научного центра Российской академии наук, том 16, № (2), 2014, с.568-571.

# РОЛЬ УГЛЕРОДА В СТАБИЛИЗАЦИИ КАРКАСОВ ЭНЕРГОЕМКИХ АЗОТОСОДЕРЖАЩИХ МОЛЕКУЛ: КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Катин К.П.<sup>1,2</sup>, Гришаков К.С.<sup>1,2</sup>, Салем М.А.<sup>1,3</sup>, Маслов М.М.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», г. Москва

<sup>2</sup> НИИ Проблем развития Научно-образовательного потенциала молодежи, г. Москва

<sup>3</sup> Zagazig University, Zagazig 44519, Egypt

KPKatin@yandex.ru

Углерод является важным компонентом энергоемких азотосодержащих молекул, обеспечивающим их устойчивость. Самые энергоэффективные соединения – гексоген, октоген, октанитрокубан, CL-20, FOX-7 и др. имеют углеродно-азотные каркасы [1]. Привлекательность таких соединений объясняется большим выделением энергии, которым сопровождается разложение этих систем с образованием молекулярного азота и его оксидов. Чисто азотные каркасы не могут существовать при нормальных условиях или оказываются очень неустойчивыми [2], в то время как углеродно-азотные системы демонстрируют высокую стабильность и используются на практике.

В настоящей работе мы исследуем четыре новые углеродно-азотные молекулы, химические структуры которых представлены на рисунке. Первая исследуемая молекула,  $C_6N_6H_{12}$ , была признана наиболее привлекательной по итогам недавно проведенного компьютерного поиска энергетических углеродно-азотных структур [3]. Две другие,  $CN_6OF_4$  и  $C_2H_2N_{16}O_2$ , обладают наибольшей плотностью среди всевозможных соединений на основе *1H*-тетразола, рассмотренных в работе [4]. Наконец, молекула  $C_4H_4N_{10}O_4$ , синтезированная в 2018 году [5], демонстрирует хорошее соотношение между энергоемкостью и чувствительностью [5].

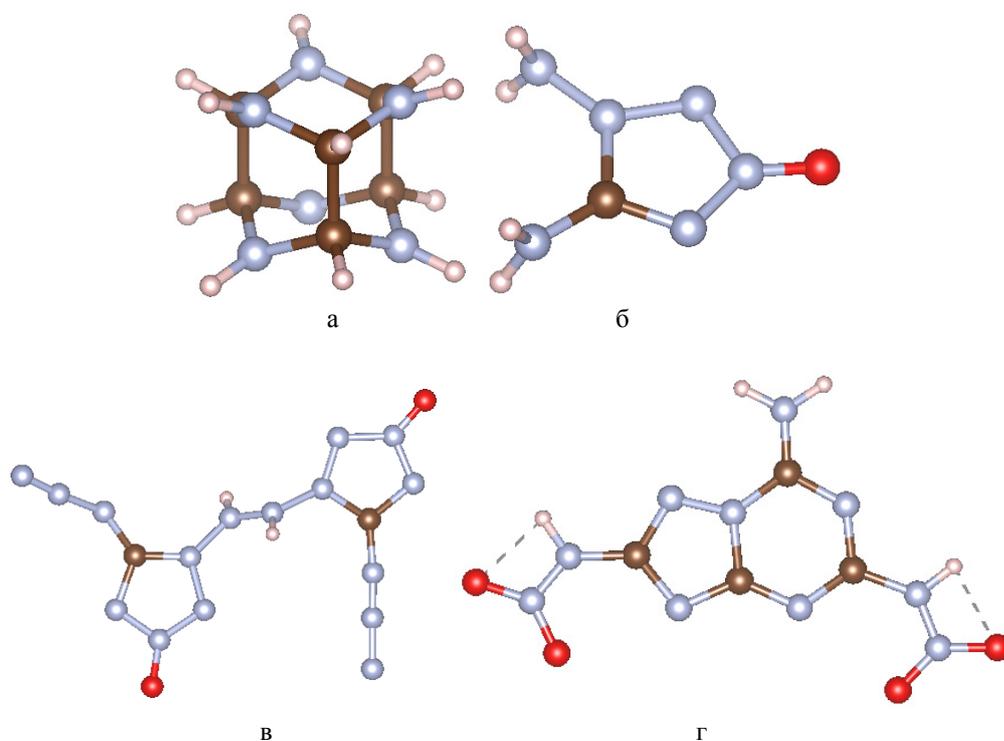


Рис. 1. Структура энергоемких молекул на основе углеродно-азотных каркасов, исследуемых в настоящей работе:  $C_6N_6H_{12}$  (а);  $CN_6OF_4$  (б);  $C_2H_2N_{16}O_2$  (в) и  $C_4H_4N_{10}O_4$  (г).

Атомы углерода, стабилизирующие каркас, выделены коричневым цветом.

Атомы азота, кислорода и водорода/фтора выделены голубым, красным и белым цветами, соответственно

В настоящей работе мы рассматривали две характеристики энергоемких соединений – термическую устойчивость и химическую реактивность. Термическая устойчивость оценивалась методом молекулярной динамики, причем межатомное взаимодействие описывалось в рамках теории функционала электронной плотности. Для расчетов использовались возможности квантово-химического пакета TeraChem, обеспечивающего высокую скорость вычислений за счет использования графических процессоров [6-7]. Уравнения движения всех атомов системы интегрировались с временным шагом в 0.1 фс, что составляет около 1% от периода самых высокочастотных колебаний рассматриваемых систем. Температура фиксировалась при помощи термостата Ланжевена. Молекулярно-динамическое исследование позволило выявить каналы и окончательные продукты термического распада энергоемких молекул. Дальнейший анализ траектории распада привел к нахождению седловых конфигураций, соответствующих максимальной энергии системы на пути, соединяющем реагенты с продуктами реакции в конфигурационном пространстве. Были рассчитаны энергетические барьеры, определяющие кинетику распада. Эти барьеры рассматривались как количественная мера термической устойчивости. Вычисления показали, что все рассмотренные молекулы гораздо устойчивее, чем чисто азотные каркасы подобной формы.

Химическая реактивность определялась с помощью квантово-механических дескрипторов – химического потенциала, химической жесткости и индекса электрофильности. Энергия ионизации и сродство к электрону вычислялись из энергий граничных орбиталей в соответствии с теоремой Купманса [8].

Чтобы выявить роль углерода в устойчивости рассматриваемых систем, мы заменяли его атомами других элементов, являющихся его ближайшими соседями в периодической таблице элементов – бором, кремнием и азотом. Выяснилось, что такая замена приводит к понижению термической и химической устойчивости исследуемых каркасов. Это позволило сделать вывод о ключевой роли углерода в стабилизации энергоемких систем.

*Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (РФФИ) в рамках проекта 18-32-20139 мол\_a\_вед.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Laniel D., Sebastiao E., Cook C., Murugesu M., Desgreniers S., Nitrogen-Rich Carbon Nitrides as Novel High Energy Density Materials // *Acta Crystallographica A: Foundations and Advances*. 2014. Vol. A70. P. C758.
2. Thompson M.D., Bledson T.M., Strout D.L., Dissociation Barriers for Odd-Numbered Acyclic Nitrogen Molecules N<sub>9</sub> and N<sub>11</sub> // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2002. Vol. 106. P. 6880-6882.
3. Zhang J., Chen G., Gong X., Screening for potential energetic C–N cages with high energy and good stability: a theoretical comparative study // *Molecular Simulation*. Available online in 2018. doi: 10.1080/08927022.2018.1540870
4. Wua Q., Lia Q., Yan G., Zhang Z., Zhu W., Molecular design of novel super high energy compounds by incorporating the difluoramino group, N-oxide and different bridge groups into the *1H*-tetrazole // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2019. Vol. 218. P. 21-26.
5. Ma J., Cheng G., Ju X., Zhu S., Zhang Z., Yang H., Amino-nitramino functionalized triazolotriazines: a good balance between high energy and low sensitivity // *Dalton Transactions*. 2018. Vol. 47. P. 14483-14490.
6. Titov A.V., Ufimtsev I.S., Luehr N., Martinez T.J., Generating Efficient Quantum Chemistry Codes for Novel Architectures // *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2012. Vol. 9. P. 213-221.
7. Kästner J., Carr J.M., Keal T.W., Thiel W., Wander A., Sherwood P., DL-FIND: An OpenSource Geometry Optimizer for Atomistic Simulations // *The Journal of Physical Chemistry A*. 2009. Vol. 113. P. 11856-11865.
8. Koopmans P.T., Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms // *Physica*. 1934. Vol. 1. P. 104.

## 2D И 3D МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРОСТРАНЕНИЯ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН В ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУРАХ НА АЛМАЗНЫХ ПОДЛОЖКАХ

**Квашнин Г.М.<sup>1</sup>, Сорокин Б.П.<sup>1,2</sup>, Новосёлов А.С.<sup>1,2</sup>, Шпилов А.Б.<sup>1,2</sup>,  
Асафьев Н.О.<sup>1,2</sup>, Лупарев Н.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Москва, г. Троицк

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

genmih@yandex.ru, bpsorokin1953@yandex.ru

Компьютерное моделирование физических процессов в твердых телах с учетом все возрастающей мощности процессоров и роста объема памяти становится очень эффективным методом исследования и проектирования электронных компонентов и приборов на их основе. В частности, актуальной является задача исследования распространения акустических волн различных типов (поверхностных, объемных и волн Лэмба) в пьезоэлектрических слоистых структурах (ПСС). При исследовании плоскостной (двумерной) структуры или в сечении протяженной трехмерной структуры обычно используется 2D моделирование. Этот метод используется на компьютерах малой и средней мощности и требует относительно небольших затрат времени на расчеты. Но, к сожалению, 2D моделирование не позволяет в полной мере выявить и предсказать физические явления в наиболее распространенных трехмерных акустоэлектронных компонентах и подчас приводит к ложным результатам в двумерных. Поэтому для получения наиболее достоверной информации о протекающих физических процессах в конструируемых приборах и уменьшения затрат на изготовление опытных образцов используют компьютерное 3D моделирование. Наиболее серьезные проблемами являются колоссальные потребности в объеме оперативной памяти и времени вычисления. Если в 2D моделировании объем требуемой памяти пропорционален квадрату числа узлов сетки, то при 3D моделировании – кубу. Поэтому при постановке задач по 3D моделированию исходят из доступных ресурсов памяти компьютера и времени расчета.

В качестве средства FEM моделирования использовали пакет COMSOL Multiphysics. В качестве примера на рис. 1 показан результат 2D моделирования структуры «Al/AlN/Mo/(100) алмаз» (образец А№29: Al 164 нм, AlN 624 нм, Mo 169 нм, алмаз 392 мкм): распределение упругих смещений для поверхностной акустической волны рэлеевского типа на поверхности алмазной подложки. Для 3D моделирования ПАВ-резонатора на алмазной подложке со структурой «Al-VШП/AlN/(100) алмаз» был использован элементарный объем, являющийся ячейкой, повторяющейся в реальной структуре экспериментального образца. На рис. 2а показана визуализация Z- компоненты поля упругих смещений в сечении X-Y образца ПАВ-резонатора. На поверхности подложки имеются смещения, связанные с рэлеевской волной, а внутри подложки наблюдается характерное периодическое по объёму распределение Z-смещений, создаваемых волнами Лэмба. В качестве количественного отклика ПАВ-резонатора рассчитывали реальную часть импеданса  $ReZ_{11e}$  (рис. 2б). На рис. 2б, помимо откликов на возбуждение рэлеевских мод в ПАВ-резонаторе на частотах 400 и 550 МГц, выше 650 МГц наблюдается серия острых резонансов, связанных с возбуждением волн Лэмба в алмазной подложке посредством ВШП. Для 3D моделирования композитного резонатора на объемных акустических волнах (ОАВ-резонатор) была выбрана модель, топологически эквивалентная экспериментальному образцу (рис. 3а). Алмазная подложка представляла собой прямоугольную призму квадратного сечения с ребром 1 мм. Пьезоэлектрик и электроды в виде квадратных пластинок с ребром 400 мкм располагались в центре верхней плоскости алмазной подложки. Для получения акустических мод в чистом виде без побочных отражений от граней модельного образца на его боковых гранях были установлены

симметричные граничные условия типа Symmetry. Расчет производился в опции Study Eigenfrequency с целью получения быстрого и точного набора собственных частот ОАВ-резонатора. В результате 3D моделирования были выявлены моды, отсутствующие в 2D моделях, например, SH-волны. В 2D моделях выявить эти моды невозможно, т.к. вектор поляризации таких волн ортогонален плоскости моделирования (сагиттальной плоскости). На рис. 3б показан пример поля смещений глубоко проникающей в объем подложки SH0-волны с фазовой скоростью  $\sim 12820$  м/с, практически совпадающей со скоростью сдвиговой объемной акустической волны. 3D моделирование позволило получить значения частот SH мод, которые очень хорошо легли на теоретически рассчитанные дисперсионные кривые в диапазоне 12-51 МГц (рис. 4).

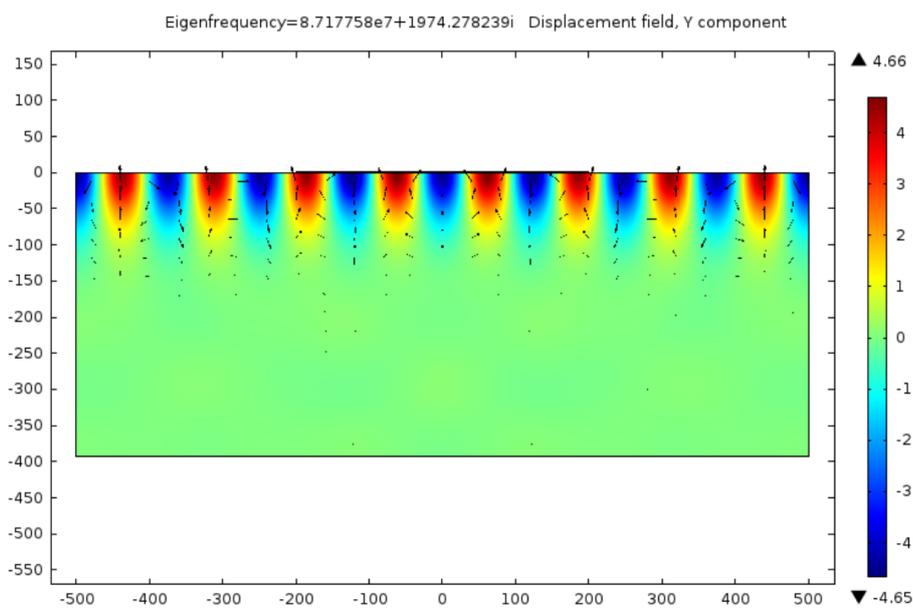


Рис. 1. 2D модель ПАВ-резонатора. Распределение упругих смещений для поверхностной акустической волны рэлеевского типа (частота 87.18 МГц), распространяющейся в плоскости (001) в горизонтальном направлении [100] алмазной подложки.

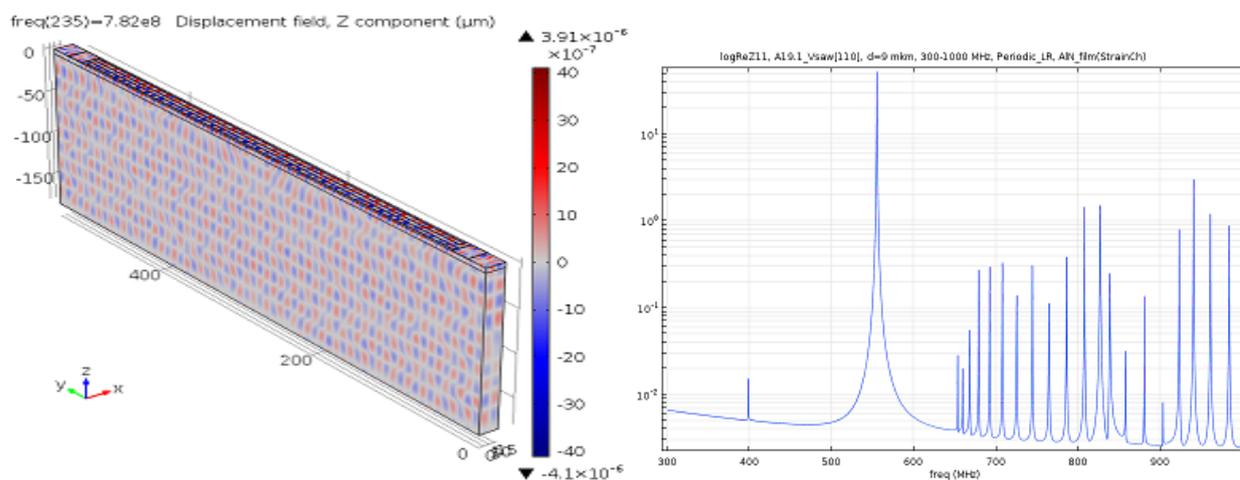


Рис. 2. а) Визуализация Z-компоненты поля смещений в сечении X-Y образца ПАВ-резонатора А№19.1 на частоте 782 МГц.  
б) Рассчитанная из модели образца А №19.1 частотная зависимость  $\text{Re}Z_{11e}$ .

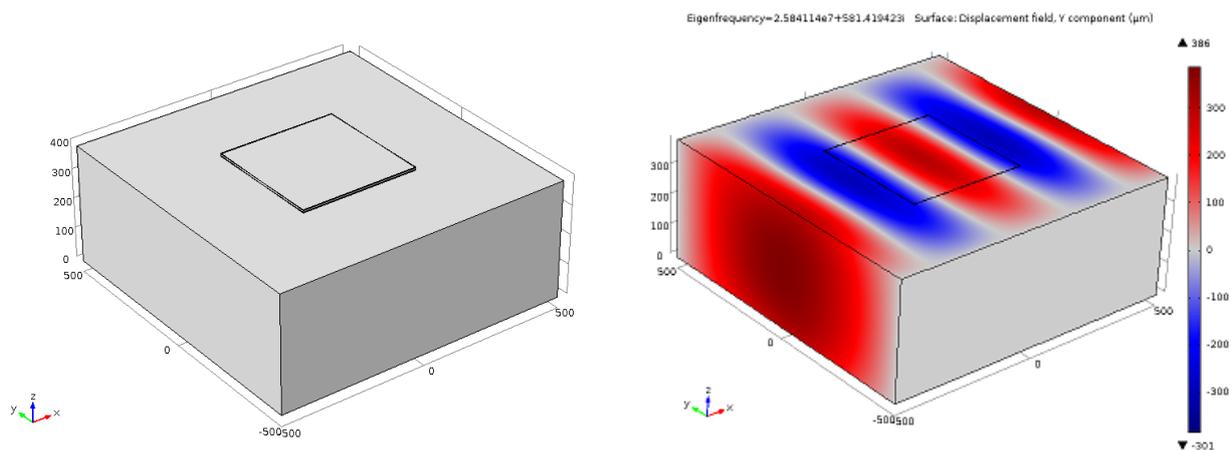


Рис. 3. а) 3D модель композитного ОАВ-резонатора А №29.  
 б) Поле смещений SH0-волны с горизонтальной поляризацией в 3D модели ОАВ-резонатора А №29 (25.841 МГц).

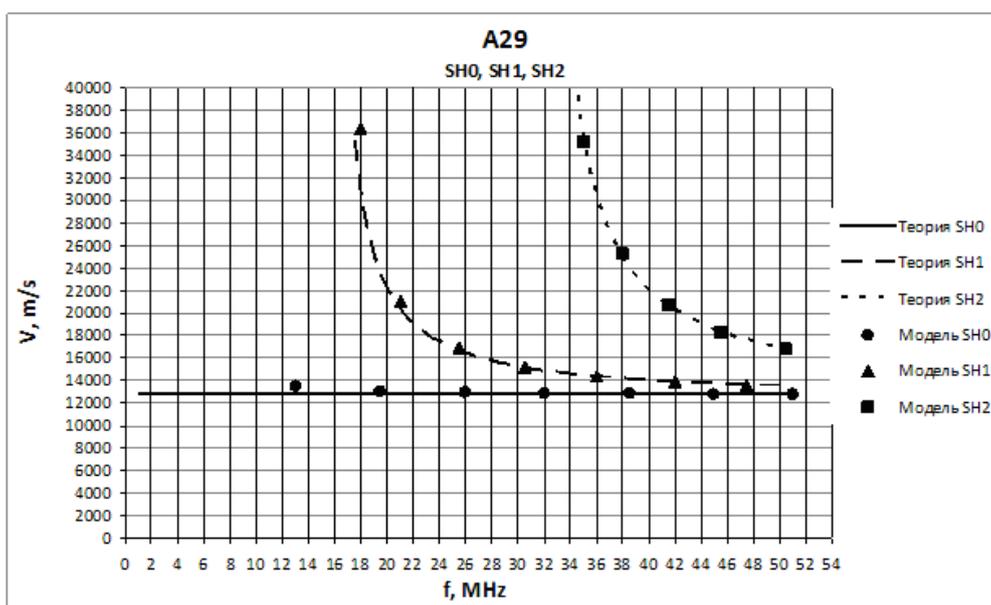


Рис. 4. Дисперсионные кривые для фазовых скоростей SH-мод в 3D модели А №29: модель и теория.

В среде Comsol Multiphysics были разработаны и исследованы 2D- и 3D-модели ОАВ- и ПАВ-резонаторов на алмазных подложках. 3D моделирование по сравнению с 2D моделированием позволяет получить больше информации о спектре акустических колебаний и других электрофизических свойствах реального акустического резонатора, что значительно сокращает затраты на проектирование и производство акустоэлектронных изделий в промышленном масштабе.

*Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-10293) с использованием оборудования ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСХУМ), соглашение 13693.21.0007 Министерства образования и науки РФ (ID RFMEFI59317X0007).*

## СИНТЕЗ КОМБИНИРОВАННОЙ СТРУКТУРЫ УНТ-АМОΡФНЫЙ УГЛЕРОД НА СПЛАВНОМ СЛОЕ

**Кицюк Е.П.<sup>1</sup>, Ерицяи Г.С.<sup>1,2</sup>, Громов Д.Г.<sup>2</sup>, Рязанов Р.М.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> НПК «Технологический центр», г. Москва

<sup>2</sup> НИУ «МИЭТ», г. Москва

Kitsyuk.e@gmail.com

В настоящее время в исследовании процессов синтеза наноуглеродных структур наблюдается значительный прогресс. Разработаны методы управляемого синтеза фуллеренов, нанотрубок, графена, наноалмазов, столбчатых и «листовых» структур. Однако на этом разнообразии структур не заканчивается, поскольку существует множество их комбинаций между собой.

В данной работе была экспериментально показана возможность синтеза комбинированной структуры, состоящей из массива многостенных углеродных нанотрубок, покрытых слоем аморфного углерода, методом плазмостимулированного химического парофазного осаждения, и разработана модель такого синтеза. Управление морфологией структуры в данном случае достигается за счет выделения материала катализатора из слоя, состоящего собственно из несущей матрицы, каталитического металла и азота, используемого для аморфизации данного состава. Как правило, данный слой также содержит в себе кислород по причине ярко выраженных геттерных свойств большей частиц материалов металлической матрицы.

Разработанный каталитический сплав, на основе несущей матрицы (Ti, Nb, Zr), содержащий материалы, выступающие в роли катализатора (Ni, Co), формируется за счет одновременного напыления двух материалов из составной мишени в процессе магнетронного распыления, при подаче в камеру азота [1]. Азот препятствует созданию кристаллических структур, обеспечивая аморфность и, соответственно, равномерное распределение материалов по объему слоя. При проведении процесса синтеза вследствие повышения температуры начинается кристаллизация слоя с последующим выходом на поверхность каталитического материала. Количество катализатора напрямую определяет результаты последующего синтеза: экспериментально было установлено, что при повышении толщины слоя и/или процентного содержания катализатора в матрице, происходит качественный переход синтезируемых структур от обычного массива многостенных углеродных нанотрубок к структуре, состоящей из массива УНТ со сформированным на его поверхности сплошным аморфным углеродным слоем.

Толщина пленки в данном эксперименте составляла 100 нм, состав – Nb/Co 30/70 %. Для проведения процессов синтеза была использована установка Oxford PlasmaLab System 100. Процессы синтеза проводились при температурах от 400 до 700 °С при рабочем давлении в камере 2 Торр. Атмосфера состояла из C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (100 см<sup>2</sup>/мин), NH<sub>3</sub> (30 см<sup>3</sup>/мин), Ar (300 см<sup>3</sup>/мин). Время синтеза – 5 минут. Мощность плазмы – 20/30 Вт ВЧ/НЧ. Перед синтезом проводился этап восстановления при той же температуре в течение 10 минут в атмосфере аммиака и при мощности плазмы 100 Вт ВЧ. Дополнительно было исследовано влияние вакуумного отжига, проводимого непосредственно в процессе синтеза перед этапом роста углеродных наноструктур. После данного отжига температура так же в вакууме снижалась до температуры синтеза.

Определено, что при синтезе на подобном металлическом слое с избыточным содержанием катализатора процесс протекает не по стандартному пути: если при обычном синтезе на поверхности образца формируются отдельные наночастицы катализатора, которые становятся зародышами роста УНТ, то при повышении их концентрации на поверхности происходит переход от отдельных наночастиц практически к сплошному слою. При этом такой слой при насыщении углеродом из газовой фазы не в состоянии обеспечить синтез отдельных УНТ, так как выделяемый при пересыщении катализатора углерод смыкается в единый аморфный слой, не позволяя проходить на поверхности процессу роста отдельных нанотрубок. При этом скорость диффузии

углерода на нижнюю поверхность каталитического материала снижена, что позволяет обеспечить условия для формирования на ней УНТ. Это приводит к росту массива «вниз», с поднятием слоя катализатора, покрытого аморфным углеродом, формирующего своего рода крышку над растущими УНТ (рис. 1).

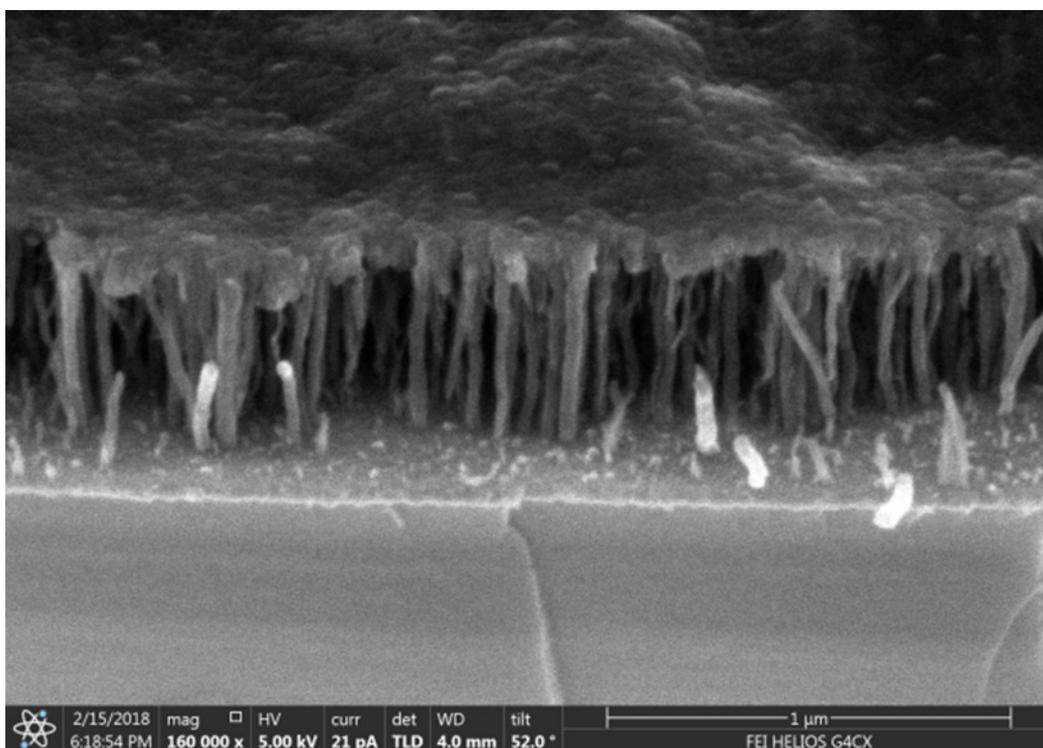


Рис. 1. РЭМ снимок комбинированной структуры УНТ – аморфный углерод.

При этом процесс является управляемым: количество выходящего на поверхность каталитического материала определяется не только содержанием его в слое, но и температурой, при которой протекает синтез. Повышение температуры приводит к повышению кристаллизации материала, следовательно, большее количество кобальта или никеля выходит на поверхность. Было исследовано прохождение процессов синтеза на одной и той же пленке при температуре в 400, 500, 650 и 700 °С. Определено, что при пониженных температурах синтез наноструктур отсутствует, либо наблюдается процесс синтеза сплошного аморфного углеродного слоя. Температуры в 650 и 700 °С позволяют получать комбинированную структуру.

Таким образом, разработана технология формирования такой комбинированной структуры, совместно с теорией ее осуществления. В дальнейшем планируется получение структур с несколькими слоями аморфного углерода и УНТ, которые могут получить обширное практическое применение в устройствах накопления и хранения энергии, сенсорах и иных МЭМС устройствах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pawel Mierczynski, Sergey V. Dubkov, Sergey V. Bulyarskii et al. Growth Of Carbon Nanotube Arrays On Various  $Ct_xMe_y$  Alloy Films By Chemical Vapour Deposition Method // Journal of Materials Science & Technology, 2018, 34(3), P. 472-480.

## СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА ПОЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СИНТЕЗОМ

**Клейн А.М.<sup>1</sup>, Яковлев А.В.<sup>1</sup>, Яковлева Е.В.<sup>1</sup>, Краснов В.В.<sup>2</sup>, Рахметулина Л.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов  
<sup>2</sup> Энгельсский технологический институт (филиал)  
ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,  
г. Энгельс, Саратовская область

aw\_71@mail.ru

Постоянный рост нефтедобычи и ее переработки, не позволяет рассматривать данную отрасль как идеальное производство. Количество аварийных ситуаций с разливами нефти постоянно растет, поэтому загрязнение водоемов, как сырой нефтью, так и продуктами ее переработки сегодня – предмет серьезного беспокойства.

Нефть и ее составляющие являются одним из наиболее опасных веществ, большинство из которых ядовиты для любых живых организмов. Одним из наиболее эффективных методов является удаление нефти с водной поверхности с помощью сорбентов. На сегодняшний день, большое распространение получают нефтяные сорбенты из природного сырья растительного и животного происхождения на основе отходов их переработки: древесные опилки, высушенные зернопродукты, шелуха, шерсть, торф и другие [1].

Несмотря на многообразие имеющихся разработок, существующие методы не позволяют достичь удовлетворительного уровня очистки природных и промышленных сточных вод от углеводородов нефтяной природы и продуктов органического синтеза при минимальных затратах, поэтому совершенствование таких процессов является актуальной экологической задачей. Особое значение имеет применение адсорбционных технологий для удаления загрязняющих веществ, и в связи с этим значительный интерес представляет поиск и исследование материалов, обладающих высокими сорбционными характеристиками и имеющих неорганическую основу. Природа сорбента весьма важна, так как при решении вопросов утилизации и регенерации сорбентов в случае их органической основы появляется ряд дополнительных проблем, связанных, в первую очередь, с низкой рентабельностью их возврата в технологический цикл. Анализ литературных данных по применяемым основным сорбентам показывает, что наиболее интересны материалы, имеющие углеродную основу [2].

Большое количество макропор и неполярная поверхность делают терморасширенный графит (ТРГ) превосходным материалом для поглощения неполярных и макромолекулярных соединений, особенно для различных видов нефти и нефтепродуктов. ТРГ, как правило, получают химическим способом из природного чешуйчатого графита путем последовательных процессов интеркалирования [3], промывки, сушки и вспенивания.

Целью данной работы являлось исследование сорбционных свойств сорбентов изготовленных из ТРГ при удалении из растворов нефти и нефтепродуктов. Для имитации разлива нефтепродуктов в водных объектах использовали емкость объемом 250 мл, наполненную 50 мл дистиллированной воды. В качестве загрязняющего компонента применяли нефть. Процесс сорбции проводили при температуре 25°C. Через каждые 10 минут, сорбент извлекали, подвергали сушке. Для определения оптимальных условий сорбции нефтепродуктов сорбентом построена кинетическая кривая (рис. 1).

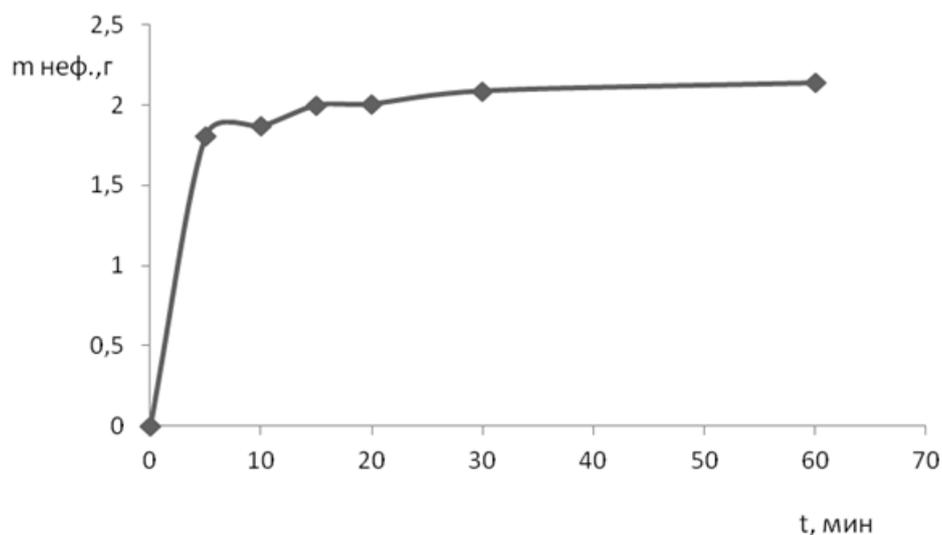


Рис. 1. Зависимость между количеством поглощенной нефти сорбентом изготовленным на основе ТРГ за определенный промежуток времени

Сопоставление литературных и полученных в работе данных позволило сделать следующий вывод: при основной сорбции, на временном участке от 2 до 5 минут, существенную роль играет внутренняя диффузия, обуславливающей проникновение сорбируемого вещества вглубь структуры сорбента в доступные по размерам поры, позволяющая нефтепродукту вновь сорбироваться на внешней поверхности сорбента. Поэтому одним из важных факторов, оказывающих влияние на процесс сорбции, является продолжительность контакта фаз. Полученные результаты исследований показали высокую адсорбционную способность нефтесорбента к нефтепродуктам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В. и др. Журнал Сибирского федерального университета. Химия. 2010. Т. 3(3). С. 285–304.
2. Wang L., Fu X., Chang E. et al. Journal of Chemistry. 2014. V. 2014. Article ID 678151. 5 p.
3. Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Рахметулина Л.А. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2018. Т. 61. № 7. С. 122–129.

## СИНТЕЗ ТЕРМОРАСШИРЯЮЩИХСЯ СОЕДИНЕНИЙ ГРАФИТА В ОТРАБОТАННОМ АЗОТНОКИСЛОМ РАСТВОРЕ

Клейн А.М., Фролов И.Н., Яковлев А.В.

Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., г. Саратов

frol1van@mail.ru

Терморасширяющиеся соединения графита (ТРСГ) традиционно широко используют для получения терморасширенного графита (ТРГ) посредством термической обработки. ТРГ и изделия на его основе используются при изготовлении уплотнительных и композиционных материалов [1], в системах водоочистки, электрометаллургии и др. [2]. С развитием науки и техники спектр областей применения ТРСГ постоянно расширяется, что создает определенные предпосылки для развития как научных представлений о механизме образования интеркалированных соединений графита, так и для усовершенствования технологий их получения.

В настоящее время синтез ТРСГ осуществляется в основном с использованием химической технологии. Дисперсный графит окисляют в азотной или серной кислотах с добавлением сильных окислителей. Востребованность данного метода обусловлена простотой его осуществления и не сложной конструкцией химического реактора. Однако электрохимический метод имеет ряд преимуществ по сравнению с химическим способом: позволяет вести синтез в управляемом режиме, использовать менее концентрированные растворы кислот, обеспечивает однородность и чистоту продукта, а также получать соединения с новыми свойствами. Основной причиной затрудняющей широкое внедрение электрохимической технологии является увеличение себестоимости производства на 20–30%. Компенсировать данный недостаток возможно благодаря применению в качестве электролитов для синтеза ТРСГ отходов гальванических производств содержащих азотную или серную кислоты.

В ранее опубликованных работах [3, 4], была показана возможность использования в качестве электролита для анодного синтеза ТРСГ отработанный азотнокислый раствор травления медных деталей, содержащий в своем составе 63% (масс.)  $\text{HNO}_3$ . В исследуемом электролите также содержатся катионы металлов ( $\text{Cu}^{2+} = 16.060$ ;  $\text{Fe}^{2+} = 0.067$ ;  $\text{Ni}^{2+} = 0.057$ ;  $\text{Zn}^{2+} = 0.010$  г/л). Катионы тяжелых металлов обладают высокой токсичностью, и попадание их в окружающую среду крайне пагубно сказывается на экологической безопасности. С целью уменьшения загрязнения окружающей среды была предпринята попытка параллельно с процессом интеркалирования извлекать катионы меди из электролита.

В исходном 63% отработанном азотнокислом растворе травления содержится значительное количество недиссоциированных молекул  $\text{HNO}_3$ , что приводит к процессам восстановления молекул азотной кислоты с выделением ряда токсичных продуктов ( $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ). В связи с этим также отсутствует возможность катодно извлекать катионы меди из раствора, поэтому исходный раствор был разбавлен до 20% (масс.)  $\text{HNO}_3$ .

Анодное окисление смеси дисперсного графита с 20% отработанным азотнокислым раствором проводили в гальваностатическом режиме в интервале токов 100–500 мА/г (с шагом 100 мА/г) с сообщением 200 мА·ч/г удельной электрической емкости. Данная емкость является оптимальной для получения ТРСГ с низкой насыпной плотностью [5]. В качестве катода служил титановый электрод. Более подробное описание оборудования и методики представлено в работе [3].

После завершения электрохимического синтеза на титановом катоде был получен медный порошок. Наибольший показатель извлечения катионов меди из раствора составил 62% при плотности тока 300 мА/г (табл. 1). ТРСГ подвергали сушке до постоянного веса при комнатной температуре с последующей термообработкой при 250°C (10 мин) и при 900°C (5 сек). После термического расширения, получили ТРГ с насыпной плотностью 10.4–64.8 г/дм<sup>3</sup> при

термообработке в 250°C и 1.3–4.7 г/дм<sup>3</sup> при 900°C, что не уступает ТРГ получаемому по электрохимической технологии в 58% азотной кислоте без примесей [3].

**Таблица 1**

**Результаты гальваностатического синтеза в исследуемом электролите**

№	Гальваностатический синтез				d <sub>ТРГ</sub> , г/дм <sup>3</sup>	
	i, мА/г	E <sub>пик</sub> , В	t <sub>син</sub> , мин	С <sub>ц</sub> , %	250°C	900°C
1	100	2,4	120	54	64,8	4,7
2	200	2,8	60	57	28,0	2,1
3	300	3,3	40	62	9,4	1,3
4	400	3,7	30	62	12,7	1,5
5	500	4,3	24	60	13,4	1,5

Из образца №3, синтезированного с использованием в качестве электролита 20% отработанного азотнокислого раствора травления, при 900°C был получен ТРГ обладающий наибольшей способностью к терморасширению (d<sub>ТРГ</sub> = 1.3 г/дм<sup>3</sup>). Из полученного ТРГ была изготовлена графитовая фольга, которая, по результатам испытаний, не уступает мировым, промышленно выпускаемым образцам по упругости и превосходит их по механической прочности на разрыв (табл. 2). Проведенные исследования образцов, на наличие включений металлов, методом экспрессного оптического спектрального анализа металлов и сплавов на многоканальном эмиссионном спектрометре (МФС-8), не обнаружили в составе ТРСГ примесей металлов содержащихся в растворе.

**Таблица 2**

**Физико-механические показатели графитовых фольг**

Показатели	Образец
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1.0
Сжимаемость, %	45÷55
Восстанавливаемость, %	12÷18
Прочность на разрыв, МПа	11÷12

Таким образом, в результате проведенных исследований, нами была показана возможность получения ТРГ с низкой насыпной плотностью в электролите на основе отработанного азотнокислого раствора травления медных деталей с одновременным извлечением катионов меди.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Сорокина Н.Е., Никольская И.В., Ионов С.Г., Авдеев В.В. Изв. Акад. наук. Сер. хим. 2005. N 8. С. 1699–1716.
2. Финаенов А.И., Кольченко А.С., Яковлев А.В. и др. Вестник СГТУ. 2011. N 2. С. 46–54.
3. Медведева М.В., Забудьков С.Л., Яковлев А.В., Финаенов А.И. Перспективные материалы. 2014. N 9. С. 5–65.
4. Медведева М.В., Забудьков С.Л., Мокроусов А.А. и др. Изв. вузов. Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. N 7. С. 21–23.
5. Забудьков С.Л., Медведева М.В., Мокроусов А.А., Финаенов А.И. Применение в электрохимическом синтезе терморасширяющихся соединений графита электролитов на основе гальванических отходов вместо растворов кислот // Сб. тез. докл. 8-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология». Троицк. 2012. С.182–183.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ТЕРМООБРАБОТКИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ИЗ ПАН-ПРЕКУРСОРА ПО ДАННЫМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

Клеусов Б.С., Меламед А.Л., Чеблакова Е.Г.

АО «НИИГрафит», г. Москва

kleu-boris@yandex.ru

Целью настоящей работы явилась разработка методики определения конечной температуры термообработки углеродных нитей из полиакрилонитрильного (ПАН) прекурсора по степени структурной упорядоченности и законченности процессов карбонизации и графитации. Углеродное волокно применяется для изготовления углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ). Так как эти материалы производятся и могут использоваться при температурах выше 2000 °С, дополнительная усадка армирующего наполнителя в процессе изготовления или эксплуатации приводит к возникновению некомпенсированных внутренних напряжений, которые, в свою очередь, могут вызвать коробление особенно заметное для тонкостенных изделий.

Объектом исследования послужили образцы углеродной конструкционной нити УКН/5000 по ГОСТ 28008-88 производства ООО «Аргон» и УМТ45-12К-ЕР производства ООО «АЛАБУГА-ВОЛОКНО» (предприятия компании UMATEX Group), а также образцы углеродного жгута ВМН-4 по ТУ 1916-122-00200851-2009 двух партий производства ООО «ЗУКМ». Были исследованы образцы импортного волокна из Турции: марок Aksa 12КА - 42, Aksa 6КА – 38, и Франции: Toray T-700 SC-6K (2 партии).

Все нити на основе ПАН прекурсора, со сходными характеристиками, различающиеся текстильной плотностью и заявленной производителем температурой конечной термообработки [1 – 3]. Содержание углерода не менее 92%, основные примеси: азот (около 6%) и водород (около 0,5%).

Две серии экспериментов проводились на образцах нитей в исходном состоянии и после их термообработки (ТО) в свободном состоянии, то есть без натяжения, при температуре 2170±35 °С в электровакуумной печи ЭВП-1500 с выдержкой в течение 1 часа. Содержание углерода после ТО увеличивалось до 99%.

Три серии измерений проводили на образцах нитей после ТО в печи Таммана в токе аргона с выдержкой в течении 10 минут при температурах 2400, 2620 и 2800 °С без натяжения.

Сбор данных осуществляли на порошковом дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия). Волокна помещались в кремниевую кювету с низким фоном. Параметры съёмки: медное излучение с длиной волны  $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ , шаг сканирования 0,02°, экспозиция в точке 60,8 с.

Обработку данных проводили с помощью программы TOPAS, описывали одной или двумя структурными компонентами (СК). Параметр  $L_c$ , характеризующий размеры кристаллитов (областей когерентного рассеяния) в направлении перпендикулярном графитовому слою рассчитывали по формуле Селякова – Шеррера [4].

Дифрактограммы углеродных нитей описывали как одним, так и двумя СК. Характеристика описания дифрактограммы, так называемый R-фактор. Чем лучше подгонка, тем ниже R-фактор, причём подгонка считается хорошей, если R-фактор меньше 10. При описании одной фазой R-фактор лежит в пределах 14-15, при описании двумя фазами подгонка несколько лучше – R-фактор равен 10-11.

Хотя вопрос о реальном существовании двух СК остаётся предметом дискуссии уже несколько десятков лет [5-8, 12], в настоящий момент принято считать, что один СК – это турбостратные частицы, состоящие из нескольких параллельных графеновых слоёв характеризующиеся меньшим размером  $L_c$ , второй СК– это конгломераты таких частиц – микрофибриллы, образующие структуру следующего порядка [9].

Из-за большой ширины рефлекса для всех образцов, в особенности по сравнению с шириной линии частично графитированного кокса каменноугольного пека, рассчитанная степень графитации без ТО также как после ТО при 2170 °С и 2400 °С оказалась нулевой. Это говорит о незаконченности процесса графитации углеволокнистых материалов из ПАН прекурсора, в отличие от кокса высокотемпературного каменноугольного пека, который после ТО при 2170 °С показал степень графитации около 30%. Однако при сопоставлении кривых интенсивности рефлексов видно значительное сужение и увеличение пиков после термообработки, свидетельствующее о начале процесса графитации. Об этом говорит и снижение рентгеновской плотности, связанное с перестройкой кристаллической решётки, аналогичное описанному ранее в работе А. Ф. Красюкова [10], процитированной С. В. Шулеповым [11, с. 51]. После ТО при 2620 °С расчётная степень графитации более упорядоченного СК достигла 20% для ВМН-4 и 9% для нити UMATEX.

Для выяснения истинной температуры конечной термообработки построены графики зависимости среднего размера кристаллитов в направлении перпендикулярном графитовому слою и рентгеновской плотности от температуры конечной термообработки (рисунки 1, 2), заявленной изготовителями волокна от температуры последующей дополнительной ТО в ЭВП-1500 или в печи Таммана.

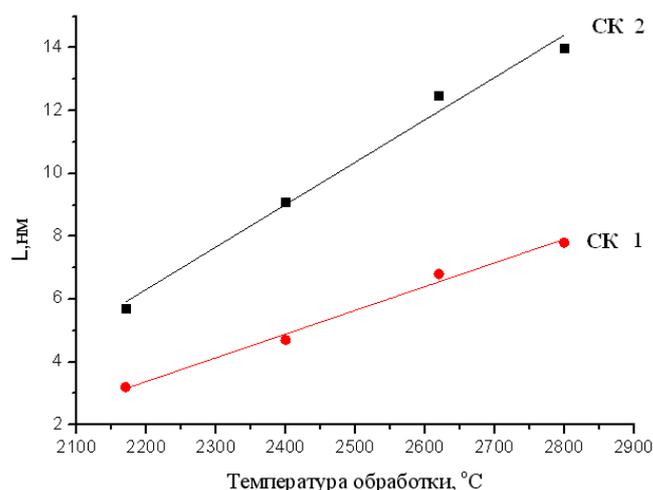


Рис. 1. Зависимость среднего размера кристаллитов от конечной температуры термообработки углеродной нити

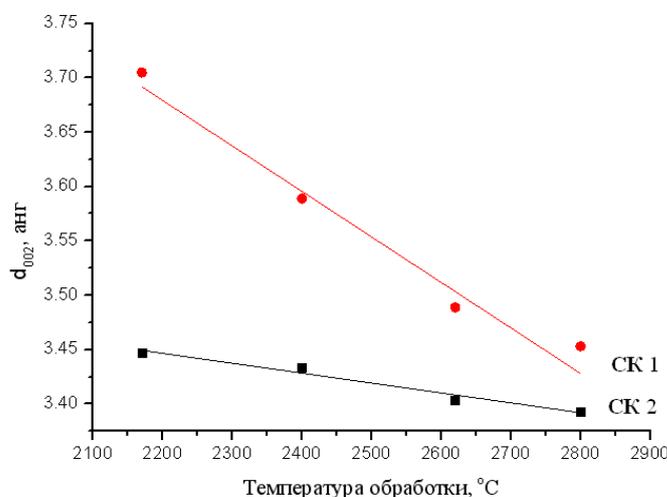


Рис. 2. Зависимость среднего межплоскостного расстояния  $d_{002}$  от конечной температуры термообработки углеродной нити

На рисунках представлены зависимости размера кристаллитов  $L_c$  и  $d_{002}$  от  $T_O$ . Экспериментальные данные аппроксимируются прямыми.

Исходя из приведенных прямых рассчитана истинная температура конечной термообработки углеродного волокна марок УКН/5000, UMT45-12K-EP, Aksa и T-700 в состоянии поставки 1600 °С, ВМН-4 – 2400 °С, что согласуется со сведениями, полученными от производителей.

#### Выводы.

Исследованы зависимости среднего размера кристаллитов в направлении перпендикулярном графитовому слою и рентгеновской плотности от температуры конечной термообработки, что позволяет оценивать величину предполагаемой усадки волокон из ПАН прекурсоров при изготовлении УУКМ.

Установлено, что сравнительный анализ параметров кристаллической решётки углеродных нитей разных производителей позволяет судить о достигнутой степени структурной упорядоченности. Таким образом, метод рентгенофазового анализа наряду с более новыми, но косвенными методами, такими как рамановская спектроскопия и измерение магнетосопротивления [13, 14] может использоваться для оценки температуры конечной термообработки углеродных нитей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешко А. И., Половников С. П. Углерод, углеродные волокна, углеродные композиты// М.: «САЙНС-ПРЕСС», 2007. - 192 с.
2. Свистунов Ю. Углеродное волокно UMATEX Group, презентация. [info@umatex.com](mailto:info@umatex.com), [www.hccomposite.com](http://www.hccomposite.com)>upload/iblock/932/..., 2016.
3. Pradere C. Caracterisation thermique et thermomecanique de fibres de carbone et ceramique a tres haute temperature. Thèse présentée pour obtenir le titre de docteur de l'école nationale supérieure d'arts et métiers. Spécialité : mécanique – énergétique// Arts et Métiers ParisTech, 2004, <NNT : 2004ENAM0021>. <pastel-00001547>.
4. Patterson A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination// Phys. Rev., 1939 **56** (10): с. 978–982.
5. Шешин Е. П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов// М.: Издательство МФТИ, 2001. – 288 с.
6. Фиалков А. С. Углеграфитовые материалы// М.: Энергия, 1979. – 320 с., ил.
7. Хакало С. С., Кривцов А. М. К определению упругих характеристик кристаллической решетки  $\alpha$ -графита при учете моментного взаимодействия между частицами//[mech.spbstu.ru/images/c/c8/Graphite\\_Khakalo.pdf](http://mech.spbstu.ru/images/c/c8/Graphite_Khakalo.pdf)
8. Плешаков В. Ф., Кузнецова Н. А., Ланцова С. А. Фазовый состав полиакрилонитрильных волокон// М.: Химия твёрдого топлива, № 1, 1992. – с. 131-136
9. Barnet F.R. The etching of carbon fibres to show structure / F.R. Barnet, M.K. Norr // Carbon fibres, their place in modern technology. –London. – 1971. – P. 6
10. Красюков А. Ф. Нефтяной кокс// М.: Химия, 1966
11. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов// М.: Metallurgia, 1972. – 256 с.
12. Конкин А. А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы// М.: Химия, 1974. – 376 с.
13. John R. Ferraro, Kazuo Nakamoto and Chris W. Brown. Introductory Raman Spectroscopy (Second edition) Elsevier, 2003, ISBN: 978-0-12-254105-6
14. Котосонов А. С., Левинтович И. Я., Волга В. И., Шмакова Е. С. Способ определения степени трёхмерного упорядочения искусственных графитов. Авторское свидетельство СССР SU 1542234 A1, приоритет от 16.02.88

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ДИСЛОКАЦИЙ В ГРАФЕНЕ В ТЕПЛОМ РАВНОВЕСИИ

Клявлиная А.И.<sup>1</sup>, Баимова Ю.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, г. Уфа

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

alsou1961@yandex.ru

Графен представляет собой плоский моноатомный слой углерода, в котором каждый атом связан валентной связью с тремя соседями и уложен в гексагональную решетку, и к настоящему моменту является одним из самых активно исследуемых и перспективных материалов [1]. Как было показано в последнее десятилетие, графен является материалом, обладающим целым набором уникальных свойств, среди которых рекордная прочность, сверхбольшая удельная поверхность, низкая плотность и химическая инертность. Одной из важных областей исследования является изучения влияния дефектов в графене на его физические и механические свойства.

Первые экспериментальные результаты по обнаружению границ зерен в графене были получены с помощью сканирующей туннельной микроскопии, а дислокации были обнаружены методом просвечивающей электронной микроскопии. Было показано, что границы зерен и другие дефекты оказывают значительное влияние на электронные свойства графена. Широко распространенным в структуре графена является Дефект Стоуна-Троуэра-Уэлса (СТУ), который представляет собой пару дефектов 5-7 и может рассматриваться как дислокационный диполь. Дефект СТУ может наблюдаться в графене с помощью электронной микроскопии. Было экспериментально показано, например, что дефект СТУ изменяет локальную плотность электронных состояний. Деформационное поведение графеновой наноленты с дефектом СТУ под действием напряжения исследовалось методом молекулярной динамики (МД), где было показано, что механические свойства нанолент чрезвычайно чувствительны к условиям нагружения. Разрушение графена с дефектом СТУ и вакансиями исследовалось методом МД, где было показано, что наличие дефекта приводит к значительной потере прочности. Таким образом, метод МД наряду с экспериментальными методами изучения графена является мощным и эффективным инструментом для исследования поведения графена с дефектами, взаимодействия дефектов и др.

В данной работе методом МД исследуется динамика дефектов СТУ в графене в термодинамическом равновесии, в частности динамика дислокационного диполя, а также область устойчивости графена с дефектами. Моделирование проводилось с помощью программы LAMMPS, где был использован потенциал межатомного взаимодействия AIREBO, который неоднократно использовался для исследования различных углеродных структур и является хорошо апробированным [2,3].

На рис. 1 показана кристаллическая решетка графена с диполями различной длины. Дислокационный диполь с тремя различными расстояниями между дислокациями (0, 5 и 10 Å), вводился в центре вычислительной ячейки, как показано, соответственно, на рис. 1. Дислокационный диполь с нулевым расстоянием между дислокациями представляет собой дефект СТУ, состоящий из пары дефектов 5-7. Сравнение результатов, полученных на примере ячеек разного размера, показывают, что выбранный размер ячейки является достаточным для того, чтобы дефекты в ячейках периодичности не взаимодействовали.

Показано, что в динамике подобных дефектов основную роль играет температура. Повышение температуры приводит к увеличению мобильности дислокаций в независимости от длины дислокационного диполя. В то время как нулевая или комнатная температура не оказывает влияния и не обеспечивает необходимых структурных перестроек, поскольку температура плавления графена намного выше комнатной и в этом энергетическом состоянии перестройки затруднены. При оценке температуры плавления для бездефектного недеформированного графена была получена величина 5000К (4900К в работе [4]), а для недеформированного графена с

дефектом СТУ 3950К. Температура плавления оценивалась как температура, при которой происходит разрыв связей за время моделирования 5 пс по результатам осреднения десяти численных экспериментов с начальными условиями заданными случайным образом.

Полученные результаты позволят вывести феноменологические соотношения, описывающие динамику дислокаций и дислокационных диполей в рамках молекулярной динамики.

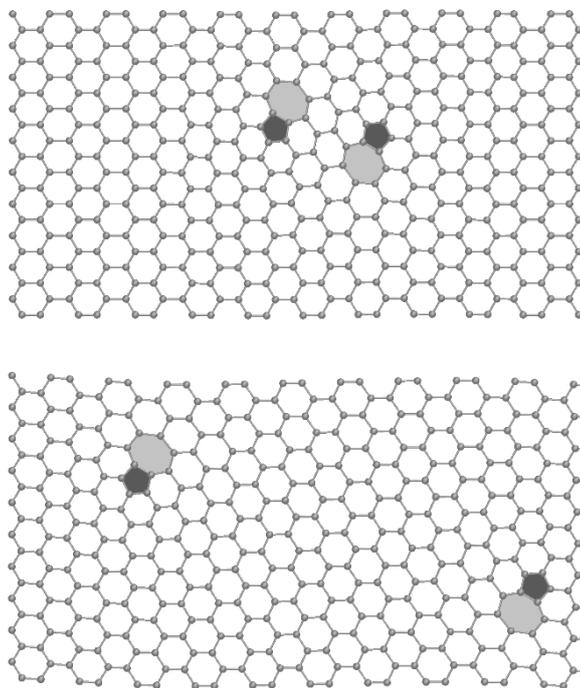


Рис. 1. Кристаллическая решетка графена, содержащая диполи разной длины

*Авторы благодарят грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД- 1651.2018.2).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Geim A. K., Novoselov K. S. // Nature Materials 2007. V. 6. P. 183.
2. Vaimova J.A., Bo L., Zhou K., Dmitriev S.V., Nazarov A.A. // EPL. 2013. Т. 103. № 4. С. 46001.
3. Баимова Ю.А. // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2013. Т. 10. № 4. С. 553-557.
4. Zakharchenko K., Los J., Katsnelson M., Fasolino A., Phys. Rev. B 2010. V. 81. P. 235439.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК УДАРНОГО РАЗРЫВА  
ПОЛИМЕР-ТКАНЕВЫХ КОМПОЗИТОВ,  
АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

**Кобзев В.А., Букунов К.А., Макунин А.В., Чеченин Н.Г.**

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

kobzzzev@mail.ru, nchechenin@yandex.ru

Одной из актуальных задач материаловедения является создание материалов, устойчивых к воздействию скоростных частиц. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются полимер-тканевые композиты, сочетающие в себе свойства различных компонентов и эффективно противостоящие ударным нагрузкам.

Нанокompозиты – новый тип материалов, отличающийся от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы. Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокompозитов являются углеродные нанотрубки. В работе изучено изменение свойств композитных материалов при введении УНТ в матрицу полимера. Представлены результаты исследования ударной стойкости различных полимер-тканевых нанокompозитов на ударных установках малых и средних скоростей и энергий воздействия. Исследована структура ударного разрыва методами оптической и электронной микроскопии.

# ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАИБОЛЕЕ ТУГОПЛАВКОГО КАРБИДА $Ta_4HfC_5$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ (2000-5000 К)

Конюхов С.А.<sup>1,2</sup>, Середкин Н.Н.<sup>1,2</sup>, Савватимский А.И.<sup>2</sup>, Онуфриев С.В.<sup>2</sup>, Киреева А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Ядерный университет, МИФИ, г. Москва

<sup>2</sup> Объединенный институт высоких температур РАН, ОИВТ РАН, г. Москва

arcticdeer@yandex.ru, nikser12@yandex.ru

Создание тугоплавких покрытий для нужд авиации, космонавтики, ядерной техники можно считать освоенной технологией. Однако исследование свойств этих тугоплавких покрытий, особенно для температур вблизи плавления (порядка 4000 К), является трудной задачей для стационарных исследований. Эта задача решается с помощью методов импульсного нагрева – лазерного и нагрева импульсом тока. Причем, импульсный нагрев лазером с поверхности позволяет исследовать уровень температур и состояние поверхности, тогда как импульсный нагрев током позволяет исследовать удельные теплофизические и электрофизические свойства (электросопротивление, теплоемкость, введенную энергию). При импульсном нагреве током достоверно установлена температура плавления графита ( $4850 \pm 50$  К) и получены свойства графита от 2000 К до 5000 К, включая жидкую фазу [1,2], а также свойства карбида циркония [3,4] в области плавления и в жидкой фазе.

В настоящем исследовании выполнены эксперименты по плавлению сложного карбида  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ , который, по устоявшемуся мнению, считается наиболее тугоплавким. Авторы настоящей работы с особым вниманием отнеслись к исследованию карбида  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ , и не только к измерению температуры его плавления, но, в основном, к исследованию его свойств в области плавления и жидкой фазе.

Карбид  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  в виде тонкого напыленного слоя ( $\approx 1$  микрон) исследовался при быстром нагреве (5 микросекунд) импульсом электрического тока. Свойства данного карбида: теплоемкость, введенная удельная энергия, электросопротивление - были получены в твердой фазе (от 2000 К и выше); в области плавления ( $T_{пл} \approx 4300$  К); в жидком состоянии (до 5000 К). Температура измерялась по излучению поверхности быстродействующим пирометром на основе скоростного фотодетектора PDA-10A (Thorlabs), калиброванным по температурной вольфрамовой лампе. Подтвердились ранее полученные экспериментальные данные о максимальной температуре плавления данного соединения (4300 К) относительно других тугоплавких карбидов (TaC и HfC). Теплоемкость карбида  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  при быстром нагреве начинает круто расти за  $\approx 400$  К до фиксируемого начала плавления

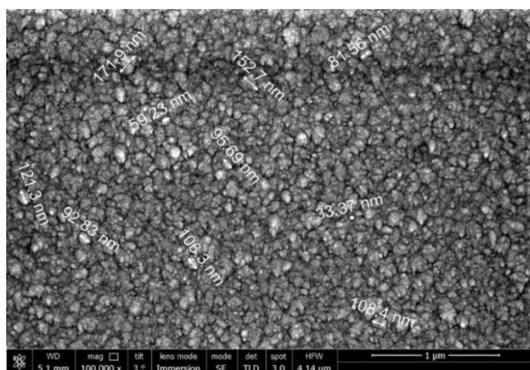


Рис. 1. Поверхность напыленного слоя. Размер видимых образований - от 35 до 140 нм. Они могут быть вершинами столбчатой структуры, представленной на рис.4. Отрезок в правом нижнем углу соответствует 1 мкм

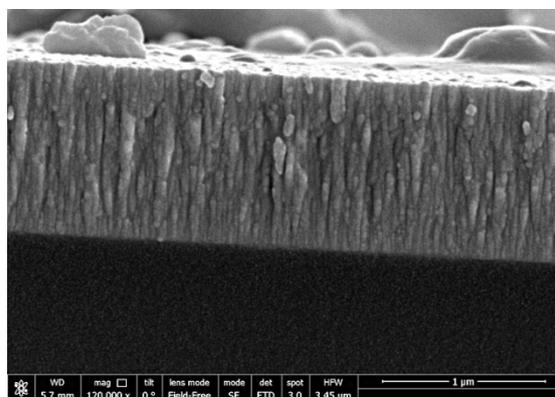


Рис. 2. Столбчатая структура напыления смеси карбидов (толщина покрытия 1.045 микрона). Отрезок в правом нижнем углу соответствует 1 мкм

Вид исследованных образцов показан на рис. 3. Подложка 2 с напыленным слоем карбида плотно прижималась к верхнему кварцевому стеклу 1 с размерами  $4 \times 8 \times 14.4$  мм таким образом, чтобы края напыленного слоя выступали на 0.3 мм, образуя пояски 3. Эти пояски необходимы для надежного контакта с подводящими ток электродами. Собранные пластины фиксировались с помощью текстолитовых пластин, которые наклеивались на боковые поверхности.

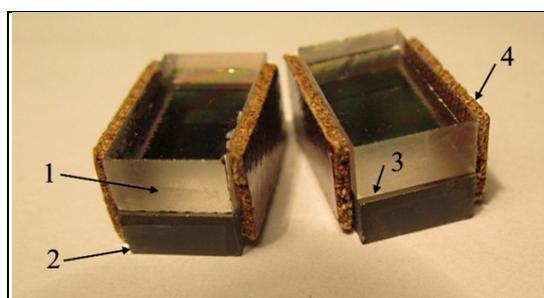


Рис. 3. Ячейки для удержания карбида  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  между стеклами (размер напыления  $15 \times 8$  мм).  
 1 – Верхнее стекло (кварц, толщина 4 мм);  
 2 – Нижнее стекло (К-8, толщина 3.5 мм) с напыленным карбидом;  
 3 – Свободный поясок для осуществления контакта образца с подводящими ток электродами (верхнее стекло несколько короче нижнего);  
 4 – Боковые текстолитовые плоскости приклеивались для начального удержания двух стекол

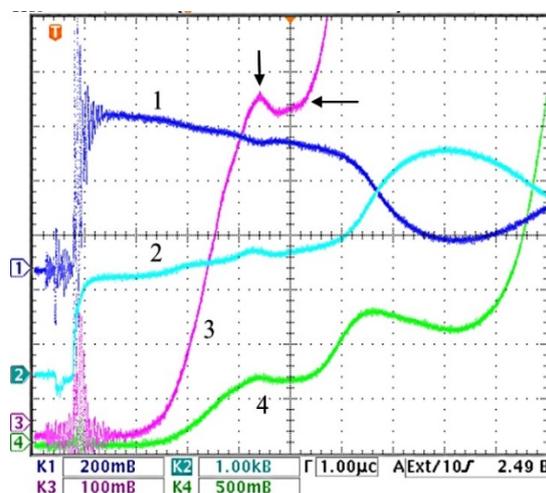


Рис.4. Осциллограммы эксперимента с микросекундным нагревом микронной пленки  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ . Начальная плотность  $13.5 \text{ г/см}^3$ .  
 1 – Ток, текущий через образец;  
 2 – Напряжение на образце; 3 - Излучение на длине волны 856 нм (высокая чувствительность); 4 – То же самое излучение (малая чувствительность). Вертикальная стрелка – начало плавления; горизонтальная стрелка – окончание плавления. Развертка всего экрана – 10 мкс

Отметим, что стекла не склеивались между собой, а только удерживались за счет боковых накладок. Таким образом, в пирометр попадало излучение (через кварцевое стекло) чистой поверхности карбида (без клея).

Установка и методика импульсного нагрева ранее была представлена в [3]. Нагрев образца, зажатого в ячейке, производился на воздухе. Предполагается, что давление, возникающее в образце, мало отличается от атмосферного, так как расширяющийся образец сдвигает верхнее стекло в процессе нагрева. Давление, возникающее в результате действия пондеромоторных сил в этом случае, пренебрежимо мало. Результат эксперимента с образцом типа «сэндвич» представлен на рис. 4. На кривой излучения (3) ясно виден момент начала плавления (вертикальная стрелка) и его окончание (горизонтальная стрелка).

Для расчета температуры излучательная способность плоской поверхности для чистого карбида тантала (а у нас – смесь карбидов), принималась равной 0.38 для длины волны 0.9 микрона. Снижение излучения в момент начала плавления связано с тем, что расплавленная поверхность пленки становится более зеркальной, чем была до этого момента, - ее излучательная способность снижается и выходит на плато плавления (постоянство температуры при плавлении).

Дальнейшие расчеты позволили получить энтальпию, теплоту плавления, теплоемкость, электросопротивление, - в зависимости: как от энтальпии, так и от температуры в диапазоне 2000 – 5000 К. Получена температура плавления карбида  $4300 \pm 80$  К. Обнаружено, что за 400 К до начала плавления карбида теплоемкость круто растет, а после окончания плавления также круто спадает к обычным значениям. Детальное изложение эксперимента приведено в [5].

Предполагается, что в условиях быстрого нагрева равновесная диффузия не может обеспечить насыщение решетки вакансиями, необходимыми для потери дальнего порядка и наступления плавления. В этих условиях образуются неравновесные точечные дефекты (например, дефекты типа Френкеля), обеспечивающие плавление.

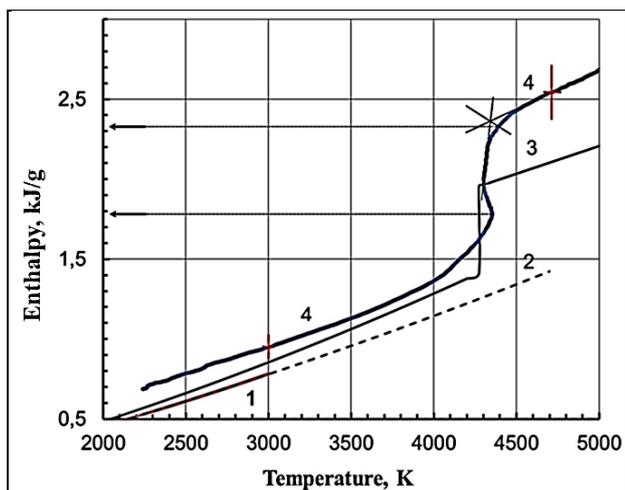


Рис. 5. Температурная зависимость энтальпии для смешанного карбида.  
1, 2, 3 – Расчетные литературные данные для TaC;  
4 – Результаты импульсного эксперимента, погрешность измерений указана при  $T = 3000$  К и при  $T = 4700$  К

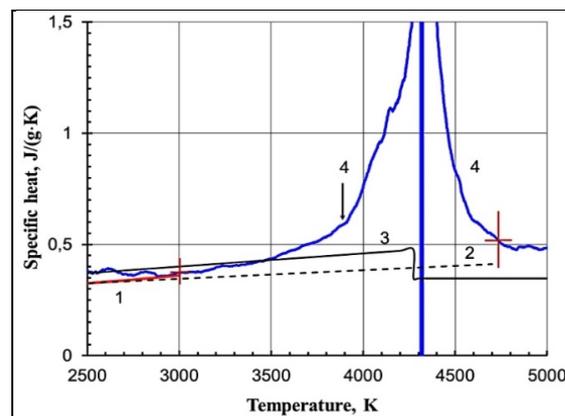


Рис. 6. Удельная теплоемкость (близкая к  $C_p$ ) – в зависимости от температуры.

Температура плавления  $\approx 4300$  К.  
1,2,3 – Расчетные данные для TaC;  
4 – Импульсный эксперимент.

Теплоемкости твердой и жидкой фаз – примерно одинаковы  $0.4 - 0.5$  Дж/г\*К (за исключением резких изменений вблизи температуры плавления)

Температура плавления в пределах погрешности совпадает с данными для этого состава, полученными ранее (Андриевским с коллегами) с помощью модели черного тела в 1967 году.

Как правило, получаемые свойства (при быстром нагреве током) близки равновесным данным. Однако наблюдаемый крутой рост в узкой температурной зоне (за  $\approx 400$  К до плавления) для исследованного карбида  $Ta_{0.81}Hf_{0.19}C_{0.94}$ , по-видимому, связан с образованием в твердой фазе нестационарных дефектов. Насыщение карбида перед плавлением вакансиями диффузионным путем маловероятно из-за медленности процесса диффузии. Согласно выполненному эксперименту нестационарные дефекты характеризуются «временем жизни» порядка 1 микросекунды. Подобный крутой рост теплоемкости перед плавлением при быстром (микросекундном) нагреве током наблюдался также и для металлов, карбида ZrC [3] и углерода [6], т.е. этот эффект имеет общий характер при быстром нагреве веществ. Этой теме посвящена отдельная публикация [7].

*Работа подготовлена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-08-00093*

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.И. Савватимский, Плавление графита и свойства жидкого углерода, Физматкнига, 2014.
2. A.I. Savvatimskiy, Carbon at High Temperatures, Springer Ser. In Mater. Sci, V. 134, Springer 2015.
3. A.I. Savvatimskiy and S.V. Onufriev, Measurement of ZrC properties up to 5000 K by fast electrical pulse heating method, J. Mater. Res., 2017, Vol. 32, No. 7, 1287- 1294.
4. A. Kondratyev, S. Muboyadzhyan, S. Onufriev, and A. Savvatimskiy: The application of the fast pulse heating method for investigation of carbon-rich side of Zr–C phase diagram under high temperatures. J. Alloys Compd. 631, 52-59 (2015).
5. A.I. Savvatimskiy, S.V. Onufriev, S.A. Muboyadzhyan, Thermophysical properties of the most refractory carbide  $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$  under high temperatures (2000-5000 K), Journal of the European Ceramic Society, 39 (2019) 907–914.
6. A.I. Savvatimskiy, S.V. Onufriev, A.M. Kondratyev, Capabilities of pulse current heating to study the properties of graphite at elevated pressures and at high temperatures (up to 5000 K), Carbon 98 (2016) 534-536.
7. Савватимский А.И., Неравновесные дефекты при импульсном нагреве твердых веществ, Известия РАН. Серия физическая, 2018, том 82, № 4, С. 414-418.

# ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА

Корнилов Д.Ю.

ООО «АкКо Лаб», г. Москва

kornilovdenis@rambler.ru

С каждым годом увеличивается интерес исследователей к технологиям формирования различных структур из графена, оксида графена (ОГ) или восстановленного оксида графена (ВОГ). Стоит указать, что в соответствии с словарем ISO/TS80004-13 международной организации по стандартизации [1] к графеновым материалам (graphene and related two-dimensional (2D) materials) относятся: графен (graphene) – монослой атомов углерода; двойнослойный графен (bilayer graphene 2LG) – материал состоящий из двух слоев углерода; трехслойный графен (trilayer graphene 3LG) – материал состоящий из трех слоев атомов углерода; многослойный графен (few-layer graphene – FLG) – материал содержащий от 3-х до 10-ти слоев атомов углерода. Данная классификация согласуется с публикациями [2-5] указывающими на наличие уникальных свойств графеновых материалов, состоящих из не более чем 10 слоев атомов углерода, а именно: высокая электропроводность, прочность, эластичность, теплопроводность, светопропускание, большая площадь поверхности.

При этом большое количество работ (рисунок 1) ведется в области исследования свойств пленок различного состава и морфологии на основе графена. Одним из методов получения таких пленок является метод спин-коатинга, являющийся наиболее простым и доступным. Для образования пленок данным методом, в большинстве случаев используются водные или водно-спиртовые дисперсии оксида графена [6-8], и свойства таких пленок исследованы в достаточной степени. Однако, исследование свойств пленок полученных из спиртовых дисперсий оксида графена является актуальным, поскольку пары спиртов оказывают влияние на функционализацию и структуру связей на поверхности и по границам чешуек оксида графена, что в свою очередь оказывает влияние на электрофизические свойства плёнок ОГ.

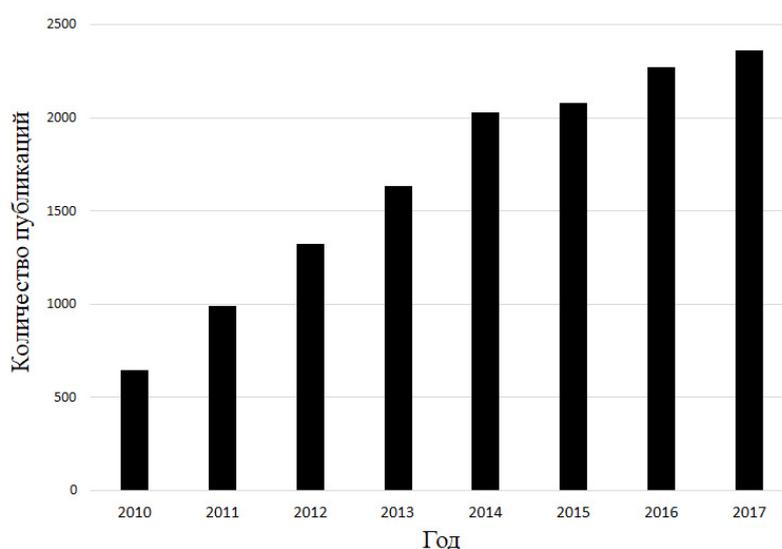


Рис. 1. Количество публикаций в области применения графена в пленочных технологиях в период с 2010 по 2017 годы (поиск словосочетаний «Graphene thin-film» производился по базе данных EBSCO Discovery Service)

В настоящей работе были получены пленки из спиртовой дисперсии оксида графена с концентрацией 1 мг/мл, путем нанесения на предметные стекла методом спин-коатинга при скоростях вращения от 5000 до 7000 об/мин. Подача дисперсии ОГ на поверхность подложки производилась по 0,1 мл. Содержащиеся в дисперсии чешуйки ОГ латеральным размером от 0,1 до 4 мкм и толщиной до 1,5 нм были получены методом Хаммерса. С целью анализа изменения

свойств пленок от условий восстановления была произведена их обработка тремя способами: 1 – выдержка в парах гидразина гидрата в течение 24 часов; 2 – выдержка в парах аммиака в течение 24 часов; 3 – высокотемпературная обработка при 500°С в течение 1 часа в потоке высокочистой газовой смеси (5%Н<sub>2</sub>+95%Ar).

В ходе проведенных работ по определению степени влияния условий нанесения и восстановления на электрофизические свойства плёнок полученных из дисперсии ОГ в этиловом спирте установлено, что электрофизические свойства пленок (таблица 1) имеют прямую зависимость от скорости вращения подложки и толщины образующегося покрытия. Также установлено, что обработка пленок ОГ в насыщенных парах аммиака способствует большему снижению удельного поверхностного сопротивления пленок, чем обработка в парах гидразина гидрата, что является особенно интересным, так как общеизвестно, что гидразин обладает более сильными восстановительными свойствами по отношению к ОГ, чем аммиак [9, 10] и ожидаемо должен бы более значительно способствовать снижению удельного поверхностного сопротивления пленок ВОГ. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что на различных этапах обработки тонких пленок ОГ химическими и термическим способами происходят изменения структуры углеродного остова пленок, наряду с чем происходит существенная трансформация дефектной ситуации, связанная с перестройкой функциональных групп и изменением их состава.

**Таблица 1**

**Электрофизические характеристики пленок ОГ**

Скорость вращения подложки, об/мин	Обработки в парах N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O		Обработка в парах NH <sub>4</sub> OH		Высокотемпературная обработка при 500°С	
	R <sub>S</sub> , кОм/□	h, нм	R <sub>S</sub> , кОм/□	h, нм	R <sub>S</sub> , кОм/□	h, нм
5000	26,77	10	23,86	10	15	20
6000	22,85	20	21,68	20	8	40
7000	18,46	50	16,06	50	7,7	60

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seshan K. J. Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques // William Andrew Publishing. Noyes. 2002
2. Wick P, Louw-Gaume A. E., Kucki M., Krug H. F., Kostarelos K. Classification Framework for Graphene-Based Materials // DOI: 10.1002/anie.201403335;
3. Bianco A. Cheng H., Enoki T., Gogotsi Y., Hurt R. H., Koratkar N., Kyotani T., Monthieux M., Park C., Tascon J., Zhang J. All in the graphene family – A recommended nomenclature for two-dimensional carbon materials // Carbon. 2013. Vol. 65. pp. 1-6. DOI: 10.1016/j.carbon.2013.08.038
4. Губин С. П., Ткачев С. В. Графен и родственные наноформы углерода. – М.: ЛЕНАНД, 2015. – Изд. 4- доп. – 112 с.
5. Papageorgiou D. G. et al. Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites // Progress in Materials Science. 2017. Vol. 90 pp. 75-127
6. Shibata M., Sakai Y., Yokoyama D. Advantages and disadvantages of vacuum-deposited and spin-coated amorphous organic semiconductor films for organic light-emitting diodes // J. Mater. Chem., 2015, Vol. 3, P. 11178-11191
7. Tyona M. A theoretical study on spin coating technique // Advances in Materials Research, 2013, Vol. 2, №4, P. 195-208
8. Liu X., Robinson J., Wei Z., Sheehan P., Houston B., Snow E. Low temperature elastic properties of chemically reduced and CVD-grown graphene thin films // Diamond and Related Materials, 2010, Vol. 19, P. 875-878
9. Gao X. et al. Hydrazine and thermal reduction of graphene oxide: reaction mechanisms, product structures, and reaction design // J. Phys. Chem., 2010, Vol. 114, № 2, P. 832-842
10. Labunov V. A. et al. Features of the reduction of graphene from graphene oxide // Russian Journal of Physical Chemistry, 2017, Vol. 91, № 6, P.1088

## ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ВОДОРОДА НА CVD СИНТЕЗ ГРАФЕНА

Костогруд И.А.<sup>1</sup>, Бойко Е.В.<sup>1,2</sup>, Смовж Д.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск

<sup>2</sup> Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, г. Новосибирск

ikostogrud@gmail.com

Графен представляет собой слой атомов углерода, плотно упакованный в сотовую структуру [1]. Он привлек огромный интерес благодаря своим выдающимся механическим, термическим, электрическим и оптическим свойствам [2-4]. Они делают его пригодным для широкого спектра применений в таких областях, как гибкая электроника, спинтроника, катализ, композитные материалы, накопление и преобразование энергии и т.д. [5-9]. Метод химического осаждения из паровой фазы (CVD) на подложках из меди является наиболее перспективным подходом для производства высококачественных графеновых пленок, которые можно масштабировать [10]. В процессе CVD синтеза на поверхности меди, благодаря разложению прекурсора углерода, появляются места зародышеобразования графена, далее происходит рост этих доменов и переход в сплошную поликристаллическую пленку [11]. Размер кристаллических фрагментов графеновой пленки, из которых она состоит, является важным параметром и во многом определяет её качества [12]. Понимание кинетики CVD синтеза графена важно для ускорения процесса производства, и достижения лучшего контроля его свойств. Динамика роста сильно зависит от таких параметров как, температура синтеза, морфология подложки, давление и состав газовой смеси. Водород оказывает большое влияние на синтез графена, уменьшая загрязнение и дефекты поверхности подложки, а так же увеличивая размер зерна меди в процессе отжига [13], контролируя форму домена графена [14–16], нуклеацию [17], и количество слоев [18]. Данная работа посвящена изучению влияния концентрации водорода в смеси синтеза на формирование графена на поверхности меди.

Синтез производился на медной фольге AlfaAesar 99,8% толщиной 25 мкм. Камера синтеза представляет собой кварцевую трубку, помещенную в печь, с возможностью сдвига для быстрого извлечения образца из горячей зоны. Смесь газов Ar, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> подавалась через расходомер-регуляторы, создавая проток в камере синтеза. Медная подложка помещалась в камеру синтеза. Далее камера откачивалась, заполнялась Ar и нагревалась до температуры отжига 1070°C. Отжиг подложки происходил 30 мин в атмосфере H<sub>2</sub>. Сразу после отжига в камеру подавалась смесь газов для синтеза Ar+H<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>. Расход Ar выбирался таким образом, чтобы получить общий расход в (111 ст.см<sup>3</sup>/мин). В первой серии экспериментов для расхода газа CH<sub>4</sub> 0.022 ст.см<sup>3</sup>/мин (0,02% от общего расхода) использовали расход H<sub>2</sub> 5, 10 и 15 ст.см<sup>3</sup>/мин (4,5, 9 и 13,5%), время синтеза 10 мин. Для расхода газа CH<sub>4</sub> 0.022 ст.см<sup>3</sup>/мин и H<sub>2</sub> 15 ст.см<sup>3</sup>/мин дополнительно проведены эксперименты с временем синтеза 20, 30, 40 и 50 мин. Во второй для расхода газа CH<sub>4</sub> 0.055 ст.см<sup>3</sup>/мин (0,05%) использовали расход H<sub>2</sub> равный 10, 15 и 20 ст.см<sup>3</sup>/мин (9, 13,5 и 18%), время синтеза 10 мин. Для определения количества слоев использовали метод комбинационного рассеяния света (КР). Анализ размера графеновых доменов и степени покрытия меди проводился с помощью оптической микроскопии с окислением подложки (рис. 1).

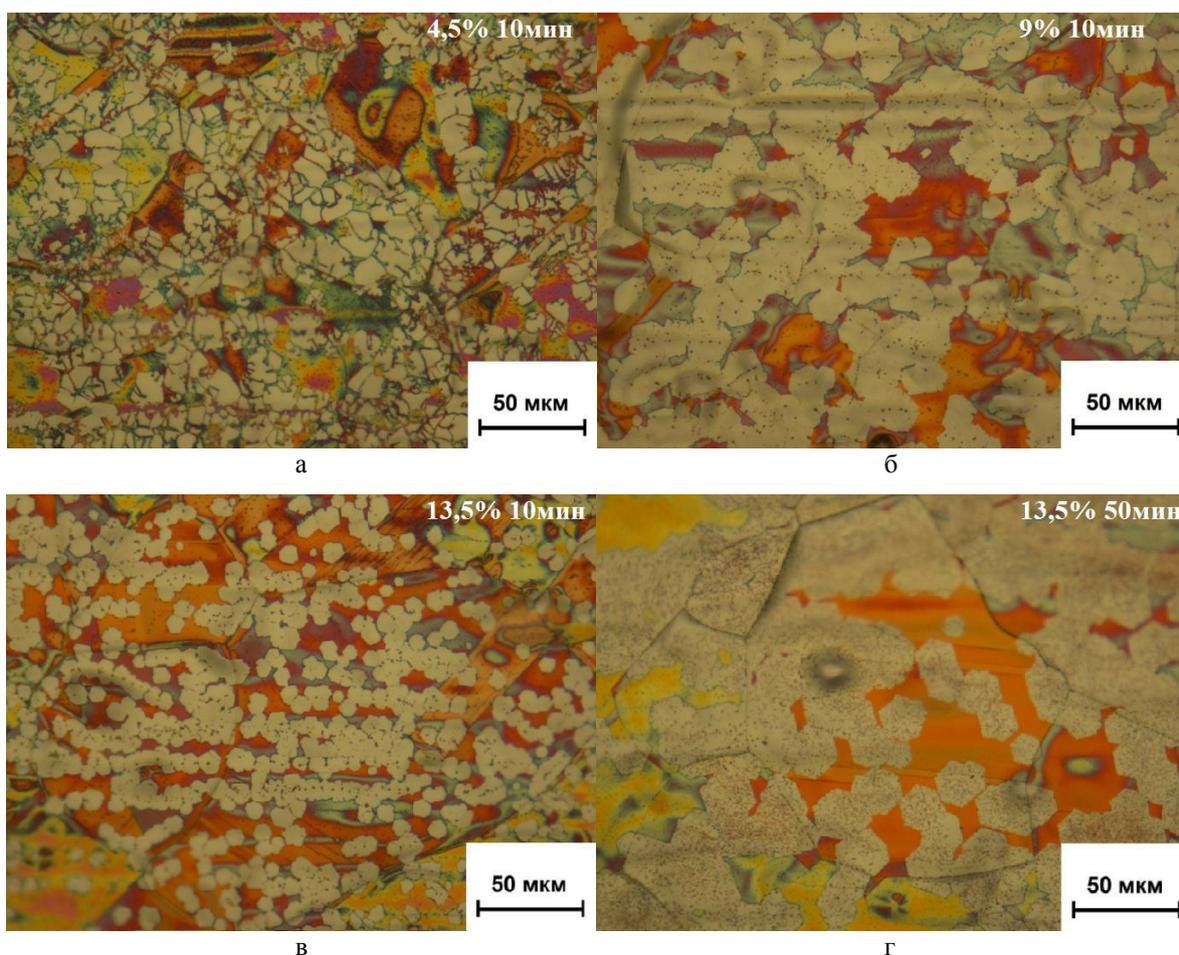


Рис. 1. Оптические снимки поверхности медной подложки, окисленной на воздухе после синтеза графена. Светло-желтые области соответствуют не окисленной меди, покрытой графеном. Образец синтезированный с расходом  $H_2$  5 ст.см<sup>3</sup>/мин.(соответствует 4,5% от общего расхода газа) 10 мин. (а); 10 ст.см<sup>3</sup>/мин.(9%) 10 мин. (б); 15 ст.см<sup>3</sup>/мин.(13,5%) 10 мин. (в); 15 ст.см<sup>3</sup>/мин.(13,5%) 50 мин. (г)

По оптическим снимкам видно, что концентрация  $H_2$  нелинейно влияет на степень покрытия подложки графеном и соответственно скорость синтеза. Для обеих серий экспериментов наблюдается максимум степени покрытия, для концентрации  $CH_4$  0,02% на 9%  $H_2$ , а для  $CH_4$  0,05% на 13,5%  $H_2$ . Причем с увеличением концентрации  $H_2$  уменьшается размер графеновых доменов, а с уменьшением концентрации  $H_2$  домены теряют свою четко выраженную форму и покрытие приобретает сетчатый вид. Это показывает, что влияние концентрации водорода является комплексным, при низких концентрациях водорода недостаточно для индуцирования эффективного разложения метана на поверхности меди, при больших концентрациях водорода происходит усиление травления формирующихся графеновых структур. Если рассматривать отношение  $H_2/CH_4$  то максимальная скорость роста для  $CH_4$  0,02% достигается при коэффициенте 450, а для  $CH_4$  0,05% этот коэффициент равен 270. В проведенной ранее работе [19] при подобных условиях синтеза для концентрации  $CH_4$  0,1% максимальная скорость синтеза достигалась при отношении  $H_2/CH_4$  равном 180. Таким образом, для достижения максимальной скорости синтеза при уменьшении расхода  $CH_4$  так же необходимо уменьшать расход  $H_2$ , но коэффициент  $H_2/CH_4$  не сохраняется.

В экспериментах с увеличением времени синтеза для ( $CH_4$  0,02% и 13,5%  $H_2$ ) происходит увеличение размера доменов на 20 и 30 минутах синтеза, далее на 40 и 50 минуте размер доменов практически не меняется, не достигается полного покрытия подложки. Водород проявляет ограничивающее воздействие не только на скорость синтеза, но и на максимальный размер доменов. КР анализ образцов показал, что отдельные домены являются однослойными, а для образцов, где покрытие переходит в сплошное, характерен сигнал от двух трех слоев. Мы

предполагаем, что в наших условиях синтеза во время роста отдельные домены, достигая соседних границ, наслаиваются друг на друга.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Geimand A. K., Novoselov K. S. The rise of grapheme // *Nature Materials*, vol.6, no.3, 2007. P.183–191.
2. Lee C., Wei X., Kysar J. W., J. Hone. Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer grapheme // *Science*, vol.321, no.5887, 2008. P.385–388.
3. Chen J.-H., Jang C., Xiao S., et al. Intrinsic and extrinsic performance limits of grapheme devices on SiO<sub>2</sub> // *Nature Nanotechnology*, vol.3, no.4, 2008. P. 206–209.
4. Nair R. R., Blake P., Grigorenko A. N. et al. Fine structure constant defines visual transparency of grapheme // *Science*, vol.320, no.5881, 2008. P.1308.
5. Gomez De Arco L., Zhang Y., Schlenker C. W., et al. Continuous, highly flexible, and transparent grapheme films by chemical vapor deposition for organic photovoltaics // *ACS Nano*, vol.4, no.5, 2010. P.2865–2873.
6. Park H., Brown P. R., Bulovi'c V., et al. Grapheme as transparent conducting electrodes in organic photovoltaics: studies in grapheme morphology, hole transporting layers, and counter electrodes // *Nano Letters*, vol.12, no.1, 2012. P.133–140.
7. Bae S., Kim H., Lee et al. Y. Roll-to-roll production of 30-inch grapheme films for transparent electrodes // *Nature Nanotechnology*, vol.5, no.8, 2010. P.574–578.
8. Kim K.S., Zhao Y., Jangetal H. Large-scale pattern growth of grapheme films for stretchable transparent electrodes // *Nature*, vol.457, no.7230, 2009. P.706–710.
9. Schedin F., Geim A. K., Morozov S. V. et al. Detection of individual gas molecules adsorbed on grapheme // *Nature Materials*, vol.6, no.9, 2007. P.652–655.
10. Li X., Magnuson C. W., Venugopal A. et al. Large-area grapheme single crystals grown by low-pressure chemical vapor deposition of methane on copper // *The Journal of the American Chemical Society*, vol.133, no.9, 2011. P.2816–2819.
11. Bhaviripudi S., Jia X., Dresselhaus M. S. et al. Role of kinetic factors in chemical vapor deposition synthesis of uniform large area grapheme using copper catalyst // *Nano Letters*, vol.10, no.10, 2010. P.4128–4133.
12. Yu Q., Jauregui L.A., Wu W., et al. Control and characterization of individual grains and grain boundaries in grapheme grown by chemical vapour deposition // *Nat. Mater.* vol.10, 2011. P. 443–449.
13. Yan Z., Lin J., Peng Z.W., et al. Toward the synthesis of wafer-scale single-crystal grapheme on copper foils // *ACS Nano*, vol.10, 2012. P 9110–9117.
14. Wu B., Geng D.C., Xu Z.P., et al. Self-organized grapheme crystal patterns// *NPG Asia Mater.* 5, e36. 2013. P. 1–7.
15. Zhang Y., Li Z., Kim P., et al. Anisotropic Hydrogen Etching of Chemical Vapor Deposited Grapheme // *ACS Nano*, vol.7, no.6. 2012. P. 126–132.
16. Meca E., Lowengrub J., Kim H., et al. Epitaxial Grapheme Growth and Shape Dynamics on Copper: Phase-Field Modeling and Experiments // *Nano Lett.*, vol.13, no.11, 2013. P. 5692–5697.
17. Shin Y.C. and Kong J. Hydrogen-excluded grapheme synthesis via atmospheric pressure chemical vapor deposition // *Carbon*. vol.59, no.439. 2013. P. 439–447.
18. Zhang X.Y., Wang L., Xin J., et al. Role of Hydrogen in Grapheme Chemical Vapor Deposition Growth on a Copper Surface // *J. Am. Chem. Soc.*, vol.136, no.8, .2014. P. 3040–3047.
19. Kostogrud I. A., Trusov K. V., Smovzh D. V. Influence of Gas Mixture and Temperature on AP-CVD Synthesis of Grapheme on Copper Foil // *Advanced Materials Interfaces.*, vol. 3, no.8, 2016. P.1500823 (1-6).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ РЕЗИНЫ ПРИ ПОМОЩИ НАНОДИНАМИЧЕСКОГО МЕХАНИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ПРИ ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Кравчук К.С.<sup>1</sup>, Гладких Е.В.<sup>1</sup>, Морозов А.В.<sup>2</sup>, Оплачко Д.А.<sup>1,3</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> ИПМех РАН, г. Москва

<sup>3</sup> НИЯУ «МИФИ», г. Москва

kskrav@gmail.com

Работа посвящена исследованию упругих и вязких свойств морозостойких резин при помощи нанодинамического механического анализа при температурах  $-50 \dots +70$  °С.

Динамический механический анализ — это методика испытаний и инструмент, при помощи которого возможно определить механические и вязкоупругие свойства резин (модуль упругости, действительную и мнимую часть комплексного модуля, тангенс угла механических потерь и т.д.), а также получить частотно-температурные зависимости релаксационных процессов, происходящих в резине в процессе деформации при воздействии периодических нагрузок. В настоящей работе предлагается определять вязкоупругие свойства исследуемой резины при помощи наноиндентора НаноСкан, наконечник которого, будучи прижатый к испытываемому образцу, совершает гармонические колебания в заданном диапазоне частот  $0,01 \dots 30$  Гц. При этом для построения частотно-температурных зависимостей экспериментальные исследования проводятся в диапазоне температур  $-50 \dots +70$  °С. Измерительное оборудование, при помощи которого проводят механические испытания полимеров в динамическом режиме, имеет температурную камеру, обеспечивающую проведение испытаний при различных температурах. Известны решения [1], когда в камеру, внутри которой поддерживается заданная температура, устанавливается образец, при этом измеряющие датчики прибора расположены снаружи при комнатной температуре. В области поддерживаемой температуры располагается только контртело, соединённое с датчиком длинным жёстким штоком. Основным недостатком такой конструкции — большой температурный градиент, который возникает на штоке у границы температурной камеры. В настоящей работе предлагается поддерживать единую температуру на образце и измерительном датчике при проведении температурных испытаний.

Разработка методов исследования механических свойств микрообъёма поверхностного слоя материала особенно актуальна для эластомеров, работающих в узлах трения. Так, например, в работе [2] было показано, что модуль упругости приповерхностного слоя резины, подвергшейся испытанию на износ, снижается в сравнении с его значением, полученным в объёме материала. Одной из задач, представляющих актуальность данной работы, является изучения вязкоупругих свойств резины и их изменение по глубине от поверхности изношенного материала.

В данной работе исследуется морозостойкая резина, в основе которой заложен синтетический пропиленоксидный каучук, с содержанием добавки технического углерода 50 м.ч. и ультрадисперсного политетрафторэтилена 50 м.ч.

Измерения проводятся на твердомере НаноСкан-4D [3,4]. В качестве наконечника используются алмазная пирамида Берковича, стальные и керамические шарики диаметром от 0,5 до 3 мм. Испытания проходят в режиме наноиндентирования [5] и в динамическом колебательном режиме [6].

Режим наноиндентирования соответствует квазистатическому нагружению. Пирамидальный наконечник внедряется в поверхность образца. По кривой зависимости силы нагружения от глубины измеряются твёрдость и модуль упругости образца. Испытания проводятся с поддержанием глубины внедрения в диапазоне 1-10 мкм.

Испытания в динамическом режиме проводятся следующим образом. Сферообразный наконечник внедряется в поверхность образца, при поддержании постоянной средней нагрузки на индентор подаётся колебательное движение в диапазоне частот от 0,01 до 30 Гц.

Поддержание температуры в диапазоне  $-50 \dots +70$  °С осуществляется климатической камерой КТХВ-300. Камера имеет возможность контролировать влажность в диапазоне 20...98 %, что позволяет предотвратить выпадение инея при понижении температуры. Точность поддержания температуры в камере — 0,5 °С. Для минимизации температурного дрейфа и вибраций прибор внутри камеры помещается в защитный бокс. Защитный бокс имеет многослойные стенки из ДСП, герметизирующей ленты ГЕРЛЕН и акустического поролона. Бокс вместе с прибором располагаются на пассивной виброзащитной платформе Minus-K.

На рис. 1 показан типичный результат динамических измерений, проведённых на образце морозостойкой резины, наполненной техническим углеродом и антифрикционным наполнителем (УПТФЭ-Форум) для повышения износостойкости и снижения коэффициента трения, соответственно. В работе использовался сферический наконечник диаметром 1 мм. Средняя сила нагружения поддерживалась на уровне 50 мН, при этом амплитуда задаваемого колебательного движения составляла 25 мН. В процессе проведения теста измерялись амплитуда перемещения наконечника ( $A$ , чёрная линия) и разность фаз между сигналом перемещения и силой нагружения ( $\delta$ , пунктирная линия). С уменьшением температуры ( $T$ ) наблюдается значительное уменьшение амплитуды колебаний, связанное с увеличением модуля упругости образца, а, следовательно, и с ростом жёсткости контакта наконечника с образцом. Зависимость сдвига фазы от температуры носит немонотонный характер и имеет максимум при температуре  $-35$  °С. При данной температуре достигается максимальное отношение модуля потерь к модулю упругости материала.

Получение схожих данных (рис. 1) на образцах резины до и после трибологических испытаний позволит оценить эволюцию вязкоупругих свойств поверхности резины.

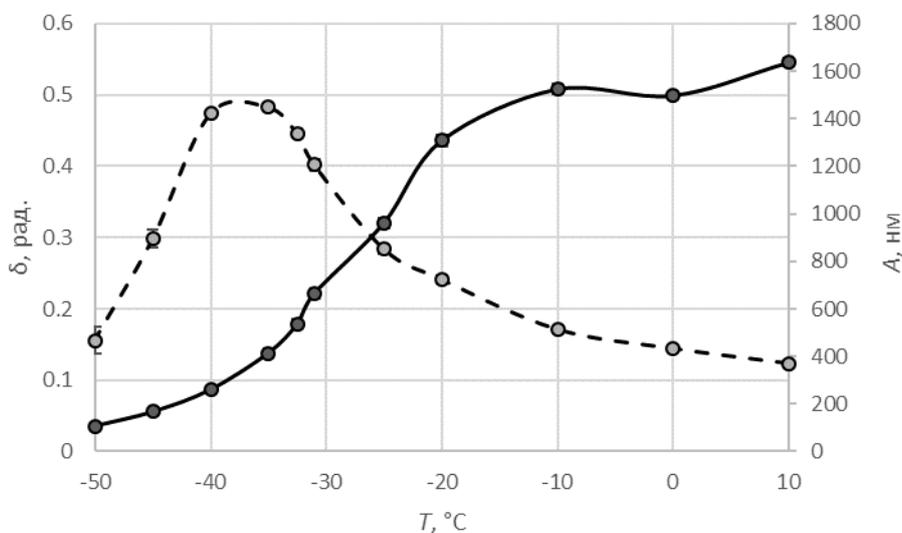


Рис. 1. Зависимости разности фаз  $\delta$  и амплитуды перемещений наконечника  $A$  от температуры образца  $T$

В работе предложен метод и способ непрерывного вдавливания сферического индентора в материал при его непрерывном осциллирующем движении с постоянной записью кривой “нагрузка-глубина внедрения”, как при нагружении, так и при разгрузке. Из полученных зависимостей разности фаз и амплитуды перемещений можно будет оценить вязкоупругие свойства очень малых приповерхностных объемов исследуемой морозостойкой резины, подвергшейся испытаниям на трение и износ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-08-00558-а «Совершенствование зондовых методов исследования поверхностей триботехнических материалов на основе механики контактного взаимодействия».*

## ЛИТЕРАТУРА

1. <https://www.bruker.com/products/surface-and-dimensional-analysis/nanomechanical-test-instruments/nanomechanical-upgrade-options/xsol-high-temperature-stage.html> [Electronic resource].
2. Морозов А.В., Муравьева Т.И., Гайнутдинов Р.В., Щербакова О.О., Загорский Д.Л., Буковский П.О., Юсупов А.А. Исследование изменения структуры и трибологических свойств поверхности протекторных резин в процессе трения // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2018. № 11. Р. 59–69.
3. Прокудин С.В. Исследование механических свойств алюминиевых сплавов, легированных фуллереном, в температурном диапазоне до 400 С // Сборник тезисов докладов. Международной конференции молодых учёных работающих в области углеродных материалов 30 мая-1 июня 2017 г. Москва.
4. Gladkikh E. V, Kravchuk K.S., Useinov A.S., Nikitin A.A., Fedin P.A. Mechanical properties of ion irradiated steel EK-181 investigated by dynamic nanoindentation // IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 443. P. 012007.
5. Oliver W.C., Pharr G.M. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology // J. Mater. Res. 2004. Vol. 19, № 01. P. 3–20.
6. Усеинов С., Решетов В., Маслеников И., Русаков А., Гладких Е., Беспалов В., Логинов Б. Исследование свойств тонких покрытий в режиме динамического механического анализа с помощью сканирующего нанотвердомера “НаноСкан-4D” // Наноиндустрия. 2016. Vol. 63, № 1. Р. 80–87.

# ДИСКРЕТНЫЕ БРИЗЕРЫ В ГРАФАНЕ: МЕХАНИЗМ ОБМЕНА ЭНЕРГИЕЙ

Крылова К.А., Баимова Ю.А.

Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

bukreevakarina@gmail.com

Графан - это полностью наводороженный графен, который был сначала предсказан теоретически, а затем получен экспериментально Д.С. Элиасом с соавторами [1]. Его свойства в сравнении с графеном сильно отличаются, что объясняется сменой типа гибридизации с  $sp^2$  на  $sp^3$ . В связи с этим на сегодняшний день существует много работ по изучению механических и физических свойств графана, но его нелинейные свойства и такие нелинейные объекты как локализованные нелинейные моды исследованы мало. Большая разница в атомном весе атомов водорода и углерода приводит к появлению в фононном спектре широкой щели [1]. Наличие такой щели обуславливает возможность возбуждения дискретных бризеров (ДБ) или нелинейных локализованных колебаний в графана, что было показано как методом молекулярной динамики (МД) [2], так и с помощью *ab initio* вычислений на основе теории функционала плотности [3]. ДБ способны концентрировать достаточно большую энергию, которая может либо рассеиваться по кристаллу, либо привести к отрыву атома водорода от листа графена [4,5].

В данной работе исследуется самопроизвольное возникновение ДБ в графана в термодинамическом равновесии и обмен энергии между ними.

Моделирование проводилось методом молекулярной динамики с помощью программного пакета LAMMPS, находящегося в свободном доступе. Межатомные взаимодействия описывались потенциалом AIREBO, который с достаточной точностью воспроизводит свойства углеродных и углеводородных материалов. Отметим, что следует помнить об ограничениях метода МД, появляющихся вследствие влияния квантовых эффектов, которые с достаточной точностью могут быть описаны лишь в рамках квантового подхода (например, методом функционала плотности). Тем не менее, метод МД и потенциал AIREBO хорошо зарекомендовали себя для исследования ДБ в графене и графана.

На рис. 1 представлена исходная структура графана, которая представляет собой слой атомов углерода, уложенных в гексагональную решетку (графен) с межатомным расстоянием 1.55 Å, к которым с обеих сторон листа в шахматном порядке присоединены атомы водорода на расстоянии 1.1 Å. Для формирования равновесной структуры графан подвергался выдержке в течении 10 пс при исследуемых температурах – 400 К и 600 К, а также проводилась тщательная термализация всех изучаемых образцов.

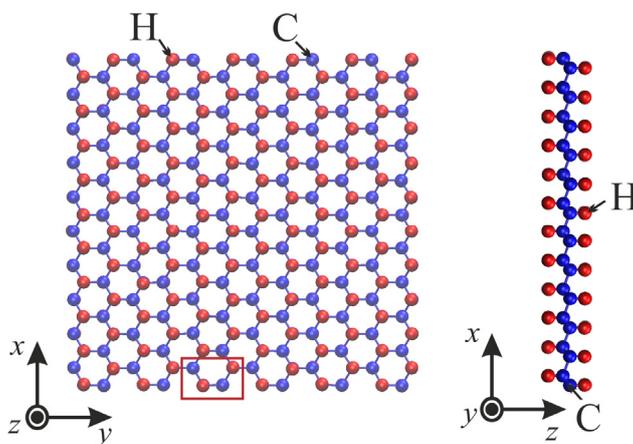


Рис. 1. Начальная структура графана в  $xy$  (а) и  $xz$  (б) проекциях. Атомы водорода Н представлены черным (синим) цветом, а атомы углерода С – серым (красным). Прямоугольником отмечена ячейка периодичности

Для исследования возможности энергообмена между двумя близкорасположенными ДБ проводилась оценка изменения кинетических энергий возникшего ДБ и 6 его соседних атомов. Нами было рассмотрено около 10 таких случаев при каждой температуре. На рис. 2 показано изменение кинетической энергии на атом в зависимости от времени выдержки при температуре 400 К во временном диапазоне от 15 пс до 21 пс для трех соседних атомов водорода -  $H_{241}$ ,  $H_{262}$  и  $H_{243}$ .  $E_{\text{ср}} = 0,045$  эВ - это средняя кинетическая энергия атома всей системы. Области I, II и III показаны временные диапазоны в которых происходит локализация ДБ на атомах  $H_{241}$ ,  $H_{262}$  и  $H_{243}$  соответственно. Все атомы водорода, между которыми происходит обмен находятся в пределах одного шестигранника графена и в одной плоскости (над или под плоскостью графена в зависимости от того где появился первый самопроизвольно возбужденный ДБ).

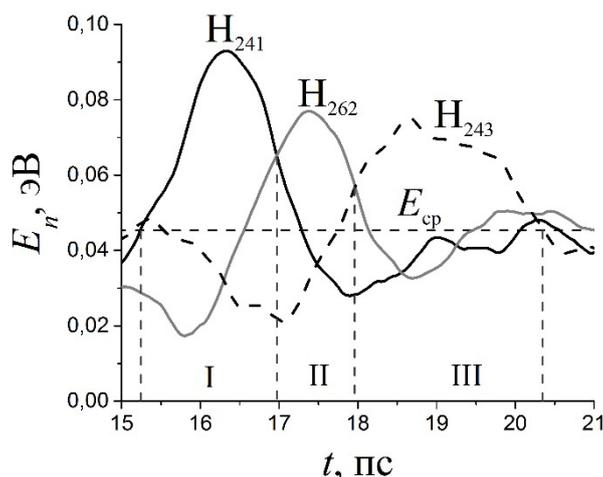


Рис. 2. Зависимость кинетической энергии на атом от времени выдержки при температуре 400 К трех соседних атомов водорода  $H_{241}$  (черная сплошная кривая),  $H_{262}$  (серая сплошная кривая) и  $H_{243}$  (черная пунктирная кривая).  $E_{\text{ср}}$  – средняя кинетическая энергия системы, приходящаяся на один атом

В данной работе методом МД было показано, что ДБ в графене могут существовать в присутствии тепловых колебаний на достаточно больших промежутках времени. Возможны два сценария эволюции ДБ после его возбуждения: либо атом водорода, на котором возбужден ДБ, постепенно (за время  $t^*$ ) отдаст избыток своей энергии решетке или соседним атомам водорода, либо он преодолеет потенциальный барьер и оторвется от углеродного остова. В первом случае изначально возбужденный ДБ приводит к возбуждению целого каскада ДБ. Такие ДБ живут достаточно долго, тысячи колебательных периодов после чего передают энергию другим атомам водорода. В процессе исследования было обнаружено, что при повышенных температурах 400-600 К большая часть атомов водорода на некоторое время становится дискретным бризером. В случае реализации второго сценария, можно заключить, что разводороживание происходит за счет возбуждения дискретных бризеров.

*Авторы благодарят грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД- 1651.2018.2).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Elias D.C., et al. // Science. 2009. V. 323. P. 610–613.
2. Liu B., Vaimova J.A., Dmitriev S.V., Wang X., Zhu H., Zhou K. // J. Phys. D 2013. V. 46 (30). P. 305302.
3. Chechin G. M., Dmitriev S. V., Lobzenko I. P., Ryabov D. S. // Phys. Rev. B 2014. V. 90. P. 045432.
4. Баимова Ю.А., Мурзаев Р.Т., Лобзенко И.П., Дмитриев С.В., Кун Ж. // ЖЭТФ. 2016. Т. 149. № 5. С. 1005-1010.
5. Vaimova Yu.A., Murzaev R.T., Rudskoi A.I. // Phys. Lett. A. 2017. Т. 381. № 36. С. 3049-3053.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ГИДРОЗОЛЕЙ НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

**Кузнецов Н.М.<sup>1</sup>, Белоусов С.И.<sup>1</sup>, Чвалун С.Н.<sup>1,2</sup>, Эйдельман Е.Д.<sup>3,4</sup>, Юдина Е.Б.<sup>3</sup>, Вуль А.Я.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, г. Москва

<sup>3</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, г. Санкт-Петербург

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный химико-фармацевтический университет,  
г. Санкт-Петербург

kyz993@yandex.ru

Детонационные наноалмазы являются одним из популярных современных углеродных материалов за счет сочетания уникальных физических и химических свойств. Чрезвычайно высокая твердость, наноразмерность, теплопроводность, химическая стабильность, яркая люминесценция азотно-вакансионных центров, нетоксичность и биосовместимость – далеко не полный перечень свойств алмаза. В последние десятилетия множество публикаций демонстрируют возможности многочисленных применений наноалмазов, в том числе системы биологической визуализации, зондирования и доставки лекарств [1–3]. Однако для большинства практических применений наноалмазная шихта, получаемая после детонации должна быть очищена. Обычно очистку проводят, используя концентрированные кислоты – азотную, соляную и плавиковую. Индивидуальная кристаллическая область алмаза обладает размерами порядка 4-5 нм, однако частицы склонны агрегировать и типичные коммерчески доступные суспензии наноалмазов содержат большие агрегаты с размерами в несколько сотен нанометров, устойчивые к ультразвуковой обработке, что затрудняет практическое применение таких частиц. Одним из способов дезагрегации является температурный отжиг при температуре не ниже 450 °С с последующей ультразвуковой обработкой. Атмосфера, в которой проводится отжиг, оказывает существенное влияние на химическую природу поверхностных групп и как следствие на знак и величину дзета-потенциала частиц в водной среде. Так, при отжиге на воздухе получаются частицы с преимущественно карбоксильными группами на поверхности и отрицательным дзета-потенциалом в растворе. Если заменить атмосферу на водород, то преобладают СН- группы, что приводит к появлению положительного дзета-потенциала. Такие частицы со средним размером 4-5 нм обладают рядом преимуществ: независимо от состава поверхностных групп имеют минимальное количество  $sp^2$  фазы на поверхности и демонстрируют правильную огранку (усеченный октаэдр) [4].

Такие частицы проявляют уникальные реологические свойства в воде. Так, ранее были обнаружены золь-гель переход при низкой концентрации наночастиц (около 5 масс.%) [5], а также наличие предела текучести в гидрозолях при концентрации даже менее 1 масс.% (рис. 1). С ростом концентрации наноалмазов значения предела текучести  $\tau_0(c)$  возрастают. Указанные зависимости могут быть выражены уравнением Бингама:

$$\tau = \tau_0 + \eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$$

где  $\tau$  – напряжение сдвига,  $\tau_0$  – предел текучести,  $\eta$  – пластическая вязкость,  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига. При нагрузках  $\tau \leq \tau_0$  образец оказывает сопротивление течению и ведет себя как твердое тело, при значениях  $\tau > \tau_0$  гидрозоль начинает течь.

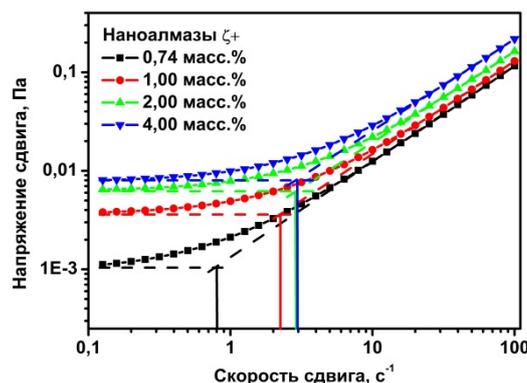


Рис. 1. Кривые течения гидрозолей детонационных нанодIAMONDOV с положительным дзета-потенциалом при различных концентрациях

Подобное реологическое поведение характерно для частиц с высоким характеристическим отношением и не может быть связано с присутствием только индивидуальных нанодIAMONDOV частиц [6]. Для объяснения наблюдаемых эффектов было выдвинуто предположение об образовании цепочек и протяженных фрактальных структур алмазных наночастиц в водной среде, что приводит к увеличению характеристического отношения и появлению предела текучести. С ростом концентрации подобные структуры способны образовать перколяционную сетку, что обуславливает золь-гель переход [5].

В представленной работе приведены результаты исследования свойств таких гидрозолей с электрокинетическими потенциалами разных знаков в широком интервале концентраций методами ротационной вискозиметрии и малоуглового рентгеновского рассеяния. Рассмотрена структурная организация частиц в водной среде, обнаружено ярко выраженное тиксотропное поведение суспензий, качественно схожее для частиц с отрицательным и положительным электрокинетическим потенциалами. Анализ полученных данных позволил объяснить наблюдаемые особенности реологического поведения на основе представлений о несферичности двойного электрического слоя, окружающего каждую частицу и приводящего к образованию цепочек. Объяснение основано на применении основных положений теории ДЛВО к наночастицам с несферическим электрическим потенциалом.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, проект 18-29-19117 мк.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. Neburkova, J. Vavra, P. Cigler. Coating nanodiamonds with biocompatible shells for applications in biology and medicine // *Curr Opin Solid State Mater Sci.* 2017. V.21. P. 43.
2. M. Chipaux, K.J. van der Laan, S.R. Hemelaar et al. Nanodiamonds and their applications in cells // *Small* 2018. V.14. P. 1704263.
3. Z. Cui, Y. Zhang, J. Zhang et al. Sodium alginate-functionalized nanodiamonds as sustained chemotherapeutic drug-release vectors // *Carbon.* 2016. V.97. P. 78.
4. A.T.Dideikin, A.E. Aleksenskii, M.V. Baidakova et al. Rehybridization of carbon on facets of detonation diamond nanocrystals and forming hydrosols of individual particles // *Carbon*, 2017, 122, 737.
5. A.Y. Vul', E.D. Eidelman, A.E. Aleksenskiy et al. Transition sol-gel in nanodiamond hydrosols // *Carbon*, 2017, 114, 242.
6. N.M. Kuznetsov, S.I. Belousov, D.Yu. Stolyarova et al. Effect of diamond nanoparticle chains on rheological properties of hydrosol // *Diam Relat Mater*, 2018, 83, 141.

# АДСОРБЦИЯ ПАРОВ УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ НА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТАХ И ИХ АЗОТЗАМЕЩЁННЫХ АНАЛОГАХ

**Купреенко С.Ю., Строкова Н.Е.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

kupreenko@physics.msu.ru

Углеродные наноматериалы (УНМ) широко используют в качестве сорбентов для очистки воздуха и воды от органических загрязнителей [1]. Благодаря развитой удельной поверхности, возможности контроля пористости углеродные нанотрубки (УНТ) и малослойные графитовые фрагменты (МГФ) могут рассматриваться в качестве перспективных сорбентов, демонстрирующих высокую адсорбционную ёмкость [2].

В данной работе изучены адсорбционные свойства УНТ, МГФ и их азотзамещённых аналогов (N-УНТ, N-МГФ). УНМ были получены пиролизическим разложением гексана / ацетонитрила на мезопористом оксидном катализаторе. Большой интерес представляет изучение влияния допирования азотом на адсорбционные характеристики УНМ [3].

Метод термического анализа использован для контроля чистоты материалов, а также определения их термической стабильности. Полученные материалы исследованы с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с целью определения состава и типов связей на поверхности УНМ. Концентрации элементов на поверхности образцов приведены в табл. 1.

*Таблица 1*

**Содержание элементов в УНМ по данным РФЭС**

УНМ	Содержание элемента, ат. %		
	O1s	C1s	N1s
УНТ	1.95	98.05	-
N-УНТ	1.84	95.92	2.24
МГФ	0.68	99.32	-
N-МГФ	1.77	87.73	10.50

Содержание азота в N-МГФ превышает долю атомов азота в N-УНТ, что обусловлено более дефектной структурой N-МГФ. Концентрации азота, соответствующие различным азотсодержащим компонентам на поверхности образца, приведены в табл. 2.

*Таблица 2*

**Типы связей, соответствующие им энергии связи и их концентрации для N-УНМ**

Тип связи	Энергия связи, эВ	Концентрация, ат. %	
		N-УНТ	N-МГФ
Пиридиновый	398.5	0.58	2.46
Пиррольный	399.8	0.21	1.97
Замещающий	401.2	0.70	3.68
Окисленные формы	402-407	0.75	2.39
Концентрация азота		2.24	10.50

Изучена сорбция и десорбция паров уксусной кислоты на УНМ при 30 °С. В качестве примера на рис. 1 представлены изотермы сорбции и десорбции на УНТ и N-УНТ. Для всех изучаемых УНМ отмечен гистерезис. Гистерезис в области средних и высоких давлений говорит о наличии мезопор, а в области низких – о наличии микропор. Изотермы адсорбции для всех

четырёх материалов являются изотермами 2-го типа, что позволило рассчитать методом БЭТ значения удельной поверхности  $S$  и константы БЭТ  $c$  (показывает отношение констант взаимодействия адсорбат-поверхность и адсорбат-адсорбат) (табл. 3). Значения  $S$  находятся в согласии с данными низкотемпературной адсорбции азота (табл. 4). Установлено, что МГФ обладают наибольшей удельной поверхностью.

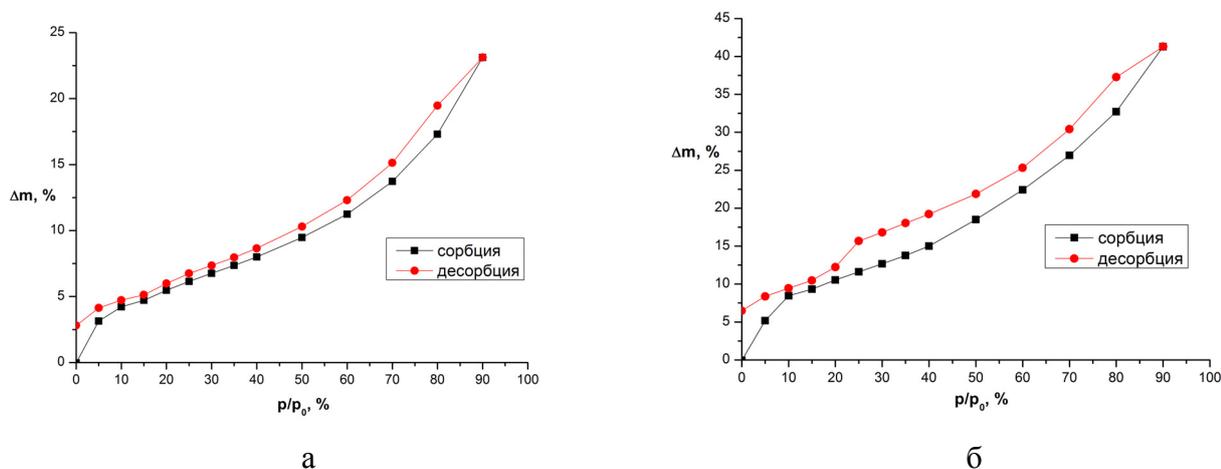


Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции паров уксусной кислоты на УНТ (а); N-УНТ (б) при температуре 30 °С

Таблица 3

**Параметры адсорбции паров уксусной кислоты на УНМ**

Параметры адсорбции	УНТ	N-УНТ	МГФ	N-МГФ
$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$97 \pm 13$	$203.9 \pm 1.2$	$1059 \pm 24$	$286 \pm 21$
$c$	$27 \pm 3$	$40 \pm 6$	$23.5 \pm 2.3$	$99 \pm 29$

Примечания: результат усреднения данных, полученных при 20 и 30 °С

Таблица 4

**Параметры низкотемпературной адсорбции азота на поверхности УНМ**

Адсорбат	$S, \text{ м}^2/\text{г}$			
	УНТ	N-УНТ	МГФ	N-МГФ
Азот	160	265	1417	444

На основании изотерм адсорбции при температурах 20 и 30 °С рассчитана зависимость изостерической теплоты адсорбции от степени заполнения. При малых степенях заполнения не наблюдается плато, что говорит об энергетической неоднородности поверхности УНМ. Для N-УНТ значения теплоты адсорбции при любых степенях заполнения больше величины теплоты конденсации  $q_{cond} = 27$  кДж/моль (рис. 2), что говорит об энергетической выгоды процесса адсорбции. Уксусная кислота постепенно заполняет адсорбционные центры, при этом изостерическая теплота адсорбции  $q_{st}$  растёт, достигая максимума, обусловленного боковым взаимодействием адсорбированных молекул. Для N-УНТ  $q_{stmax} = 61$  кДж/моль. После этого она начинает уменьшаться. Наибольшее значение теплоты адсорбции при максимальных степенях заполнения имеет N-УНТ  $q_{st} = 41.3 \pm 0.4$  кДж/моль. Данное значение теплоты адсорбции выше полученных ранее для адсорбции паров ацетона, этилацетата и толуола [2].

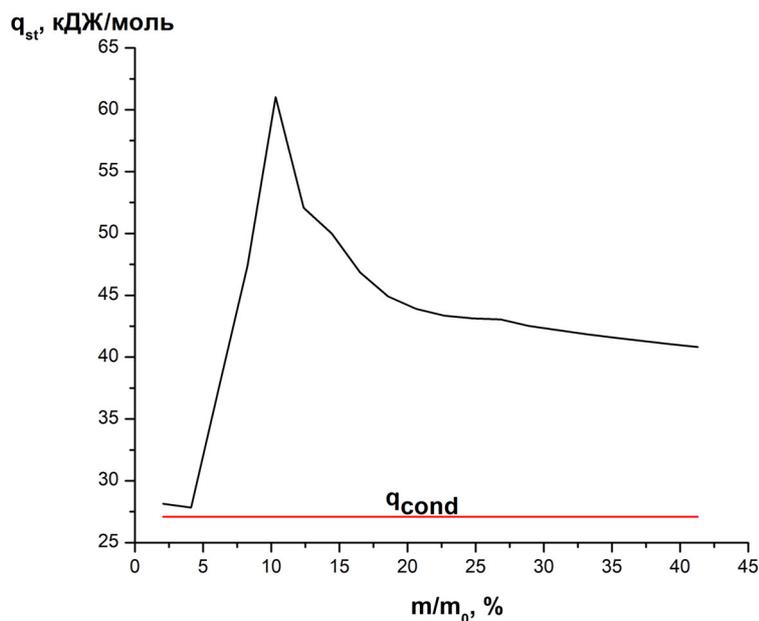


Рис. 2. Зависимость изостерической теплоты адсорбции паров уксусной кислоты на N-УНТ от степени заполнения с нанесённым значением теплоты конденсации

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-33-00322*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ren X., Chen C., Nagatsu M., Wang X., Carbon nanotubes as adsorbents in environmental pollution management: A review // *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 170, pp. 395-410
2. Stokova N., Ilgova E., Arkhipova E., Tambovtseva Yu., The heat of sorption of organic pollutants on the surface of pristine and N-doped carbon materials // *Book of Abstracts 8<sup>th</sup> Szeged International Workshop on Advances in Nanoscience*. Akadémiai Kiadó Budapest, 2018. p. 41
3. Wang L., Zhu D., Duan L., Chen W., Adsorption of single-ringed N- and S-heterocyclic aromatics on carbon nanotubes // *Carbon*, 2010. 48(13): pp. 3906-3915.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГРАНИЦЫ РАЗДЕЛА ГРАФЕН/ПОЛУМЕТАЛЛИЧЕСКИЙ СПЛАВ ГЕЙСЛЕРА

**Ларионов К.В.<sup>1,2</sup>, Li S.<sup>3</sup>, Попов З.И.<sup>2</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1,2</sup>, Sakai S.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

<sup>3</sup> Национальный институт квантовой и радиационной науки и технологий г. Такасаки, Япония

konstantin.larionov@phystech.edu

В настоящее время в мире ведутся активные поиски и исследования перспективных композитных 2D наноматериалов для разработки спинтронных, спинкалоритронных и спинфотовольтаических наноустройств. Использование спиновой инжекции, спиновых токов, туннельных спиновых переходов, гигантского магнетосопротивления и спинового эффекта Зеебека позволит в перспективе создать новые высокоэффективные спин-поляризованные органические фотодиоды, полевые транзисторы и спинкалоритронные наноустройства. При этом основной структурной особенностью подобных разработок является многослойная структура, состоящая, в частности, из ферромагнитных, инертных и проводящих 2D слоёв, наиболее перспективным из которых является графен [1,2].

Так, в настоящей работе представлено теоретическое исследование структуры и свойств гетеросоединения на основе монослоя графена (SLG) на поверхности полуметаллического сплава Гейслера  $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{Ge}_{1/2}\text{Ga}_{1/2}$  (CFGG), впервые синтезированного в экспериментальной группе проф. S. Sakai (Takasaki, Japan). Выбор CFGG в качестве одной из компонент гетероструктуры был обусловлен наиболее высоким значением спиновой поляризации среди других сплавов Гейслера [3].

Для детального описания атомарной структуры и свойств границы раздела SLG/CFGG были выполнены DFT расчеты с поправкой  $U$  [4], позволяющей описывать соединения на основе переходных металлов. Все вычисления были реализованы в рамках метода присоединённых плоских волн с применением периодических граничных условий и функционала метода обобщенного градиента плотности (GGA), реализованного в программном пакете VASP [5–7]. Энергия обрезания плоских волн была выбрана равной 400 эВ. Плотность разбиения первой зоны Бриллюэна была задана равной  $0.15 \text{ \AA}^{-1}$  и  $0.04 \text{ \AA}^{-1}$  для оптимизации геометрии и расчета плотности электронных состояний SLG/CFGG, соответственно. Оптимизация геометрии проводилась до тех пор, пока силы, действующие на каждый атом, не становились менее чем  $10^{-5}$  эВ/Å.

При этом для уменьшения вычислительных затрат была рассмотрена структура CFGG с идеальным упорядочением  $L_{21}$ , соответствующим стехиометрии  $\text{Co}_2\text{Fe}_1\text{Ge}_{1/2}\text{Ga}_{1/2}$ . Было выполнено моделирование границы раздела SLG/CFGG (001) для двух возможных типов терминации поверхности CFGG: верхний атомный слой, содержащий только атомы Co, и слой, содержащий атомы Fe, Ge и Ga. Дальнейшая оптимизация электронной и атомарной структур показала, что для случая FeGeGa-терминации расстояние между SLG и CFGG(001) составляет  $3.9 \text{ \AA}$  (Рис. 1a), в то время как при терминации атомами Co данное значение уменьшается до  $2.1 \text{ \AA}$ . Последнее фактически означает наличие химического связывания между монослоем графена и поверхностью CFGG.

Были рассчитаны разности зарядовой плотности вблизи границы раздела SLG/CFGG, а также получены разрешенные по глубине значения полных, спиновых и орбитальных магнитных моментов для Co и Fe (Рис. 1б). Так, в случае Co-терминации CFGG(001) не наблюдается заметных изменений значения магнитных моментов для атомов Co и Fe с изменением глубины зондирования. В случае же FeGeGa-терминации CFGG(001) продемонстрировано увеличение магнитных моментов Co и Fe на верхнем слое CFGG, что согласуется с результатами экспериментальных XMCD спектров. При этом большое расстояние между SLG и CFGG, равное

3.9 Å, может быть объяснено их слабым взаимодействием. Таким образом, теоретически предсказанная модель с FeGeGa-терминацией CFGG(001) в большей степени соответствует экспериментально полученным данным, чем вариант с терминацией атомами Co. Важно отметить, что наблюдаемые расхождения в абсолютных значениях магнитных моментов Fe и Co во многом обусловлены несоответствием химического упорядочения в DFT модели CFGG ( $L_{21}$ ) и эксперименте. Так, методами рентгеновского флуоресцентного анализа было показано, что стехиометрический состав CFGG соответствует Co:Fe:Ga:Ge=47.5:21.7:17.2:13.6, в то время как  $L_{21}$  упорядочение определяется как Co:Fe:Ga:Ge=50:25:12.5:12.5.

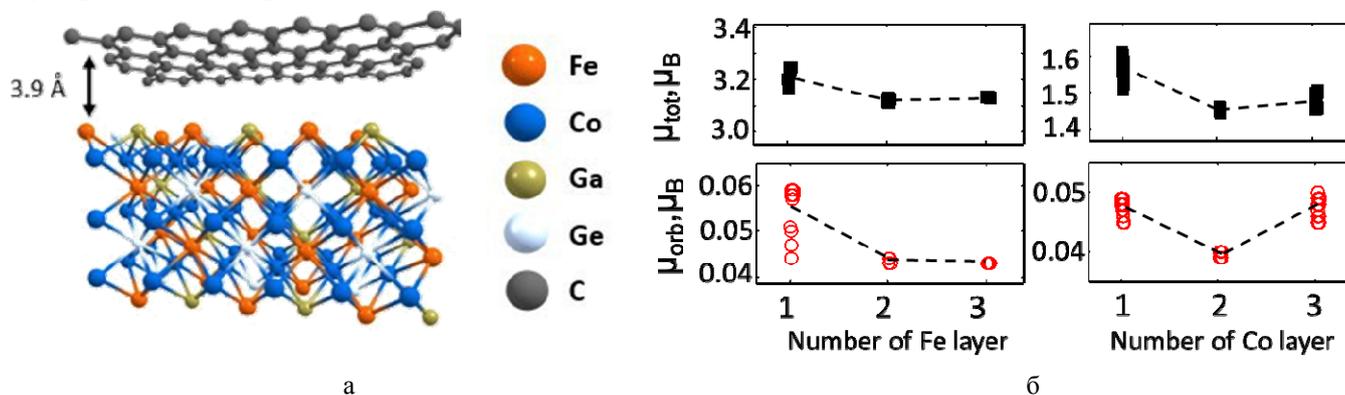


Рис. 1. а) Атомная структура SLG на поверхности CFGG, терминированной атомами железа, галлия и германия. б) Зависимость полного и орбитального магнитного моментов атомов железа и кобальта от глубины зондирования CFGG.

Расчет плотности электронных состояний подтверждает наличие металлических свойств графена, выращенного на поверхности CFGG, и при этом наблюдается характерное n-допирование графена со смещением конуса Дирака на 0.45 эВ в область отрицательных значений, см. Рис. 2а. Также было показано сохранение полуметаллических состояний в объеме кристалла CFGG (Рис. 2б), что является одним из ключевых факторов при дальнейшей разработке спинтронных устройств.

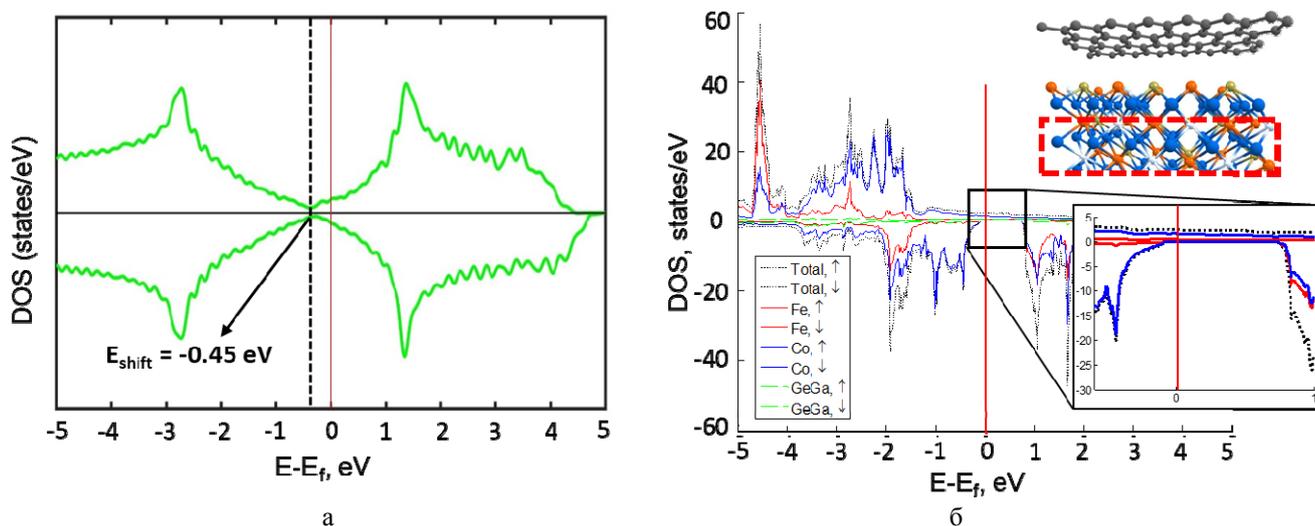


Рис. 2. а) Плотность электронных состояний в графене на поверхности CFGG (сдвиг конуса Дирака указан на рисунке) б) Интегральная и разрешенная по элементам плотности электронных состояний от глубинных слоев CFGG.

Наблюдаемые при этом малые вклады в электронные состояния вблизи уровня Ферми от лежащих на поверхности CFGG атомов железа обусловлены наличием оборванных связей из-за границы раздела SLG/CFGG и не влияют на итоговые свойства гетероструктуры.

Таким образом, результаты DFT расчетов обеспечивают существенную теоретическую поддержку выполненному эксперименту по синтезу новой гетероструктуры на основе графена и полуметаллического сплава Гейслера. Итоговая комбинация проводящих свойств графена (одной

из ключевых составляющих вертикально проектируемых спиновых фильтров), устойчивых магнитных свойств в объеме кристалла CFGG и на его поверхности, а также большого значения спиновой поляризации на границе раздела SLG/CFGG позволяют рассматривать полученные результаты как перспективные для дальнейшей разработки датчиков, сенсоров, мемрезистивных ячеек памяти и спиновых транзисторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chen J.-J. et al. Layer-by-layer assembly of vertically conducting graphene devices // *Nat. Commun.* 2013. Vol. 4, № 1.
2. Entani S. et al. Magnetoresistance effect in Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub>/graphene/Fe<sub>20</sub>Ni<sub>80</sub> vertical spin valves // *Appl. Phys. Lett.* 2016. Vol. 109, № 8. P. 082406.
3. Varaprasad B.S.D.C.S. et al. Spin polarization and Gilbert damping of Co<sub>2</sub>Fe(GaxGe<sub>1-x</sub>) Heusler alloys // *Acta Mater.* 2012. Vol. 60, № 18. P. 6257–6265.
4. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA + *U* method // *J. Phys. Condens. Matter.* 1997. Vol. 9, № 4. P. 767–808.
5. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set // *Phys. Rev. B.* 1996. Vol. 54, № 16. P. 11169–11186.
6. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // *Comput. Mater. Sci.* 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50.
7. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal-amorphous-semiconductor transition in germanium // *Phys. Rev. B.* 1994. Vol. 49, № 20. P. 14251–14269.

## ФЛУКТУАЦИОННЫЙ ТОК АВТОЭМИССИИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

Лвин Наинг Вин, Шешин Е.П., Зай Яр Лвин, Чжо Н.Ч.

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

Lwinnaingwin52@gmail.com

Исследование флуктуации тока автоэлектронной эмиссии представляет помимо чисто научного [1,2], большой практический интерес [3] для разработки автоэлектронных катодов. Экспоненциальная зависимость тока автоэмиссии от прозрачности потенциального барьера, через который туннелируют электроны, обуславливает сильную зависимость флуктуаций тока от процессов, происходящих на поверхности автокатада и в его приповерхностных областях. Это дает высокую чувствительность метода измерения шумов для исследования поверхности. Спектральные характеристики, в особенности низкочастотные флуктуации, несут информацию о временных и статических параметрах электронных и адсорбционно-миграционных процессов на поверхности автокатодов.

Углеродные волокна представляют собой высокоэффективное волокно для гражданского строительства. Его также называют графитовым волокном или углеродным графитом. Углеродное волокно состоит из очень тонких нитей углеродного элемента. Оно имеет высокую прочность на растяжение. Фактически, углеродное волокно может быть самым прочным материалом. Оно имеет высокий модуль упругости и усталостной прочности, чем стекловолокно. Исследования показывают, что армированные углеродным волокном полимеры обладают большим потенциалом, чем стекловолокно. Они также обладают высокой химической стойкостью и имеют высокую температурную стабильность при низком тепловом расширении и коррозионной стойкости [4].

Различные углеродные материалы (углеродное волокно, природный и технический графит) имеют близкие значения рабочих функций электрона в пределах  $4,75 \pm 0,05$  эВ. Измерения работы выхода электронов углеродных материалов в широком диапазоне давления остаточных газов от сверхвысокого вакуума до атмосферного давления относительно малы в несколько процентов от начального значения. Для ряда металлов, например вольфрам, подобные изменения составляют несколько десятков процентов, что приводит к резкому изменению тока эмиссии, достигающему нескольких порядков. Последнее очень важно при практическом использовании углеродных материалов в качестве автоматических катодов, поскольку это может объяснить их стабильную и долгосрочную работу в различных условиях вакуума; в том числе в высоком техническом вакууме при давлении  $10^{-7} - 10^{-6}$  мм рт.ст. Кроме того, особенностью изученных углеродных материалов является то, что их работа выхода электронов практически не изменяется после полировки образцов и их старения на воздухе [5].

Проведение, в процессе формовки, контроля уровня флуктуаций позволяет судить об особенностях поведения спектров, о физической природе процессов на поверхности автокатодов, скорости и характере ее перестройки.

Для неотформованных катодов измерение спектров флуктуаций по указанной методике физически некорректно, т. к. при первых включениях таких автокатодов их поверхность быстро меняется, т.е. процесс токоотбора существенно нестационарен. У отформованных катодов поверхность более стабильна и уровень флуктуаций тока эмиссии значительно ниже. Как показали эксперименты, последовательно снятые спектры нестабильности отформованных катодов практически не отличаются друг от друга.

Был проведен анализ флуктуаций во всем диапазоне измеряемых токов при минимальном значении тока 20 нА для автокатодов из углеродных материалов различной структуры, а именно из одиночных фибрильных волокон типа ВМН-РК с температурой отжига 2000°C, из пучков волокон типа ВМН-4 общим диаметром 100 мкм. Расстояние анод-катод устанавливалось визуально на уровне 2 мм для катодов из одиночных волокон и 0,2-0,5 мм для катодов из остальных

материалов. Оказалось, что все полученные спектры подчиняются закону  $1/f_{gr}^\alpha$ , аналогичному частотной зависимости спектральной плотности некоторых низкочастотных шумов.[6, 7]

Интересные физические результаты можно получить, построив зависимость показателя  $\alpha$  от среднего тока. Зная еще и зависимость от величины тока уровня нестабильности на одной из частот, можно полностью описать спектры в рассматриваемом диапазоне частот и времен измерений, не прибегая к довольно громоздким графикам.

Реальные флуктуации тока, вызванные изменениями работы выхода и деградацией микровыступов, естественно, разнятся от модели, поэтому значение коэффициента  $\alpha$  (соответственно,  $\alpha_\phi$  и  $\alpha_\beta$ ) для каждого из этих механизмов будут отличаться друг от друга. Таким образом, изменение физических условий на поверхности, сопровождающие изменение среднего тока от катода, должно сопровождаться переходом от одного к другому значений  $\alpha$ . Это наглядно иллюстрируется зависимостями, представленными на рис. 1 а–б относятся к одному и тому же материалу - фибрильному волокну. Значения  $\alpha = 0,38$  для них одинаковы при больших токах, как и  $\alpha = 0,7$  при малых токах. Таким образом, выявился ясный физический смысл графиков рис.1 – они показывают какой-либо физический механизм, вызывающий проблему нестабильности на различных уровнях тока. В этой переходной участок количественно области преобладания каждого из указанных двух механизмов нестабильности.

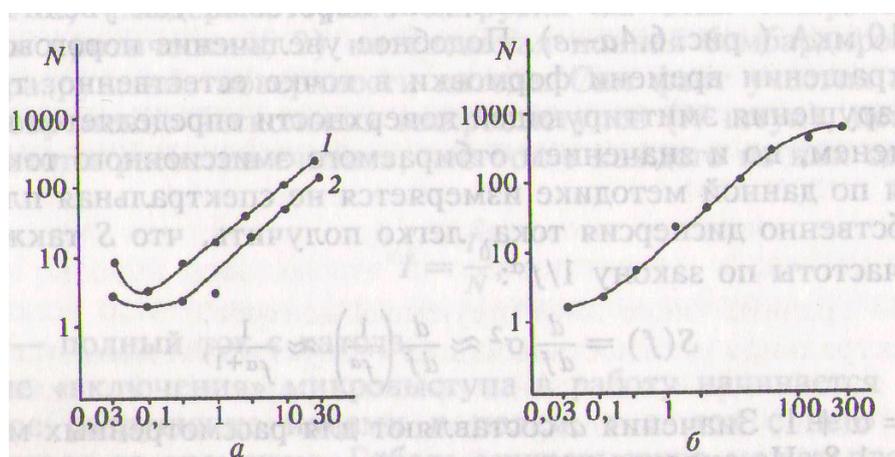


Рис. 1. Зависимость количества эмиттирующих центров от среднего тока:  
а– фибрильное волокно: 1– после формовки 80 мин, 2– после формовки 30мин;  
б– пучок волокон

На графиках, показанных на рис. 1, можно определить величину порогового тока формовки, при котором распределение завершается в скелетную структуру катода и флуктуации становятся микроструктурный режим, то есть пороговое значение тока соответствует слаботочным граничным микроструктурным флуктуациям. Например, можно определить пороговый ток для формирования отдельных волокон и пучков, как 1 мА и 30 мА соответственно. За счет увеличения скорости нарастания тока при формовании от 0,75 мА / мин до 2 мА / мин увеличивает пороговый ток от 1 до 10 мА и Такое увеличение порогового тока восстановления при формовании естественно, т.к. степень разрушение излучающей поверхности определяется не только временем отбираемого тока эмиссии.

Изучение спектров тока эмиссии неустойчивости можно суммировать следующим образом. Неустойчивость имеет частотную зависимость широко распространенного типа  $1/f^\alpha$ , вызванного двумя основными причинами - для малых токов это колебания функции работы, что слабо зависит от среднего значения тока. На больших токах- это флуктуации микроструктуры эмитирующей поверхности, вызванные пондеромоторными нагрузками и ионной бомбардировкой. Для этого процесса характерно быстрое уменьшение нестабильности с ростом тока для АЭК. Из изученных углеродных материалов, количественно определены области преобладания каждого. Рост тока связан с почти пропорциональным ему увеличением количества центров эмиссии.

Экспериментально доказано, что в процессе формовки происходит увеличение количества близких по эмиссионным параметрам микровыступов и уменьшение уровня нестабильности тока.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ван Дер Зил А. Шум, источник, описание, измерение. – М.; Сов. Радио, 1973.
2. Бахтизин Р.З.; Гоц С.С. Взрывной шум в автоэмиссионных приборах// Радиотехника и электроника. -1981. –Т.ХХУІ.- №11. – С.2390-237.
3. Царев Б. М. Расчет и конструирование электронных ламп. – М.; Энергия, 1967.
4. Prof. V. E. Gite, Miss Suyidha R. Margaj Amrutvahini College of Engineering, Sangamner.
5. Sheshin, EP, Nikitin, NE Sh36 Auto-electronic emission: Textbook. Benefit / EP Sheshin, NE Nikiti. - М.: МИРТ, 2016. - 154р.
6. Макуха В.И., Романов А.Д., Тишин Е.А. Фликер-шум автоэлектронного тока катода из графита // Физические процессы в приборах электронной техники. – М.; МФТИ, 1980. – С. 19-20.
7. Коган Ш. М. Низкочастотный токовый шум со спектральной плотностью  $1/f$  в твердых телах // УФН. – 1989. – С 8. – Т.145. - №2. – С. 285-328.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ ТИТАНОВЫХ МИШЕНЕЙ В АТМОСФЕРЕ АЦЕТИЛЕНА И АЗОТА

**Левин И.С.<sup>1</sup>, Хрущов М.М.<sup>1</sup>, Авдюхина В.М.<sup>2</sup>, Кашуркин Е.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова,  
физический факультет, г. Москва

is.levin@physics.msu.ru

Проблема повышения надежности и долговечности использования деталей машин, механизмов и рабочего инструмента является одной из важнейших задач современного конструкционного материаловедения. Получение покрытий с высокими функциональными свойствами (износостойкими, антифрикционными, прочностными и т.д.) с помощью методов вакуумной ионно-плазменной технологии является одним из путей ее решения. С практической точки зрения также большой интерес представляет вопрос о характере влияния состава активной атмосферы и добавок легирующих элементов на фазовый состав покрытий, особенности их микроструктуры, механические, прочностные и трибологические свойства.

В данной работе нами были проведены комплексные исследования покрытий, полученных методом магнетронного распыления титана в атмосфере ацетиленов и азота.

Образцы покрытий и исходные стальные заготовки (подложки), на которые они наносились, исследовались с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA с вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье на медном  $K\alpha$ -излучении (симметричная съемка). Съемку дифрактограмм в асимметричной геометрии проводили на дифрактометре Empyrean (Panalytical, Голландия), оснащенном высокочувствительным полупроводниковым детектором PIXel-3D. Для реализации геометрии асимметричной съемки использовали рентгенооптический модуль, состоящий из параболического зеркала и щелевого монохроматора Ge (220); угол падения первичного пучка на образец изменялся от 1 до 2 градусов в зависимости от толщины покрытия. Дифрактограммы регистрировались в угловом диапазоне от 15 до 105 град. по  $2\theta$ , которые затем обрабатывались по методике, описанной в [1], позволяющей вычлечь из дифракционной картины вклад от подложки, если глубина проникновения рентгеновских лучей была больше толщины покрытий. Помимо фазового состава покрытий определяли размер областей когерентного рассеяния (ОКР) для наблюдаемых фаз [2].

Исследование микромеханических свойств проводили методом наноиндентирования на нанотвердометре NHT (CSM International, Швейцария). Индентором служила алмазная пирамида Виккерса. Измерения нанотвердости и модуля упругости были выполнены по стандартной методике Оливера-Фарра (измерения проводили по 9 точкам). Трибологические испытания покрытий были выполнены на шариковом трибометре со схемой контакта «диск – сфера». Испытания проводили на воздухе при трении в отсутствие смазки (режим сухого трения) путем непрерывной регистрации силы трения. База испытаний составляла 6000 циклов (длительность испытания – 1 час при частоте вращения образцов  $\sim 100$  об/мин), интервал нормальных нагрузок – от 0,02 до 0,20 Н. Максимальные контактные давления по Герцу, исходя из механических характеристик материалов подложки и нитрида кремния, лежали в интервале  $\sim (250\div 500)$  МПа. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с использованием спектрометра Horiba LabRam Evolution HR (возбуждающее лазерное излучение с длиной волны 532 нм).

Изучение структуры легируемых титаном покрытий методом рентгеновской дифрактометрии в симметричной геометрии не позволило сделать однозначное заключение об их фазовом составе. Оказалось, что интенсивность дифракционных пиков, связанная с рассеянием материалом покрытий, невелика и заметно отличается от рассеяния материалом подложки лишь в областях, расположенных вблизи структурных линий материала подложки, что значительно

затруднило проведение анализа фазового состава покрытий. В связи с этим была проведена съемка образцов в асимметричной геометрии, что позволило получить данные о качественном фазовом составе покрытий.

Данные об условиях получения, химическом и фазовом составе покрытий, изученных в данной работе, приведены в таблице.

Таблица

Условия получения, химический и фазовый состав покрытий

№ образца	Состав газовой смеси, об. %		Химический состав покрытия, ат. %				Качественный фазовый состав покрытия
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	[Ti]	[C]	[N]	[O]	
1	80	20	13,4	86,6	–	–	TiC+C + (TiO <sub>1,20</sub> ) <sub>3,12</sub>
2	60	40	29,5	5,2	65,3	–	TiO + Ti N
3	40	60	23,1	3,5	43,5	30,0	Ti <sub>3</sub> O <sub>5</sub> + TiO <sub>0,34</sub> N <sub>0,74</sub>
4	20	80	28,8	–	34,5	36,7	TiO+TiN+β-C <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

В результате было установлено, что изученные покрытия представляют собой различные комбинации стехиометрических и нестехиометрических фаз оксидов и нитридов титана, что позволяет предположить наличие у покрытий достаточно высоких механических и трибологических свойств. При этом присутствие кислорода в покрытиях можно объяснить недостаточной чистотой ацетилена и азота, использовавшихся при получении покрытий. Из данных по химическому составу покрытий видно, что из всех синтезированных покрытий к чисто углеродным может быть отнесено лишь покрытие №1, полученное в богатой углеводородом атмосфере с 80 об.% ацетилена.

Исследования методом комбинационного рассеяния (КР) показало, что в рамановских спектрах всех покрытий присутствуют пики, которые можно отнести к неупорядоченной алмазоподобной структуре. При этом если в образце №1 интенсивность этих линий достаточно велика, что свидетельствует о достаточно большом количестве алмазоподобной фазы, то в образцах №2÷4 интенсивность сигнала была сильно ослаблена, что указывает на то, что количество данной фазы значительно меньше, чем в образце №1 (рис.1). При этом соотношение интенсивности спектральных линий  $I_D/I_G$  достаточно велико (меняется немонотонно от образца к образцу в интервале от 3,5 до 4,8), что свидетельствует о значительной степени графитизации фазы аморфного углерода, наблюдаемой в покрытиях.

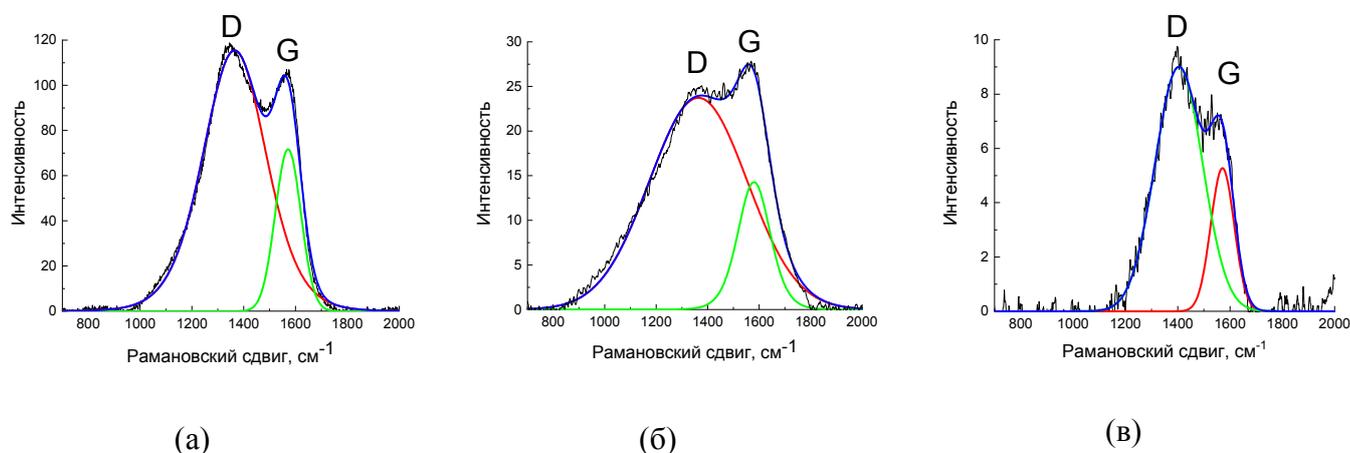


Рис. 1. Рамановские спектры для образцов покрытий: (а) – № 1 ( $I_D/I_G = 4,1$ ); (б) – № 2 ( $I_D/I_G = 4,8$ ); (в) – № 4 ( $I_D/I_G = 3,5$ ).

Результаты измерений нанотвердости представлены на рис.2. Видно, что нанотвердость исследованный покрытий составляет от 10 до 20 ГПа и немонотонно меняется с изменением

состава использовавшейся при нанесении покрытий смеси реакционных газов: минимальной твердостью обладают покрытия, полученные в реакционных атмосферах с 20 и 80 об.% ацетилена (образцы №№ 1 и 4, соответственно).

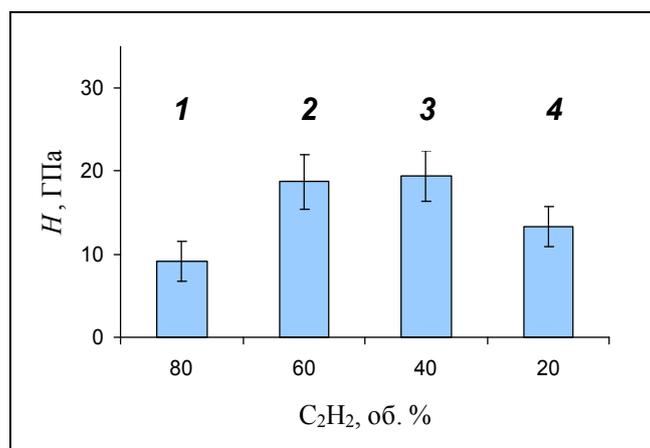


Рис. 2. Результаты измерения нанотвердости покрытий при различном составе атмосферы напыления: (1) – 80 об.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; (2) – 60 об.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; (3) – 40 об.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; (4) – 20 об.% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>

Результаты трибологических исследований покрытий показали, что величина коэффициента трения в них составляет  $f \sim (0,2 \div 0,3)$ , и, в отличие от исследованных ранее алмазоподобных покрытий, легированных хромом [3], слабо зависит от нагрузки на контртело, и что все они сохраняют работоспособность во всем диапазоне нагрузок, используемых при испытаниях на фрикционную усталость на шариковом трибометре в течение всего цикла испытаний ( $N > 6000$  циклов). Трибологические характеристики покрытий оказались существенно выше, чем у материала стальной подложки, на которую были нанесены покрытия, особенно при контактных давлениях выше 300 МПа.

Таким образом, изученные покрытия могут представлять интерес для их практического использования в узлах трения.

*Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-01011).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хрущов М.М., Свешников С.В. К методике рентгеновского исследования диффузного фона тонких аморфных и наноструктурированных покрытий, конденсированных на подложки // Наноинженерия, 2012, № 8, С. 37-40.
2. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия // М.: Металлургия, 1982, 631 с.
3. Левин И.С., Хрущов М.М., Марченко Е.А., Авдюхина В.М. Влияние легирования на структуру и особенности трибологического поведения вакуумных алмазоподобных покрытий // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия, 2016, № 2, С. 46-52.

# NEW ORDERED STRUCTURE OF AMORPHOUS CARBON CLUSTERS FROM COMPRESSING $C_8H_8/C_{60}$

**Bingbing Liu\***, Mingrun Du, Mingguang Yao

State Key Laboratory of Superhard Materials, Collage of Physics, Jilin University,  
Changchun 130012, China

\*liubb@jlu.edu.cn

Traditional solids can be categorized by their structures into crystalline, quasi-crystalline and amorphous, based on the degree of static translational order. Carbon, as one of the most versatile elements, has the ability to form various allotropes. From the oldest diamond, graphite, to recently discovered fullerene, nanotube, graphene, etc., all these well-known carbon allotropes belong to either crystalline or amorphous materials and greatly contribute to the development of material science and the technical applications in various fields. It is generally acknowledged that designing and searching for new carbon allotrope has been the focus in material science because of the scientific importance. Recently, long range ordered structures constructed with amorphous building blocks (in this case collapsed fullerene clusters), named “OACC”, have been obtained in compressing solvated fullerene crystals containing aromatic solvents. As a new category of solids, the discovery of such materials expands our structure categorization of solids, as well as open a new door for designing novel materials, for which developing new strategy for material design and tuning the corresponding microstructures for desirable properties are fundamentally important.

In this work we report a new amorphous carbon clusters constructed ordered materials by compressing  $C_{60}/C_8H_8$ (cubane) cocrystal, which is induced by the reactions between the stiff fullerene and the high energetic cubane. The  $C_{60}/C_8H_8$  co-crystal is an interesting rotor-stator compound. The stiff, football like  $C_{60}$  molecules rotate freely in the lattice, acting as “rotors”, while the static cubane with dice like carbon cage occupies the octahedral voids among  $C_{60}$  in the lattice and act as a bearing (stator) between the rotating  $C_{60}$  molecules. Upon compression, the  $C_8H_8$  play significant role in stabilizing the boundary interactions of the highly compressed or collapsed  $C_{60}$  clusters which preserve their long range ordered arrangement upon to 45 GPa, while as duration time increases at high pressure, the gradual random bonding between  $C_8H_8$  and carbon clusters under pressure due to “energy release” of highly compressed cubane, leads to the loss of ability of  $C_8H_8$  in stabilizing the carbon cluster arrangement, and thus a transition from short range disorder to long range disorder (amorphization) in the formed material. The spontaneous bonding reconstruction most likely results in a 3D network in the material, which can create ring crack indentations on diamond anvils. Such material might be potentially superhard and is promising for practical applications. Our work thus indicates that new strategy for new material design can be possibly developed by tailoring the boundary interactions of amorphous building blocks by using high energetic molecules.

# Трибологические свойства и контактное электросопротивление металломатричных композиционных материалов, армированных кристаллами синтетических алмазов

**Лукина И.Н.<sup>1</sup>, Екимов Е.А.<sup>2</sup>, Дроздова Е.И.<sup>1</sup>, Черногорова О.П.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Учреждение Российской академии наук Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А. Байкова РАН, г. Москва;

<sup>2</sup>Федеральное государственное учреждение науки Институт физики высоких давлений  
им. Л.Ф. Верещагина РАН, г. Троицк, г. Москва

lukina.i.n@yandex.ru

Для разработки скользящих контактов исследовано влияние размера армирующих алмазных кристаллов на трибологические свойства и контактное электросопротивление металломатричных (Ti+Cu) композиционных материалов (КМ), армированных 70 вес. % синтетических алмазов. Цилиндрические образцы КМ диаметром 5 мм и высотой 3-4 мм были получены из смеси порошков титана и меди с кристаллами синтетических алмазов разного размера, от 10 до 100 мкм. Спекание порошков для получения КМ осуществляли при давлении 2 и 5,5 ГПа при в камере высокого давления типа «тороид» при температурах 1000-1400°C. Образцы нагревали с фиксированной скоростью до 100 К/мин с контролем температуры термопарой хромель-алюмель. Продолжительность спекания при фиксированных параметрах P и T составляла 45 с. Трибологические испытания образцов КМ проводили на многофункциональной установке УМТ-ЗМО фирмы CETR по схеме палец-диск с круговым движением в паре со сталью ШХ15 твердостью 62 HRC при линейной скорости 0,3 м/сек в течение 2 часов при нормальной нагрузке 10 Н. Электросопротивление измеряли четырехточечным контактным методом Ван дер Пау.

Микроструктура исследованных образцов КМ с разным размером армирующих алмазных кристаллов показана на рисунке 1.

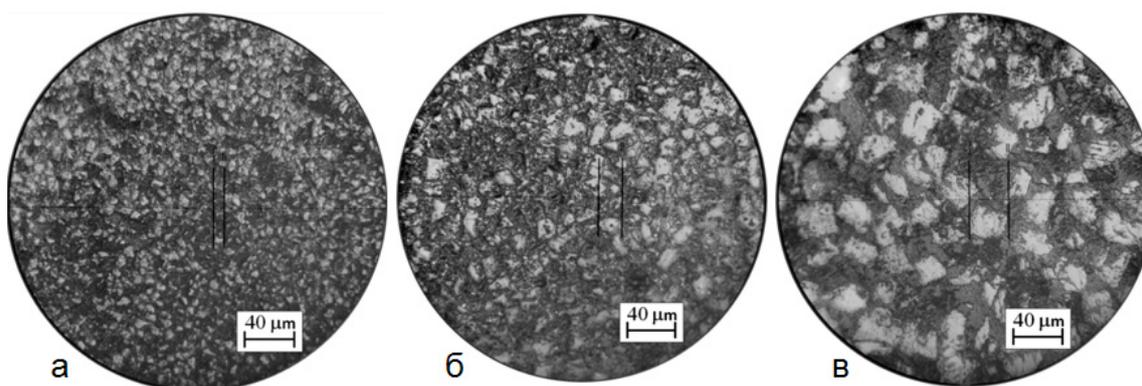


Рис. 1. Микроструктура КМ, армированных синтетическими алмазами с размером кристаллов 10-14 мкм (а); 20-28 мкм (б); 40-50 мкм (в).

Результаты трибологических испытаний и измерения контактного электросопротивления КМ приведены в таблице 1 и показаны на рисунке 2.

**Электросопротивление и коэффициент трения КМ,  
армированных кристаллами синтетических алмазов разного размера**

Размер кристаллов, мкм	Состав матрицы, вес. %	$\rho, \times 10^{-4}$ Ом·см	$F_{тр}$
10-14	50% Ti+50% Cu		0,74
20-28	50% Ti+50% Cu	5,7	0,61
40-50	70% Ti+30% Cu	6,2	0,14
40-50	50% Ti+50% Cu	5,3	0,10
40-50	70% Ti+30% Cu	4,3	0,07
80-100	50% Ti+50% Cu	3,6	0,06

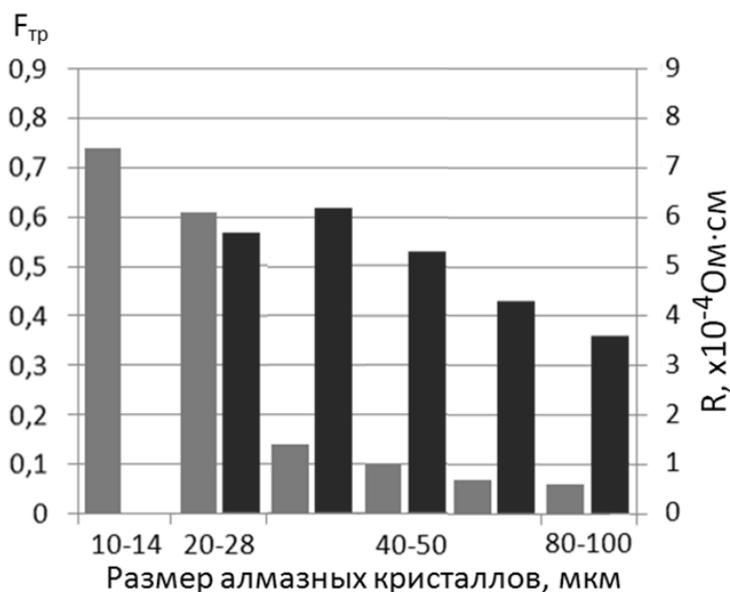


Рис. 2. Коэффициент трения (светлые столбцы) и электросопротивление (темные столбцы) КМ, армированных алмазными кристаллами разного размера.

Коэффициент трения металломатричных КМ, армированных синтетическими алмазами, снижается с увеличением размера кристаллов, что может быть обусловлено абразивным воздействием мелкозернистого армирующего компонента. Электросопротивление также имеет некоторую тенденцию к снижению при увеличении размера алмазных кристаллов в КМ. В целом, композиционные материалы с Ti-Cu металлической матрицей, армированные кристаллами синтетических алмазов, демонстрируют удовлетворительное сочетание коэффициента трения и электросопротивления, что делает их перспективными для дальнейшей разработки скользящих электроконтактов.

# МОРФОЛОГИЯ, КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, АНАЛИЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАНТОВЫХ ТОЧЕК CdS

Маджма Худа Халид Хамид

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

huda\_ht@yahoo.com

## Введение

Проблема разработки эффективных полевых источников света требует поиска новых люминофоров, превосходящих по своим характеристикам существующие.

До середины 1980-х годов были известны два основных класса люминофоров: неорганические люминофоры, или кристаллические люминофоры, люминесценция которых определяется особенностями строения их кристаллической решетки, и органические люминофоры, чья люминесценция определяется строением отдельных молекул. За последние двадцать лет был разработан новый класс люминофоров – люминофоры на основе квантовых точек (QDs). Спектры поглощения и излучения QDs определяются не только структурой кристаллической решетки, но и размерами кристалла [1-4].

Квантовые точки предоставляют широкие возможности для изготовления люминофоров с заданными спектрами перестройки [5,6].

## Нанокристаллические квантовые точки

Квантовая точка характеризуется дискретным квазиатомным состоянием и его запрещенной энергетической зоной  $E_g(QD)$  [3]:

$$E_g(QD) = E_{g_0} + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m_{eh} R^2}, \quad m_{eh} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h}$$

где  $m_e$  – эффективная масса электрона;

$m_h$  – эффективная масса дырки;

$R$  – радиус нанокристалла.

Один нанокристалл излучает фотоны с энергией, равной  $E_g(QD)$ . Индивидуальный полупроводниковый нанокристалл обладает единичным узким пиком излучения, в то время как широкие спектры кластеров QD возникают за счет рассеивания размеров нанокристаллов. Можно получить люминофоры с заданным спектром перестройки путем изменения материала QDs, их размеров, структуры и гранулометрического состава.

С квантовыми точками также связано явление автоэлектронной эмиссии. Например, низковольтная автоэлектронная эмиссия наноуглеродных материалов (нанопористого углерода, наноалмазного композита, никель-углеродного композита и др.) обусловлена изначальным присутствием в их составе или формированием в ходе последующей обработки структурных элементов определенного вида, а именно электропроводящих доменов (квантовых точек), размеры которых лежат в диапазоне приблизительно от 2 до 50 нм [7].

CdS-II-VI представляет собой полупроводник с запрещенной энергетической зоной около 2.4 эВ. Он имеет широкий диапазон применения, включая светомассы, фотобатареи и наиболее используемые нанокристаллы, например, в фотонике или в квантовых вычислениях [4].

В настоящей работе используются квантовые точки CdS для нанесения катодолюминофора, после чего проводятся измерения катодолюминесценции (CL) и устанавливаются четкие корреляции между морфологией, структурой и оптическими характеристиками люминофора на базе CdS.

## Эксперимент

Экспериментальная часть работы состояла в исследовании поведения квантовых точек в вакуумной установке (см. рис. 1) и оценке возможности использования последних в качестве люминофоров.

Всего имелось пять образцов с коллоидными квантовыми точками сульфида кадмия (желтого и оранжевого цветов), нанесенными на дно колб различной высоты. Были проведены тесты для катодолуминофоров при их возбуждении электронным пучком напряжением от 3.75 до 9 кВ, в результате чего получены CL-спектры от квантовых точек CdS.

## Морфология квантовых точек CdS

Морфологические детали поверхности изучались с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM). SEM изображения квантовых точек CdS с различным разрешением показаны на рис. 2. На приведенных снимках SEM ясно видны неравномерно распределенные частицы сферической формы, подобные структурам с незначительными агломерациями. Кроме того, можно отметить, что размеры частиц меняются в довольно широком диапазоне: от 3 до 40 нм.

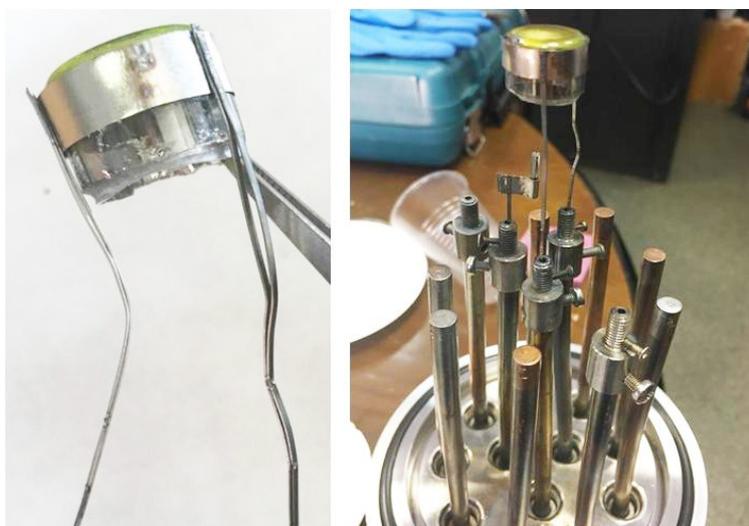


Рис. 1. Левая картинка: готовый образец с квантовыми точками. Правая картинка: образец перед установкой в вакуум (контакты еще не обрезаны для наглядности)

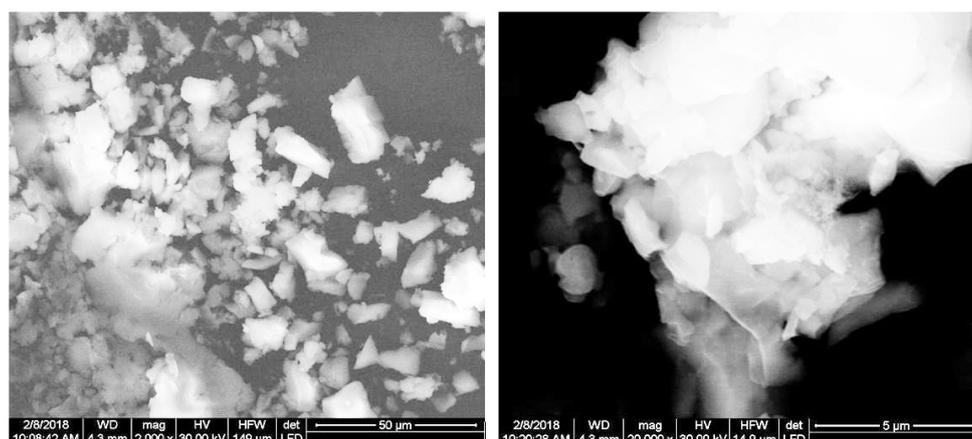


Рис. 2. Микроснимки SEM квантовых точек CdS

## Катодолуминесцентные (CL) свойства квантовых точек CdS

Для получения информации о дефектах и центрах активаторов, отвечающих за различные характеристики, были проведены спектральные (CL) измерения. На рис. 3 представлен типичный CL- спектр, полученный при комнатной температуре от квантовых точек CdS. Как видно,

CL-спектр состоит из острого оранжевого пика излучения, соответствующего длине волны 593.2 нм (2.35 эВ).

Как правило, для наноструктур CdS наблюдаются две полосы излучения: экситонная и трапповая люминесценция соответственно [8]. Наблюдение излучения происходит в основном за счет нестехиометрических участков или дефектов дисков, а также из-за избытка серы или кадмия на границе раздела. Как известно, гашение радиационной рекомбинации в запрещенной зоне не связано с низкой кристаллическостью [8].

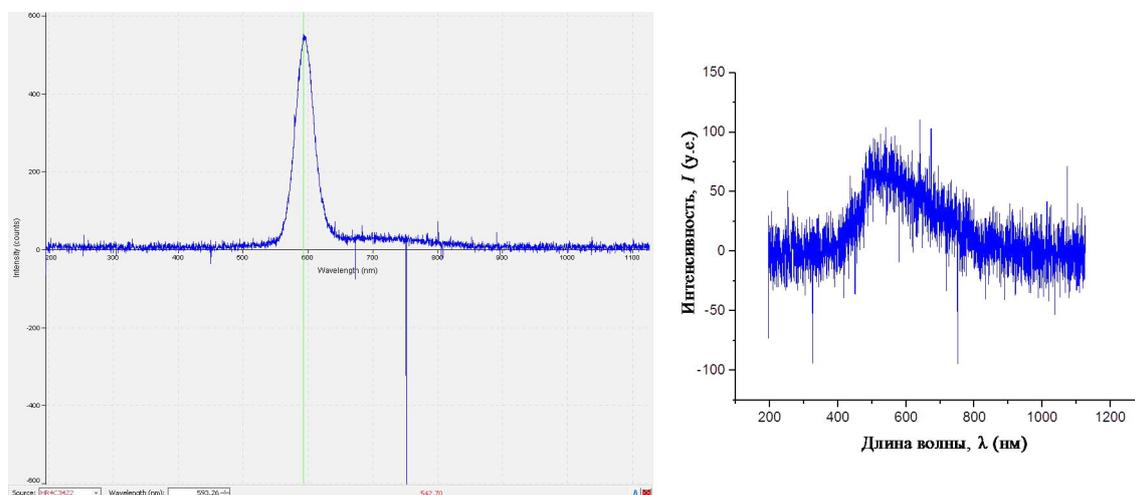


Рис. 3. Типичный CL-спектр, полученный от квантовых точек CdS

Оптические свойства наноструктур CdS широко исследованы целым рядом научных групп. Например, в [9] отмечается, что CdS-микроструктуры имеют две эмиссии при 521 и 599 нм. Пик люминесценции при 599 нм был обусловлен глубинными уровнями, связанными с серными недостатками, внешними дефектами и примесями. В [8] сообщается о сильном излучении в запрещенной энергетической зоне и о слабом красном излучении на 502–520 и 716 нм соответственно. В [5] показано, что в измененных кристаллах ортоклазов структурное расстройство приводит к локальной аморфизации и создает поло- су эмиссии около 590 нм.

Таким образом, пик зеленой эмиссии в наших образцах, скорее всего, связан с дефектами, вызванными сильным локальным расстройством.

### Заключение

В данной работе катодолуминофоры на основе квантовых точек CdS были описаны в рамках оптических, катодолуминесцентных и структурных свойств. Микроснимки SEM демонстрируют неравномерно распределенные сферические частицы, которые подобны структурам небольших агломераций.

Спектральный анализ CL-сигнала показал, что большая часть выбросов CL связана со структурными дефектами локальной сети под влиянием кристаллического поля. Основные компоненты зеленой люминесценции, вероятно, могут быть связаны с дефектами, вызванными сильными локальными расстройствами. Таким образом, рассмотренные квантовые точки CdS имеют неудовлетворительные характеристики для их использования в качестве основы для люминофоров.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Abdulwahab S.Z. Lahewil , Y. Al-Douri, U. Hashima, N.M. Ahmedb. Structural, Analysis and Optical Studies of Cadmium Sulfide Nanostructured. Procedia Engineer-ing. 2013. Vol. 53.
2. Santhosh Kumar N., Govinda D. and Thirumala Rao G. Synthesis, Structural and Morphological Studies of CdS Nanopowder. Int.J. Chem. Scien. 2017. Vol. 14.
3. Dmitry I. Ozol; Preliminary Study of Cathode Ray Tube Phosphors on the Basis of Nanocrystal

- Quantum Dots. 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC). Vancouver. BC. 2016.
4. Sanjay R. Dhage, Henry A. Colorado, Hong Thomas Hahn; Photoluminescence Properties of Thermally Stable Highly Crystalline CdS Nanoparticles. *Materials Research*. 2013. Vol. 16. No. 2.
  5. B. Fritzke, J. Gotze and J.-M. Lange. Cathodoluminescence Of Moldavites. *Meteoritics & Planetary Science*. 2017. Vol. 52. No. 7.
  6. T. Zhai, X. Fang, Y. Bando, B. Dierre, H. Zeng, X. Xu, Y. Huang, X. Yuan, T. Sekiguchi and D. Golberg. Characterization, Cathodoluminescence and Field Emission Properties of Morphology-Tunable CdS Micro/Nanostructures. *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. No. 15.
  7. А.В. Архипов, П.Г. Габдуллин, Н.М. Гнучев, С.Н. Давыдов, С.И. Крель, Б.А. Логинов. Полевая эмиссия различных видов нанопористого углерода. *Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физ.-мат. науки*. 2015. Вып.1 (213).
  8. W. Zhou, A. Pan, Y. Li, G. Dai, Q. Wan, Q. Zhang and Bingsuo Zou. Controllable Fabrication of High-Quality 6-Fold Symmetry- Branched CdS Nanostructures with ZnS Nanowires as Templates. *J. Phys. Chem. C*. 2008. Vol. 112.
  9. G. Shen, Jung Hee C., Jin Kyoung Yoo, Gyu-Chul Yi and Cheol Jin Lee. Synthesis of Single-Crystal CdS Microbelts Using a Modified Thermal Evaporation Method and Their Photoluminescence. *J. Phys. Chem. B*. 2005. Vol. 109.

## КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛ – ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН

**Мадоян А.М.<sup>1</sup>, Попова Н.А.<sup>1</sup>, Молоткова Н.Н.<sup>2</sup>, Драчев А.И.<sup>1</sup>, Лобанов Д.А.<sup>1</sup>,  
Грачев А.А.<sup>1</sup>, Бровкина Е.Ю.<sup>1</sup>, Степанов Г.В.<sup>1</sup>, Бондаренко Г.В.<sup>3</sup>,  
Жигалова Е.А.<sup>1</sup>, Жигалов Д.В.<sup>1</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> АО Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, г. Москва,

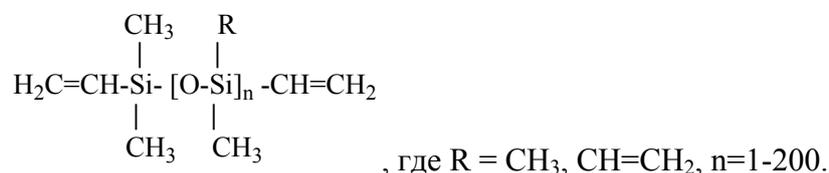
<sup>2</sup> Институт пластмасс им. Г.С.Петрова, г. Москва

<sup>3</sup> ФГБУН Институт экспериментальной минералогии РАН им. Д.С. Коржинского, г. Черноголовка

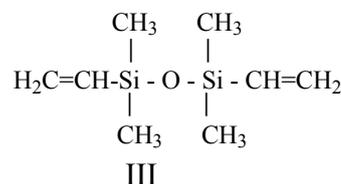
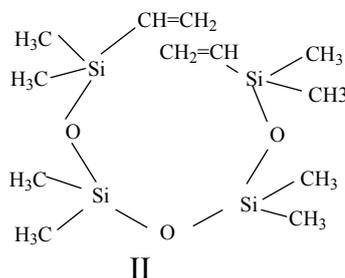
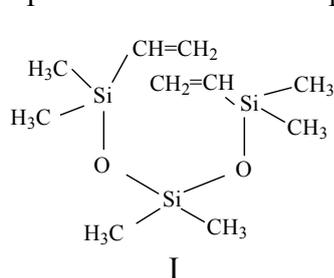
annelik.96@mail.ru

До недавнего времени основными исходными материалами для получения углеродных волокон (УВ) являлись сополимеры полиакрилонитрила (ПАН) и продукты переработки целлюлозы и нефтяного пека. С целью повышения механических характеристик УВ, их термической стабильности, выхода углерода после карбонизации полимерных волокон и упрощения технологии получения УВ, последние годы активно ведутся поиски и изучение новых прекурсоров УВ, таких, например, как лигнин, полиэтилен, полимеры фенилен-виниленового строения, а также модификация традиционных материалов с помощью различных модифицирующих добавок. В частности, показано [1], что введение кремнийорганических добавок в прядильные растворы целлюлозы позволяет ускорить процессы окисления и пиролиза исходных волокон, а также повысить механические характеристики УВ в 1,5-2 раза.

В настоящей работе исследована возможность повышения качества прядильных растворов на основе сополимеров акрилонитрила и метилакрилата путем контролируемой модификации ПАН винил-замещенными силоксанами различной длины цепи [2,3]:



Было установлено, что дивинилгексаметилтрисилоксан ( $n=2$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) (I) и дивинилоктаметилтетрасилоксан ( $n=3$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) (II) проявляют низкую активность в данной реакции, что можно объяснить склонностью к формированию циклических структур и экранированию винильных групп.



При использовании в качестве исходных соединений дивинилтетраметилдисилоксана ( $n=1$ ,  $\text{R}=\text{CH}_3$ ) (III), а также винилметилолигосилоксанов с концевыми ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $n=15-20$ ,) (IV) и боковыми ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}=\text{CH}_2$ ,  $n \geq 150$ ,) (V) винильными заместителями были синтезированы поликремнийакрилонитрилы ПАН-Si-III, ПАН-Si-IV и ПАН-Si-V соответственно. Строение ПАН-Si было подтверждено методами спектрального анализа.

Путем вычитания ИК-спектра чистого ПАН из спектра ПАН-Si-III в шкале оптических плотностей было показано, что в модифицированном полимере присутствуют силоксановые

звенья  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , которым соответствуют валентные колебания с частотой 1095, 1049  $\text{cm}^{-1}$ , а также метилсилильные звенья  $\text{Me-Si}\equiv$  которым соответствуют деформационные колебания с частотой 1261, 804  $\text{cm}^{-1}$ .

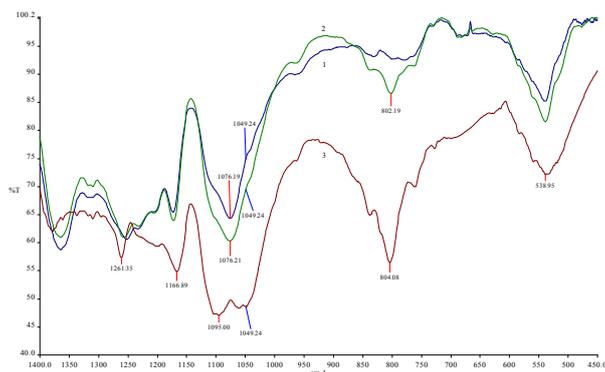


Рис. 1. ИК спектры пропускания.  
1-ПАН, 2- ПАН-Si-III, 3- дифференциальный спектр (ПАН-Si-III – ПАН)

Растворы синтезированных полимеров были испытаны в качестве волокнообразующих составов на лабораторном стенде монофиламентного формования. После проведенной модификации ПАН-Si проявляли повышенную склонность к волокнообразованию, по сравнению с исходным ПАН. При использовании раствора ПАН-Si-III были получены волокна диаметр которых был практически втрое меньше, чем диаметр волокон, отформованных из немодифицированного ПАН (рис. 2в), а прочность повысилась в 1,5 раза (см. таблицу и рис. 2). Как видно из рис. 2, волокна ПАН-Si-III характеризуются более тонкой микрофибриллярной структурой.

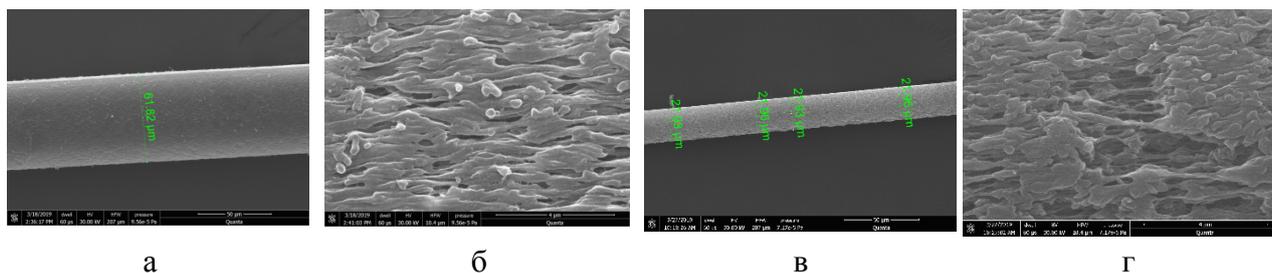


Рис. 2. Электронная микрофотография волокна ПАН.  
а – общий вид волокна ПАН, б – морфология поверхности волокна ПАН,  
в – общий вид волокна ПАН-Si, г – морфология поверхности волокна ПАН-Si

**Таблица**

**Механические свойства волокон**

	Исходный полимер	Диаметр, мкм	Деформация при растяжении, %	Прочность, МПа
1	ПАН	67	41,4	25,2
2	ПАН-Si-III	23	10,6	38,8

Термоокислительная стабилизация полиакрилонитрилов была изучена методом КР спектроскопии (рис. 3а). В процессе окисления ПАН происходит циклизация и поперечная сшивка полимеров с образованием как дефектных, разупорядоченных структур, которым соответствует полоса D в области 1360  $\text{cm}^{-1}$ , так и формирование упорядоченной графитовой структуры, характеризуемой полосой G ( $\nu\sim 1580 \text{ cm}^{-1}$ ). Было показано, что с увеличением температуры окисления чистого ПАН от 250 до 290 $^{\circ}\text{C}$  соотношение интенсивностей этих полос ( $R=L_D/L_G$ ) уменьшается от 1,424 до 1,341, что указывает на снижение дефектности и увеличение доли  $\text{sp}^2$ -гибридизованного углерода. Анализ КР спектров ПАН-Si-III показал, что степень упорядоченности структуры, характерная для ПАН, окисленного до 290 $^{\circ}\text{C}$ , в поликремнийакрилонитриле ПАН-Si-III достигается уже при 250 $^{\circ}\text{C}$  ( $R=1,337$ ).

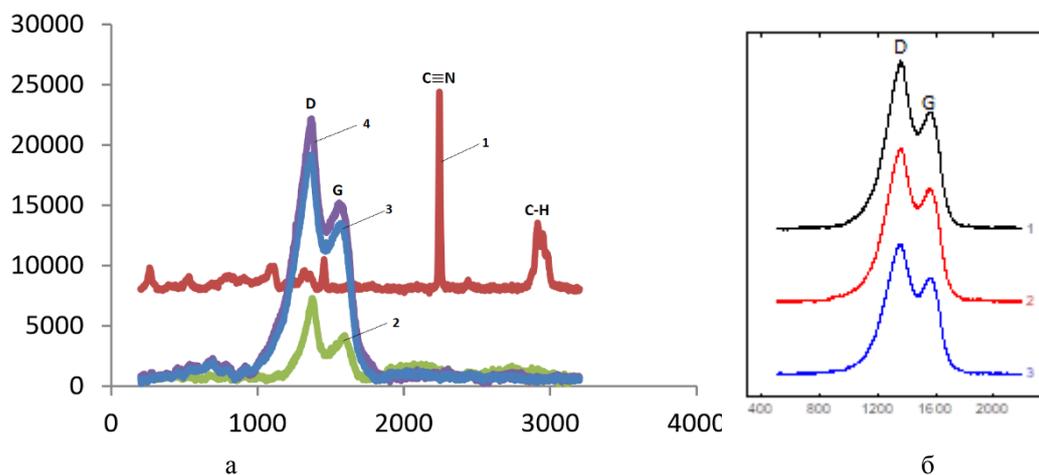


Рис. 3. КР спектры. а. ПАН (1), ПАН, окисленный при температуре: 220°C (2), 250°C (3), 290°C (4); б. ПАН, окисленный при 290°C (1), ПАН, окисленный при 250 °С (2), ПАН-Si-III, окисленный при 250 °С (3)

Эти данные подтверждаются результатами микроэлементного анализа (рис. 4). Было показано, что отверждение ПАН-Si в процессе окисления при температурах 210-300°C протекает с меньшим поглощением кислорода по сравнению с чистым ПАН, несмотря на более высокое содержание кислорода в исходных, неокисленных образцах ПАН-Si, а доля углерода при окислении до 300°C в модифицированных образцах выше.

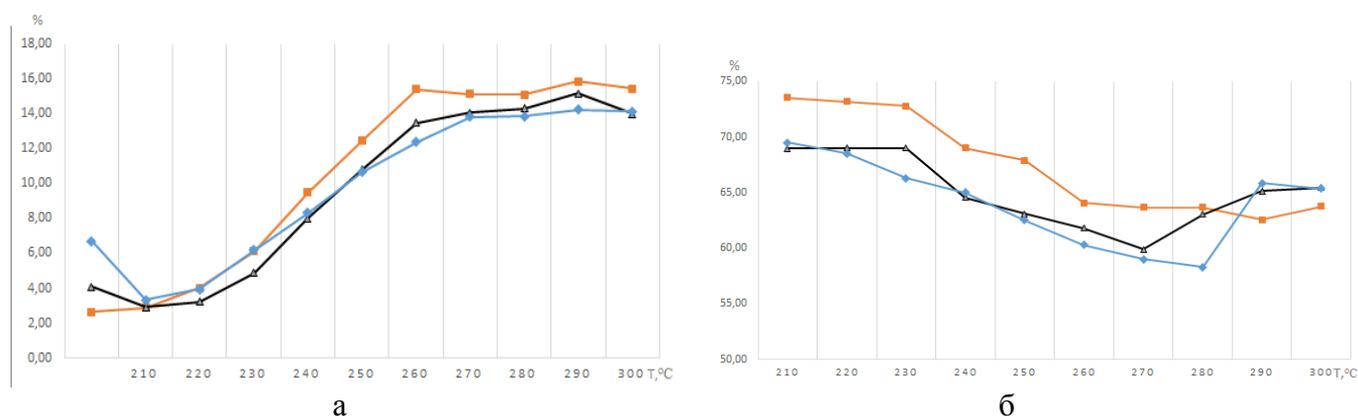


Рис. 4. Изменение содержания кислорода (а) и углерода (б) в ПАН (■), ПАН-Si-III (■) и ПАН-Si-I (■) в процессе окисления.

Таким образом, было установлено, что проведенная модификация позволяет повысить волокнообразующие свойства ПАН, ускорить процесс термоциклической стабилизации полимеров и понизить его температуру.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Plasantin, R. Pailler, A. Guette, M. Birot, J.-P. Pillot, G. Daude, P. Olry. // J. Mater. Sci. 2006, 41, 1959 – 1964.
2. Попова Н.А., Степанов Г.В., Драчев А.И. Способ получения термопластичных полимеров, модифицированных кремнием // Патент РФ 2639865. 2017.
3. Попова Н.А., Молоткова Н.Н., Кузнецова М.Г. и др. Синтез и строение кремнийсодержащего полиакрилонитрила //The VII All-Russian with International Participation Bakeyev Conference "MACROMOLECULAR NANOOBJECTS AND POLYMER NANOCOMPOSITES", October 07-12, 2018 Moscow, Russia, Book of abstracts, P.195.

# **ПОВЫШЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЛИТЕЙНОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА МЛ-5 МЕТОДОМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ**

**Маковский С.Г., Богуслаев В.А., Клочихин В.В., Лукинов В.В.**

АО «Мотор Сич», г. Запорожье. Украина

tb.ugmet@motorsich.com

Применение легких высокопрочных материалов на основе магния в современном авиадвигателестроении играет важную роль в обеспечении высоких эксплуатационных характеристик, таких, как удельный расход топлива, грузоподъемность и низкий уровень эмиссии вредных веществ.

Литейные магниевые сплавы системы Mg-Al-Zn находят широкое применение в изготовлении корпусных деталей благодаря малому удельному весу, относительно высокой прочности и высоким литейным качествам. Между тем, им присущ ряд недостатков, в т. ч. невысокая рабочая температура эксплуатации (до 150°C), склонность к образованию внутренней пористости. Поэтому, на сегодня очень актуальной является разработка легких материалов на магниевой основе нового поколения с повышенными механическими свойствами и жаропрочностью за счет управляемой структуры.

В настоящей работе представлены результаты работ по повышению физико-механических свойств литейного магниевых сплава МЛ-5 с применением углеродных наночастиц в качестве упрочняющей фазы.

Изготовлена серия экспериментальных образцов путем введения в жидкий магниевый сплав МЛ-5 возрастающих добавок наночастиц технического углерода и графита в форме спрессованных брикетов. С целью повышения модифицирующего эффекта углеродных наночастиц была произведена корректировка химического состава сплава в пределах интервалов содержания элементов согласно техническим условиям и выполнен термодинамический расчет.

Однородная смесь элементов матрицы и упрочняющей фазы была предварительно приготовлена методом порошковой металлургии.

Механические испытания на растяжение образцов показали уникальный комплекс повышенных свойств: по сравнению с серийным магниевым сплавом МЛ-5, достигнуто повышение предела прочности на 35–45% при одновременном увеличении пластичности. Новый материал также сохранял улучшенные физико-механические свойства при повышенной до 250°C температуре. Модифицированный сплав также продемонстрировал меньшую склонность к образованию горячих трещин.

Металлографические исследования и микрорентгеноспектральный анализ образцов показали высокий модифицирующий эффект и равномерное распределение фазы  $Mg_{17}Al_{12}$  по границам зерен, высокую однородность микро- и макроструктуры, способствующей обеспечению более стабильных механических свойств материала. На основании полученных результатов исследований построена математическая модель нового материала и предложено объяснение теории механизма влияния углеродных наночастиц на структуру и механические свойства.

Одним из ключевых элементов разработанной концепции модифицирования является технология порошковой металлургии, обеспечивающая эффективный ввод углеродных наночастиц в сплав и их равномерное распределение в объеме металла.

# ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ИГЛ ПИРАМИДАЛЬНОЙ ФОРМЫ С ЦЕНТРАМИ ОКРАСКИ SiV, NV и GeV

**Малыхин С.А.**<sup>1,2,3</sup>, **Миндарава Ю.**<sup>4</sup>, **Исмагилов Р.Р.**<sup>1</sup>, **Орехов А.С.**<sup>2,5</sup>,  
**Железко Ф.**<sup>4</sup>, **Образцов А.Н.**<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физический факультет, МГУ им. М. В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup> Факультет физики и математики, Университет Восточной Финляндии, г. Йоэнсуу, Финляндия

<sup>3</sup> Отделение физики твёрдого тела, Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, г. Москва

<sup>4</sup> Институт квантовой оптики, Университет Ульма, г. Ульм, Германия

<sup>5</sup> Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», г. Москва

sermal92@mail.ru

Алмаз обладает набором уникальных свойств. Среди них можно отметить рекордные твёрдость и теплопроводность, высокую дырочную проводимость. Уникальны оптические свойства алмаза. Запрещенная зона алмаза составляет около 5,5 эВ, что делает идеальные кристаллы прозрачными в широком диапазоне длин волн. Разнообразные точечные дефекты создают условия для формирования электронных уровней в запрещённой зоне и возникновения соответствующего поглощения фотонов (или центров окраски). Технологическое развитие в таких областях, как оптика, электроника и приборостроение, делает привлекательным изучение и использование центров окраски в алмазе для решения различных фундаментальных научных и прикладных задач. Одной из таких задач является создание оптических сенсоров, основанных на свойствах центров окраски в алмазе, для локального зондирования свойств материалов, напряженности электрического [1] и магнитного полей [2], температуры [3]. Создание таких сенсоров предполагает использование алмаза в виде иглоподобных кристаллитов.

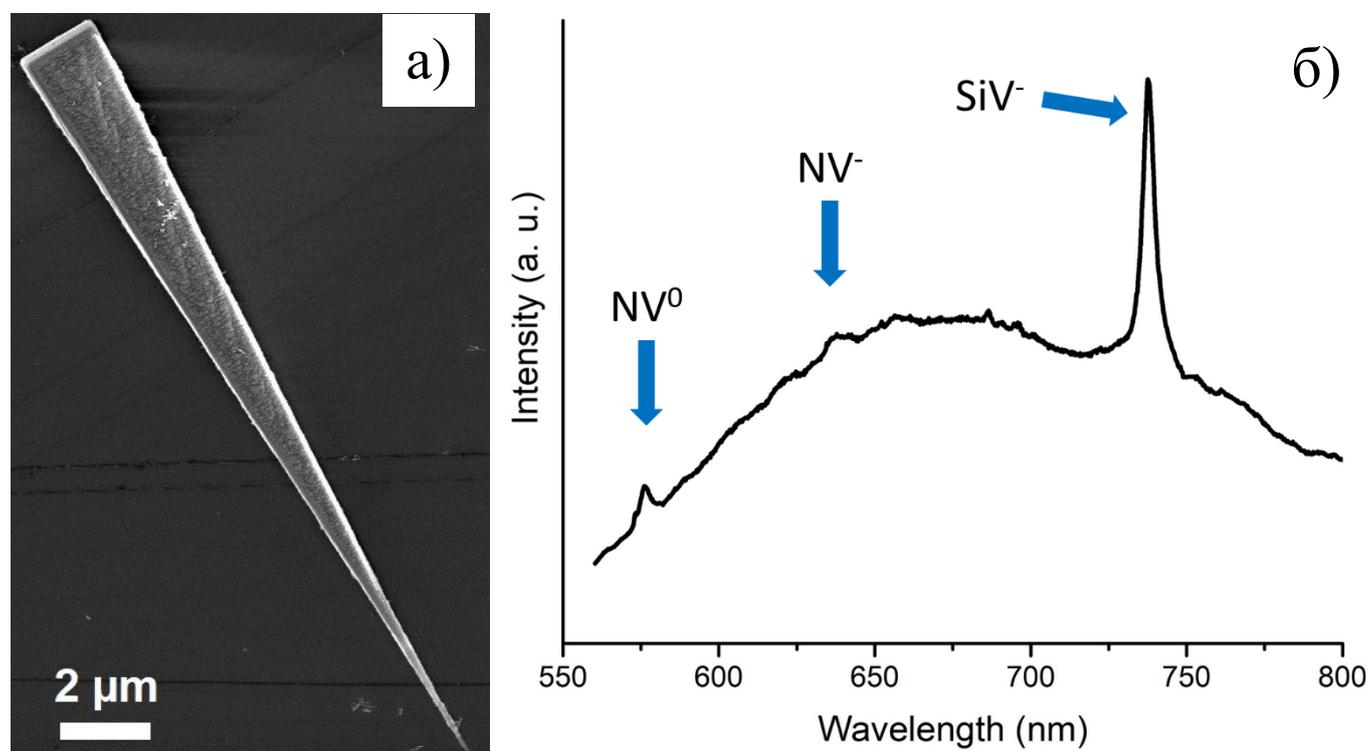


Рис. 1. Характерные РЭМ изображение (а) и спектр фотолюминесценции (б) полученных алмазных игл пирамидальной формы

В данной работе демонстрируется возможность массового получения таких иглоподобных алмазных кристаллитов и создание в них кремний-вакансионных (SiV), азотно-вакансионных (NV)

и германий-вакансионных (GeV) центров окраски. Алмазные иглы пирамидальной формы получают с помощью комбинации методов плазмо-химического осаждения (ПХО) и селективного окисления. Более детально процесс получения таких структур описан в работе [4]. Для создания NV центров окраски в алмазных иглах в процессе ПХО в газовую смесь дополнительно добавлялся азот. SiV центры получались при использовании монокристаллической кремниевой пластины (ориентация 100, p-тип, допированной бором) в качестве подложки. Создание GeV центров достигалось путём распыления германия в газовой камере в процессе ПХО синтеза. Морфологические свойства полученных алмазных игл пирамидальной формы исследовались с помощью растрового электронного микроскопа (РЭМ) (рис. 1а). Для исследования оптических свойств использовались фотолюминесценция (рис. 1б) и конфокальная микроскопия.

*Работа была выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 18-02-00495) и Академии Финляндии (грант № 298298). Малыхин С. А. является стипендиатом Фонда развития теоретической физики и математики «БАЗИС».*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Rigutti, L. Venturi, J. Houard et. al., Optical Contactless Measurement of Electric Field-Induced Tensile Stress in Diamond Nanoscale Needles, *Nano Letters*, 17, 12, p. 7401 (2017)
2. P. Maletinsky, S. Hong, M. S. Grinolds et. al., A Robust Scanning Diamond Sensor for Nanoscale Imaging with Single Nitrogen-Vacancy Centres, *Nature Nanotechnology*, 7, p. 320 (2012)
3. J.-W. Fan, I. Cojocaru, J. Becker et. al., Germanium-Vacancy Color Center in Diamond as a Temperature Sensor, *ACS Photonics*, 5, 3, p. 765 (2018)
4. A. A. Zolotukhin, M. A. Dolganov, A. M. Alekseev et. al., Single-Crystal Diamond Microneedles Shaped at Growth Stage, *Diamond and Related Materials*, 42, p. 15 (2014)

# РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫХ АЛМАЗНЫХ ИНСТРУМЕНТОВ НА МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКЕ МЕТОДОМ ЖИДКОФАЗНОГО СПЕКАНИЯ

Мартиросян А.М., Агбальян С.Г., Ордян Н.А., Агбальян А.С., Погосян Х.В.

Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван, Армения

artmart08@mail.ru

Алмазные инструменты на металлических связках по сравнению с аналогичными на органических и керамических связках обладают более высокой износостойкостью, алмазоудержанием, теплопроводностью и эффективно применяются при повышенных режимах обработки [1]. Из существующих способов получения алмазных инструментов на металлической связке каковыми являются гальванический, литейный, плазменное напыление и способ порошковой металлургии, последний наиболее широко применяется в производстве алмазного инструмента [2, 3, 4]. Изучения способов получения алмазных инструментов показывают востребованность новых технологических схем для их изготовления на базе существующих разработок. Ряд преимуществ, которыми обладает предлагаемый способ жидкофазного спекания алмазного инструмента в защитной среде, в частности отсутствие дорогостоящих форм для горячего прессования из жаропрочных сплавов или высокопрочного графита и энергосберегающая технология, позволяют проявить к нему повышенный интерес.

Цель настоящих исследований – разработать способ получения высокопроизводительных алмазных режущих элементов, изучить физико-механические характеристики композиций, и рекомендовать его для практического использования в производстве алмазных инструментов. В качестве связки, используемой для получения алмазных режущих элементов по предлагаемому способу, была выбрана смесь металлических порошков железа, никеля, меди, олова [5].

Объектом исследований служили готовые прямоугольные образцы размерами 40x4x6мм. Предварительно прессованные при удельном давлении  $P_{yo} = 600 \text{ МПа}$  образцы проходили первую стадию термообработки (отжиг) в нейтральной среде при температуре  $T=830 \text{ }^\circ\text{C}$  в течении 15-ти минут. Далее отожженные и охлажденные заготовки подвергались повторной прессовке (допрессовке) при разных удельных давлениях  $P_d = 300 \div 600 \text{ МПа}$  и помещались в печь для окончательного жидкофазного спекания. Для определения оптимального технологического режима изготовления, обеспечивающего максимальное значение твердости, т.е. одного из важных физико-механических характеристик композиционного материала Fe-Ni-Cu-Sn, были проведены исследования по изучению влияния температуры и продолжительности жидкофазного спекания на этот показатель (рис.1 и рис.2).

С целью определения давления допрессовки, необходимого для получения достаточно прочных окончательно спеченных в нейтральной среде образцов, было изучено влияние значений давления допрессовки на плотность композиционных материалов составов Fe-Ni-Cu-Sn (рис.3). Результаты исследований твердости и прочности на срез композиционных материалов Fe-Ni-Cu-Sn, полученных предлагаемым способом представленные на рис. 4, а) и б) позволяют судить о технологических возможностях его применения как связки для изготовления алмазных инструментов. Предварительные исследования по изучению работоспособности алмазных инструментов, изготовленных жидкофазным спеканием, в частности пальцевых фрез, позволили прийти к заключению, что фрезы обладают высокой производительностью обработки гранитных плит. Визуальным осмотром рабочей поверхности этих фрез установлено высокое зерноудержание алмазных порошков в металлической связке (рис.5).

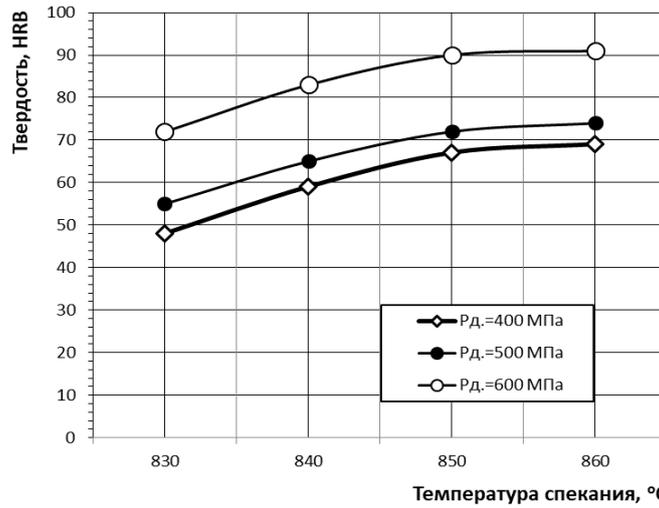


Рис.1. Зависимости твердости композиционного материала Fe-Ni-Cu-Sn от температуры спекания при различных давлениях допрессовки

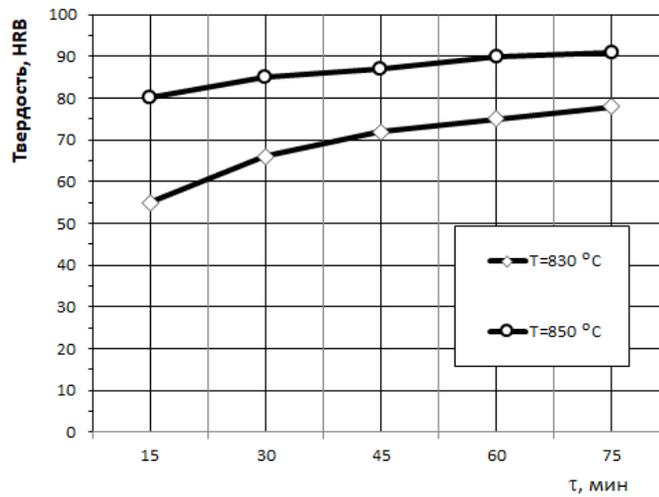


Рис.2. Зависимости твердости композиционного материала Fe-Ni-Cu-Sn от продолжительности спекания при давлении допрессовки Р<sub>д</sub>=600МПа

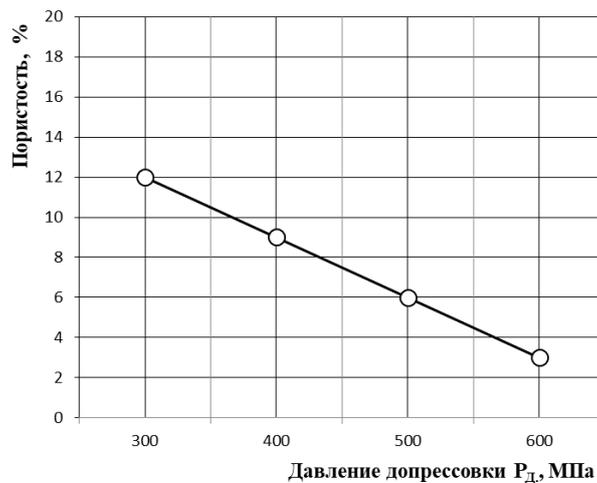


Рис. 3. Показатель пористости спеченных при T=850 °C композиционных материалов Fe-Ni-Cu-Sn при различных значениях давления допрессовки

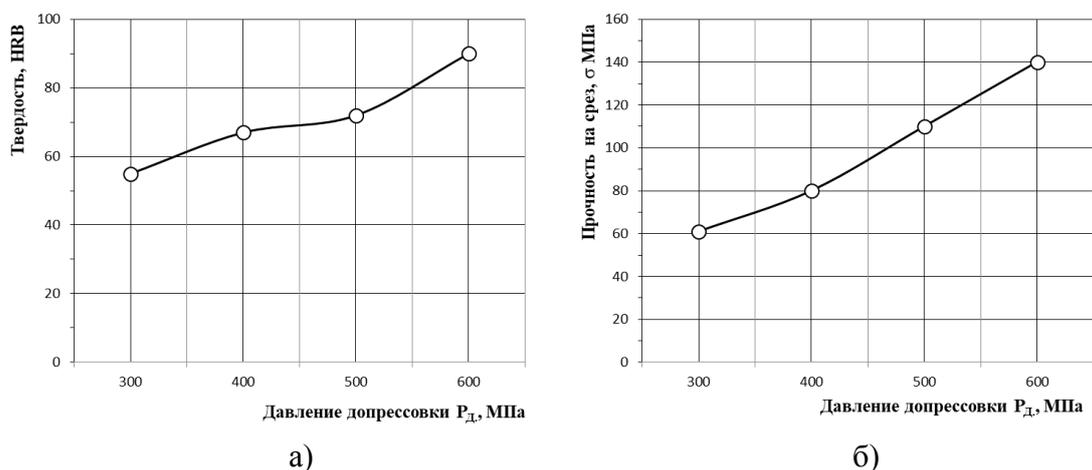


Рис. 4. Зависимости твердости (а) и прочности (б) спеченных при  $T=850^{\circ}\text{C}$  композиционных материалов Fe-Ni-Cu-Sn от давления допрессовки

**Выводы:** Новый способ получения композиционного материала путем их двухстадийного спекания в нейтральной среде позволяет добиваться следующих результатов:

1) На первой стадии спекания происходит возгорание и испарение пластификатора из прессованных с пористостью  $25\pm 2\%$  изделий. Наряду с этим наступает значительное восстановление окисных пленок с поверхности металлических порошков и образование жидкой фазы и твердого раствора олова в меди. В результате чего, предварительно спеченный композиционный материал приобретает некоторую пластичность, а образовавшиеся поры высвобождают дополнительные объемы в виде пустот.

2) Повторным прессованием предварительно отожженных композиционных материалов добиваемся значительного уплотнения, после чего жидкофазным спеканием (вторая стадия) завершаем процесс их изготовления. В процессе жидкофазного спекания в течении  $\tau = 60 \text{ мин}$  при  $T = 850^{\circ}\text{C}$  образовавшаяся жидкая фаза за счет капиллярных давлений заполняет имеющиеся в образце поры. При этом наблюдается незначительная усадка по всему объему изделия, что объясняется взаимной диффузией компонентов и образованием твердого раствора на основе меди, эвтектики и интерметаллидов.

Достаточная прочность и твердость композиционного материала состава Fe-Ni-Cu-Sn, полученного технологией жидкофазного спекания позволяет использовать последнюю в качестве способа изготовления некоторых типов алмазных инструментов.

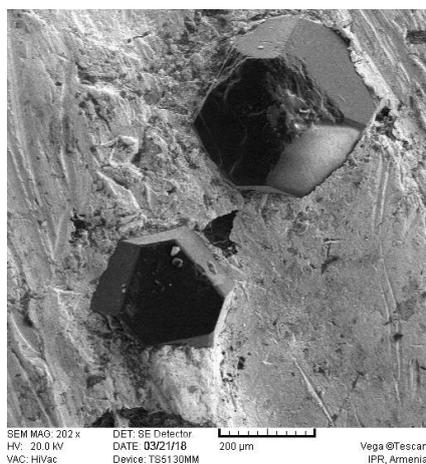


Рис. 5. Участок рабочей поверхности алмазной фрезы после обработки гранита средней твердости

*Исследования выполнены при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта 18T-2F096.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Janusz Konstanty. Powder Metallurgy Diamond Tools. Elsevier. -2005.-152 p.
2. Патент RU 2286241. В24D3/06. Связка для изготовления алмазного инструмента.
3. Патент RU 2148490. В24D3/10, В22F3/12. Способ изготовления алмазного инструмента.
4. Виноградов Г.А., Семенов Ю.Н., Катрус О.А., Каташинский В.П. Прокатка металлических порошков.- М.: Металлургия, 1969 г..-382 с.
5. Кизиков Э.Д., Верник Е.Б., Кошевой Н.С. Алмазно-металлические композиции. - К.: Тэхника, 1988.- 135с.

# ВЛИЯНИЕ МАРШРУТА МНОГОЦИКЛОВОГО ЖИДКОФАЗНОГО УПЛОТНЕНИЯ НА ПЛОТНОСТЬ УУКМ

**Марукович А.И., Ильющенко А.Ф., Прохоров О.А., Кривуленко Н.В.**

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

a\_marukovich@mail.ru

В работе предложен метод прогнозирования характеристик углерод-углеродного композиционного материала, получаемого методом многоциклового жидкофазного уплотнения, в зависимости от количества циклов и маршрутов пропитка/карбонизация - графитация.

Углерод-углеродные композиты широко используются для работы в экстремальных условиях благодаря их эрозионной стойкости, абляционной способности, и высоким механическим характеристикам при экстремально высоких температурах. Для сложно нагруженных изделий, работающих в экстремальных условиях предпочтительно использовать объемно-армированные УУКМ при этом для обеспечения требуемых эксплуатационных характеристик композиционный материал должен обладать минимальным уровнем пористости, и иметь предпочтительно графитированную матрицу, которая обеспечивает постоянство свойств при высоких температурах. Поэтому для таких материалов должна быть обязательно проведена операция термостабилизации (графитации) материала при максимально возможной температуре (обычно 2250-3000 °С). В процессе термостабилизации происходит: графитация коксовой матрицы, вскрытие закрытых пор, очистка материала от содержащихся в коксе и волокне неуглеродных компонентов, релаксация напряжений на границе раздела волокно/матрица [1-2].

В настоящей работе рассматривали процесс уплотнения, включающий пропитку объемного каркаса из углеродных волокон расплавом каменноугольного пека и карбонизацию под высоким давлением, в результате которых между волокнами формировалась коксовая матрица. Так как УУКМ с плотностью выше 1,5 г/см<sup>3</sup>, необходимой для изготовления изделий высокой прочности, за один цикл уплотнения по жидкофазной технологии получить невозможно, то используют многоцикловую технологию, при которой поры, оставшиеся в материале после очередного цикла уплотнения, повторно заполняются углеродом. Однако по мере заполнения пор заготовки коксом с ростом числа циклов уплотнения увеличивается и доля закрытых пор, не доступных для дальнейшей пропитки, что приводит к уменьшению конечной плотности материала. Поэтому в процессе получения УУКМ, для вскрытия закрытых пор, между циклами уплотнения необходимо проводить операцию графитации.

Безусловно, проведение графитации после каждого цикла жидкофазного уплотнения будет способствовать повышению термической стабильности и конечной плотности материала. Однако графитация – очень дорогостоящий процесс и кроме этого, при графитации, наряду с положительными явлениями, происходит также потеря углеродного материала за счет сублимации. Поэтому при изготовлении УУКМ количество циклов графитации должно быть минимально, но при этом необходимо обеспечить вскрытие закрытых пор в заготовке для последующего уплотнения, а полученный композит должен содержать минимальное количество термически не стабильных компонентов.

Поэтому представляет большой интерес оптимизация количества циклов пропитка/карбонизация - графитация с целью сокращения времени изготовления УУКМ с требуемыми эксплуатационными характеристиками.

Кроме того следует отметить, что дефекты в материале, образовавшиеся в результате неправильно проведенных режимов, проявляются только на стадии финальной механической обработки. Поэтому очень важно контролировать изменение характеристик материала на всех циклах уплотнения.

Расчет значений плотности и открытой пористости УУКМ при многоциклового пропитка/карбонизации без графитации предложен нами ранее в статье [3]. В настоящей работе

представлен метод прогнозирования характеристик УУКМ в зависимости от количества циклов пропитка/карбонизация с учетом графитации.

Для численной оценки изменения характеристик УУКМ в процессе жидкофазного уплотнения и графитации необходимо сделать несколько допущений:

- объем образца изменяется незначительно  $V = V_0$ ;
- режимы пропитки под давлением образцов обеспечивают полное заполнение открытых пор пеком с плотностью  $\rho_p$ ;
- режимы карбонизации под давлением обеспечивают постоянное значение коксового остатка  $K_o = const$ ;
- кокс содержит определенную долю  $\Pi_{cc}$  закрытых пор;
- объемная доля углеродного волокна при уплотнении и графитации не изменяется  $U_f = const$ ;
- в результате графитации весь кокс переходит в графит с плотностью  $\rho_g$  и все закрытые поры в материале вскрываются.
- характеристики термически стабилизированного материала не изменяются при дальнейшей обработке.

Кажущаяся плотность образца после очередного цикла пропитка/карбонизация будет определяться начальной плотностью образца  $\rho_{i-1}$ , плотностью пека  $\rho_p$ , открытой пористостью  $\Pi_{oi-1}$  и коксовым остатком:

$$\rho_i = \rho_{i-1} + \rho_p \cdot \Pi_{oi-1} \cdot K_o \quad (1)$$

Открытая пористость уменьшается за счет заполнения пор коксом с теоретической плотностью  $\rho_{ct}$ , имеющим закрытую пористость  $\Pi_{cc}$ :

$$\Pi_{oi} = \Pi_{oi-1} \left( 1 - \frac{\rho_p \cdot K_o}{\rho_{ct} \cdot (1 - \Pi_{cc})} \right) \quad (2)$$

Обе характеристики зависят от величины коксового остатка, которая может быть экспериментально определена по изменению массы образца в результате уплотнения с применением формулы:

$$K_o = \frac{U_k \rho_k}{\Pi_{oi-1} \cdot \rho_p} \quad (3)$$

Графитация при неизменном объеме углеродного волокна приводит к уменьшению его плотности  $\rho_{fG}$  (обычно на 3-6 %). Уменьшение плотности зависит от максимальной температуры термической обработки волокна при его производстве и тем ниже, чем выше последняя.

Плотность графитированного материала определяется по формуле:

$$\rho_{iG} = U_f \cdot \rho_{fG} + U_{ci} \cdot (1 - \Pi_{cc}) \cdot (1 - \delta_{cG}) \cdot \rho_{ct}, \quad (4)$$

где объемная доля кокса, содержащего закрытые поры, перед графитацией:

$$U_{ci} = 1 - U_f - \Pi_{oi}, \quad (5)$$

$\delta_{cG}$  – относительное уменьшение массы кокса в результате графитации.

Изменение открытой пористости при графитации связано с тремя явлениями:

- вскрытием закрытых пор:

$$\Delta \Pi_{coi} = \Pi_{cc} \cdot U_{ci}, \quad (6)$$

- уменьшением массы кокса

$$\Delta \Pi_{cmi} = \delta_{cG} \cdot U_{ci} \quad (7)$$

- превращением кокса в графит

$$\Delta \Pi_{CGi} = (1 - \delta_{cG}) \frac{\rho_{ct} \cdot (1 - \Pi_{cc})}{\rho_g} \cdot U_{ci} \quad (8)$$

Таким образом, открытая пористость образца после графитации будет определяться формулой:

$$\Pi_{iG} = \Pi_{oi} + \Delta \Pi_{coi} + \Delta \Pi_{cmi} + \Delta \Pi_{CGi}. \quad (9)$$

При этом все поры будут открытыми и доступными для дальнейшей пропитки.

В работе рассмотрели процесс получения УУКМ, включающий шесть циклов пропитка/карбонизация. Расчеты значений кажущейся плотности и открытой пористости проводили для следующих схем уплотнения: с графитацией после каждого цикла (6G<sup>1-6</sup>), с

графитацией только после шестого цикла ( $6G^6$ ), с графитацией после первого и четвертого циклов ( $6G^{1,4}$ ) и с графитацией после второго и пятого циклов уплотнения ( $6G^{2,5}$ ).

Для проверки адекватности результатов расчета по схемам  $6G^{1,4}$  и  $6G^{2,5}$  были изготовлены экспериментальные образцы УУКМ. В этих образцах использовали армирование стержнями из углеродного волокна по схеме  $4D-1$ . Измерение кажущейся плотности и открытой пористости проводили после каждого цикла уплотнения, начиная со второго. Рассчитанные и экспериментально измеренные характеристики полученных образцов представлены на рисунке.

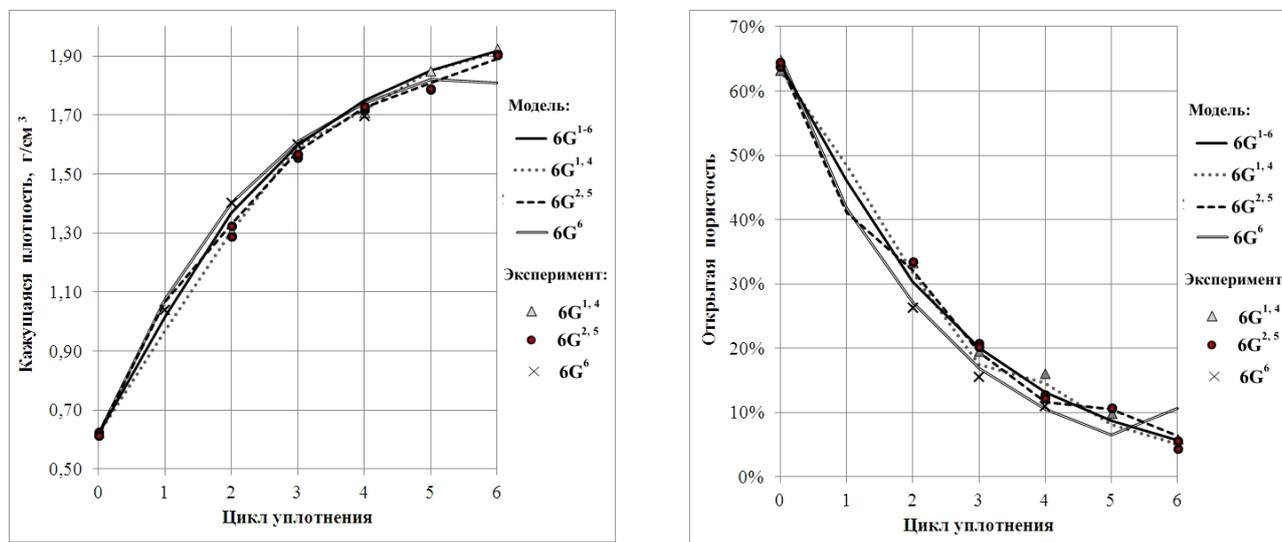


Рис. Зависимость кажущейся плотности и открытой пористости от схемы уплотнения

Как видно из данных рисунка, если графитацию проводить только после шестого цикла уплотнения (схема  $6G^6$ ), полученный материал будет иметь наименьшую кажущуюся плотность и наибольшую открытую пористость из рассматриваемых вариантов. Максимальное значение кажущейся плотности образцов может быть достигнуто при уплотнении по схеме  $6G^{1-6}$ , когда графитацию проводят после каждого цикла уплотнения. В обоих случаях весь материал является термически стабилизированным. Образцы материала, полученные по схемам  $6G^{1,4}$  и  $6G^{2,5}$ , незначительно отличаются по характеристикам от образцов, полученных по схеме  $6G^{1-6}$ . Вместе с тем в данных образцах присутствует от 4,3 % (по массе) до 10,2 % кокса, не прошедшего высокотемпературную обработку, что приведет к незначительному ухудшению термической стабильности материала при высоких температурах эксплуатации.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности, при правильном выборе схемы уплотнения, уменьшить количество графитаций от шести до двух без существенного изменения конечных характеристик материала.

Результаты расчета хорошо согласуются с экспериментальными данными, что свидетельствует о корректности используемых допущений и метода расчета. Предложенный метод расчета пригоден для прогнозирования характеристик УУКМ, полученных по любым другим схемам жидкофазного уплотнения и является полезным также при изменении параметров процесса уплотнения, когда изменяется, например, коксовый выход или количество закрытых пор, либо при замене исходного сырья, отличающегося например по плотности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Carbon fibers and their composites / P. Morgan. –Taylor & Francis, 2005.
2. Carbon-Based Composites / V. I. Kostikov // in Ceramic- and Carbon-matrix Composite / V. I. Trefilov (eds.). - Chapman & Hall, 1995, P.286-437.
3. Оценка характеристик углерод-углеродных композитов в процессе многоциклового жидкофазного уплотнения/ А.Ф. Ильющенко, О.А. Прохоров // Порошковая металлургия в Беларуси: Вызовы времени. Сб. научн. докладов. - Минск: Беларуская навука, 2017.– С.259-266.

## КОВАЛЕНТНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО ГИПЕРКУБАНА

Маслов М.М.<sup>1,2</sup>, Гимальдинова М.А.<sup>1</sup>, Гришаков К.С.<sup>1</sup>, Катин К.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

<sup>2</sup> Научно-исследовательский институт проблем развития  
научно-образовательного потенциала молодежи, г. Москва

Mike.Maslov@gmail.com

В настоящей работе представлены результаты компьютерного моделирования структурных, энергетических и электронных свойств ковалентных кристаллов, построенных на основе углеродного гиперкубана. Гиперкубан (HCUB) представляет собой углеводородный молекулярный аналог четырехмерного гиперкуба или тессеракта [1]. Известно, что одна из проекций тессеракта на трехмерное пространство представляет собой два вложенных обыкновенных куба, соответствующие вершины которых связаны между собой отрезками. Молекула гиперкубана (рис. 1) имеет похожую двухоболочечную структуру с ядром-кубом  $C_8$  и обладает симметрией  $O_h$ , как и традиционный кубан  $C_8H_8$ .

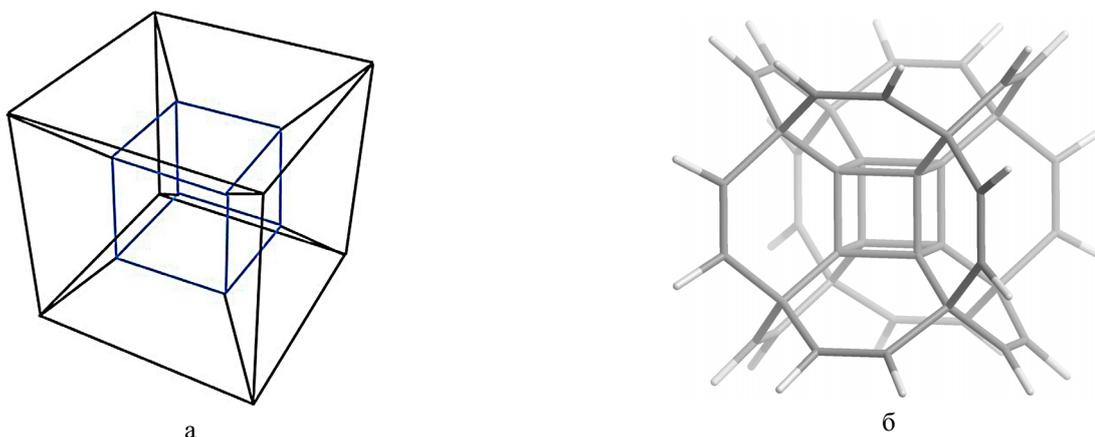


Рис. 1. Схематическое изображение четырехмерного тессеракта в трехмерном пространстве (а); Молекула углеводородного гиперкубана  $C_{40}H_{24}$  (б)

С помощью прямого молекулярно-динамического моделирования с потенциалом сильной связи нами ранее было показано, что кинетическая устойчивость гиперкубана является достаточно высокой [2]. Так, согласно проведенным расчетам, его энергия активации равна 1.8 эВ, что согласуется с соответствующей экспериментальной величиной для традиционного кубана 1.9 эВ, а оценка его времени жизни при комнатной температуре составляет  $\sim 10^{14}$  с [2].

В настоящей работе на основе молекулы гиперкубана нами было построено три типа ковалентных кристаллов, обладающих простой кубической (sc-HCUB), объемно-центрированной кубической (bcc-HCUB) и гранецентрированной кубической (fcc-HCUB) решетками (см. рис. 2). В рамках теории функционала плотности (DFT) мы рассчитали структурные и энергетические свойства построенных кристаллов, а также получили их электронные характеристики, такие как плотность электронных состояний и зонную структуру. Расчеты проводились в программе Quantum ESPRESSO v. 6.3 [3] с использованием приближения псевдопотенциала и метода проекционных присоединенных волн PAW. Для обменно-корреляционной энергии был использован функционал PBE в рамках обобщенного градиентного приближения (GGA). Для плоских волн, использованных в разложении волновых функций, энергия обрезания составила 52 Ry. При расчетах всех кристаллов была использована схема генерации  $k$ -точек по методу Монкхорста-Пака с сеткой размерностью  $12 \times 12 \times 12$ . Для подтверждения устойчивости всех рассматриваемых структур были проведены расчеты фононных спектров.

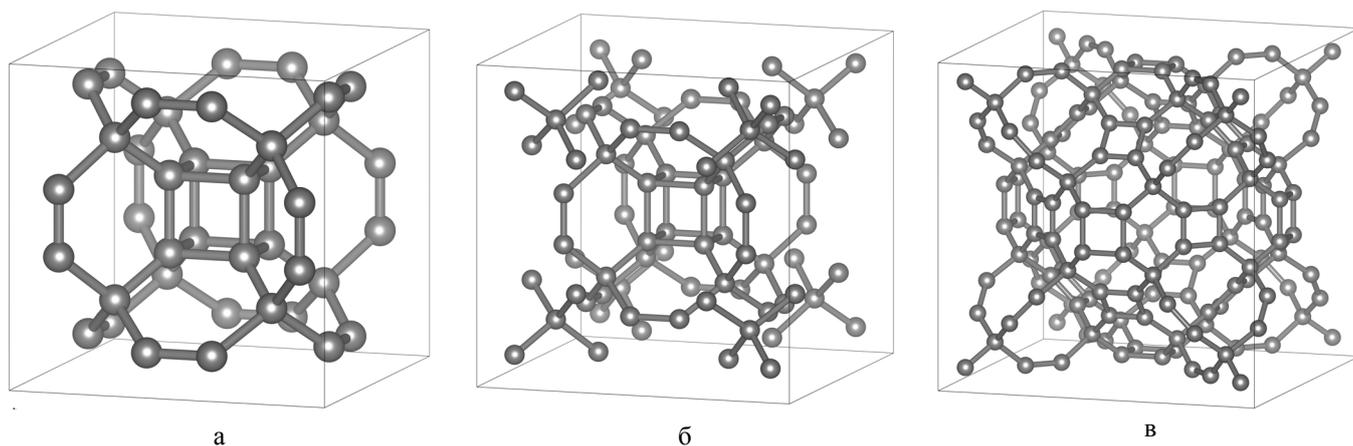


Рис. 2. Элементарная ячейка ковалентного кристалла sc-HCUB (а);  
 Элементарная ячейка ковалентного кристалла bcc-HCUB (б);  
 Элементарная ячейка ковалентного кристалла fcc-HCUB (в)

Согласно полученным нами результатам, все представленные кристаллические формы являются устойчивыми. По своей плотности они уступают другим аллотропным модификациям углерода, в частности, алмазу. Возможно, пористость этих соединений окажется полезной при изготовлении мембран или фильтров. Расчет зонной структуры и плотности состояний свидетельствует о том, что данные кристаллы можно отнести к классу широкозонных полупроводников с шириной запрещенной зоны  $\sim 2$  eV (см. рис. 3). В дальнейшем планируется рассмотреть аналогичные кремниевые структуры.

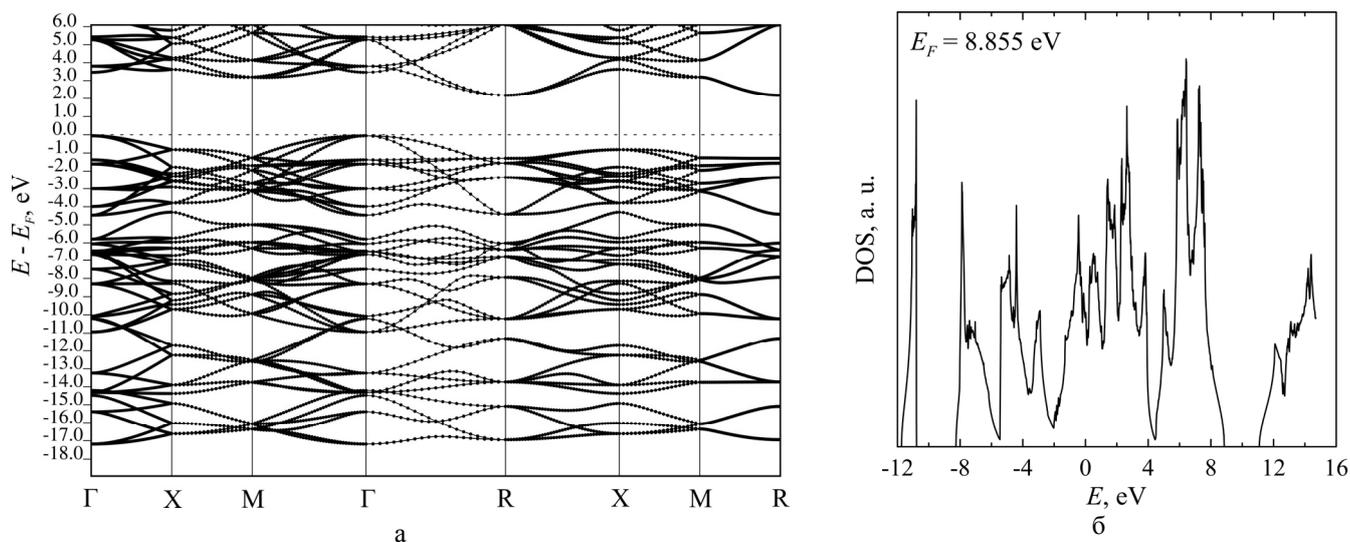


Рис. 3. Зонная структура ковалентного кристалла sc-HCUB. Уровень Ферми проходит через точку 0 (а);  
 Плотность электронных состояний ковалентного кристалла sc-HCUB (б)

*Настоящая работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 18-72-00183).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Pichierri F. Hypercubane: DFT-based prediction of an  $O_h$ -symmetric double-shell hydrocarbon // Chem. Phys. Lett. 2014. V. 612 P. 198–202.
2. Maslov M.M., Katin K.P. High kinetic stability of hypercubane: Tight-binding molecular dynamics study // Chem. Phys. Lett. 2016. V. 644. P. 280–283.
3. Giannozzi P., Baroni S., Bonini N. et al. QUANTUM ESPRESSO: A modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502.

# КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЫ С ВКЛЮЧЕНИЕМ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ МАЛОСЛОЙНОГО ГРАФЕНА

Мельников А.Г., Юдина Т.Ф., Братков И.В., Братков А.В.

Ивановский государственный химико-технологический университет, г. Иваново

yudina@isuct.ru

Нанотехнологии и nanoиндустрия являются в настоящее время одним из наиболее перспективных направлений науки, технологий и промышленности в развитых странах.

Современная техника испытывает острую необходимость в материалах, способных выдерживать длительные механические и тепловые нагрузки, успешно противостоять вредному воздействию износа, агрессивных сред, нагрузок. Прогресс современной техники все более зависит от успехов в создании новых материалов. Такими материалами, в первую очередь, являются композиционные электрохимические покрытия (КЭП) с углеродными наноматериалами (УНМ).

Электрохимический способ их осаждения является самым перспективным вследствие простоты состава и стабильности электролитов во времени, высокой скорости осаждения КЭП и относительно низкой их стоимости [1]. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов.

Лидирующее место среди большого числа армирующих наполнителей в КЭП занимают высокопрочные и высокожесткие углеродные наноматериалы [2]. Такие как, наноалмазы [3], фуллерены [4], углеродные нанотрубки [5, 6] и др. [7, 8]. Включаясь в покрытия, дисперсные частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (коррозионную устойчивость, износостойкость, твердость) и придают им новые качества (магнитные, каталитические, антифрикционные).

В качестве дисперсной фазы использовался раствор наночастиц малослойного графена, полученного из фольги терморасширенного графита методом электрохимической эксфолиации в серной кислоте. В дальнейшем, частицы были подвергнуты дополнительной механохимической активации. Для выделения частиц с малым количеством слоев графена образующиеся суспензии классифицировали с помощью центрифуги при ускорении 2000G. Композиционные покрытия никеля были получены из электролита Уотса с различными концентрациями вводимой дисперсной фазы. Рабочая плотность тока составила 4 А/дм<sup>2</sup>.

Установлено, что введение дисперсной фазы в электролит приводит к изменению хода катодных поляризационных кривых осаждения композиционного покрытия (см. рис. 1).

Введение 0,025 г/л не приводит к значительному изменению равновесного потенциала и поляризации при осаждении, а введение 0,05 и 0,10 г/л приводит к смещению равновесного потенциала приблизительно на 10 мВ. Наибольшее влияние на значение поляризации оказывает введение 0,05 г/л дисперсной фазы, при этом поляризация увеличивается на 140 мВ по сравнению с электролитом без добавки.

Изменение хода осаждения приводит к изменению структуры осаждаемого покрытия. Согласно данным рентгеноструктурного анализа происходит уменьшение текстурного коэффициента по кристаллографической плоскости  $\{111\}$  и увеличение текстурного коэффициента плоскости  $\{200\}$  (см. рис. 2).

Изменение текстуры покрытия можно объяснить как изменением процесса электроосаждения, так и включением дисперсной фазы в покрытие, что подтверждается данными энергодисперсионной спектроскопии (см. рис. 3, табл.).

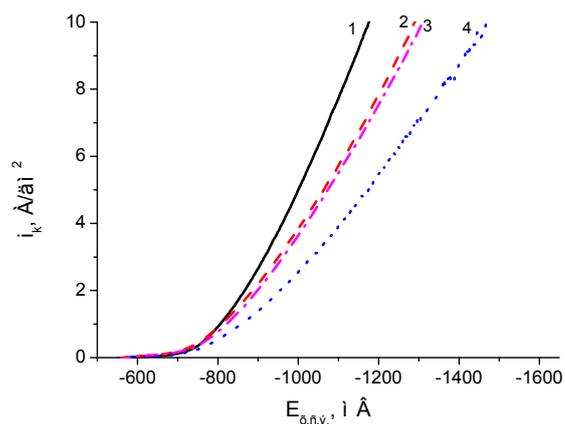


Рис. 1. Потенциодинамические катодные поляризационные кривые осаждения никелевого покрытия из электролита Уоттса при 45°C скорость развертки потенциала 2 мВ/с: 1) без добавки; 2) с добавкой 0,025 г/л малослойного графена; 3) с добавкой 0,05 г/л малослойного графена; с добавкой 0,10 г/л малослойного графена

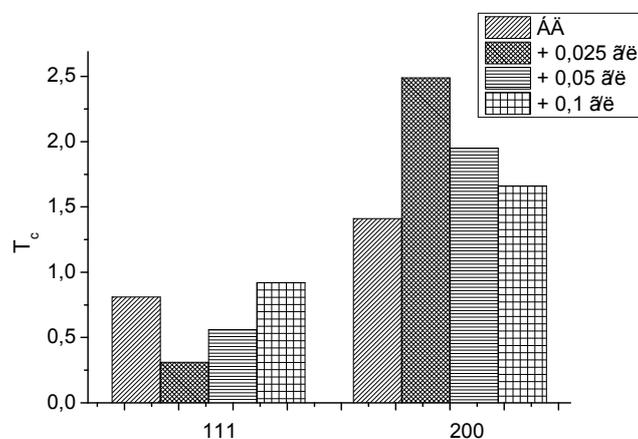


Рис. 2. Текстуальный коэффициент для исследуемых покрытий с различной концентрацией вводимой дисперсной фазы

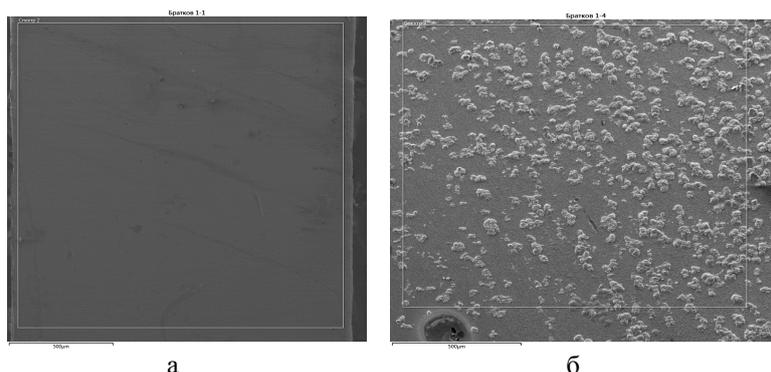


Рис. 2. Электронные микрофотографии никелевых покрытий, масштаб 500 мкм: без добавки малослойного графена (а); с добавкой 0,10 г/л малослойного графена (б)

Таблица

**Влияние добавки наночастиц малослойного графена на содержание углерода в композиционном никелевом покрытии**

Концентрация дисперсной фазы, г/л	Содержание углерода, % масс.
0	0
0.025	≤ 0.02
0.05	1.55
0.10	1.72

Было оценено влияние добавки дисперсной фазы на коррозионное поведение, как самого композиционного покрытия, так и подложки в контакте с КЭП. Коррозионные исследования проводились в 0,5 М р-ре NaCl методами измерения поляризационного сопротивления и контактной коррозии. Установлено, что введение дисперсной фазы в покрытие приводит к некоторому сдвигу в отрицательную область потенциала коррозии КЭП (на 60 мВ), некоторому росту скорости коррозии. Это приводит к незначительному снижению скорости коррозии подложки в контакте с КЭП (с  $0,015 \times 10^{-3}$  до  $0,010 \times 10^{-3}$  мм/год). Полученные данные демонстрируют, что введение добавки в количествах 0,025–0,05 г/л не приводит к существенному росту коррозионной агрессивности композиционного покрытия по отношению к подложке, а также не снижают стойкости самого покрытия. Дальнейшее увеличение концентрации вводимой нанодисперсной фазы приводит к резкому увеличению показателей коррозии, как покрытия, так и подложки. Такое поведение вызвано образованием гальванических пар металл-углерод, а также образованием агломератов частиц, облегчающих проникновение  $\text{Cl}^-$  ионов в покрытие. Некоторое увеличение коррозионной стойкости покрытия при введении 0,025 г/л добавки можно объяснить с изменением структуры покрытия, а именно сглаживанием поверхности, что уменьшает разность потенциалов между зёрнами металла.

Проведенные исследования показывают, что введение раствора малослойного графена оказывает значительное влияние на процесс осаждения КЭП на основе никелевой матрицы, что приводит к изменению кристаллической структуры осадка и его коррозионных свойств. Следующей стадией изучения полученных композиционных покрытий станет изучение их механических и трибологических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Елинек Т.В. Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. XIX. № 2. С. 14–19.
2. Дьяков И.А. Нанотехника. 2013. № 1 (9). С. 60–68.
3. Долматов В.Ю. Успехи химии. 2007. Т. 76. № 4. С. 382–397.
4. Целуйкин В.Н., Соловьева Н.Д., Гунькин И.Ф. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 7–8. С. 80–83.
5. Ткачев А.Г., Литовка Ю.В., Дьяков И.А. и др. Гальванотехника и обработка поверхности. 2010. Т. 18. № 1. С. 17–21.
6. Литовка Ю.В., Дьяков И.А., Кузнецова О.А. и др. Гальванотехника и обработка поверхности. 2011. Т. 19. № 4. С. 29–33.
7. Ершова Т.В., Юдина Т.Ф., Смирнов Н.Н. и др. Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. № 5. С. 8–10.
8. Братков И.В., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Червякова Е.А. Мир гальваники. 2015. Т. 30. № 2. С. 46–50.

## ПРОБЛЕМЫ ВВЕДЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНОГО НАНОРАЗМЕРНОГО УГЛЕРОДА В ВЫСОКОВЯЗКУЮ ДИСПЕРСНУЮ СРЕДУ

Микулич Д.А.<sup>3</sup>, Ильющенко А.Ф.<sup>1,2</sup>, Кривонос О.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии, г. Минск, Беларусь

<sup>2</sup> Институт порошковой металлургии имени академика О.В. Романа, г. Минск, Беларусь

<sup>3</sup> Обособленное хозяйственное подразделение «Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством», г. Минск, Беларусь

lab414@mail.ru

**Введение.** С освоением промышленных технологий получения наноуглерода в различных аллотропных модификациях, в том числе и наноалмазов, их введение в состав композиционных материалов стало обычным явлением [1]. Такие добавки существенно изменяют характеристики композиционного материала, замедляют процессы его старения, а также придают другие, ранее не присущие этому материалу, свойства. Это явление характерно и для энергонасыщенных гетерогенных композиционных материалов (ЭКМ), в том числе и на полимерной основе. Например, введение детонационного наноалмаза (ДНА) в состав ЭКМ улучшает его эксплуатационные свойства [2].

В тоже время вопрос введения наноразмерных добавок в состав ЭКМ остается до конца нерешенным. При введении в ЭКМ наноразмерных добавок, представленных как правило агломератами, необходимо добиться их равномерного распределения по всему объему композиционного материала, а также решить задачу полного смачивания их поверхности в высоконаполненной полимерной среде. В большинстве случаев эта задача требует применения специальных технологий. С учетом изложенного определена направленность работы, заключающаяся в создании основ для разработки промышленной технологии введения наноразмерного углерода, в том числе ДНА, в состав ЭКМ.

**Задача исследования.** В работе проанализированы существующие подходы введения наноразмерных компонентов в дисперсную среду. Рассмотрены проблемы введения наноразмерного углерода в высоковязкий коллоидный состав. Оценена степень влияния удельной поверхности частиц твердой фазы на вязкость ультрамикрогетерогенной системы. Предложены способы снижения вязкости коллоидных растворов при введении в них полидисперсного наноразмерного углерода и определены приемлемые технологические схемы их реализации. Установлены некоторые характеристики предлагаемых технологических схем. Определены основные задачи дальнейшего исследования явлений, возникающих на границе фаз при введении в дисперсную среду наноразмерного углерода.

**Методики и материалы исследований.** Для решения задачи исследования сформулирована гипотеза о возможности равномерного распределения наноразмерных добавок посредством нанесения их на поверхность частиц крупной фракции аммониевой соли хлорной кислоты (АР), составляющих основную часть твердой фазы ЭКМ [3]. Для подтверждения гипотезы в качестве наноразмерной добавки в ЭКМ определена шихта алмазосодержащая (АШ), полученная по результатам детонационного синтеза смеси тринитротолуол ( $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ ) и циклотриметилентринитроамин  $(CH_2)_3N_3(NO_2)_3$ , в пропорции 50:50 [4].

Гипотеза сформулирована на основании результатов исследования морфологии поверхности частиц крупной фракции АР, в рамках которого определена высокая пористость и наличие раковин на поверхности их частиц, а также размеров частиц АШ. Съемка морфологии поверхности крупной фракции АР и АШ проводилась на аттестованном сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» (производство «Tescan», Чехия). Результаты морфологического анализа поверхности частиц крупной фракции АР и размеров частиц АШ представлены на рисунке 1.

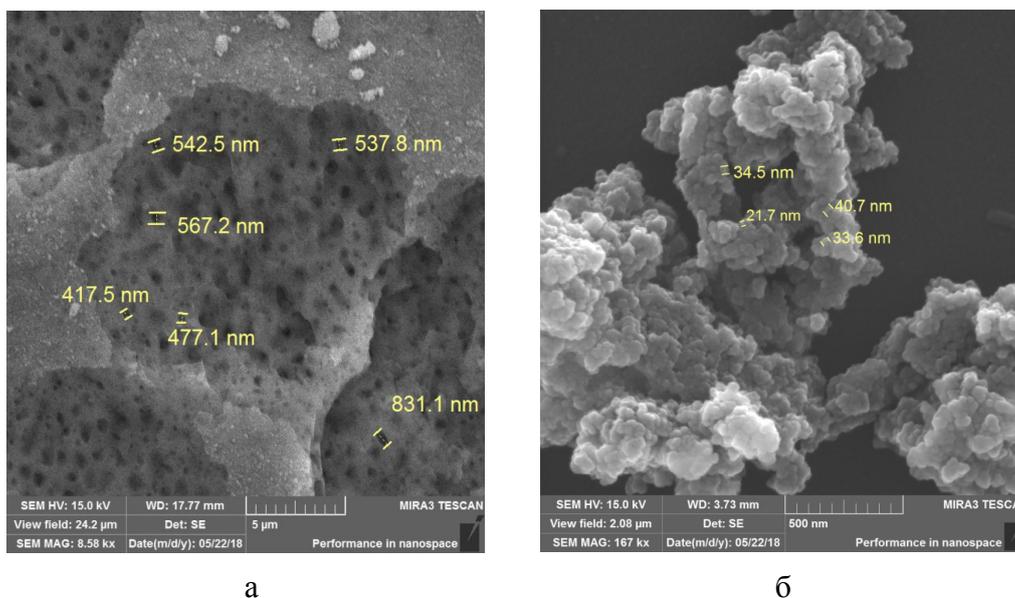


Рис. 1. Результаты исследования морфологии поверхности частиц крупной фракции АР (а) и размеров частиц алмазосодержащей шихты (б).

По результатам морфологического анализа установлено, что размеры поровых пространств, образуемых на поверхности частиц АР (рис. 1, а), в 10–15 раз больше размеров частиц АШ (рис. 1, б).

Определение удельной поверхности АШ проводили методом ВЕТ на анализаторе площади поверхности и размера пор SA 3100 фирмы «BECKMAN COULTER» (США). По результатам исследования удельная поверхность отобранного образца шихты составила 424,71 м<sup>2</sup>/г.

**Результаты исследований и их обсуждение.** В настоящее время отработано большое количество способов введения наноразмерных добавок в состав высоконаполненного полимерного материала, основным содержанием которых является:

- последовательное введение компонентов твердой фазы в среду полимерного материала [5];
- предварительное перемешивание наноразмерных добавок с одним из компонентов ЭКМ микрометровой размерности [6];
- механоактивация одного из компонентов твердой фазы ЭКМ микрометровой размерности с наноразмерными добавками [1];
- сокристаллизация наноразмерных добавок с одним из доминирующих компонентов твердой фазы ЭКМ [7].

В целях выбора наиболее целесообразного способа проводилась их экспериментальная оценка. В основу проводимой оценки положены требования достижения равномерности распределения наноразмерной добавки по всему объему композиционного материала, устранения свойственных для наноразмерных порошков агломератов, уменьшение удельной поверхности компонентов твердой фазы ЭКМ, а также увеличение значения фактора формы их частиц.

В ходе оценки перечисленных способов установлено, что введение наноразмерных добавок в среду высоконаполненного полимерного материала за счет развитой удельной поверхности приводит к существенному увеличению вязкости полимерной среды, комкованию твердой фазы и невозможности получить однородную массу даже в течение длительного перемешивания. Остающиеся после перемешивания агломераты вводимого наноразмерного порошка приводят к неоднородности ЭКМ, как следствие, является причиной нестабильности его эксплуатационных свойств.

Предварительная механоактивация частиц одного из доминирующих компонентов микрометровой размерности с наноразмерной добавкой привела к дроблению частиц этого компонента и увеличению доли мелкой фракции частиц твердой фазы, что соответственно ухудшило плотность ЭКМ.

Проведение сокристаллизации наноразмерных добавок с другими компонентами твердой фазы является достаточно энергоемкой технологической операцией, которая требует проведения последующей сушки, размола и классификации порошков сокристаллизованных элементов. Как правило, частицы сокристаллизованных элементов после размола имеют форму, существенно отличную от сферической, что ведет к уменьшению плотности упаковки твердой фазы, а соответственно, и плотности изделия из ЭКМ.

С учетом вскрытых недостатков каждого из способов введения наноразмерного ДНА в состав ЭКМ осуществлялось адгезионным осаждением алмазосодержащей шихты на поверхность частиц АР (крупной фракции – при двух- и более фракционном составе). Для реализации этого способа в работе [8] предложены технологические режимы и условия его осуществления, а также оценена их результативность. По результатам изготовления ЭКМ с АР, модифицированным АШ предложенным способом подтверждено:

- равномерность распределения и закрепление наноразмерных добавок на поверхности частиц АР, который является системообразующей матрицей ЭКМ. Результаты морфологического анализа частиц крупной фракции АР после осаждения ДНА представлены на рисунке 2;

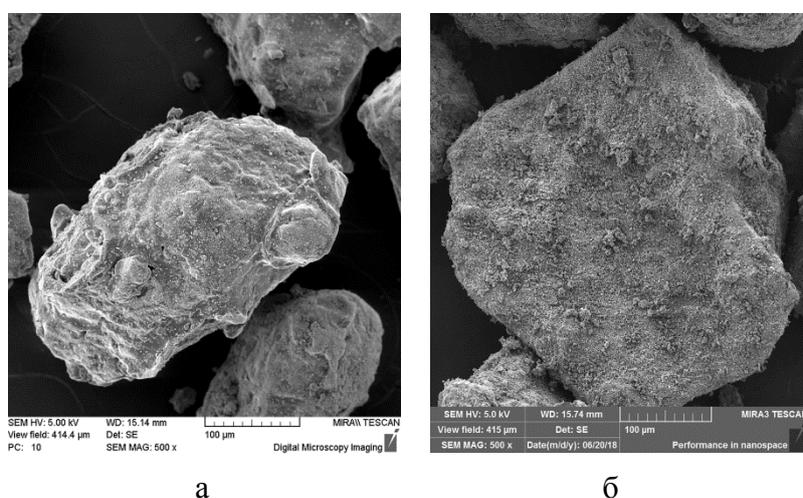


Рис. 2. Результаты исследований морфологии поверхности АР после адгезионного осаждения на их поверхность ДНА. Распределение ДНА по поверхности частицы АР (а – 0,5 % АШ, б – 2 % АШ)

- уменьшение удельной поверхности частиц твердой фазы на 22 – 28 % за счет исключения необходимости смачивания площадей их сопряженных поверхностей. В таблице приведены значения смачиваемой поверхности частиц твердой фазы до и после адгезионного осаждения ДНА;

- улучшение фактора формы частиц АР на 8 – 12 % за счет их обкатывания в ходе адгезионного осаждения ДНА на их поверхность, что обеспечивает улучшение плотности упаковки элементов твердой фазы топливной композиции.

Таблица

**Значения смачиваемой поверхности частиц твердой фазы до и после адгезионного осаждения ДНА**

Компонент СРТТ	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Масса вводимого вещества, кг	Площадь поверхности частиц компонента СРТТ, м <sup>2</sup>
До адгезионного осаждения			
Перхлорат аммония	0,475	2,985	1417,9
Алмазосодержащая наноразмерная шихта	430	0,015	6450
После адгезионного осаждения			
Твердая фаза СРТТ	1,956	3	5868

**Выводы.** В работе подтверждена возможность введения в состав ЭКМ наноразмерной алмазосодержащей шихты посредством ее адгезионного осаждения на поверхность частиц АР. С учетом полученных результатов сформулированы научные задачи, заключающиеся в необходимости исследования:

- взаимодействия между компонентами дисперсной фазы;
- механизма смачиваемости поверхности частиц твердой фазы ЭКМ;
- степени изменения межмолекулярных сил на границе раздела фаз до и после осаждения на поверхность частиц АР алмазосодержащей шихты;
- порядка взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсной средой.

Определены режимы работы технологического оборудования, которые могут быть положены в основу промышленной технологии модифицирования ЭКМ алмазосодержащей шихтой, полученной в ходе детонационного синтеза. Эти режимы могут быть применимы для всех наноразмерных добавок, вводимых в ЭКМ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.Ф. Ильющенко и др. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. М.: Беларус. Навука. 2013. 381 с.
2. В.А.Горбачев, О.В.Горбачев. Инженерные методы расчета энергомассовых характеристик и формирования оптимальных составов безметалльных смесевых твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. М.: ООО «Сам Полиграфист». 2017. 548 с.
3. А.Ф. Ильющенко и др. Энергонасыщенные гетерогенные композиционные материалы на полимерной основе. Некоторые проблемы разработки и пути их решения. М.: НАН Беларуси. 2016. Вып. 39. 12-16 с.
4. Г.В.Смирнов и др. Синтез УДА для модификации энергонасыщенного гетерогенного композиционного материала. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология // Материалы 11-ой Международной конференции. – Троицк, 2018. 428 – 431 с.
5. Пат. 2 474 567 Российская Федерация, МПК С 06 D 5/06, С 06 В 33/04/. Способ получения смесевое твердого топлива с металлическим горючим / В.А.Архипов [и др.] ; Заявитель и патентообладатель : Гос. обр. учреждение высш. проф. обр-я Томский государственный университет. – № 2010130760/05; заявл. 21.07.2010 ; опубл. 10.02.2013, Бюл. № 4.
6. Пат. 2 429 282 Российская Федерация, МПК С 10 L 9/10, В 82 В 3/00. Способ получения смесевое твердого топлива / В.А.Архипов [и др.] ; Заявитель и патентообладатель : Гос. обр. учреждение высш. проф. обр-я Томский государственный университет. – № 2008148783/05, заявл. 10.12.2008 ; опубл. . 20.09.2011, Бюл. № 26.
7. Пат. 2 649 573 Российская Федерация, МПК С 10 L 9/10, В 82 В 3/00. Топливная композиция (варианты) / В.А.Горбачев, Е.Ю. Убей-Волк, Н.В.Шевченко ; Заявитель и патентообладатель : Акционерное общество «Петровский научный центр «ФУГАС». – №2017105360, заявл. 20.02.2017 ; опубл. 04.04.2018, Бюл. № 10.
8. Кривонос, О.К. Технология модифицирования энергонасыщенного композиционного материала ультрадисперсными алмазами. М.: Беларус. навука, 2018. Вып. 41. 78 –86 с.

## ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ВАРЬИРУЯ УСЛОВИЯ ИХ АКТИВАЦИИ

Нгуен В.Х., Филимонов А.С., Пешнев Б.В.

МИРЭА Российский технологический университет,  
Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, г. Москва

nguyenvanhuy281190@gmail.com

Углеродные материалы зарекомендовали себя как эффективные сорбенты и носители катализаторов. Это обусловлено тем, что окислением прекурсоров можно получить материалы с высокой адсорбционной поверхностью, инертные к активным компонентам катализаторов. Окисляющим агентом, используемым для получения таких материалов, являются, как правило, водяной пар, воздух, диоксид углерода или их смеси.

В докладе приведены материалы, показывающие, что, варьируя природу окисляющего агента, его расход и температуру активации, можно управлять пористостью образующихся углеродных материалов.

Это предположение базируется на том, что реакцию взаимодействия прекурсора с окисляющим агентом следует рассматривать как топохимическую. Взаимодействию углеродного материала с окисляющим агентом предшествует хемосорбция окислителя. Возможна она не по всей поверхности материала, а только по активным центрам. В таком случае концентрация таких активных центров на поверхности материала будет существенно влиять на скорость и закономерности протекания процесса (порообразование или обгар). Можно допустить влияние природы окисляющего агента на характер образующихся пор и сорбирующую способность получаемого материала.

Для определения доли реакций, приводящих к порообразованию, построены математические модели, описывающие изменение удельной поверхности и кажущегося объёма (показатель обратный насыпной массе) материала в процессе окисления. При их построении предполагалось, что исходный материал имеет форму сферы (сажевая частица), а при его активации образуется  $N$  сферических пор равного диаметра (модель 1) или только уменьшается внешний диаметр (модель 2). Степень активации ( $q$ ) определялась как отношение убыли массы при окислении к массе исходной навески.

Чтобы исключить влияние абсолютных значений диаметров частиц на полученный результат, изменение показателей рассматривалось в относительных единицах (отношение текущего значения к исходной величине). Такой подход также позволяет сопоставлять результаты активации углеродных материалов различной природы.

С учётом сделанных допущений значения удельной поверхности ( $S_i$ ) и кажущегося объёма ( $V_i$ ) материала при различных значениях  $q$  определяются следующими уравнениями ( $i$  – номер модели):

$$S_1 = \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} \quad S_2 = \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q}} \quad V_1 = \frac{1}{1 - q} \quad V_2 = 1$$

В реальных условиях порообразование и обгар протекают одновременно, и экспериментально определённые значения поверхности ( $S^{\text{эксп}}$ ) кажущегося объёма ( $V^{\text{эксп}}$ ) складываются из поверхностей и объёмов частиц, окислившись как с образованием пор, так и с обгаром.

$$S^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1 + \sqrt[3]{Nq^2}}{1 - q^2} + \beta \frac{1}{\sqrt[3]{1 - q}} \quad V^{\text{эксп}} = \alpha \frac{1}{1 - q} + \beta,$$

где  $\alpha$  и  $\beta$  – доли углерода, окислившегося с порообразованием и обгаром, соответственно.

Учитывая, что  $\alpha + \beta = 1$ , долю процессов порообразования и количество образовавшихся пор можно оценить по следующим уравнениям

$$\alpha = \frac{(1-q)(V^{\text{экс}} - 1)}{q} \quad N = \frac{[S^{\text{экс}}(1-q) - (1-\alpha)^3 \sqrt{(1-q)^2 - \alpha}]^3}{\alpha^3 q^2}$$

Объектами исследования являлись технический углерод (ТУ) марки N234 и антрацит. Окисляющие агенты - диоксид углерода и воздух, расходы которых варьировались от 5 до 50 мл/мин, что обеспечивало время контакта ( $\tau$ ) от ~0,2 до ~3,0 с. Время контакта определялось как отношение объёма загрузки образца к расходу окисляющего агента. Окисление проводилось в диапазоне температур 450-1000 °С.

Адсорбционную поверхность и характеристики пористого пространства определяли по низкотемпературной адсорбции азота на автоматическом анализаторе удельной поверхности и пористости Gemini VII фирмы Micromeritics.

Ниже представлены некоторые из полученных результатов.

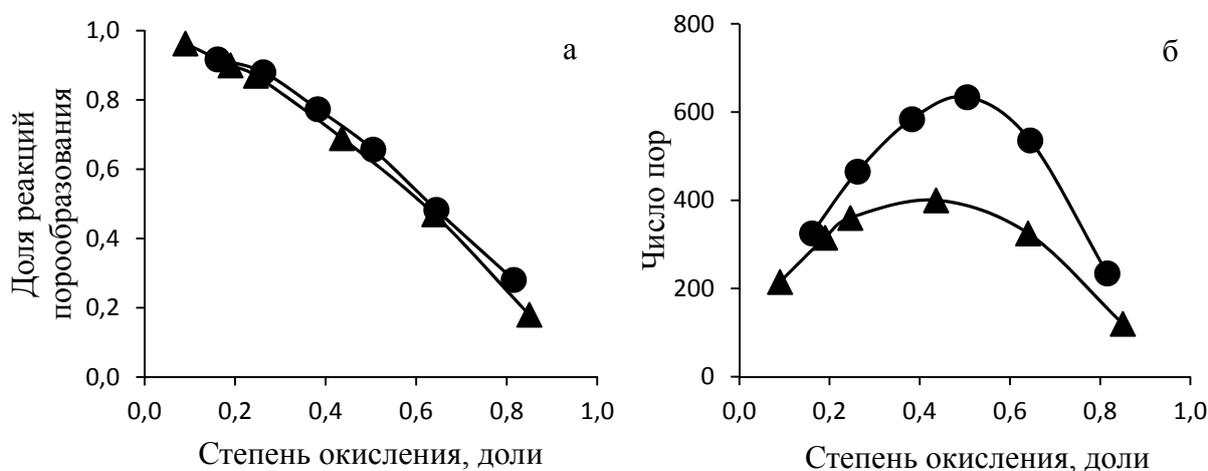


Рис. 1. Изменение доли порообразования  $\alpha$  (а) и количества образующихся пор N (б) при окислении технического углерода марки N234:

● - CO<sub>2</sub> - 1000 °С - 5 мл/мин ( $\tau=1,8с$ ); ▲ - воздух - 450 °С - 30 мл/мин ( $\tau=0,3с$ )

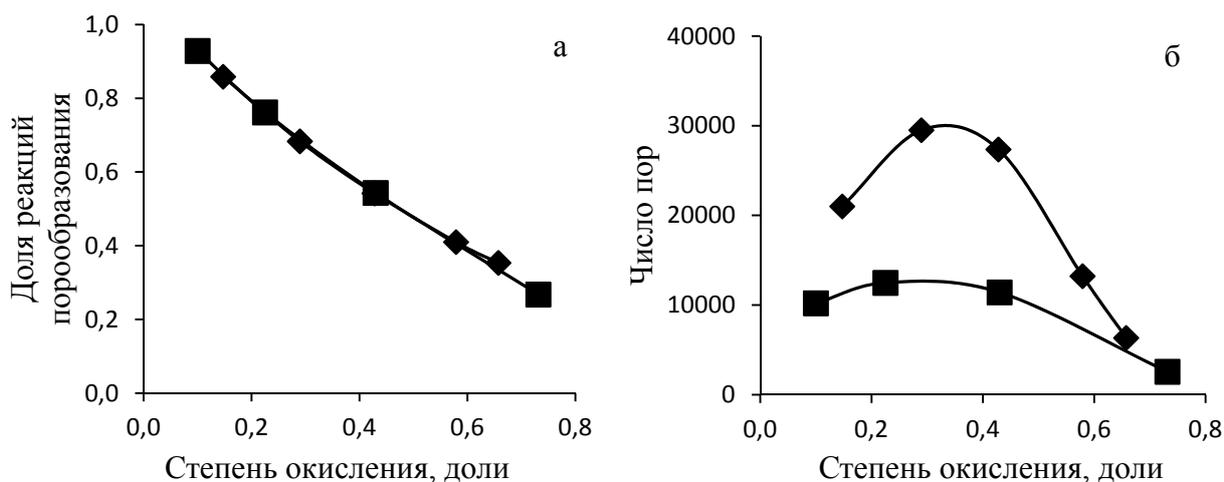


Рис. 2. Изменение доли порообразования  $\alpha$  (а) и количества образующихся пор N (б) при окислении антрацита:

◆ - CO<sub>2</sub> - 900 °С - 5 мл/мин ( $\tau= 2,88с$ ); ■ - воздух - 450 °С - 5 мл/мин ( $\tau= 2,88с$ )

Из данных, приведенных на рис. 1а и 2а, видно, что соотношение между процессами порообразования и обгара при окислении тестируемого образца диоксидом углерода и воздухом сопоставимо. Однако при использовании диоксида углерода образуется большее число пор

(рис. 1б и 2б). Именно этим объясняются большие значения удельной адсорбционной поверхности образцов, полученных при использовании в качестве окисляющего агента диоксида углерода.

Так как адсорбционная поверхность пористых материалов формируется именно порами, то характеристики их пористого пространства должны заметно различаться. Результаты, подтверждающие это предположение, приведены в табл.

**Таблица**

**Влияние условий активации на пористое пространство образцов**

Объект исследования					Характеристики пористого пространства		
Образец	Условия активации	$\varphi$	$\alpha$	N	$V_{\text{мез}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мик}}, \text{см}^3/\text{г}$	Средний диаметр пор, нм
ТУ N234	1000 °С; расход CO <sub>2</sub> - 5 мл/мин ( $\tau=1,8\text{с}$ )	0,64	0,48	536	2,704	0,559	9,2
ТУ N234	450 °С; расход воздуха - 30 мл/мин ( $\tau=0,3\text{с}$ )	0,64	0,47	325	1,997	0,290	12,3
Антрацит	900 °С; расход CO <sub>2</sub> - 5 мл/мин ( $\tau= 2,88\text{с}$ )	0,43	0,54	27000	0,011	0,104	1,97
Антрацит	450 °С; расход воздуха - 5 мл/мин ( $\tau= 2,88\text{с}$ )	0,43	0,54	11000	0,010	0,086	1,98

Видно, что в зависимости от условий активации (температуры, природы и расхода окисляющего агента) при сопоставимой доле реакций порообразования формируются материалы с разными характеристиками пористого пространства. Стоит также отметить, существенные различия в диаметрах пор, образовавшихся при окислении технического углерода и антрацита. Объяснить это можно, если принять во внимание, что технический углерод – углерод турбостратной структуры, характеризующийся не только наличием кристаллитов, но и аморфной составляющей. Именно по этой аморфной составляющей происходит адсорбция окислителя и последующее формирование пор. Для антрацита говорить о наличии кристаллической и аморфной составляющих неправомерно, окисление его происходит более равномерно по всей поверхности частиц и поры образуются меньшего диаметра.

Представленные результаты подтверждают наше предположение о том, что, варьируя условия окисления, можно получать углеродные материалы с различными характеристиками пористого пространства.

# НАНОГРАФИТИЗИРОВАННЫЙ АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ КОМПОЗИТНОГО КАТОДА ХИМИЧЕСКОГО ИСТОЧНИКА ТОКА

**Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Курявый В.Г., Силантьев В.Е., Зиятдинов А.М.**

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

nikolenko@ich.dvo.ru

Электроды многих химических источников тока (ХИТ) представляют собой композитные материалы. Наполнителем в таких композитах может служить гидролизный лигнин (ГЛ) – природный полимер с макромолекулами нерегулярной конфигурации и молекулярной массой в пределах от  $10^2$  до  $10^6$ . Основу ГЛ составляют производные фенилпропана и гидроцеллюлозы. В ГЛ присутствуют различные кислородсодержащие группы, что фиксируется в рентгеновском фотоэлектронном (РФЭ) спектре углерода (рис. 1а). Результаты исследования разрядных характеристик ХИТ с композитным электродом из очищенного и измельченного ГЛ и связующей смеси поливинилиденфторида в *N*-метилпирролидоне в сочетании с токопроводящей добавкой (сажа Super P) приведены в [1].

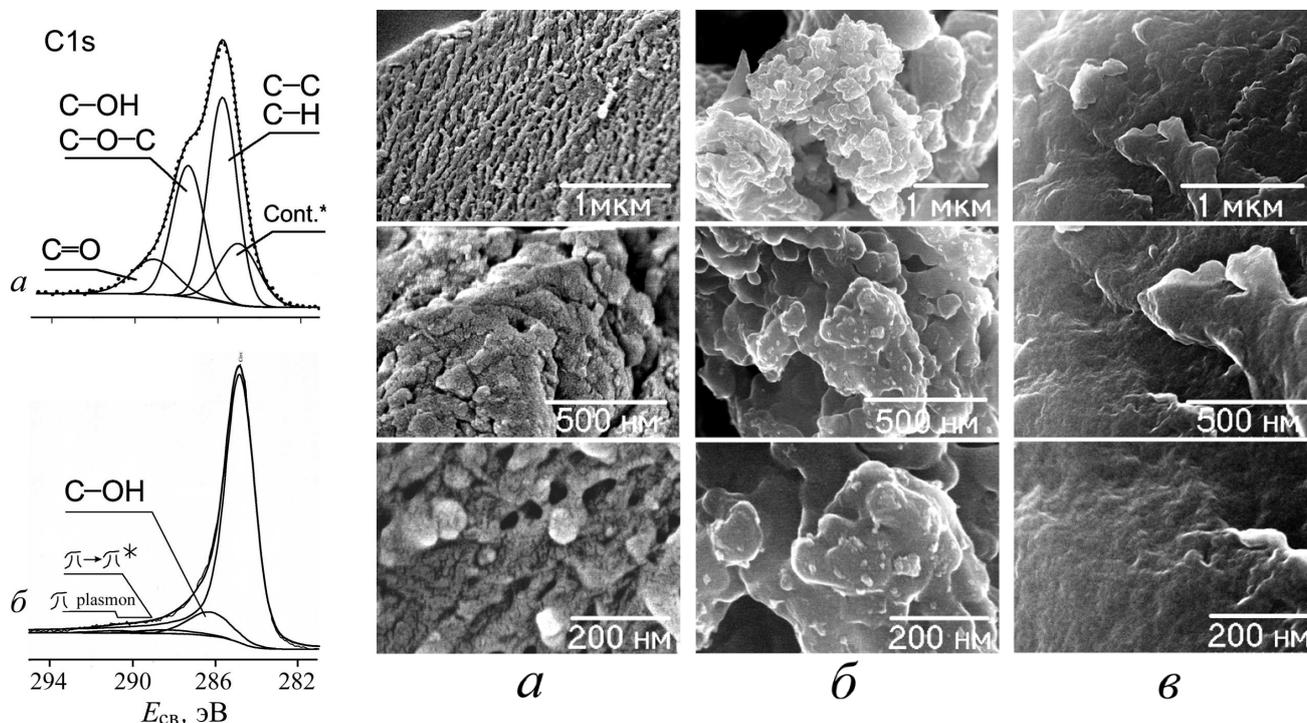


Рис. 1. РФЭ спектры C1s ГЛ (а) и АГЛ, полученного при  $T_{отж.} \approx 1000^\circ\text{C}$  (б). Cont.\* – поверхностные углеводороды.

Рис. 2. СЭМ изображения в различных масштабах: а – исходный гидролизный лигнин; б – гидрофильная фракция диспергированного АГЛ; в – гидрофобная фракция диспергированного АГЛ.

В [2] изложены результаты испытаний первичных ХИТ с композитными катодами, изготовленными с использованием ГЛ, подвергнутого отжигу в вакууме при различных температурах. Материал, полученный активацией ГЛ (АГЛ) при  $T \approx 1000^\circ\text{C}$  имеет слоистую структуру (рис. 2 б, в) и представляет собой нанографитизированный продукт, о чем свидетельствуют данные РФА, СЭМ и Рамановской спектроскопии [2, 3]. Удельная поверхность АГЛ по данным ВЕТ составляет  $215 \text{ м}^2/\text{г}$ , латеральный размер элементарных блоков нанографитов и/или несколькослойных нанографенов менее 10 нм [3]. Элементарные блоки АГЛ агломерируют в микрочастицы большего размера. Линия углерода РФЭ спектра АГЛ приобретает

асимметричную форму, характерную для проводящих материалов (рис. 1 б), при этом содержание кислорода в образце уменьшается практически на порядок. Разрядные характеристики ХИТ с композитным электродом, в котором наполнителем используется АГЛ, сопоставимы с характеристиками ХИТ с электродом на основе листов нанографена [4].

Диспергированный ультразвуком образец АГЛ в воде разделяется на две фазы – гидрофильную и гидрофобную. На рисунке 2 приведены СЭМ изображения микрочастиц обеих фракций в сравнении с исходным ГЛ. Различие в морфологии поверхностей фракций может быть причиной их разного поведения в жидкости. Важной при этом являться разная пространственная организация атомов, составляющих кромки графенов (графеновых плоскостей) на границе раздела твердое тело – жидкость. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) позволяет выявить особенности морфологии краев микрочастиц АГЛ, а именно хорошо выраженную угловатую форму, характерную для плоских фрагментов сетки  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода (рис. 3).

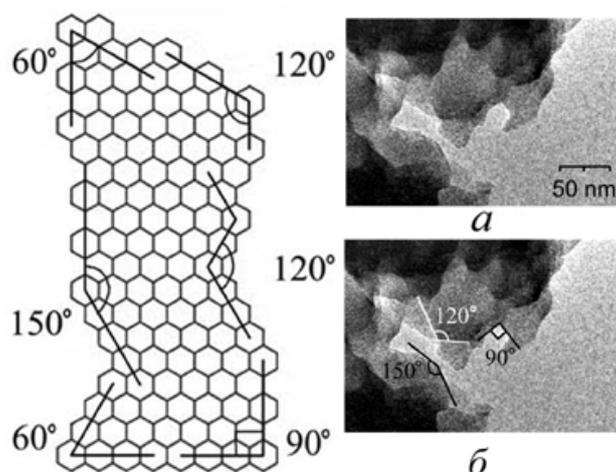


Рис. 3. Примеры углов между примыкающими краями в идеализированном графене (слева) и ПЭМ изображения кромок нанографенов на внешней поверхности микрочастиц АГЛ (справа):  
*a* – ПЭМ изображение без выделения углов;  
*б* – изображение с выделением углов.

В АГЛ углы  $90^\circ$  и  $150^\circ$  образованы соседними сегментами краев нанографенов, имеющих различную форму, а именно зигзаг и кресло. Вблизи зигзагообразных краев сотовых углеродных структур образуются специфические краевые  $\pi$ -электронные состояния, энергия пика которых в плотности электронных состояний «лежит» всего на  $25 \pm 5$  мэВ ниже энергии Ферми [5]. Наличие протяженных зигзагообразных рядов краевых атомов углерода нанографенов в микрочастицах АГЛ может быть предпосылкой их нетривиальной электронной структуры и магнитных свойств. Разная протяженность зигзагообразных и седлообразных краев графеновых фрагментов на поверхности микрочастиц диспергированного АГЛ может быть причиной его разделения в воде на две фракции, и также учитываться при изготовлении ХИТ с композитным электродом, изготовленным с использованием АГЛ в качестве наполнителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gnedenkov S.V., Opra D.P., Sinebryukhov S.L., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Y., Sergienko V.I. Hydrolysis Lignin-based Organic Electrode Material for Primary Lithium Batteries // J. Solid State Electrochem. 2013. Vol. 17. P. 2611–2621.
2. Николенко Ю.М., Опра Д.П., Цветников А.К., Соколов А.А., Зиатдинов А.М., Гнеденков С.В. Лигнин, его графитизированные и фторированные производные: перспективы применения в качестве активных компонентов литиевых источников тока // Изв. Высш. Уч. Заведений. Серия: химия и химическая технология. 2016. Т. 59, № 9. С. 92-96.

3. Nikolenko Yu.M., Opra D.P., Tsvetnikov A.K., Ustinov A.Yu., Kuryavyi V.G., Sokolov A.A., Silant'ev V.E., Zverev G.A., Majorov V.Yu., Sinebryukhov S.L., Gnedkov S.V.. High-Capacity Derivatives Produced from Hydrolytic Lignin as Electrode Materials for Energy Storage and Conversion // Defect and Diffusion Forum. *Physics and Technology of Nanostructured Materials IV*. 2018. V. 386. P. 359-364.
4. Yoo E.J., Kim J., Hosono E., Zhou H., Kudo T., Honma I.. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries // *Nano Letters*. 2008. V. 8. P. 2277-2282.
5. Fujita M., Wakabayashi K., Nakada K., Kusakabe K. Peculiar Localized State at Zigzag Graphite Edge // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1996 V. 65. P. 1920-1923.

# ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

**Ножкина А.В.<sup>1,2</sup>, Костиков В.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ОАО «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва

<sup>2</sup> НИТУ «МИСиС», г. Москва

nojkina@inbox.ru

Термостойкость алмазосодержащих композиционных материалов, в том числе алмазов с покрытиями, зависит от графитизации алмаза в процессе их изготовления или эксплуатации. Известно, что алмаз является метастабильной формой углерода и сохраняет структуру при температурах до 500 °С в любой химически активной по отношению к углероду среде, хотя фазовое превращение алмаза в графит при нормальных условиях должно протекать мгновенно, как это происходит для термодинамически стабильного материала, например для  $\text{V}_i$  при различных температурах и давлениях, применяемого в качестве реперного металла определения давления.

Однако, из-за высокой энергии связи С-С в алмазе прямое фазовое превращение алмаза в графит в химически инертной к углероду среде происходит только при  $T \geq 3700 \text{ K}$ , как показали результаты экспериментальных исследований выполненных Банди [1]. На РТ фазовой диаграмме состояния углерода Банди показаны линии плавления метастабильного алмаза с мгновенной кристаллизацией в стабильную модификацию – графит и последующим плавлением графита при  $T=4300 \text{ K}$ . Этот факт объясняется сильной энергией ( $sp^3$ ) связи С-С в алмазе ( $\Delta H=170 \text{ ккал/моль}$ ). Следствием этого является высокое значение поверхностной энергии алмаза, высокая твердость, химическая стойкость при нагреве в любых средах до  $T=773\text{K}$  и, прежде всего, кислорода, что экспериментально доказано в работах Эванса и Фаала [2]. Эти работы подтвердили предположение о том, что разрушение алмаза может быть вызвано не только механическим воздействием, но и химическим взаимодействием с кислородом в процессе обработки, приводящей к возникновению в зоне контакта высоких локальных температур, вплоть до температуры плавления обрабатываемого материала, при которых величина поверхностной энергии и, следовательно, энергия связи С-С в алмазе, согласно уравнению Гиббса, уменьшается. Расчеты показывают, что при  $T=3700\text{K}$  она составляет  $4470 \text{ мдж/м}^2$ . При такой величине поверхностной энергии, как показали эксперименты Банди [1], процесс фазового превращения происходит мгновенно.

Расчеты температурной зависимости уменьшения величины свободной поверхностной энергии, являющейся результатом уменьшения энергии связи атомов углерода в алмазе из-за увеличения параметров алмазной решетки и, как следствие, увеличения коэффициента линейного расширения алмаза, подтверждаются экспериментальными данными измерения параметров кристаллической решетки природного и синтетического алмаза при различных температурах, полученными методом рентгеноструктурного анализа [3].

Авторы показали, что при нагреве до  $973\text{K}$  коэффициент линейного термического расширения природных алмазов (марка АМ 8) в разных температурных интервалах (от 25 до  $700^\circ\text{C}$ ) возрастает от  $1,46 \times 10^{-6}$  до  $3,88 \times 10^{-6}$ , т.е. в 2,5 раза. При этом, согласно нашим расчетам, свободная поверхностная энергия алмаза уменьшается в 1,758 раза для (111) и 2,46 раза для (100), что указывает на надежную корреляцию полученных результатов.

Интересно отметить, что для синтетического алмаза коэффициент линейного расширения незначительны, но неизменно выше, чем у природных алмазов. Это можно объяснить тем, что синтетический алмаз содержит в решетке дефекты в виде примеси Ni в позиции замещения. Однако следует отметить, что в процессе взаимодействия алмаза с металлами величина свободной поверхностной энергии на границе с металлом также уменьшается и тем больше, чем интенсивнее

химическое взаимодействие металла с углеродом. Изменение межфазной поверхностной энергии, рассчитываемое по величине краевых углов смачивания по формуле Дюпре [4, 5] для статических условий и формуле Костикова-Митина [6] для динамических условий показывает, что межфазная энергия, особенно для динамических условий взаимодействия с металлами, может уменьшаться более, чем вдвое и фазовый переход алмаза в графит может проходить при меньших температурах термообработки. Это позволяет по изменению величины межфазной энергии на границе с различными металлами оценить влияние металлов и других химически-активных сред на термостойкость алмаза при различных температурах, вследствие различия температур начала фазового перехода алмаза в графит и определить энергии активации этих процессов.

Выполненные нами исследования [7-10] показали, что:

- термостойкость алмазов, алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытиями зависит не только от температуры обработки, но и от химически активной к углероду среды, в которой проводится обработка.

- для алмазов с различными покрытиями термостойкость, выражаемая потерей массы алмаза в процессе термообработки, существенно зависит от состава и толщины покрытия.

- покрытия наноразмерной толщины химически активными по отношению к углероду металлами приводят к потере массы алмаза при термообработке в присутствии кислорода, даже в вакууме, к потерям, на 1-2 порядка превышающим предел растворимости углерода в этом покрытии [9]

На основании экспериментальных данных полученных в результате наших исследований, а также широко представленных в литературе, можно сделать вывод о том, что:

- прямое фазовое превращение алмаза, установленное (Банди) [1], происходит при температуре 3700К только при отсутствии любой химически-активной среды в процессе термообработки.

- Экспериментальные результаты по графитизации алмаза при атмосферном давлении или в вакууме, то есть в области термодинамической метастабильности алмаза в контакте с различными металлами и сплавами при термообработке ниже температуры плавления метастабильного алмаза (3700К), опубликованные в литературе – это результаты влияния различных химически-активных по отношению к углероду твердых, жидких и газообразных сред на процесс каталитического фазового превращения алмаза в графит на межфазной поверхности и, как следствие, на термостойкость композиционного алмазосодержащего материала. При этом вне зоны контакта алмаза с химически-активной по отношению к углероду средой алмазная фаза сохраняется [4-7,9] Химически - активные по отношению к углероду среды, такие как кислород, являются активными катализаторами процесса фазового превращения алмаза в графит, оказывающие влияние на межфазную поверхность алмаза с металлами, существенно ускоряя скорость графитизации [5]. В связи с этим, при создании термостойких композиционных материалов и алмазов с покрытием мы применяем карбидообразующие металлы с высокой адгезией к алмазу и металлы, образующие термодинамически прочные оксиды.

В работе изложены также результаты реализации установленных нами и изложенных выше закономерностей влияния различных сред и температур на физико-механические и физико-химические свойства алмаза. Показаны результаты исследования и разработки защитных покрытий на алмазах, представляющих собой термостойкий композиционный материал, содержащий сплавы хрома и кремния, получаемый при высокотемпературного взаимодействия алмаза с металлами в вакууме, не содержащий графита в зоне контакта на межфазной поверхности. Установлено повышение показателя прочности после термообработки в интервале температур 1173 К - 1473 К. Представлены результаты исследования термостойкости нового композиционного материала в зависимости от толщины покрытия, температуры и времени термообработки.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bundy F.P. & Bovenkerk H.P. Strong H.M. Wenthorf R.H. 'Diamond – graphite Equilibrium Line from growth & Graphitization of diamond' J. Chem. Phys. 35. 1961 p.38.
2. Evans T. & Phaal "Graphitisation of diamond". Proc. Roy. Soc. A207,1962
3. Сохор М.И., Витор В.Д., Баранов М.А. «Рентгенографическое исследование термического расширения порошков природных и синтетических алмазов» Л, ВНИИАШ, 1965 г., с.26
4. Костиков В.И., Ножкина А.В., Шестерин Ю.А. «Взаимодействие алмаза с тугоплавкими металлами. Алмазы № 3, 1971, с.1-3
5. Ножкина А.В. «Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами» в сб «В.П. Елютин» издательский дом «Руда и металлы» Москва, МИСиС, 2005
6. А.В. Ножкина, В.И. Костиков, А.М. Налетов, В.Б. Дудаков «Влияние межфазных взаимодействий на фазовые превращения аллотропных модификаций углерода» Международная конференция «Углерод: проблемы науки, материаловедение, технология»
7. Ножкина А.В. Костиков В.И. «Смачивание алмаза сплавами переходных металлов». Труды всесоюзной конференции «Новое в теории и практике создания и применения синтетических сверхтвердых материалов в народном хозяйстве». Киев 1977, стр 166-170
8. A.V.Nojkina, A.A.Shulzhenko, V.G.Gargin, A.A.Bochechka (ISM, Kiev) "The formation of a diamond layer on a carbide substrate. During diamond interaction with Si, WC and Co" High Pressure Research, 2000, vol. 18.p.325-330.
9. Ножкина А.В.<sup>1</sup>, Костиков В.И.<sup>2</sup>, Лаптев А.И.<sup>2</sup>, Ральченко В.Г.<sup>3</sup> Хомич А.М.<sup>3</sup> Панфилова М.Н.<sup>2</sup> Аллотропные превращения на поверхности алмаза под действием катализаторов» в сб.» Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения: труды Международной конференции «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения», Украина г. Трусковец 12-16 сентября 2015г с 145-148
10. A.V.Nojkina, N.A.Kolchomanov, P.Va.Dedkov "Sintering of nanodiamond in Thermodynamic Stability Area of Diamonds" v sb, "XXXIX European High Pressure Research Group Meeting" Book of abstracts, September 16-19, 2001, Santander, Spain.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ *IN SITU* И СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ ПОЛИПРОПИЛЕНА С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОПОЛНИТЕЛЯМИ

**Палазник О.М.<sup>1</sup>, Недорезова П.М.<sup>1</sup>, Солопов А.М.<sup>1</sup>, Крашенинников В.Г.<sup>1</sup>, Шевченко В.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

<sup>2</sup> Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
Российской академии наук, г. Москва

siloxia@rambler.ru

Углеродные наночастицы, такие как нанотрубки и графеновые нанопластины различной морфологии, активно используются для получения композиционных материалов. Благодаря армирующим, проводящим свойствам, высокой удельной поверхности, даже малые добавки наполнителя могут существенно повлиять на прочностные, электро- и теплофизические характеристики композитов.

Для получения композитов были использованы разные типы нанонаполнителей: термически восстановленный оксид графита (ТРОГ, 3-5 графеновых слоёв, удельная поверхность – 620 м<sup>2</sup>/г), многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ, ShenzhenNanotechPortCo., LTD (Китай); d<10 nm, l~10 μm; удельная поверхность – 160 м<sup>2</sup>/г), одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ, d=1.4 nm, l>5 мкм, Tuball™, OCSiAl (Россия), удельная поверхность – 545 м<sup>2</sup>/г).

Для создания композиционных материалов в работе использовался метод полимеризации *in situ*, который позволяет достичь равномерного распределения наполнителя по объёму матрицы в широком диапазоне концентраций. Получение композитов осуществляли в среде жидкого пропилена в присутствии высокоэффективной металлоценовой изоспецифической каталитической системы анса-цирконоцен  $rac\text{-Me}_2\text{Si}(2\text{-Me-4-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$ , активированный метилалюмоксаном (МАО) [1, 2].

Изучено влияние углеродных нанонаполнителей различного типа на свойства полимерной матрицы, тепло- и электрофизические, а также механические свойства композитов, устойчивость к термоокислительному разложению.

Теплофизические свойства полученных материалов исследованы методом ДСК. Согласно полученным данным, добавление наноуглеродных наполнителей приводит к увеличению температуры кристаллизации полипропилена, что связано с нуклеирующим действием наночастиц.

При проведении ТГА на воздухе и в инертной атмосфере отмечался рост температуры максимума скорости потери массы, что говорит об увеличении термо- и термоокислительной стабильности композиционных материалов с наноуглеродными наполнителями.

Исследованы электрические свойства композитов на постоянном токе и в переменных полях в области низких частот и в СВЧ-области. Определены значения порога протекания композитов, содержащих разные типы углеродных нанонаполнителей. Порог перколяции для композитов, полученных на основе ТРОГ, составляет 3 %мас., МУНТ – 3,5 %мас., ОУНТ – 2 %мас (рисунок).

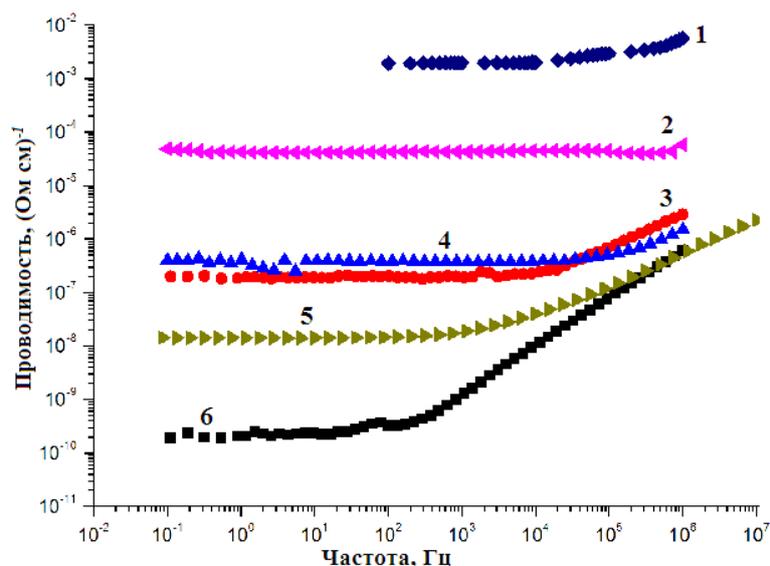


Рис. Удельная проводимость композитов при разных частотах: ИПП/ТРОГ (2 – 10 %; 4 – 3,3%); ИПП/ОУНТ (1 – 8%; 3 – 2,56%; 6 – 1,2%); ИПП/МУНТ (5 – 3,5%)

Для полученных композитов определены величины коэффициента отражения электромагнитных волн СВЧ-диапазона при разных частотах. Полученные значения позволяют рекомендовать использование материалов в качестве поглощающих экранов.

Таким образом, используя метод полимеризационного наполнения для получения композитов на основе полипропилена и углеродных нанонаполнителей, можно достигнуть достаточно однородного распределения наполнителя и получить материалы с комплексом улучшенных характеристик.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00573 мол\_а.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Koval'chuk A.A., Shchegolikhin A.N. et al. Synthesis and Properties of Polypropylene/Multi-Wall Carbon Nanotube Composites // *Macromolecules*. 2008. V.41. P. 3149.
2. Polschikov S.V., Nedorezova P.M., Palaznik O.M. et al. In situ polymerization of propylene with carbon nanoparticles. Effect of catalytic system and graphene type // *Polymer Engineering & Science*. 2018. V. 58. P. 1461-1470.

## ПЕРСПЕКТИВЫ РАСШИРЕНИЯ РАБОТ ПО ДЕТОНАЦИОННОМУ СИНТЕЗУ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Петюшик Е.Е., Смирнов Г.В., Судник Л.В.

Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством  
НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь

lsudnik@tut.by, impuls@bn.by

В работе представлены результаты выполненного инновационного проекта межгосударственной программы инновационного сотрудничества государств участников СНГ на период до 2020 года «Разработка и создание опытно-промышленных технологий и пилотных тиражируемых технологических линий по изготовлению на основе наноалмазов детонационного синтеза и микрокристаллических алмазов наноструктурированных алмазных компактов и двухслойных алмазных пластин для использования в производстве особоизносостойкого режущего и бурового инструмента».

Несмотря на отсутствие с 2015 года финансирования белорусской стороны поставленные цели проекта были выполнены. К настоящему времени теоретически предсказан и синтезирован обширный класс новых углеродных наноструктур, которые существенно расширяют наши представления о наноразмерных состояниях углерода. К их числу относятся ультрадисперсные углеродсодержащие продукты детонационного синтеза – ультрадисперсные алмазы (УДА) и ультрадисперсный алмазосодержащий графит (УДАГ). В последнее время интенсифицируются исследования по модификации полимеров кластерами синтетического углерода – ультрадисперсного алмаза, так как применение данных модификаторов позволяет значительно улучшить комплекс служебных характеристик: износостойкость, твердость, прочность при растяжении. Интересным и плодотворным направлением оказалось использование указанных углеродсодержащих продуктов для наполнения кристаллизующихся полимеров при разработке материалов триботехнического назначения.

Разработана и реализована технологическая цепочка, включающая опытно-промышленные технологии:

- раснаряжения боеприпасов и извлечения взрывчатых веществ из корпусов БЧ;
- детонационного синтеза алмазосодержащей шихты нанодисперсного диапазона;
- производства наноструктурированных компактов из алмазных микропорошков (размер частиц 1–10 мкм) и наноалмазов (фракция 4–10 нм) и алмазно-твердосплавных пластин с высокими механическими свойствами и повышенным уровнем теплопроводности.

Перспективные исследования связаны с синтезом других тугоплавких соединений, в частности нитридов.

В настоящее время работы успешно продолжают за счет собственных средств, средств предприятий РБ и НАН Беларуси.

# МОДИФИЦИРУЕМАЯ ПЛАНАРНАЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРА (БАРЬЕР-КВАНТОВАЯ ЯМА) НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Пех П.Л., Силин А.П.

ФИАН, г. Москва

pavel.pekh@phystech.edu

Графен, двумерный углеродный материал, интенсивно исследуется уже более 10 лет как теоретически, так и экспериментально. В последние годы наиболее интересны наноструктуры на основе графена. Графен считается перспективным материалом для будущей нанoeлектроники [1].

Существует много способов создания различных, как бесщелевых, так и щелевых модификаций графена. Скорость Ферми в этих модификациях графена зависит от материала подложки, на которую нанесен графен [2]. Открыть энергетическую щель в бесщелевом графене можно, например, нанесением графена на подложку из гексагонального нитрида бора[3]. Значит можно создавать планарные гетероструктуры нанесением листа графена на подложку, составленную из разных материалов, и/или неоднородной обработкой графена.

Носители тока графена в долине К, обладающие энергией  $E$ , описываются уравнением Дирака, записанным на огибающую волновую функцию-спинор  $\Psi$ , с кусочно-постоянными скоростью Ферми  $v$ , полушириной энергетической щели  $\Delta$ [4]

$$(v\sigma_x p_x + v\sigma_y p_y + \Delta\sigma_z)\Psi = E\Psi \quad (1)$$

В настоящей работе мы рассматриваем двойной гетеропереход(ДГП)

$$v(x) = \begin{cases} v_a, & x < 0, x > d_b, \\ v_b, & 0 < x < d_d; \end{cases} \quad \Delta(x) = \begin{cases} \Delta_a, & x < 0, x > d_b, \\ \Delta_b, & 0 < x < d_d; \end{cases} \quad (2)$$

состоящий из различных модификаций графена)(смотри вставку на рисунке 1).

Самым интересным случаем является  $\Delta_a < \Delta_b, v_a > v_b$ . Тогда ДГП ведет себя следующим образом: при малых импульсах  $k < k_*$  будет являться барьером, а при больших  $k < k_*$  становится квантовой ямой(КЯ), где импульс пересечения дисперсионных кривых разных модификаций графена  $E_a$  и  $E_b$

$$k_*^2 = \frac{\Delta_b^2 - \Delta_a^2}{v_a^2 - v_b^2} \quad (3)$$

Рассчитаем энергетический спектр связанных состояний ДГП а–b–а, в этом случае волновая функция осциллирует внутри полосы графена b и убывает вглубь графенов a. Записав общее решение уравнения (1) для ДГП (2), сшив правильным образом волновые функции на границах[4], можно получить дисперсионное уравнение

$$\frac{v_b k_b v_a \kappa_a}{E^2 - \Delta_a \Delta_b - v_a v_b k^2} = \tan k_b d_b \quad (4)$$

Где  $v_b^2 k_b^2 = E^2 - \Delta_b^2 - v_b^2 k^2, v_a^2 \kappa_a^2 = \Delta_a^2 + v_a^2 k^2 - E^2$ . Отметим, что в (4) есть решение в виде

приграничного состояния[5], для этого надо сделать  $k_b \rightarrow \kappa_b, \tan \rightarrow \tanh, v_b \kappa_b = \sqrt{\Delta_b^2 + v_b^2 k^2 - E^2}$ .

На рисунке 1 приведены численные результаты решения уравнения (4). Показаны несколько связанных состояний  $E_n (n = 0, 1, 2)$  и приграничное состояние. Для оценок удобно ввести

характерную длину  $d_0 = \frac{v_b}{\Delta_b}$ , безразмерные энергию  $\varepsilon = \frac{E}{\Delta_b}$ , импульс  $y = k d_0$ , скорость  $a = \frac{v_a}{v_b}$  и

щель  $\delta = \frac{\Delta_a}{\Delta_b}$ .

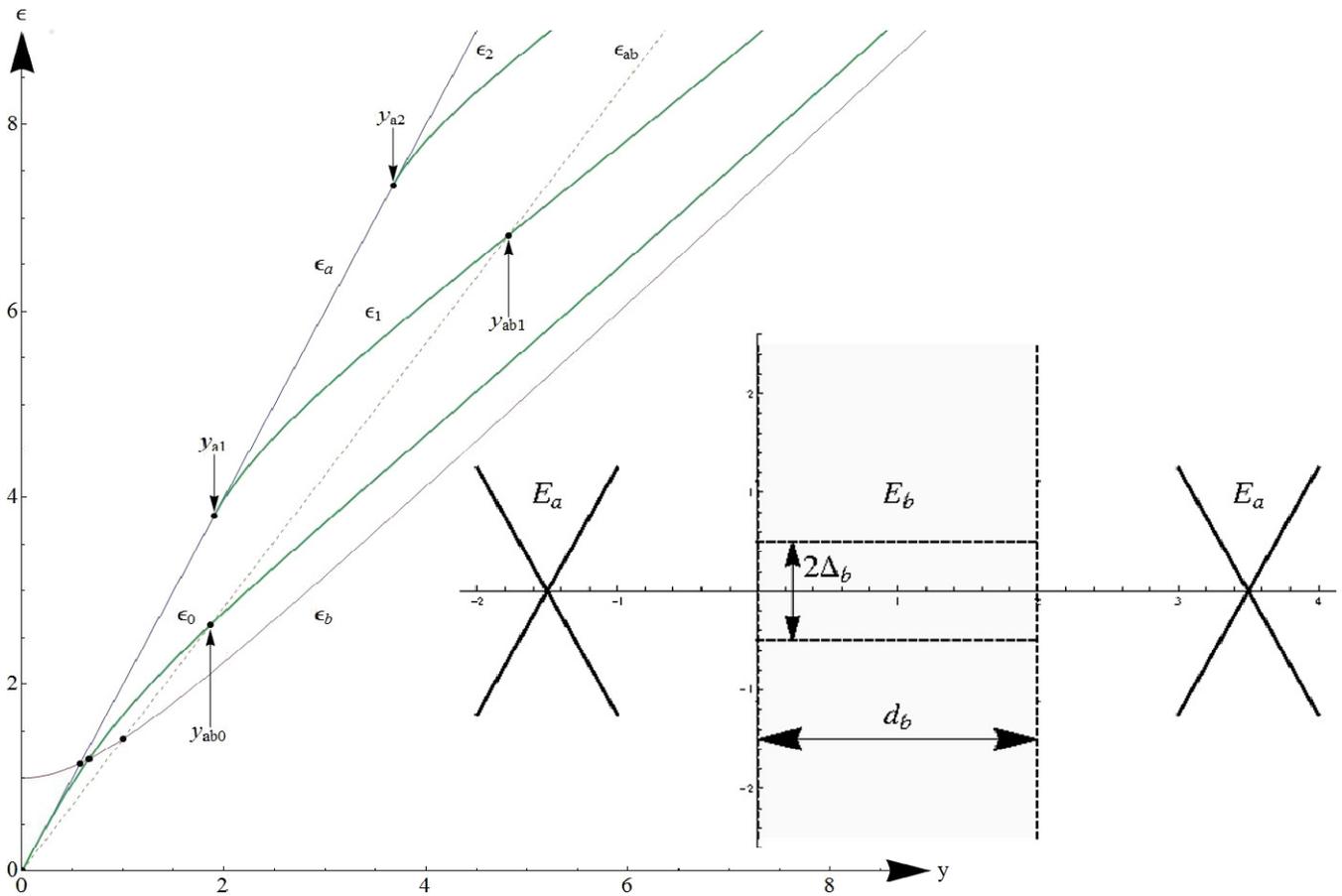


Рис. 1. Энергетический спектр ДГП в зависимости от импульса для параметров  $\delta = 0, a = 2, d_b = d_0$ .

Сплошными линиями обозначены энергии основного и возбужденных состояний. Тонкие линии обозначают спектр в модификациях графена, штриховой обозначена вспомогательная кривая. Указаны характерные точки кривых. Вставка: схематическое изображения ДГП.

При увеличении  $y$  сначала появляется приграничное состояние при импульсе  $y_1 = 0$ , когда ДГП является барьером, отщепляясь от дна барьера. При  $y_* < y < \bar{y}$  оно существует в КЯ и

$$\bar{y}^2 = \frac{1-\delta}{a-1} - \frac{\sqrt{(a+1)^2 + 4(d_b/d_0)^2(1-\delta)(a-\delta)} - (a+1)}{2(a-1)(d_b/d_0)^2} \quad (5)$$

А при пересечении с дном КЯ  $y = \bar{y}$  переходит в основное связанное состояние. Возбужденные связанные состояния отщепляются от потолка в точках  $y = y_{an} (n = 1, 2, \dots)$ , где

$$y_{an}^2 = \frac{1-\delta^2}{a^2-1} + (d_0/d_b)^2 \frac{\pi^2 n^2}{a^2-1} \quad (6)$$

## ЛИТЕРАТУРА

1. П.В. Ратников, А.П. Силин. Двумерная графеновая электроника: Современное состояние и перспективы. УФН, 188(12):1249, 2018.
2. D.C. Elias, R.V. Gorbachev, A.S. Mayorov, et.al. Dirac cones reshaped by interaction effects in suspended graphene. Nature Physics, 7:701, 2011.
3. G. Giovannetti, P.A. Khomyakov, G. Brocks, et.al. Substrate-induced band gap in graphene on hexagonal boron nitride: Ab initio density functional calculations. Phys. Rev. B, 76:073103, 2007.
4. P.L. Pekh, A.P. Silin. Quantum well of new type. Phys. Wave Phenom., 27:30, 2017.
5. I. Tamm. On the possible bound states of electrons on a crystal surface. Phys. Z. Sowjetunion, 1:733, 1932.

## СТРУКТУРА НАНОРАЗМЕРНЫХ СЛОЕВ БОР-УГЛЕРОД В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ СИНТЕТИЧЕСКИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

**Поляков С.Н.<sup>1,2</sup>, Денисов В.Н.<sup>1,2</sup>, Денисов В.В.<sup>1</sup>, Доронин М.А.<sup>1</sup>, Жолудев С.И.<sup>1</sup>,  
Мартюшов С.Ю.<sup>1</sup>, Москаленко В.А.<sup>1</sup>, Молчанов С.П.<sup>3</sup>, Терентьев С.А.<sup>1</sup>, Бланк В.Д.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Москва, г. Троицк

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук,  
г. Москва

spolyakov@phys.msu.ru

Обнаружение двумерно-периодических (2D) слоев бор - углерод в легированных бором синтетических монокристаллах алмаза (ЛБА) позволяет по-новому взглянуть на причину проявления в них таких физических свойств, как металлическая проводимость и сверхпроводимость [1]. Экспериментальные исследования показали, что переход в сверхпроводящее состояние наблюдается только на поверхностях ростовых граней ЛБА, в то время как металлическая проводимость имеет место и внутри объема [2]. Это объясняется тем, что концентрация бора в решетке алмаза на поверхности выше, чем в объеме за счет особенностей роста монокристаллов в неравновесных условиях на конечной стадии кристаллизации (после выключения аппарата высокого давления). Для понимания взаимосвязи структуры с физическими свойствами, а также с точки зрения практических применений таких многослойных структур в качестве элементов рентгеновской оптики встает задача в определении отличия структуры 2D слоев в объеме и на поверхности ростовых граней ЛБА, что является целью настоящей работы. В ранее проведенных исследованиях поверхности ростовых граней ЛБА методами комбинационного рассеяния света (КРС) обнаружен сдвиг алмазной линии от значения 1328 до 1300 см<sup>-1</sup>, причем этот сдвиг имеет ступенчатый характер с шагом ~5 см<sup>-1</sup>, а величина сдвига имеет разное значение в различных участках поверхности ростовых граней. Было установлено, что значение сдвига линии коррелирует со значением температуры перехода в сверхпроводящее состояние T<sub>c</sub>: чем больше значение сдвига, тем выше значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние. Согласно предложенной нами структурной модели, это объясняется уменьшением расстояния между слоями бор - углерод от 43 Å до 6,18 Å, которое кратно длине большей диагонали куба элементарной ячейки алмаза [1]. Минимальное расстояние между слоями будет соответствовать максимальной концентрации бора на единицу объема. Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что слои В – С располагаются в объеме и на поверхности ЛБА в виде островков в которых концентрация бора, отлична от его концентрации в матрице алмаза вне слоев. На рисунке 1 представлена ступенчатая зависимость спектров резонансного КРС на ростовых гранях {111} ЛБА от концентрации бора в решетке алмаза и кривые зависимости сопротивления ЛБА от температуры в участках поверхности, соответствующих значениям положения линии 1305 и 1300 см<sup>-1</sup>. Как видно из Рис.1а, интегральная интенсивность новых полос 480 и 1230 см<sup>-1</sup>, связанных с образованием наноразмерных В – С слоев, возрастает с ростом концентрации бора от 0.13 ат.% (2×10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup>) до 8 ат. %, в то время как интегральная интенсивность относящейся к алмазу линии (1328 ÷ 1300 см<sup>-1</sup>) падает [1]. Это подтверждает вывод о том, что рост концентрации бора на единицу объема обусловлен только за счет образования слоев бор – углерод. Согласно анализу спектров КРС, интегральные интенсивности наведенных точечными дефектами полосы 588, 890 и 1042 см<sup>-1</sup>, отражающими особенности фононной плотности кристаллической решетки алмаза, линейно растут с ростом концентрации бора от 5×10<sup>17</sup> до 4×10<sup>18</sup> см<sup>-3</sup> и практически не меняются в диапазоне концентраций бора от 4×10<sup>18</sup> до 2×10<sup>20</sup> см<sup>-3</sup> [1]. Это означает, что в объеме кристалла

наноразмерные слои бор-углерод начинают образовываться с концентрацией бора от  $4 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  и дальнейшее её увеличение на единицу объема, происходит только за счет увеличения количества слоев и уменьшения расстояния между ними. Внедрение пары атомов бора в определенные позиции элементарной ячейки алмаза приводит к их сдвигу навстречу друг другу, в результате чего происходит релаксация упругих напряжений, что является основой предложенной модели структуры [1].

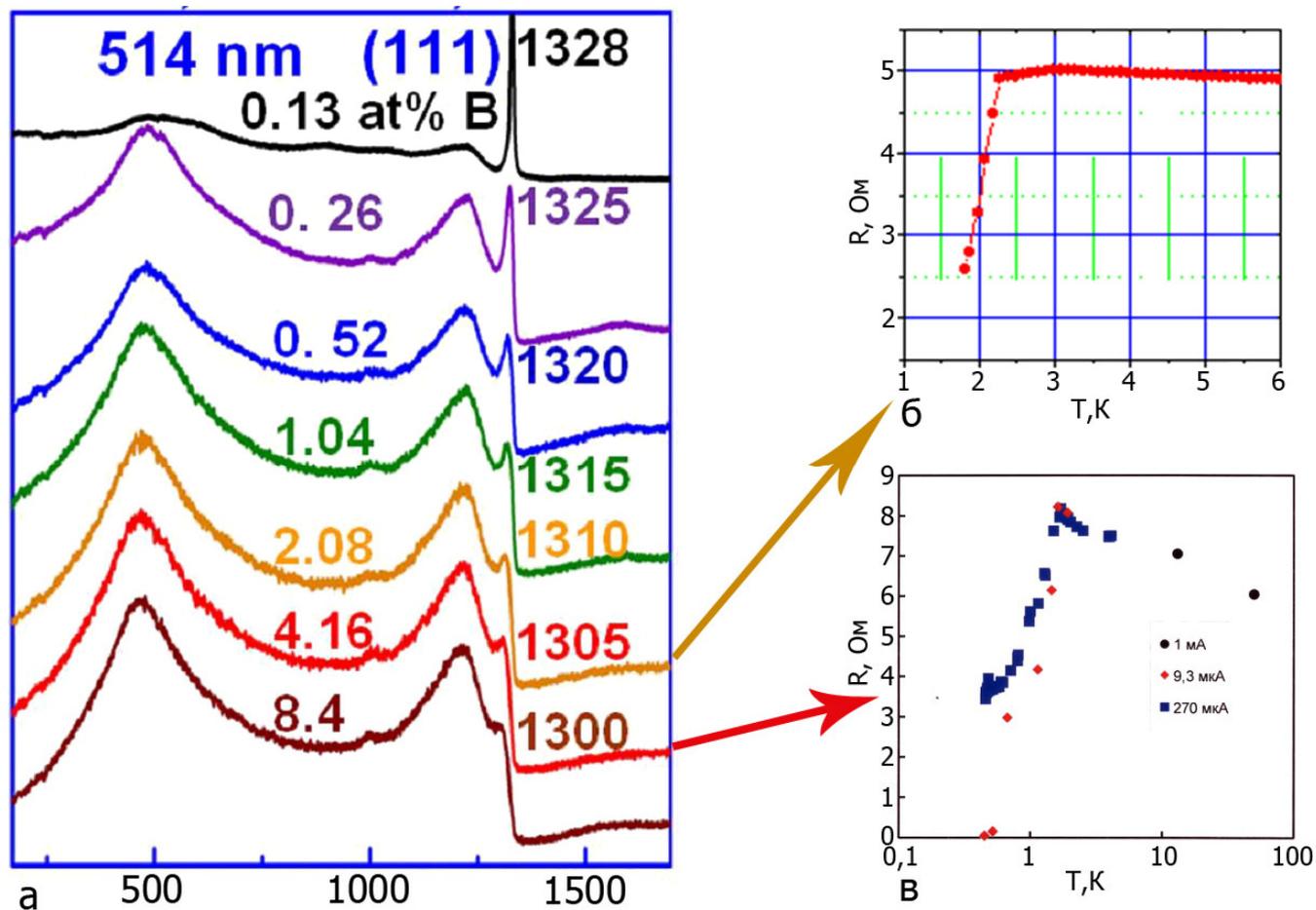


Рис. 1. Ступенчатая зависимость положения резонансных линий рамановского спектра ЛБА от концентрации бора в ат. % (а) и кривые перехода в сверхпроводящее состояние со значениями  $T_c \sim 2\text{K}$  (б) и  $T_c \sim 4\text{K}$  (в), соответствующие сдвигам линий КРС 1305 и 1300  $\text{см}^{-1}$ .

Бислои на начальной стадии их образования могут рассматриваться как точечные дефекты, поэтому методами рентгеновской дифрактометрии (РД) обнаружить их не удастся. С ростом концентрации бора растут их размеры и методы РД позволяют их регистрировать, начиная с концентрации бора  $\geq 2 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Появление дополнительных пятен на лауэграммах, сверхструктурных рефлексов на кривых  $\theta/2\theta$  - сканирования, которые можно интерпретировать, как порядки отражения от структуры с большим периодом и сателлитных рефлексов на "хвостах" двухкристалльных КДО (111) рефлекса алмаза является доказательством наличия в кубической матрице алмаза двумерных (2D) слоев [1]. Проведенный методом Лауэ картографический анализ показал, что дополнительные пятна наблюдаются только в определенных участках на поверхности ростовой грани, что подтверждает вывод о существовании островков В–С с различной концентрацией бора и различным значением периодов между слоями и числа слоев. Для прямых наблюдений островков бор – углерод на поверхности ростовой грани ЛБА мы использовали метод фазового контраста атомно – силовой микроскопии, широко применяемый в последнее время в структурной диагностике наноразмерных систем [3] Измерения проводили по полуконтактной резонансной методике, в основе которой лежит сдвиг фазы резонансных колебаний зонда при его

взаимодействии с поверхностью. На рисунке 2 показаны изображения поверхности ростовой грани с разным полем зрения, на которых темные участки соответствуют слоям бор – углерод. Причина контраста связана с разным фазовым составом в разных участках поверхности за счет различных адгезионных составляющих взаимодействия зонда в области его нахождения над поверхностью. Отчетливо видно, что островки имеют произвольную форму и их размеры не превышают 1 мкм. Как видно из рис. 2б, на поверхности имеются участки, где островки практически сливаются до размера порядка нескольких микрон. Из рисунка также видно, что в отдельных участках поверхности количество и размер островков различен (Рис. 2б). Имеются также области, где островки практически отсутствуют (Рис. 2а). На основе данных измерений высота островков колеблется от значения  $\sim 1$  нм до  $\sim 10$  нм. Эти данные хорошо согласуются с данными КРС, касающиеся различия значений сдвига линии алмаза от  $1328$  до  $1300$   $\text{см}^{-1}$ . Такой разброс значений сдвига этой линии можно связать с различным периодом между слоями, а также наличием участков, где островки вообще отсутствуют. Минимальное расстояние между слоями бор - углерод соответствует максимальному напряжению решетки алмаза внутри таких слоев, что и приводит в итоге к максимальному сдвигу линии. Максимальное значение температуры перехода в сверхпроводящее состояние имеет место с нашей точки зрения в областях, где островки сливаются или расстояние между ними мало, а период слоев имеет минимальное значение.

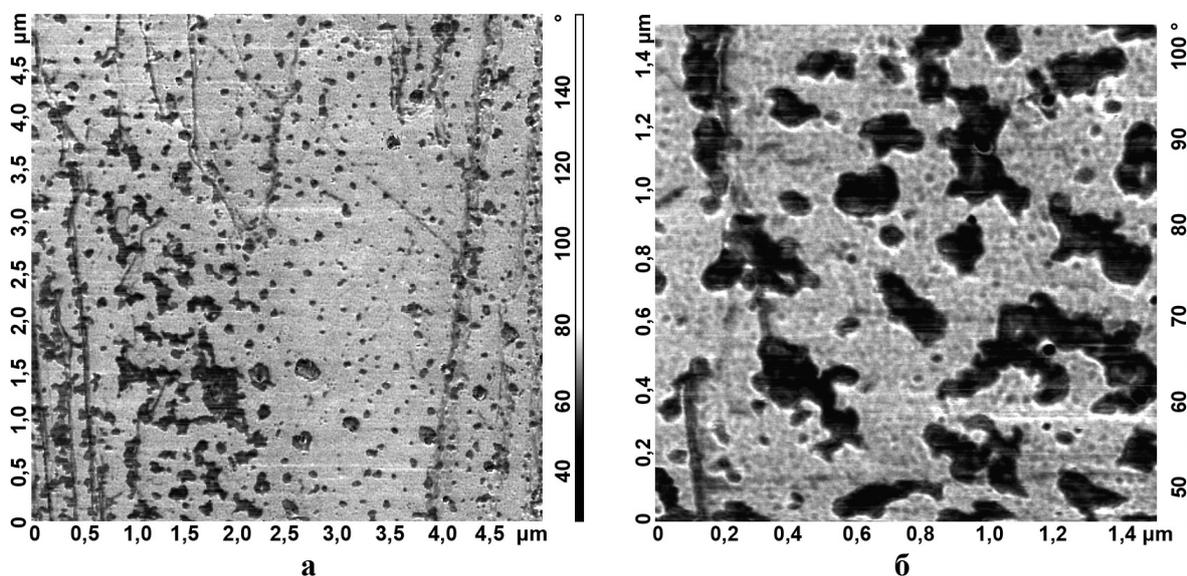


Рис.2. Прямые наблюдения слоев В – С на ростовой грани ЛБА с помощью метода фазового контраста. Изображение участка поверхности площадью  $4.5 \times 4.5$   $\text{мкм}^2$  (а), изображение участка поверхности площадью  $1.4 \times 1.4$   $\text{мкм}^2$  (б).

Таким образом, методом фазового контраста впервые обнаружены слои бор-углерод на поверхности ростовых граней ЛБА. Благодаря этому методу, определен размер, форма, толщина слоев В - С и расстояние между ними. Эти данные позволяют объяснить сдвиг линии алмаза  $1328$   $\text{см}^{-1}$ , а также подтверждают предложенную модель структуры ЛБА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Polyakov S.N., Denisov V.N., Mavrin B.N. et al. Formation of Boron-Carbon Nanosheets and Bilayers in Boron-Doped Diamond: Origin of Metallicity and Superconductivity // *Nanoscale Research Letters*. 2016. V. 11. P. 11-19
2. Blank V, Buga S, Bormashov V, Denisov V, Kirichenko A, Kulbachinskii V, Kuznetsov M, Kytin V, Kytin G, Tarelkin S, Terentiev S. Weak superconductivity in the surface layer of a bulk single-crystal boron-doped diamond. *Europhysics Letters*. 2014. V.108:P.67014
3. Tamayo J., Garcia R. Effects of elastic and inelastic interactions on phase contrast images in tapping-mode scanning force microscopy // *Appl. Phys. Lett.* 1997. V. 71. P. 2374.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ФТОРА С ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ ГРАФЕНА

Попков Д.О.<sup>1,2</sup>, Львова Н.А.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
г. Москва, г. Троицк

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

dmitriy.popkov@phystech.edu

Синтез графена, первого двумерного материала, и исследование замечательных электронных свойств этой многообещающей структуры усилили внимание к углеродным наноматериалам. Химическая модификация графена является перспективным методом, направленным на изменение его электронных свойств и создание на его основе квантовых структур. Фтор, наряду с водородом, является элементом, преобразующим графен в полупроводниковый материал. Начиная со времени синтеза в 2010 году [1,2], фторографен вызывает огромный интерес. Уникальное сочетание физических и химических свойств, а также возможность их изменения определяют будущее использование фторографена в различных областях высоких технологий.

Недавние исследования показали возможность реакции фторирования графена и малослойных графеновых пленок в 3-7% -ном водном растворе плавиковой кислоты (HF) [3]. Процесс диссоциации приводит к образованию положительных и отрицательных ионов согласно реакции:  $2\text{HF} \leftrightarrow \text{FHF}^- + \text{H}^+$ . В водном растворе положительные и отрицательные ионы могут присоединяться как к отдельным молекулам воды, так и к их ассоциатам ( $\text{H}_2\text{OF}^-$ ,  $\text{H}_2\text{OFHF}^-$ ). Однако, атомный механизм взаимодействия частиц, содержащихся в водных растворах плавиковой кислоты, с точечными дефектами графена, остается неизученным. Такие дефекты как одиночные вакансии, мультивакансии, а также топологический дефект Стоуна-Уоллса, могут оказывать влияние на формирование квантовых точек при фторировании графена в водных растворах HF.

В настоящей работе методами квантовой химии исследовалось взаимодействие атомов фтора, ионов  $\text{F}^-$ ,  $\text{FHF}^-$  а также их ассоциатов с молекулами воды, с моно-, дивакансионными дефектами и дефектом Стоуна-Уоллса в графене.

Кластер  $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$  из 96 атомов углерода использовался в качестве модельного, оборванные связи на краях кластера были пассивированы атомами водорода (модель моновалентных псевдоатомов). Кластер  $\text{C}_{96}\text{H}_{24}$ , моделирующий упорядоченный графен, имел гексагональную форму с краями типа «зигзаг», соответствующую наиболее устойчивой конфигурации графенового листа. Моделирование точечных дефектов (моно- и дивакансий) проводилось путем удаления атомов углерода центральной части кластера, с последующей оптимизацией геометрии. Создание топологического дефекта Стоуна-Уоллса проводилось путем вращения на  $90^\circ$  одной из В-Н связей в центре кластера. Рассчитывались геометрия и полная энергия кластера, порядки межатомных связей, заряды на атомах, заселенность атомных орбиталей, молекулярные локализованные орбитали. Моделирование адсорбции частиц на лист графена проводилось методом координаты реакции. В качестве координаты реакции выбиралось расстояние  $r$  между одним из атомов иона и атомом - адсорбционным центром.

Анализ результатов квантово-химического моделирования взаимодействия точечных дефектов в графене с атомарным фтором, ионами  $\text{F}^-$ ,  $\text{FHF}^-$  и их ассоциатами с молекулами воды позволяет сделать следующие заключения: (1) наиболее вероятным процессом из исследованных является хемосорбция фтора на атомах области моновакансии, имеющей оборванные связи (Рис. 1,2); (2) при увеличении степени фторирования устойчивость атомов F на моновакансиях монотонно уменьшается; на дивакансиях увеличивается, затем проходит через максимум и уменьшается (Рис. 3); (3) вакансионные дефекты являются активными центрами фторирования графена в водных растворах плавиковой кислоты [4].

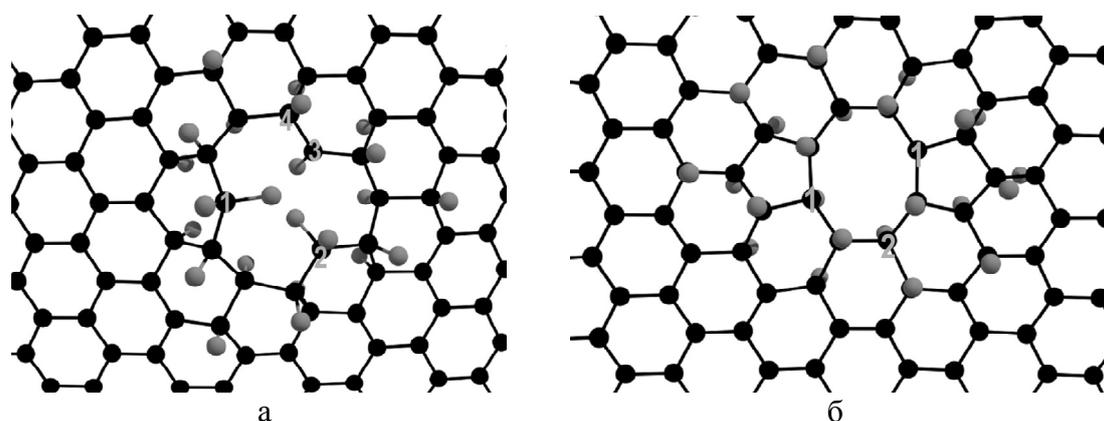


Рис. 1. Фрагмент кластера  $C_{95}H_{24}F_{23}$ , моделирующего моновакансионный дефект в графене с 23 хемосорбированными атомами фтора (а); дивакансионный дефект в графене с 24 хемосорбированными атомами фтора (б). Атомы углерода и фтора обозначены черным и темно-серым цветом, соответственно.

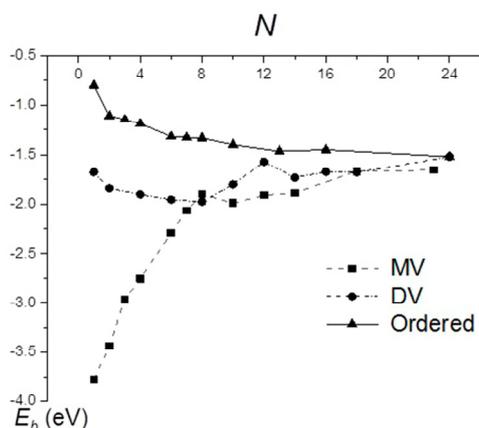


Рис. 2. Зависимость энергии связи (теплоты адсорбции)  $E_b$  атомов фтора с графеном, от количества  $N$  хемосорбированных атомов F; MV – моновакансия, DV – дивакансия; Ordered – упорядоченная поверхность..

Исследование взаимодействия положительного иона гидроксония  $H_3O^+$  с вакансиями показало, что хемосорбция  $F^-$  является более вероятным процессом, чем присоединение  $H^+$ .

Согласно проведенным расчетам, вакансионные дефекты уменьшают энергию активации адсорбции ионов и ассоциатов по сравнению с упорядоченной поверхностью. Кроме того, для связанных состояний отрицательно заряженных частиц с поверхностью уменьшается теплота адсорбции. Для всех исследованных конфигураций ионов на поверхности отмечается отток отрицательного заряда от адсорбированной частицы к краям кластера. В случае нейтрализации системы (оттока избыточного заряда на подложку) энергия активации десорбции фрагментов HF и  $H_2ONF$  от поверхности с дефектами меньше, чем от упорядоченного листа. Таким образом, исследованные дефекты являются более активными центрами фторирования из водных растворов плавиковой кислоты по сравнению с атомами упорядоченного графена. На начальных этапах функционализации точечные дефекты являются центрами зарождения диэлектрических «островков» фторографена в графеновой матрице.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nair R.R., Ren W., Jalil R. et al. Fluorographene: a two dimensional counterpart of Teflon // Small. 2010. V.6. N. 24. P. 2877-2884.
2. Robinson J.T., Burgess J.S., Junkermeier C.E. et al. Properties of fluorinated graphene films // Nano Letters. 2010. V.10 N 8. P. 3001-3005.
3. Nebogatikova N.A., Antonova I.V., Kurkina I.I. et al. Fluorinated graphene suspension for inkjet printed technologies // Nanotechnology. 2016. V.27. P. 205601(10).
4. Анненков М.Р., Львова Н.А., Попков Д.О. Взаимодействие фтора с вакансионными дефектами графена // Журнал Физической Химии. 2019. (В печати).

## 25 ЛЕТ УЛЬТРАТВЕРДЫМ УГЛЕРОДНЫМ МАТЕРИАЛАМ: СОВРЕМЕННЫЕ ДОСТИЖЕНИЯ

Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.

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

mikhail.popov@tisnum.ru

В соответствии с исторически сложившейся характеристикой материалов по твердости, к сверхтвердым относятся материалы с твердостью между кубическим нитридом бора и алмазом. Ультратвердый класс материалов был введен нами в 1994 г. на основании исследований для фуллеритов, превышающих по твердости алмаз. Было проведено комплексное исследование их твердости и упругих модулей, начиная с простейшего сравнительного испытания твердости ультратвердого фуллерита по отношению к алмазу. В рамках механики деформируемого твердого тела значение твердости можно связать с величиной прочности, определяемой в условиях сжимающих напряжений с боковым подпором, когда блокируется образование трещин и достигается максимально возможная прочность материала. Как правило, твердость для упруго-пластичных материалов в три раза больше прочности, т.е. предельного значения сдвигового напряжения. Поскольку дислокационные механизмы пластичности в ковалентных материалах при температурах ниже температуры Дебая (в частности, при комнатных температурах) отсутствуют или их вклад не является существенным, прочность определяется либо теоретическим предельным сдвиговым напряжением, или напряжением Пайерлса, или устойчивостью структуры. Это дает возможность, с одной стороны, провести *ab initio* вычисления прочности таких материалов, с другой стороны, позволяет оценивать прочность ковалентных материалов по величине их упругих модулей. На рисунке 1 для примера приведены данные по твердости и модулям объемного сжатия сверхтвердых и ультратвердых фуллеритов в сравнении с алмазом и кубическим c-BN. Следует, однако, заметить, что упругое состояние изотропного твердого тела описывается двумя модулями упругости.

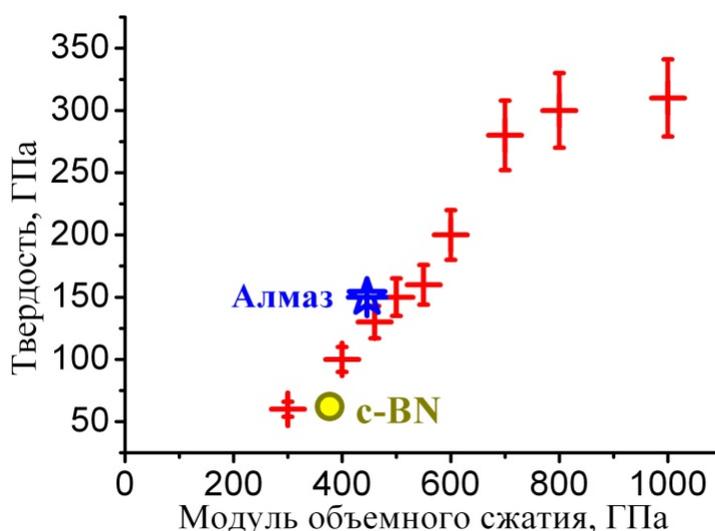


Рис. 1. Данные по твердости и модулям объемного сжатия сверхтвердых и ультратвердых фуллеритов в сравнении с алмазом и кубическим c-BN [1].

Согласно динамике решетки, тензор упругих постоянных твердого тела определяется суммированием произведений координат атомов и тензора силовых констант. Часть фаз ультратвердого фуллерита на основании исследований, проведенных с помощью

просвечивающего электронного микроскопа, была описана трехмерной полимеризацией  $C_{60}$  (3D  $C_{60}$ ) [2], что качественно объясняет существенное увеличение модуля объемного сжатия за счет расположения атомов, обеспечивающих более жесткую, чем алмаз, структуру [1]. При этом экспериментально наблюдается также увеличение силовых констант в 1,5 раза по сравнению с алмазом. Действительно, в соответствии с динамикой решетки наибольшая частота фонона  $\omega^2 \sim k/m$  ( $k$ -силовая константа,  $m$ -масса атома). Данные спектров комбинационного рассеяния света (КРС) (для алмаза  $\omega$  составляет  $1333 \text{ см}^{-1}$  и для ультратвердого фуллерита  $1550\text{-}1640 \text{ см}^{-1}$  (при возбуждении длиной волны соответственно  $458$  и  $257 \text{ нм}$ ) [3]) экспериментально показывают увеличение  $k$  для ультратвердого фуллерита в  $1,34\text{-}1,5$  раза по отношению к алмазу, что позволяет оценить модуль объемного сжатия  $B \sim 1000 \text{ ГПа}$  для 3D  $C_{60}$  [1]. Более точные *ab initio* вычисления дают значения модуля  $B$  для структур на основе 3D  $C_{60}$  и алмазных кластеров до  $1700 \text{ ГПа}$  [4].

Характерной особенностью структуры ультратвердого фуллерита является размер области когерентного рассеяния  $\sim 1 \text{ нм}$  и наличие не менее  $70\% \text{ sp}^3$  связей. Увеличение силовой константы в подобных материалах возможно за счет квантоворазмерного эффекта, как показано на примере алмазных квантовых точек (наноалмаз  $2\text{-}5 \text{ нм}$ ) [5]. Их спектры КРС, кроме алмазной линии  $1325 \text{ см}^{-1}$ , характеризуются появлением дополнительных линий  $1500\text{-}1630 \text{ см}^{-1}$  (при возбуждении длиной волны соответственно  $458$  и  $257 \text{ нм}$ ), и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Модуль объемного сжатия, измеренный методом пьезоспектроскопии при давлениях до  $70 \text{ ГПа}$  по смещению линий КРС  $1325 \text{ см}^{-1}$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ , составляет  $607 \text{ ГПа}$  (Рис. 2).

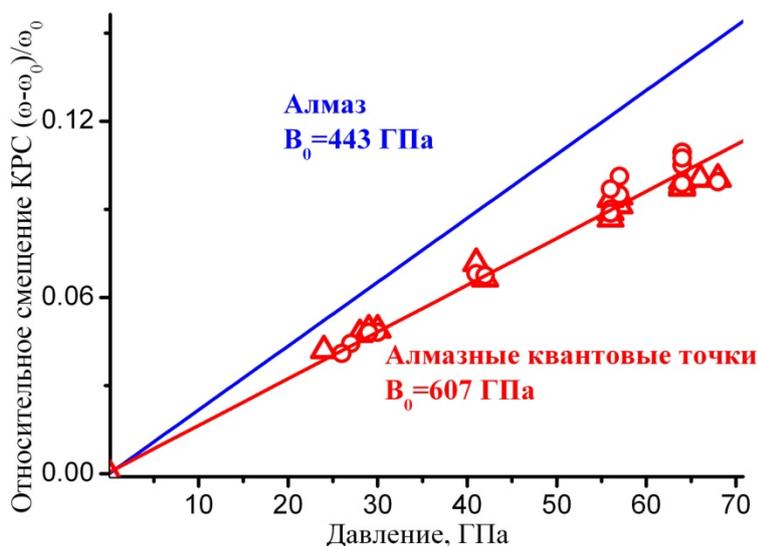


Рис. 2. Измерение модуля объемного сжатия алмазных квантовых точек методом пьезоспектроскопии при давлениях до  $70 \text{ ГПа}$  по смещению линий КРС  $1325 \text{ см}^{-1}$  (треугольники) и  $1600 \text{ см}^{-1}$  (кружки).

Модуль объемного сжатия составляет  $607 \text{ ГПа}$ . Исследования проводились в алмазной камере с наковальнями, изготовленными из  $^{13}\text{C}$  в квазигидростатических условиях нагружения

Открытие новых онионоподобных структур с плотностью выше, чем у алмаза [6] определяет одно из современных направлений создания перспективных ультратвердых материалов. Широкие возможности для промышленного синтеза ультратвердых материалов предоставляет недавно открытый каталитический синтез 3D  $C_{60}$  [3], [7].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Popov, M., B. Kulnitskiy, and V. Blank, Superhard materials, based on fullerenes and nanotubes. In Comprehensive Hard Materials, 515–538, ed. V. Sarin. 2014: Elsevier. 1800.
2. M. Popov, M.A., A. Kirichenko, B. Kulnitskiy, I. Perezhogin, E. Tyukalova, V. Blank, A catalytic depolymerization of ultrahard fullerite. J. Mater. Res., 2015. 30: p. 1772-1778.

3. Popov, M., et al., Synthesis of ultrahard fullerite with a catalytic 3D polymerization reaction of C<sub>60</sub>. Carbon, 2014. 76: p. 250-256.
4. Kvashnina, Y.A., et al., Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation. J. Phys. Chem. Lett., 2015. 6: p. 2147-2152.
5. Popov, M., et al., Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2-5 nm. Nanoscale Research Letters, 2017. 12: p. 561 (1-6).
6. Vladimir D. Blank, et al., Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds. Nanotechnology, 2018. 29: p. 115603
7. Popov, M., et al., Catalytic 3D polymerization of C<sub>60</sub>. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2018. 26: p. 465-470.

## ИЗОТОПИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ АКЦЕПТОРНОГО ЦЕНТРА В ЛЕГИРОВАННОМ БОРОМ АЛМАЗЕ

Приходько Д.Д.<sup>1,2</sup>, Тарелкин С.А.<sup>1,2</sup>, Бормашов В.С.<sup>1,2,3</sup>, Кузнецов М.С.<sup>1</sup>,  
Носухин С.А.<sup>1</sup>, Терентьев С.А.<sup>1</sup>, Галкин А.С.<sup>1</sup>, Бланк В.Д.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений,  
г. Москва

dmprikhodko@gmail.com

Фундаментальные знания о структуре электронных состояний акцепторных центров в алмазе, которые образуются при замещении атома углерода атомом бора, могут способствовать более глубокому пониманию оптических свойств полупроводникового алмаза типа Пв и, следовательно, открыть новые возможности применения такого материала. Основными методами исследования электронных состояний примесных центров в полупроводниках являются спектроскопия комбинационного рассеяния света и спектроскопия поглощения, как правило в среднем и дальнем ИК диапазоне.

Акцепторные центры в алмазе исследованы значительно хуже, чем аналогичные центры в других полупроводниках с алмазной решеткой (кремний, германий). На данный момент в алмазе экспериментально изучены и широко известны энергия ионизации акцепторного центра бора [1], основные линии поглощения в ИК диапазоне и симметрия соответствующих возбужденных состояний [2], изотопический сдвиг спектра в алмазе, синтезированном из <sup>13</sup>С [3, 4], а также 2 мэВ спин-орбитальное расщепление основного состояния и его эволюция в магнитном поле [5, 6]. Силами нашей научной группы были проведены исследования эффекта Зеемана, то есть расщепления состояний дырки, связанной с бором, в магнитном поле. [7] В работе была показана линейность расщепления основного состояния в магнитных полях до 30 Т. Однако, высокоэнергетические состояния, в частности их симметрия и времена жизни, остаются наименее исследованными.

Сложность исследования переходов в высокоэнергетические состояния заключается в их меньшей интенсивности и большей плотности состояний по шкале энергии, что приводит к повышенным требованиям к спектральному разрешению, которое в первую очередь определяется шириной спектральной линии. Однако спектры поглощения можно упростить, уменьшив количество наблюдаемых переходов. В первую очередь при температурах ниже 5 К заселенность спин-орбитально отщепленного основного состояния  $\Gamma_7(g)$  становится пренебрежимо малой, и в спектрах поглощения наблюдаются только переходы из основного состояния  $\Gamma_8(g)$ .

В донорных и акцепторных примесях в полупроводниках широко известен эффект расщепления основного состояния центра при наличии различных изотопов примеси. Данный эффект появляется из-за изменения частоты локального фонона при изменении массы замещающего атома, и, следовательно, изменения локального дипольного момента и локального электрического потенциала вокруг примеси. Наибольшее влияние такого эффекта испытывает самое локализованное состояние, то есть основное. Таким образом каждая линия спектра поглощения, которая соответствует переходу из основного состояния в возбужденное, на самом деле является дуплетом в случае бора (в зависимости от изотопного состава легирующей примеси). В мелких центрах величина расщепления очень мала (19.1 мкэВ для Si:<sup>10</sup>В и Si:<sup>11</sup>В) и для экспериментального наблюдения расщепления необходим специально подготовленный эксперимент. В случае алмаза теоретические оценки согласно работе [8] предсказывают расщепление ~1 мэВ между основным состоянием центров <sup>10</sup>В:С и <sup>11</sup>В:С, которое не зависит от

энергии перехода. Такое большое расщепление может привести к тому, что в спектре появятся дополнительные линии поглощения, связанные с изотопом  $^{10}\text{B}$ , которые затрудняют анализ спектра. Природный изотопный состав бора – 80%  $^{11}\text{B}$  и 20%  $^{10}\text{B}$ . То есть соотношение интенсивностей в дуплете будет 4:1.

В данной работе нам удалось экспериментально обнаружить изотопические линии в спектре поглощения легированного бором алмаза и определить величину расщепления.

В эксперименте были использованы образцы из легированного бором монокристаллического алмаза типа Ib. Кристаллы алмаза были синтезированы в ФГБНУ ТИСНУМ методом температурного градиента в условиях высокого давления и температуры (НРНТ). Для легирования использовались 2 типа источников бора: аморфный порошок бора с природным изотопическим составом и изотопически обогащенный оксид бора  $\text{B}_2\text{O}_3$  с содержанием  $^{11}\text{B}$  не менее 99%. Таким образом мы получили 2 набора образцов с концентрацией бора от  $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  до  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  и разным изотопическим составом примеси.

Для исследования спектров ИК поглощения из кристаллов были вырезаны (001) пластины толщиной  $\sim 300 \text{ мкм}$ . Пластины были отполированы с двух сторон с отклонением от плоскопараллельности  $\sim 1^\circ$ . Для каждого образца была вырезана металлическая маска для обеспечения прохождения ИК излучения только через центральный кубический сектор, в котором объемное распределение бора наиболее однородно.

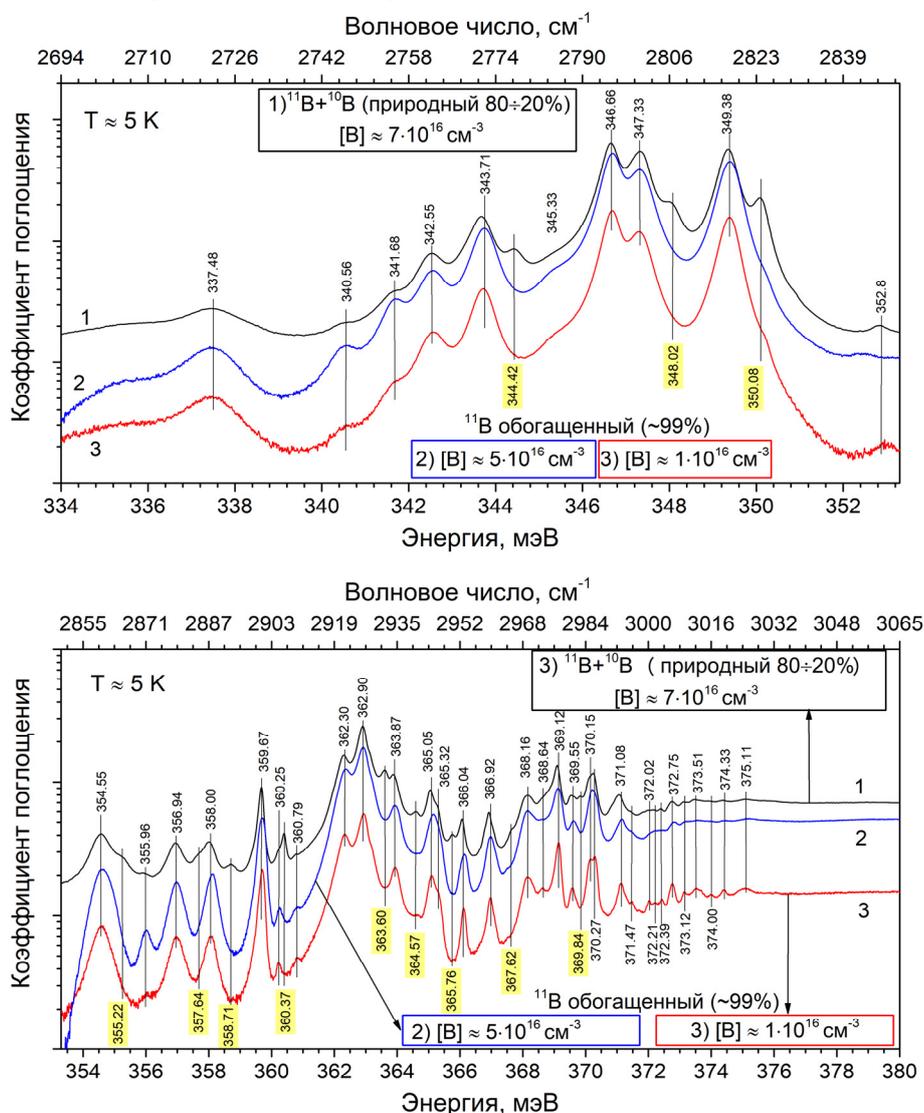


Рис. 1. Спектр поглощения легированного бором алмаза с разным изотопическим составом и концентрацией бора. 1 – природный изотопический состав, концентрация:  $\sim 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ; 2, 3 – обогащенный  $^{11}\text{B}$ , концентрация:  $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  и  $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  соответственно. На графике указаны положение разрешенных линий в мЭВ, а также помечены линии, который мы относим к изотопическим. Вертикальная ось имеет логарифмический масштаб

В ходе работы было исследовано поглощение в ИК диапазоне в зависимости от температуры при различных концентрациях примеси. Спектры поглощения при 300 К использовались для определения концентрации примеси в образце согласно работе [9].

Анализ спектров поглощения образцов показал, что наиболее подходящими с точки зрения соотношения между интенсивностью поглощения и шириной спектральной линии являются образцы с концентрацией  $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Для наблюдения изотопического расщепления использовались спектры поглощения при температуре  $\approx 5 \text{ К}$ .

На рис. 1 представлен спектр поглощения легированного бором алмаза при температуре 5 К в диапазоне энергий 334 – 380 мэВ. Общее количество разрешенных линий – 52, что является наилучшим результатом среди опубликованных работ. Согласно нашему предположению часть из них соответствует не отдельному возбужденному состоянию, а переходу в одно из состояний центра  $^{10}\text{B}$ . Такие линии поглощения должны удовлетворять трем условиям. Во-первых, находиться на расстоянии  $\sim 1 \text{ мэВ}$  от другой линии в сторону больших энергий. Во-вторых, иметь примерно в четыре раза меньшую интенсивность. В-третьих, они не должны наблюдаться в спектрах алмазов, легированных изотопически обогащенным бором. В нашем случае удалось обнаружить 12 таких линий. Они отмечены на рис. 1. Величина изотопического расщепления, согласно экспериментальным данным составляет  $0.7 \pm 0.02 \text{ мэВ}$ , что хорошо совпадает с теоретическими оценками. Несмотря на то, что в реальном спектре удалось обнаружить всего 12 изотопических линий, на самом деле таким же образом должны дублироваться все линии поглощения. В области высокой плотности состояний мы не можем различить многие из них, так как они совпадают или почти совпадают с основными линиями изотопа  $^{11}\text{B}$ . Такие совпадения приводят к искажению наблюдаемой интенсивности и ширины линий, следовательно, для аккуратных оптических исследований предпочтительно использовать алмаз, легированный изотопически чистым бором.

#### Выводы:

1. Получены спектры поглощения легированного бором алмаза с лучшим разрешением спектральных линий среди опубликованных данных. Всего разрешено более 50 линий поглощения.
2. Сравнение спектров поглощения алмазных образцов, легированных бором с природным изотопным составом и обогащенным  $^{11}\text{B}$ , позволило экспериментально измерить изотопическое расщепление  $\Delta_i = 0.7 \pm 0.02 \text{ мэВ}$ . Данное значение хорошо совпадает с теоретическими оценками ( $\sim 1 \text{ мэВ}$ ).
3. Присутствие различных изотопов бора приводит к появлению дополнительных паразитных линий в спектрах поглощения, а также к уширению или искажению интенсивности других линий при совпадении. Таким образом для аккуратных оптических исследований более предпочтителен легированный изотопически чистым бором алмаз.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Gheeraert, S. Koizumi, T. Teraji, H. Kanda and M. Nesládek, *Electronic States of Boron and Phosphorus in Diamond*, *physica status solidi (a)* 174, (1999) 39.
2. P. A. Crowther, P. J. Dean and W. F. Sherman, *Excitation Spectrum of Aluminum Acceptors in Diamond under Uniaxial Stress*, *Physical Review* 154, (1967) 772.
3. H. Kim, R. Vogelgesang, A. K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch and T. R. Anthony, *Electronic Raman and infrared spectra of acceptors in isotopically controlled diamonds*, *Physical Review B* 57, (1998) 15315.
4. H. Kim, A. K. Ramdas, S. Rodriguez and T. R. Anthony, *Electronic transitions of holes bound to boron acceptors in isotopically controlled diamonds*, *Solid State Communications* 102, (1997) 861.
5. H. Kim, M. Grimsditch, T. R. Anthony, A. K. Ramdas and S. Rodriguez, *Infrared and Raman Spectroscopy of Acceptors in Diamond: Boron Impurities*, *physica status solidi (a)* 181, (2000) 51.
6. H. Kim, A. K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch and T. R. Anthony, *Magneto-spectroscopy of Acceptors in “Blue” Diamonds*, *Physical Review Letters* 83, (1999) 3254.

7. S. A. Tarelkin, V. S. Bormashov, S. G. Pavlov, D. L. Kamenskyi, M. S. Kuznetsov, S. A. Terentiev, D. D. Prihodko, A. S. Galkin, H.-W. Hübers, et al., Evidence of linear Zeeman effect for infrared intracenter transitions in boron doped diamond in high magnetic fields, *Diamond and Related Materials* 75, (2017) 52.
8. V. Heine and C. H. Henry, Theory of the isotope shift for zero-phonon optical transitions at traps in semiconductors, *Physical Review B* 11, (1975) 3795.
9. A. T. Collins and A. W. S. Williams, The nature of the acceptor centre in semiconducting diamond, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 4, (1971) 1789.

## ВЛИЯНИЕ ГИДРОСТАТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ И ЭЛЕКТРОН-ФОНОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В КОМПЛЕКСЕ КРЕМНИЙ-ВАКАНСИЯ В АЛМАЗЕ

**Разгулов А.А.<sup>1,2</sup>, Ляпин С.Г.<sup>2</sup>, Новиков А.П.<sup>2</sup>, Екимов Е.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>2</sup> Институт физики высоких давлений им. Верещагина РАН, г. Троицк, г. Москва.

aleksandr.razgulov@phystech.edu

В последнее время оптически активные комплексы примесь-вакансия в алмазе вызывают повышенный интерес из-за возможных практических применений алмазов, содержащих такие комплексы (подробнее [1]). Актуальность работ по изучению влияния гидростатического давления на люминесценцию упомянутых комплексов связана с тем, что результаты этих исследований важны для понимания физических процессов, происходящих в комплексах. В частности, при анализе температурного смещения положений пиков бесфоновой линии (БФЛ) [2], при анализе изотопических эффектов [3], для оценки диапазона распределения локальных напряжений в образцах [4]. Ранее нашей группой уже были представлены результаты исследования влияния гидростатического давления на люминесценцию комплекса германий-вакансия (GeV) [5]. Настоящая работа представляет собой аналогичное исследование для комплекса кремний-вакансия (SiV), изоморфного комплексу GeV.

В данной работе была исследована люминесценция микроразмерных алмазов, содержащих SiV комплексы. Образцы, были получены НРНТ методом из смеси нафталина (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>) и 4 масс. % порошкового кремния при давлении 8 ГПа и температуре 1600°C, время выдержки составляло не более 10 с. Полученные образцы были обработаны в кипящей хлорной кислоте (HClO<sub>4</sub>) для удаления неалмазных фаз. Более подробно методика синтеза описана в работе [6]. Образцы были помещены в пневматическую ячейку высокого давления с алмазными наковальнями (подробнее [7]). В качестве среды, передающей давление, использовался гелий. Измерения проводились при T = 80K, в диапазоне давлений до 8.5 ГПа.

Спектр низкотемпературной люминесценции алмазов, содержащих SiV комплексы, представлен на рис 1а. Пики 737нм и 766нм приписываются БФЛ и первому вибронному пику SiV комплекса соответственно (переходы 0'→0 и 0'→1 в рамках приближения Франка-Кондона, схематически представленном на рис.1б). Пик 720нм, присутствующий на спектре, в настоящее время приписывается комплексу, состоящему из атомов кремния и бора [8].

Барическая зависимость энергии бесфоновой оптического перехода представлена на рис 2а. Полученная зависимость линейна в диапазоне достигнутых давлений, при этом барический коэффициент энергии перехода  $dE/dp = 1.02$  [мэВ/ГПа] оказался практически таким же, как и в работе [9] и втрое меньшим аналогичного коэффициента для GeV [10]. Барическая зависимость энергии квазилокального фонона (разница между положениями БФЛ и вибронного пика) от давления представлена на рис 2б. Было установлено, что энергия квазилокального фонона линейно возрастает с увеличением давления и  $dE/dp = 0.62$  [мэВ/ГПа], что в 2.5 раз больше, чем для GeV. При этом барические коэффициенты энергий квазилокальных фононов отнесенные к значениям этих энергий при P = 1 атм отличаются в 1.8. Полученные экспериментальные данные позволили оценить влияние гидростатического давления на параметр Хуанга-Риса S, характеризующий электрон-фононное взаимодействие. Было обнаружено, что параметр Хуанга-Риса уменьшается с ростом давления, что свидетельствует об уменьшении электрон-фононного взаимодействия при увеличении давления. Таким образом, несмотря на разницу в количественных характеристиках, качественная картина влияния гидростатического давления на электронную структуру и адиабатические потенциалы повторяет картину, наблюдаемую для GeV и представленную в работе [5].

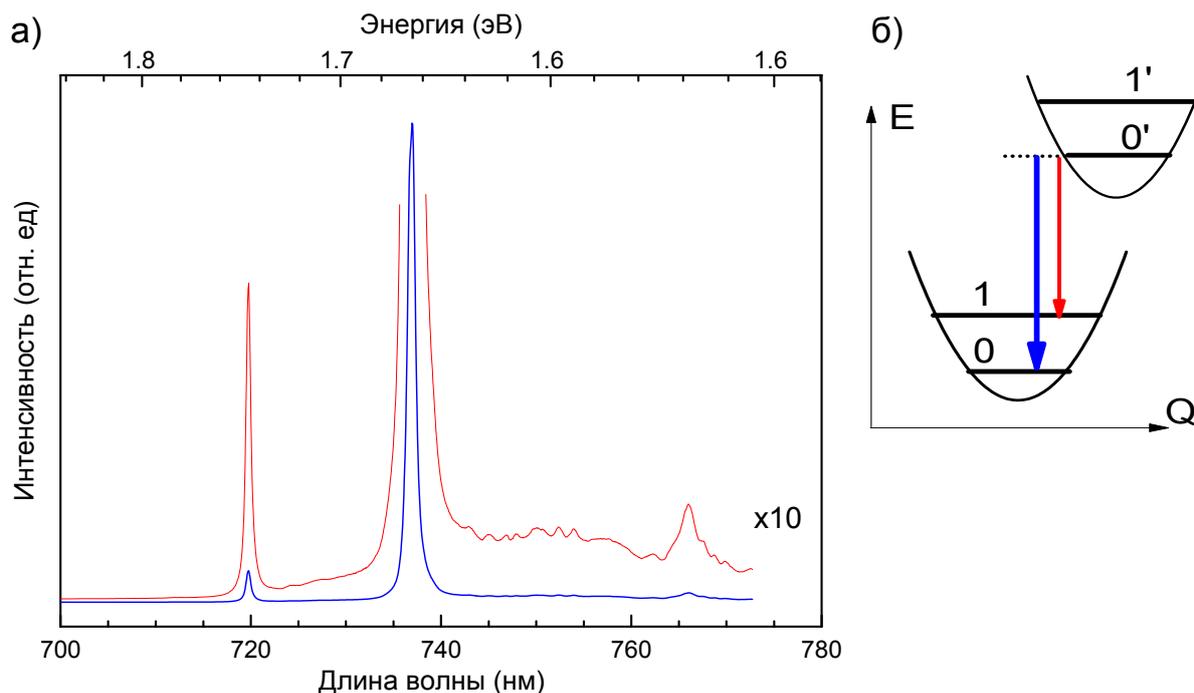


Рис. 1. а) Спектр низкотемпературной люминесценции SiV комплексов в исследованных образцах. Пики 737нм и 767нм представляют собой БФЛ и вибронный пик соответственно.  
 б) Оптические переходы в примесных комплексах в рамках приближения Франка-Кондона.

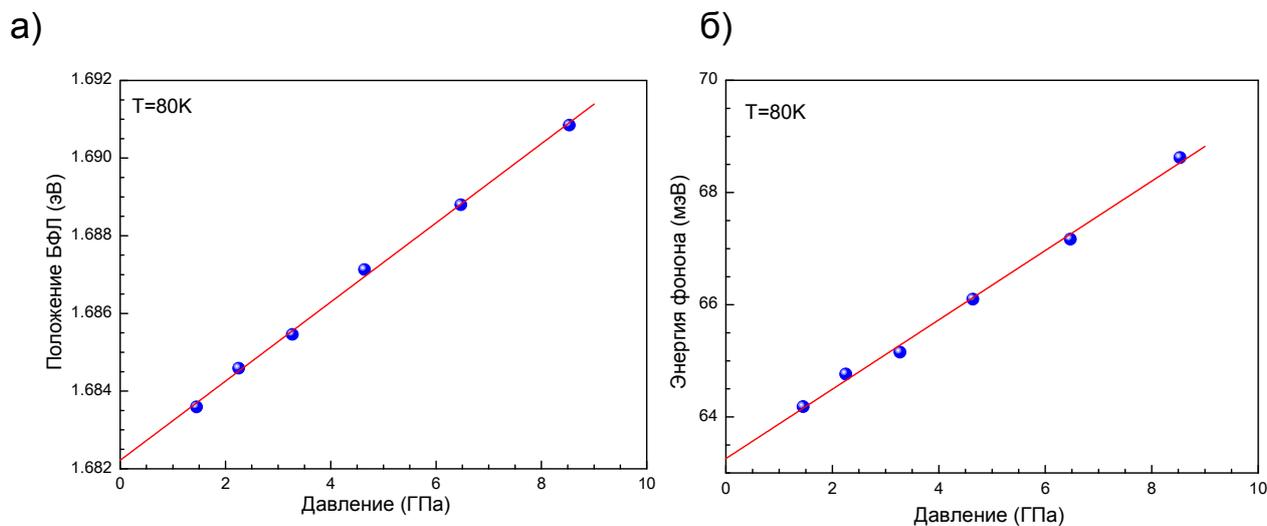


Рис. 2. а) Зависимость положения пика БФЛ от давления.  
 б) Зависимость энергии квазилокального фонона от давления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aharonovich I., Neu E., Diamond Nanophotonics // *Adv Opt Mater*, 2014. V. 2, P. 911-928.
2. Neu E., Hepp C., Hauschild M. et al., Low-temperature investigations of single silicon vacancy colour centres in diamond // *New J. Phys*, 2013. V. 15, P. 043005.
3. 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.

4. Kobayashi M., Nisida Y., High-Pressure Effects on Photoluminescence Spectra of Color-Centers in Diamond // *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1993. V. 32, Supplement 32-1, P. 279-281.
5. Разгулов А.А., Ляпин С.Г., Новиков А.П. et al. Влияние гидростатического давления на электронную структуру и электрон-фононное взаимодействие в комплексе германий-вакансия в алмазе // Сб. тез. докл. 11-ой Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». 2018. Москва, 392-393.
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. Новиков А.П., Ляпин С.Г., Стишов С.М., Ячейка высокого давления с алмазными наковальнями для оптических исследований при низких температурах // *ПТЭ*, 2019. V. 1, P. 131-136.
8. Nadolinny V., Komarovskikh A., Palyanov Y., Incorporation of Large Impurity Atoms into the Diamond Crystal Lattice: EPR of Split-Vacancy Defects in Diamond // *Crystals*, 2017. V. 7, P. 237.
9. Ильичев И.Д., Ляпин С.Г., Давыдов В.А. et al. Исследование фотолюминесценции Si-V центра в алмазе под давлением // Труды 57 й конференции МФТИ. 2014. Москва, 78–79
10. Lyapin S.G., Razgulov A.A., Novikov A.P. et al., High pressure photoluminescence studies of diamond with GeV centers // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2018. V. 9, P. 67-69.

# НАНОПОРИСТЫЕ МЕМБРАНЫ С УГЛЕРОДНЫМ ПОКРЫТИЕМ ДЛЯ УПРАВЛЯЕМОГО ТРАНСПОРТА ИОНОВ

**Рыжков И.И.<sup>1,2</sup>, Вяткин А.С.<sup>1,2</sup>, Борцова А.А.<sup>2</sup>, Кучерявый В.О.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Институт вычислительного моделирования Сибирского отделения Российской академии наук,  
г. Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

rui@icm.krasn.ru

Процессы мембранного разделения смесей широко используются в химической, топливно-энергетической, медицинской и пищевой отраслях промышленности [1]. Селективные свойства мембраны определяются физико-химическим взаимодействием компонентов смеси с мембраной и между собой. Разнообразие возможных взаимодействий наиболее ярко проявляется в мембранах с размером пор в нанометровом диапазоне (1–100 нм). Одним из современных направлений является разработка «активных» мембран, которые способны влиять на транспортные свойства целевых компонентов посредством внешнего воздействия. В случае заряженных компонентов в качестве такого воздействия может выступать электрическое поле, создаваемое проводящей поверхностью пор [2, 3].

В работах авторов [4, 5] был предложен новый тип мембран с управляемой ионной селективностью на основе нановолокон оксида алюминия Nafen диаметром порядка 10 нм, покрытых слоем углерода толщиной 3–5 нм. Исходные мембраны были получены методом вакуумной фильтрации из коллоидного раствора нановолокон Nafen (рис. 1а). Синтез углеродных слоев проводился методом химического осаждения из газовой фазы (CVD) в смеси пропана с азотом (1:15) при температуре 900°C.

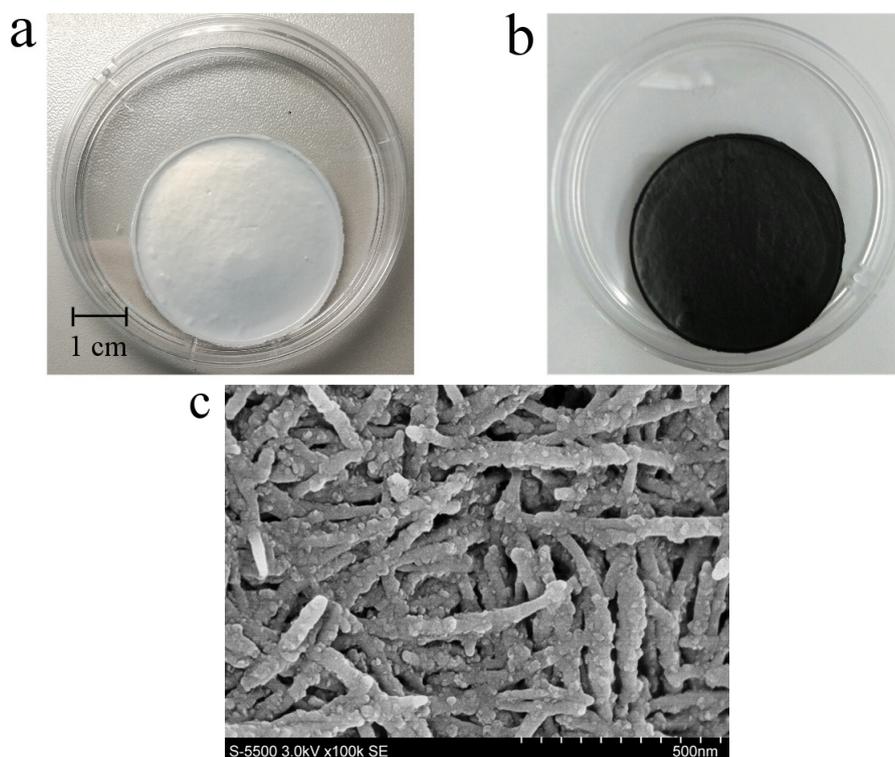


Рис. 1. Мембрана из нановолокон Nafen до (а) и после (б) нанесения углерода.  
РЭМ изображение поверхности мембраны с углеродным слоем (с)

Данная работа посвящена синтезу мембран из нановолокон Nafen с нанесением проводящего углеродного покрытия методом CVD из паров этанола, а также экспериментальному и

теоретическому исследованию управляемого транспорта ионов в полученных структурах. Нанесение углеродного покрытия на мембрану осуществлялось в трубчатой печи OTF-1500X-UL-3 (MTI, США) в смеси аргон (2000 мл/мин) – этанол (0.5 мл/мин в жидкой фазе) при температуре 900°C. Время синтеза составляло 10–20 минут. На рис. 1b показан вид мембраны после нанесения углеродного покрытия, а на рис. 1с – РЭМ изображение поверхности мембраны.

Селективность мембран по отношению к ионам в растворе может быть охарактеризована разностью потенциалов между двумя резервуарами с различными концентрациями электролита, разделенными мембраной, в отсутствие тока (мембранный потенциал). В работе было проведено экспериментальное исследование влияния потенциала, приложенного к поверхности мембраны, на ее мембранный потенциал в водных растворах хлорида калия и натрия. Эксперименты проводились в специально разработанной ячейке. Для измерения мембранного потенциала использовались 4.2 Ag/AgCl электроды, подключенные к потенциостату Пи-50-Pro (Элинс, Россия). Заданный потенциал подавался на мембрану относительно электрода сравнения 4.2 Ag/AgCl, в качестве вспомогательного электрода использовалась платиновая проволока. Измерения проводились в водном растворе KCl, концентрация которого в двух полуячейках была 1 мМ и 10 мМ соответственно.

Показано, что при изменении приложенного потенциала от +0.6 до –0.6 В мембранный потенциал непрерывно изменяется в пределах от –55 до +55 мВ, что свидетельствует о непрерывном изменении селективности мембраны в направлении от аниона к катиону. Для интерпретации экспериментальных данных построена математическая модель транспорта ионов через проводящую нанопору на основе уравнений Навье-Стокса, Нернста-Планка и Пуассона [6, 7]. Путем подгонки теоретических результатов к экспериментальным данным определен средний размер пор мембраны. Показано, что математическая модель корректно описывает наблюдаемую в эксперименте зависимость мембранного потенциала от потенциала, приложенного к поверхности мембраны.

Разработанные мембраны могут найти применение для селективного выделения ионов из растворов, в системах ультра- и нанофильтрации, а также в области электрохимических сенсоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-38-20046 мол\_а\_вед.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волков В.В., Мчедlishvili Б.В., Ролдугин В.И. и др. Российские нанотехнологии. 2008. Т. 3. № 11–12. С. 67–99.
2. Nishizawa M., Menon V.P., Martin C.R. Science. 1995. V. 258. P. 268.
3. Martin C.R., Nishizawa M., Jirage K. et al. Adv. Mater. 2001. V. 13. P. 1351.
4. Лебедев Д.В., Шиверский А.В., Симунин М.М. и др. Мембраны и мембранные технологии. 2017. Т. 7. № 3. С. 86–98.
5. Solodovnichenko V.S., Lebedev D.V., Bykanova V.V. et al. Advanced Engineering Materials. 2017. V. 19. N 11. Art. nr. 1700244.
6. Лебедев Д.В., Солодовниченко В.С., Симунин М.М., Рыжков И.И. Мембраны и мембранные технологии. 2018. Т. 8. № 3. С. 157–165.
7. Ryzhkov I.I., Lebedev D.V., Solodovnichenko V.S. et al. Physical Review Letters. 2017. V. 119. P. 226001.
8. Ryzhkov I.I., Lebedev D.V., Solodovnichenko V.S. et al. Journal of Membrane Science. 2018. V. 549. P. 616–630.



(одноосном или сдвиговом). Для дальнейшего изучения механических свойств УАФ выбираются устойчивые конфигурации, которые определяются на основании расчетов модулей жесткости. Устойчивость структуры определяется по трем критериям: релаксация, деформационная устойчивость и соответствие термодинамическим критериям. На основании этих критериев из восьми известных УАФ на основе листов графена устойчивыми являются всего две: LA3 и LA6, результаты для которых представлены далее.

Для изучения деформационного поведения УАФ на основе листов графена к устойчивым фазам было приложено гидростатическое растяжение при двух температурах 1 и 300 К. Как показал численный эксперимент, при гидростатическом растяжении имеет место изменению валентных углов или длин связей в зависимости от структурных особенностей. Температура не вносит сильных изменений в ход кривых, только сокращает время деформирования. Кривые давление-деформация показаны на рис. 2а. Для большинства УАФ можно выделить три стадии деформирования – упругую область (1-2 %), область неупругой деформации за счет структурных трансформаций (до 6-8 %) и область близкую к критической, где происходят необратимые изменения в структуре, приводящие к разрушению. Механизмы деформации были проанализированы на каждом этапе на примере структуры LA6 (рис. 2б). Поведение структуры LA3 при деформации аналогичное.

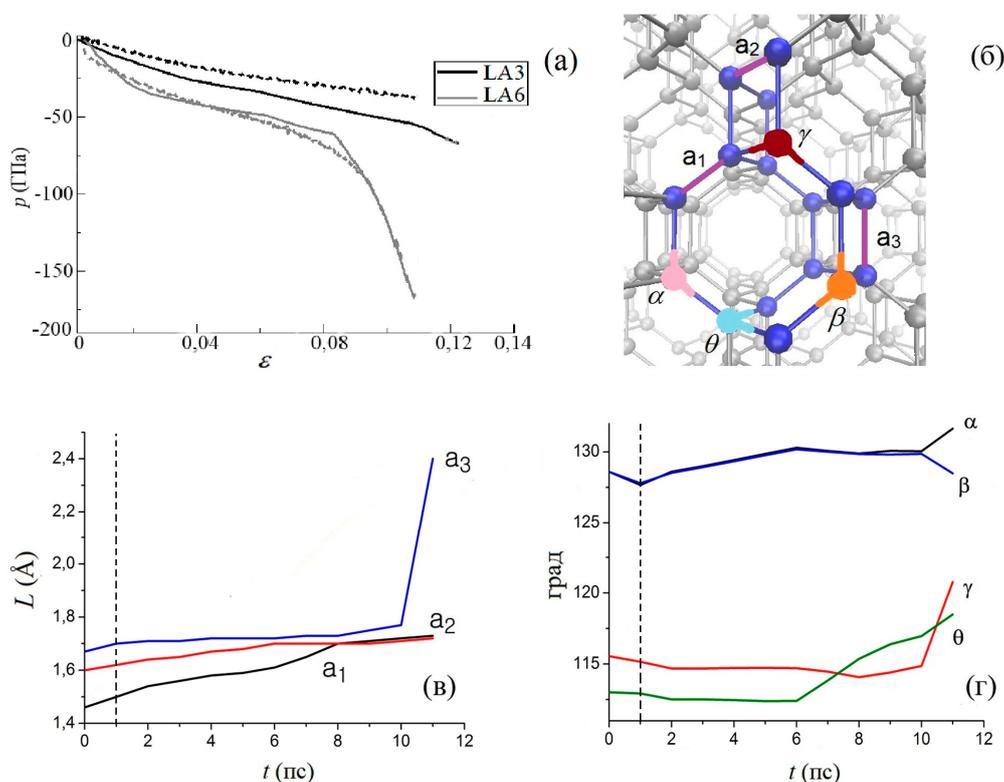


Рис. 2. (а) Зависимость гидростатического давления от деформации для устойчивых фаз при гидростатическом растяжении при температуре  $T = 1$  К (сплошная кривая) и  $T = 300$  К (пунктирная кривая). (б) Структурный элемент LA6 с обозначением связей и углов. Изменение значения длин связей (v) и ковалентных углов (г) как функция времени

На рис. 2в показана зависимость изменения длин связей от времени деформирования. Все три связи изменяются в линейном режиме, однако вблизи критического значения деформации (около 10 пс) связь  $a_3$  значительно изменяется на величину  $0,6 \text{ \AA}$ . Изменение характеризующих фазу углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  и  $\theta$  в процессе деформации показано на рис. 2г. До 6 пс деформация в основном была обусловлена постепенным удлинением всех трех связей  $a_1$ - $a_3$ , а также слабым (в пределах  $1-3^\circ$ ) изменением валентных углов. После 6 пс наибольшее изменение претерпевает угол  $\theta$ . С приближением к критической точке при  $t = 10$  пс имеет место смена механизма деформации –

происходит резкое увеличение длины связи  $a_3$ , изменение углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , при этом угол  $\theta$  также продолжает расти.

Методом молекулярной динамики изучены УАФ на основе листов графена, найдены их устойчивые конфигурации и исследовано их деформационное поведение (для устойчивых фаз LA3 и LA6). В области упругого деформирования могут быть рассчитаны константы жесткости и податливости, а также исследованы механизмы упругой деформации. Для рассмотренных фаз режим упругого деформирования сохраняется до деформации  $\varepsilon = 0,09$  для LA3 и  $\varepsilon = 0,04$  для LA6. Температура не вносит сильных изменений в ход кривых, только сокращает время деформирования. Область упругости при этом может совсем исчезать. В неупругом режиме деформация обусловлена постепенным увеличением длин валентных связей, а также изменением валентных углов в структурных элементах УАФ. На определенном этапе деформации один из валентных углов начинает изменяться сильнее и вносит наибольший вклад в процесс деформирования. В третьем режиме деформации, происходят необратимые структурные изменения, приводящие к разрыву связей. На этом этапе структура становится резко неравновесной.

*Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД-1651.2018.2).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Грешняков В.А., Беленков Е.А., Березин В.М. Кристаллическая структура и свойства углеродных алмазоподобных фаз // Челябинск: ЮУрГУ, 2012 150с.
2. Беленков Е. А., Грешняков В. А. Алмазоподобные фазы, получаемые из нанотрубок и трехмерных графитов // Физика твердого тела. 2015. Т. 57, № 6. С. 1229-1239.
3. Рысаева Л.Х., Баимова Ю.А. Слоистые структуры на основе фуллеренов // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2015. Т. 12. № 4. С. 439-443.
4. Рысаева Л.Х., Баимова Ю.А. Влияние сдвиговой деформации на механические свойства и структуру объемных углеродных структур // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. 2015. Т. 12. № 1. С. 68-71

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ НА ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ РАСПЫЛЕНИЕМ МИШЕНЕЙ НА ОСНОВЕ ХРОМА И НАНОАЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Рэйлян М.Д.<sup>1</sup>, Хрущов М.М.<sup>2</sup>, Левин И.С.<sup>2</sup>, Авдюхина В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, физический ф-т, г. Москва

<sup>2</sup> Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва

md.reilyanu@physics.msu.ru

В машиностроении традиционно используют функциональные покрытия на основе твердых материалов, таких как карбиды и нитриды ряда переходных и простых металлов. В связи с этим легированные карбидообразующими переходными металлами алмазоподобные и наноалмазные (НА) покрытия, позволяющие значительно улучшить физико-механические, износостойкие и антифрикционные характеристики упроченных ими поверхностей, могут представить значительный интерес с точки зрения их практического использования в узлах трения.

В настоящей работе с использованием ряда современных экспериментальных методик проведено комплексное исследование структуры, фазового состава и функциональных свойств легированных хромом твердых углеродных покрытий, полученных магнетронным распылением.

Структуру образцов покрытий, полученных магнетронным распылением хром-наноалмазных мишеней, исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра Thermo ARL X'TRA, оснащенного вертикальным гониометром и энергодисперсионным детектором Пельтье, на медном  $K_{\alpha}$ -излучении. Покрытия толщиной (4÷7) мкм наносили на стальные подложки, что позволяло проводить на них весь комплекс исследований структуры, механических и трибологических характеристик. Все полученные дифрактограммы предварительно обрабатывались по методике, описанной в [1]. Помимо фазового состава покрытий определяли размер ОКР – областей когерентного рассеяния (субзерен) для наблюдаемых фаз. Химический состав покрытий изучали с помощью приставки для энергодисперсионного микрорентгеноспектрального анализа в растровом электронном микроскопе. При определении фазового состава вначале по данным элементного анализа проводили выборку возможных фаз. Затем путем наложения на экспериментальную дифракционную картину штрих-рентгенограммы, отображающей угловые положения пиков конкретной фазы, рассчитанные по данным базы данных ICDD PDF-2, из списка возможных фаз с помощью программы «Match! 1.9» отбирали наиболее вероятные варианты. Функционал программы «MDI Jade 6.5» позволял синтезировать расчетную суммарную дифрактограмму для выбранного набора фаз, наличие которых предполагалось в покрытии, суммой пиков, смоделированных функциями псевдо-Войта.

Исследование микромеханических свойств проводили методом наноиндентирования (нанотвердомер NHT фирмы CSM International). Трибологические испытания покрытий были выполнены на шариковом трибометре со схемой контакта «сфера – диск» при контактных давлениях  $\sim(200\div450)$  МПа (соответствующий диапазон нагрузок – (0,02÷0,2) Н), где в качестве контртела использовали шарик из нитрида титана диаметром 6 мм. Спектры комбинационного рассеяния (КР) были получены с использованием спектрометра Horiba LabRam (возбуждающее лазерное излучение с длиной волны 532 нм).

При изготовлении образцов для исследований были использованы два типа мишеней: на основе массивного металла с наноалмазными включениями (в отверстия, высверленные в мишени, помещали наноалмазный порошок) и хром-наноалмазные мишени, полученные методом порошковой металлургии (спеченные). Для сравнения изучали также покрытия, полученные магнетронным распылением чисто хромовых мишеней.

Данные об условиях получения покрытий, типе используемой мишени, химическом и фазовом составе, размере ОКР приведены в таблице, а результаты измерений нанотвердости и трибологического тестирования конкретных покрытий – на рисунке 1.

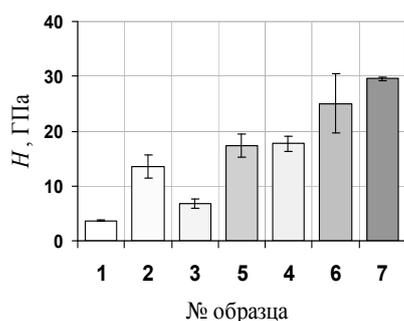
Было установлено, что, как хром, так и наблюдаемые его фазы являются наноструктурированными (размер ОКР  $D \approx (20 \div 60)$  нм). Снижение доли азота в рабочей атмосфере напыления приводит к увеличению размера  $D$  (образец №5), а ионная бомбардировка в условиях отрицательного потенциала смещения, поданного на образец, к его существенному уменьшению (образец №6).

**Таблица**

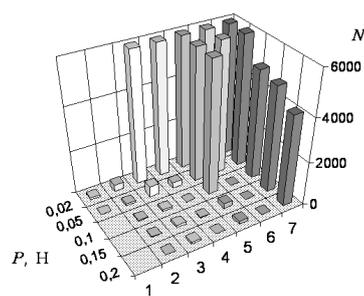
**Условия напыления, химический и фазовый состав покрытий, размеры ОКР хрома и его фаз**

№ обр.	Тип покрытия	Условия напыления	Химический состав, ат. %			Фазовый состав и объемная доля фаз	D, нм	
			Cr	C	N		Cr	фазы Cr
1	Cr	Ar	90,7	9,3	–	Cr	400	–
2	Cr + N <sub>2</sub>	Ar+N <sub>2</sub> (20 об. %)	78,2	7,5	12,2	Cr+Cr <sub>2</sub> N (64:36)	60	30
3	Cr+НА (составная)	Ar	91,3	8,7	–	Cr	35	–
4	Cr+НА + N <sub>2</sub> (составная)	Ar+N <sub>2</sub> (20 об. %)	75,9	7,6	14,3	Cr+Cr <sub>2</sub> N (37:63)	20	25
5	Cr+НА + N <sub>2</sub> (составная)	Ar+N <sub>2</sub> (12,5 об. %)	72,5	16,4	8,1	Cr+Cr <sub>2</sub> N <sub>0,39</sub> C <sub>0,61</sub> (46:54)	100	80
6	Cr+НА + N <sub>2</sub> (составная)	Ar+N <sub>2</sub> (12,5 об. %) $U_{см} = -60$ В	78,6	8,0	11,6	Cr+Cr <sub>2</sub> N (75:25)	5	10
7	Cr–НА (спекенная)	Ar	58,5	40,6	–	Cr+ Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> (60:40)	13	14

В виду того, что покрытия, полученные распылением составных хром-наноалмазных мишеней, содержали относительно небольшое количество углерода (не более 17 ат. %), при изготовлении покрытия №7 была использована мишень, полученная спеканием хромового и наноалмазного порошков. Полученное покрытие содержало уже ~ 40 ат. % углерода и помимо наноразмерных включений хрома содержало также фазу Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, доля которой по результатам количественного рентгенофазового анализа составляла около 40 об. %.



(а)



(б)

Рис. 1. Результаты микромеханических и трибологических испытаний:

(а) – нанотвердость покрытий; (б) – зависимость числа циклов  $N$  до разрушения покрытий от нагрузки  $P$ .

Из таблицы видно, что с увеличением содержания углерода в покрытии, величина  $H$  возрастает. Было установлено также, что зависимости твердости покрытий  $H$  и  $[C]+[N]$  (суммы концентраций неметаллических компонентов в них от содержания азота в аргон-азотной смеси) подобны друг другу, что указывает на существование корреляции между ними. Это означает, что величина твердости хромуглеродных покрытий, полученных распылением Cr–НА мишеней, должна возрастать при увеличении суммарного содержания в покрытии неметаллической примеси, способствующей образованию в нем соответствующих фаз внедрения.

Из анализа данных таблицы видно, что, наблюдаемые размеры ОКР хрома и его фаз внедрения достаточно близки. Зависимость нанотвердости от размеров ОКР, как хрома, так и его фаз, примерно соответствует эмпирическому соотношению Холла-Петча [2], вероятные отклонения от которого возможны лишь в области  $D < 10$  нм. Это означает, что механизм структурного упрочнения хромуглеродных покрытий, изученных в данной работе, такой же, как и в некоторых других покрытиях на основе хрома с большим размером его субзерен.

Коэффициент трения всех исследованных покрытий находился примерно на одном, достаточно высоком ( $f \sim 0,3 \div 0,35$ ), уровне и не зависел от нагрузки. Покрытие №7, в отличие от других, имеющее достаточно высокий коэффициент трения, оказалось работоспособным во всем диапазоне нагрузок  $P$ , использованных при испытаниях:  $N > 4000$  циклов при нагрузке, равной  $(0,1 \div 0,2)$  Н, что значительно превышало показатели образцов №№1–6 и может служить подтверждением перспективности использования магнетронных мишеней, полученных спеканием, для нанесения хромуглеродных покрытий с высокими функциональными свойствами.

Проведенное исследование спектров комбинационного рассеяния покрытий №№ 1-7 показало, что характер распределения в них углерода существенно отличается от наблюдаемого в алмазоподобных покрытиях, легированных хромом [3,4]. В последних матрица на основе гидrogenизированного аморфного углерода «армирована» наноразмерными частицами хрома и его фаз внедрения. Углерод, согласно данным КР, представлен в виде отдельных частиц размером  $\sim (1 \div 10)$  мкм с разным типом графито- и алмазоподобной структуры, в которых отношение  $sp^3/sp^2$ , определяемое отношением интенсивностей спектральных линий  $D$  и  $G$ , для отдельных частиц может меняться в очень широких пределах.

Различие в поведении хромуглеродных (структурное упрочнение) и алмазоподобных покрытий, содержащих включения хрома и его фаз (структурное разупрочнение) было связано нами с различиями в их структурно-фазовом состоянии. Так алмазоподобные покрытия  $a$ -C:H:Cr:N и подобные им обладают аморфной углеродной матрицей, в которой распределены наноразмерные включения кристаллических фаз, а хромуглеродные покрытия, как было установлено нами, имеют матрицу с большим содержанием хрома, зерна которой образованы смесью наноструктурированных областей, содержащих хром либо его фазы внедрения, связанные между собой той или иной степенью ориентационного соответствия. Подобное отличие характера структурного упрочнения также может означать, что в исследованных покрытиях количество свободного углерода меньше, а его распределение имеет существенно иной характер, чем в алмазоподобных покрытиях  $a$ -C:H:Cr:N [3,4].

Проведенное исследование спектров комбинационного рассеяния поверхностей дорожек трения показало присутствие на их поверхности микронного размера частиц свободного углерода с меняющейся в широких пределах степенью графитизации. Такие частицы могут играть роль твердой смазки, слои которой, образующиеся при трении, будет защищать поверхность хромуглеродного покрытия и значительно уменьшать его износ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-08-01011).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хрущов М.М., Свешников С.В. К методике рентгеновского исследования диффузного фона тонких аморфных и наноструктурированных покрытий, конденсированных на подложки // Наноинженерия. 2012. № 8. С. 37–40.
2. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / Под ред. В.И. Трефилова. Киев: Наукова думка. 1989. 256 с.
3. Левин И.С., Хрущов М.М., Марченко Е.А., Авдюхина В.М. Влияние легирования на структуру и особенности трибологического поведения вакуумных алмазоподобных покрытий // Вестник Московского университета. Серия 3: Физика, астрономия. 2016. № 2. С. 46–52.

4. Хрущов М.М., Атаманов М.В., Марченко Е.А. и др. Алмазоподобные нанокompозитные покрытия  $a$ -C:H:Cr – структурное состояние, механические и трибологические свойства // Изв. РАН. Сер. физическая. 2014. Т. 78. С. 1257-1265.

# АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ АЛМАЗА C(100)-(2×1) С ВАКАНСИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И КОМПЛЕКСАМИ «АЗОТ+ВАКАНСИЯ»

**Рязанова А.И.<sup>1,2</sup>, Львова Н.А.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, г. Москва

ryazanoa@phystech.edu

Наноалмазы, содержащие комплексные дефекты «примесь + вакансия», являются чрезвычайно перспективными и могут найти свое применение во многих областях высоких технологий. Присутствие комплексов «азот + вакансия» (NV-центров) определяет полезные свойства флюоресценции наноалмазов. [1] Одиночные дефекты «азот+вакансия» в алмазе состоят из замещающего углерод атома азота (N) и вакансии (V), расположенной в соседнем узле решетки. [2] Для использования NV-центра необходимо, чтобы он находился в алмазной частице нанометрового размера. Оптическая активность дефектов «примесь+вакансия» в наноалмазе зависит от их близости к поверхности, а также химического состава поверхностных групп. Таким образом, теоретическое изучение дефектов на поверхности алмаза, в том числе связанных с ними адсорбционных свойств, является важным как с точки зрения фундаментальной физической химии, так и для решения возникающих прикладных задач.

В нашей недавней работе [3] мы обнаружили, что наиболее устойчивым положением вакансии в приповерхностных слоях чистой поверхности C(100)-(2×1) является позиция дефекта в третьем слое непосредственно под димерным рядом верхнего слоя, а для комплексного дефекта «азот + вакансия» на чистой поверхности алмаза наиболее устойчивым состоянием является конфигурация «вакансия в третьем слое, азот в четвертом слое» [4].

В настоящей работе исследованы энергетические характеристики хемосорбции водорода на поверхность алмаза C(100)-(2×1) с вакансионными дефектами и комплексами «азот+вакансия» методами квантовой химии. Исследование проводилось с использованием полуэмпирических методов, реализованных в программном пакете MORAS, на кластере C<sub>195</sub>H<sub>112</sub>. Поверхность алмаза может быть покрыта различными химическими группами, однако моделирование гидрированной поверхности традиционно используется для определения общего эффекта пассивации [5]. Наиболее активными центрами адсорбции атомарного водорода являются атомы поверхностного «гексагона», формирующегося из атомов верхнего и второго слоя при появлении вакансии в третьем слое. В работе показано, что хемосорбция атомарного водорода будет в первую очередь проходить на поверхностных атомах «гексагона» в ближайшем окружении NV-центра в синглетном состоянии.

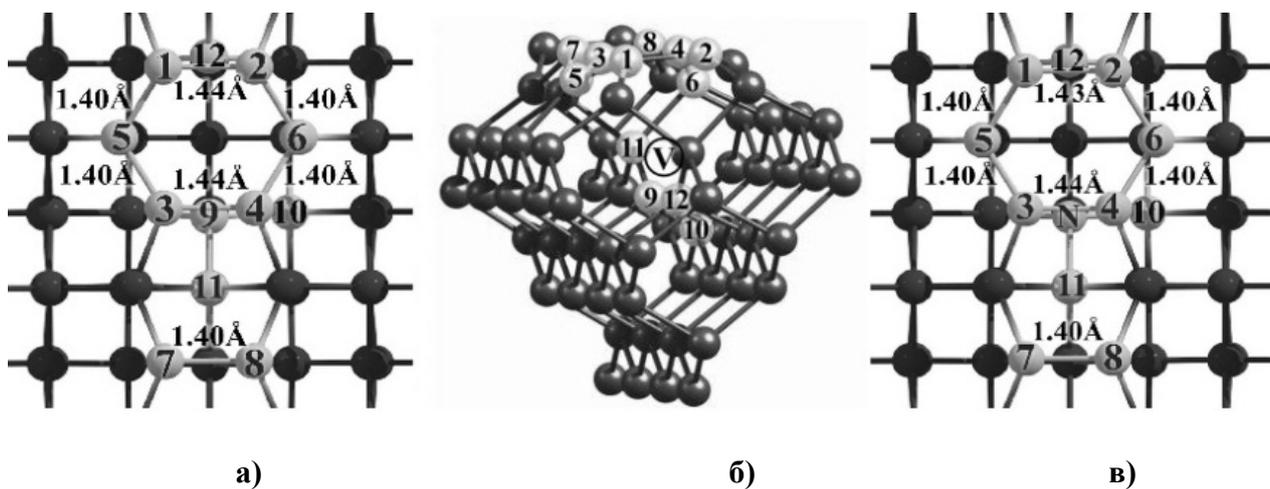


Рис. 1. Атомная структура для поверхности кластера (а) и фрагмент кластера  $C_{197}H_{100}$  (б), содержащие моновакансию в третьем слое под димерным рядом. Атомная структура поверхности кластера, содержащей NV- центр отрицательно заряженном синглетном состоянии. (в)

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tsukanov A.V. NV-centers in diamond. Part I. General information, fabrication technology, and the structure of the spectrum // Russ. Microelectr. 2012. V. 41. P. 91.
2. Jelezko F., Wrachtrup J. Single defect centres in diamond: A review // Phys. Stat. Sol.(a) 2006. V. 203. P. 3207.
3. Lvova N.A., Ponomarev O.V., Ryazanova A.I. Vacancies in the C(100)-(2x1) diamond surface layers // Comput. Mater. Sci. 2017. V. 131. P. 301.
4. Ponomarev O.V., Ryazanova A.I., Lvova N.A. Nitrogen-vacancy defects near the C (100)-(2 ×1) diamond surface // Surf. Sci. 2018. V. 667. P. 92.
5. Bradac C., Gaebel T., Naidoo N. et al. Prediction and measurement of the size-dependent stability of fluorescence in diamond over the entire nanoscale // Nano Lett. 2009. V. 9. P. 3555.

# ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЧЕШУЕК ГРАФЕНА С МЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Сафина Л.Р.<sup>1</sup>, Баимова Ю.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, г. Уфа

<sup>2</sup> Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

safli@mail.ru

Углеродные наноматериалы вызывают неугасающий интерес из-за уникального сочетания их химических и физических свойств, например, тепло- и электропроводности, большой прочности и отличных механических свойств. Такие материалы предполагается использовать в различных областях науки и техники, например, как высокопрочные материалы или в электронике для создания новых электронных устройств.

Одним из эффективных методов исследования структуры и свойств таких материалов является моделирование. Метод молекулярной динамики (МД) считается одним из эффективных способов компьютерного моделирования физических процессов и явлений на атомарном уровне. В данной работе методом молекулярной динамики было изучено взаимодействие наночастиц никеля с чешуйками графена. Моделирование проводилось с использованием пакета LAMMPS [1] с адаптированным эмпирическим потенциалом AIREBO [2]. Данный потенциал был успешно использован для исследования тепловых и механических свойств различных углеродных систем. Потенциал Морзе используется для описания парных межатомных сил Ван-дер-Ваальса. Он широко используется в моделировании различных материалов и соединений. В настоящей работе этот потенциал применялся для описания взаимодействия атомов Ni-Ni и Ni-C. Для исследования были использованы параметры потенциала, представленные в работе [3] и полученные методом *ab-initio*.

На рис.1(а-в) представлены наночастицы состоящие из 34, 382, 1192 атомов Ni, взаимодействующие с листом графена для разного времени моделирования. Чтобы проследить динамику взаимодействия углеродного наноматериала с нанокластером Ni граничные условия были выбраны свободные. Время  $t = 20$  пс считается окончательным, потому что в это время Ni<sub>1192</sub>, обернутый графеном с обеих сторон, не приводит к дальнейшим структурным изменениям. То же самое наблюдается для двух других структур. Тем не менее, для сравнения также показана полная структурная конфигурация при  $t = 160$  пс. В начальном состоянии расстояние между графеном и нижними атомами наночастицы составляет 4,8 Å. После релаксации расстояние между графеном и нижними атомами Ni равняется 2,2 Å, что близко к оптимальному межслойному расстоянию между графеном и никелевыми слоями 2,1 Å, полученные с помощью *ab-initio* моделирования [4].

При свободных граничных условиях края графена взаимодействуют с атомами Ni и происходит изменение структуры углеродного наноматериала с одновременным перестроением совершенной сферической формы наночастиц. Однако для этой системы полное покрытие не может быть достигнуто, потому что процесс сильно зависит от размера нанокластера Ni. Ni<sub>1192</sub> со средним размером может быть обернут графеном гораздо легче, чем кластер Ni<sub>34</sub>. Лист графена легко изгибается, но, тем не менее, сильная ковалентная связь внутри плоскости делает края структуры (см. рис. 1, при  $t = 160$  пс) жесткими. Чтобы полностью покрыть Ni<sub>1192</sub> дополнительно требуется внешнее воздействие (например, внешнее давление).

Для Ni<sub>34</sub> и Ni<sub>382</sub> аналогичное моделирование проводилось с помощью потенциала ReaxFF [5]. Установлено, что оба потенциала дают качественно одинаковые результаты. Тем не менее, модель с ReaxFF приводит к аналогичному результату в течение значительно более долгого времени счета. Поэтому ReaxFF больше подходит для моделирования небольших систем или процессов, происходящих в течение короткого времени моделирования. Поскольку настоящая модель разработана для изучения углеродно-никелевых систем с сотнями тысяч атомов, потенциал Морзе подходит для этих целей гораздо больше. Однако следует отметить, что модель с потенциалом

Морзе дает немного более сильное взаимодействие между наночастицами и полиморфами углерода.

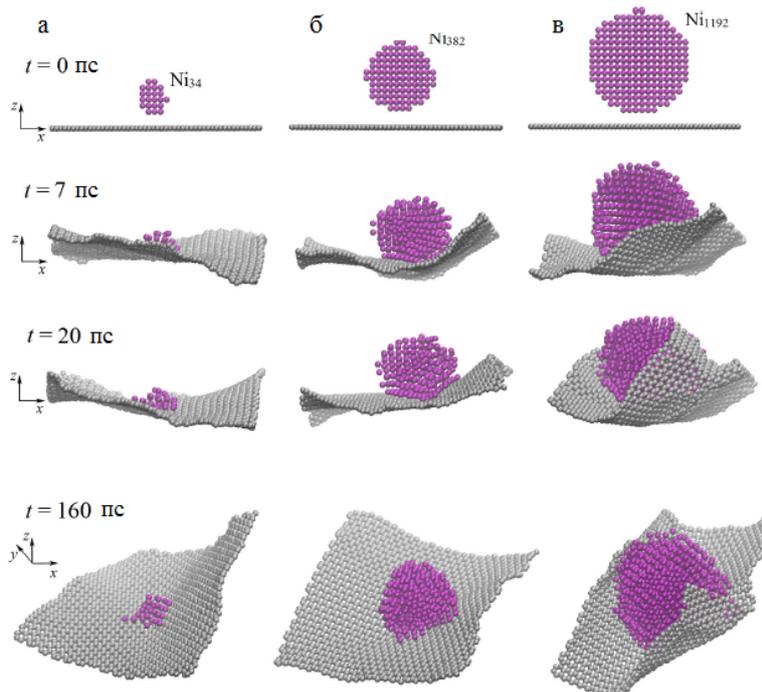


Рис. 1 Взаимодействие наночастиц (а) Ni<sub>34</sub>, (б) Ni<sub>382</sub>, (в) Ni<sub>1192</sub> с чешуйками графена для разного времени моделирования

Данная работа позволила проверить применимость простого потенциала Морзе для изучения взаимодействия наночастиц Ni с чешуйками графена. Было показано, что чешуйки графена интенсивно контактируют с металлической наночастицей, а именно: происходит ее притяжение к поверхности графена, что приводит к деформации его оболочки, и свидетельствует о высокой активности металлических наночастиц. Полученные в работе результаты могут быть использованы для исследования объемных углеродных структур, содержащих наночастицы металла в порах.

*Авторы благодарят грант Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - докторов наук (МД- 1651.2018.2).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Plimpton S., Comput J. Phys. 1995. V. 1. P. 117.
2. Stuart S., Tutein A., Harrison J. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472.
3. Katin K., Prudkovskiy V., Maslov M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // Micro and Nano Letters. 2018. V.13. P. 160.
4. Hamada, I., Otani, M. Comparative van der Waals density-functional study of graphene on metal surfaces // Physical Review B, American Physical Society (APS). 2010. P. 82.
5. Bejagam K., Singh S., Deshmukh S. Nanoparticle activated and directed assembly of graphene into ananoscroll // Carbon, Elsevier BV. 2018. V. 134, P. 43-52.

## НОВЫЕ, 3-КООРДИНАТНЫЕ МАСШТАБНЫЕ ФИЗИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР В ОБРАЗОВАНИИ И НАУКЕ

Сергутина Е.С.<sup>1</sup>, Пантюхов С.В.<sup>2</sup>, Ласточкина Т.С.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> МАОУ «Лицей №1 им. Д.С. Езерского», г. Жуковка

<sup>2</sup> АО НПП «Радий», г. Москва

<sup>3</sup> ООО «Коник», г. Санкт-Петербург

tl-cl@yandex.ru

На образовательной базе МФТИ при конструкторской поддержке ОАО НПП «Радий» разработаны новые, 3-координатные, единомасштабные учебно-научные модели кристаллических структур [1-3].

Модели аллотропных модификаций углерода изготовлены в точном масштабе увеличения 100 000 000: 1 и 200 000 000:1, где воспроизведены как параметры структуры, так и радиусы углеродных атомов. Ключевые преимущества, отличающие созданную модель от всех известных ранее образцов: точный масштаб и передача координат атомов/ионов, линейных размеров и кристаллографических углов, а также точный масштаб воспроизведения атомных/ионных радиусов в системе атомных радиусов Слейтера и в системе ионных радиусов.

«Наномасштабная линейка», градуированной в Ангстремах, позволяет производить измерения параметров структур в абсолютных единицах наномира. Разработанная конструкция позволяет в считанные минуты собрать модель известной кристаллической структуры или смоделировать новую структуру. Непрерывно пополняемый комплект моделей кристаллических структур получил рабочее название «Библиотека кристаллов».

В Библиотеке кристаллов представлены следующие аллотропные модификации углерода: альфа-графит, бета-графит, алмаз, лонсдейлит, фуллерен C<sub>60</sub>, фуллерен C<sub>70</sub>, нанотрубка NT(5,5), двойная нанотрубка 2NT {(9,0)+(18,0)}, графен.

Научную и профессиональную поддержку проекту оказали учёные МГУ, МИФИ, МИЭМ, МИТХТ, Института Кристаллографии РАН, ГЕОХИ, ИАЭ, СПбГУ, Горного университета СПб, СПбПУ, Новосибирского Технопарка, художники Российской академии живописи ваяния и зодчества, специалисты Ленинградского областного института развития образования, преподаватели Universität Regensburg, National University of Ireland, University of Manitoba.

Примеры задач на тему «Аллотропные модификации углерода».

Задача 1.

Найти в структуре алмаза шестиатомное «кольцо», подобное шестиатомному кольцу в структуре  $\alpha$ -графита. Определить структурные изменения, которые произошли с плоским, шестиатомным кольцом графита, в результате его сжатия под давлением и превращения в алмаз.

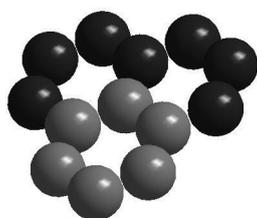


Рис.1 Шестиатомное кольцо в структуре  $\alpha$ -графита

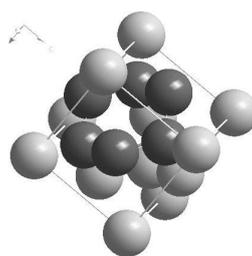


Рис.2 Шестиатомное «кольцо» в структуре алмаза

### Задача 2.

Сравнить расстояние между центрами шестиатомных колец в верхнем и нижнем слоях  $\alpha$ -графита с расстоянием между центрами диаметрально противоположных шестиатомных колец в фуллерене  $C_{60}$ .

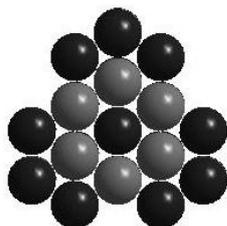


Рис. 2.  $\alpha$ -графит (а)



Рис. 3. Фуллерен  $C_{60}$  (а)

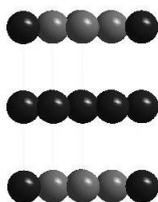


Рис. 2.  $\alpha$ -графит (б)



Рис. 3. Фуллерен  $C_{60}$  (б)

### Задача 3.

Измерить наномасштабной линейкой и сравнить: межслойное расстояние в  $\alpha/\beta$ -графите и разницу радиусов внешней и внутренней трубок в двойной нанотрубке. Прокомментировать результат.



Новые, 3-координатные масштабные модели - это учебно-научное наглядное пособие, которое позволяет в точном масштабе строить объекты наномира, и последовательно, по стадиям моделировать физические и химические процессы нанотехнологий.

Новое наглядное методическое пособие одобрено Лабораторией по работе с одаренными детьми МФТИ и рекомендовано к использованию в школах РФ. Проект прошёл апробацию на 1-м Российском Кристаллографическом конгрессе: Москва-2016, Европейском фестивале науки для школьников, Europe science on stage festival: Berlin-2016, XVII Международной региональной Научно-практической конференции школьников: СПб-2017, XLI Всероссийской научно-практической конференции школьников по химии: СПб-2017, Олимпиаде Максвелла в Образовательном центре для одарённых детей «Сириус»: Сочи-2017, Дне открытых дверей МГУ, на кафедре кристаллографии геологического факультета: Москва-2017.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Патент № 2494466 RU Наномасштабная модель кристаллической структуры вещества /G09B23/26/ Автор: С.В.Пантюхов (RU), патентообладатель: АО «НПП «Радий» (RU). Дата подачи заявки: 2012.04.20. Опубликовано: 2013.09.27
2. Патент № 2597295 RU «Набор для наномасштабного моделирования кристаллических структур с получением моделей открытого типа (варианты)» /G09B 23/26, B82B 3/00/. Автор и патентообладатель: С.В.Пантюхов(RU). Дата подачи заявки: 2015.08.24 Опубликовано: 2016.09.10
3. Патент №2618444 RU «Устройство для моделирования углеродных нанотрубок и наноконусов» \_ /G09B 23/06/. Автор и патентообладатель: С.В.Пантюхов (RU)Дата подачи заявки: 2015.08.24. Опубликовано: 2017.05.03

## ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФУЛЛЕРЕНА $C_{70}$ ПРИ ДАВЛЕНИЯХ ДО 46 ГПа

Соколовский Д.Н.<sup>1,2</sup>, Зеленовский П.С.<sup>2</sup>, Волкова Я.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ,  
г. Екатеринбург

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,  
г. Екатеринбург

sokolovskyd1@gmail.com

Физические свойства кристаллических фуллеренов демонстрируют широкие перспективы применения этих материалов в электротехнике и оптоэлектронике. Фуллерены в кристаллах характеризуются относительно невысокими энергиями связи, поэтому в фуллеритах уже при комнатной температуре наблюдаются фазовые переходы, приводящие к ориентационному разупорядочению. Воздействие высоких давлений и температур является эффективным средством для создания метастабильных фаз углерода, сильно зависящих от кристаллической структуры и гибридизации атомов. При высоких давлениях в кристаллах  $C_{60}$  и  $C_{70}$  наблюдается образование структур твердого углерода с ковалентными связями между атомами различных молекул фуллеренов, как это имеет место в алмазе [1, 2].

Измерение проводимости может дать информацию о возникновении фазовых переходов различного типа, однако, для определения природы этих переходов необходимы структурные, например, рентгеновские исследования, или КР спектроскопия. В то же время, поведение проводимости в точке фазового перехода показывает, что переход происходит во всем объеме исследуемого вещества, тогда как структурные исследования указывают только на локальную трансформацию фаз [3].

Таким образом, с целью изучения структурных преобразований, происходящих в кристаллах фуллерена  $C_{70}$  при высоких давлениях, были исследованы барические зависимости электросопротивления и термоЭДС образца  $C_{70}$ , а также температурные зависимости электросопротивления, измеренные при постоянных давлениях в диапазоне 20–46 ГПа. После проведения электрических измерений образцы были исследованы с помощью КР спектроскопии. Измерения спектров комбинационного рассеяния проводились в УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ.

Для создания высоких давлений использовалась камера высокого давления (КВД) с алмазными наковальнями типа «закругленный конус-плоскость» изготовленными из искусственных алмазов типа «карбонадо», которые являются хорошими проводниками, что позволяет исследовать электрические свойства образцов, помещенных в КВД [4]. Погрешность определения давления не превышала 10% при давлениях более 35 ГПа. Диаметр образца составлял приблизительно 200 мкм, толщина порядка 20 мкм. Градуировка КВД и технические детали подробно описаны в работах [4, 5]. Сопротивление образцов измерялось в диапазоне температур 77–400 К. Методика позволяет изучать образец при последовательном увеличении и снижении давления, выдерживать его под нагрузкой в течение длительного времени [5].

При измерении термоЭДС для создания температурного градиента нагревали верхнюю наковальню. Температуру наковален в местах контактов измеряли двумя термопарами медь-константан. Коэффициент Зеебека ( $S$ ) вычисляли, измеряя наведенную в образце разность потенциалов через медные ветви термопар. Разница температур между холодной и горячей гранями образца составляла около 1 К. Точность измерения температуры была около 0,05 К [6].

Барические зависимости сопротивления кристаллов  $C_{70}$ , полученные при давлениях до 46 ГПа и комнатной температуре, свидетельствуют о частичной обратимости преобразований, происходящих в образце. Также были выявлены особенности сопротивления при 2, 5 и 14 ГПа, которые соответствуют фазовым переходам, индуцированным высоким давлением [7, 8].

В области давлений 20–46 ГПа, наблюдается слабая зависимость электросопротивления от температуры, причем с увеличением давления она уменьшается. При давлениях ниже 28 ГПа зависимости  $R(T)$  имеют вид, характерный для невырожденных полупроводников. С точки зрения электронных свойств, фуллерены и их производные в конденсированной фазе рассматривают как полупроводники  $n$ -типа (с шириной запрещенной зоны 1,5–1,95 эВ) [9]. Характер зависимости  $R(T)$  при давлении 28 ГПа можно объяснить полимеризацией фуллерена  $C_{70}$  под давлением: полимеризация фуллеренов под давлением приводит к росту проводимости и уменьшению наклона в температурной зависимости полупроводникового типа [10].

При достижении давления 34 ГПа зависимость  $R(T)$ , становится типичной для материалов с частично заполненной зоной проводимости. Это может быть вызвано повышением доли разупорядоченных атомов углерода в образце, и частичной аморфизацией фуллеренов под давлением, как это ранее наблюдалось [7]. Сопротивление образца при этом уменьшается на два порядка.

Знак коэффициента Зеебека и его величина, при учёте особенностей  $C_{70}$  и соответствующей схеме подключения, свидетельствуют об электронном типе носителей. На первом цикле постепенного повышения давления от минимального (4 ГПа) до максимального значения (46 ГПа) и обратно до минимального (через интервалы в 2 ГПа), коэффициент  $S$  уменьшается в несколько раз. При давлении 30 ГПа в барической зависимости коэффициента Зеебека, на первом цикле, наблюдается локальный минимум. При снятии нагрузки величина  $S$  убывает на всем интервале от 46 до 4 ГПа. В двух последующих циклах увеличения и снятия нагрузки, наблюдается растущая зависимость коэффициента  $S$  при повышении давления. Подобное поведение коэффициента Зеебека, обусловлено фазовыми переходами, индуцированными высоким давлением [7, 8].

С целью установления структурных преобразований, произошедших в  $C_{70}$  под действием высокого давления, образцы были исследованы с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния. Существенные изменения в структуре наблюдаются только в образце, исследованном после эксперимента по измерению температурных зависимостей электросопротивления. На спектрах образца, снятого с алмазной наковальни, комбинационные моды  $C_{70}$  не прослеживаются, что говорит о необратимых изменениях в структуре фуллерена. В спектрах можно выделить только интенсивный пик с частотой  $1334\text{ см}^{-1}$ , который соответствует комбинационной моде алмаза. Ширина данного пика на половине максимума составляет  $17\text{ см}^{-1}$ , что значительно больше, чем у алмаза ( $\sim 3\text{ см}^{-1}$ ). Данные наблюдения свидетельствуют о получении алмазоподобной фазы углерода. КР спектры образцов, полученные после измерения барических зависимостей электросопротивления и термоЭДС, не выявили значительных структурных изменений. Таким образом, для необратимого перехода в новую фазу необходимо дополнительное воздействие температур  $\sim 400\text{ К}$ .

Исследование термоэлектрических свойств фуллерена  $C_{70}$  при давлениях до 46 ГПа показало, что образец проходит через ряд фазовых преобразований. Зависимости  $R(T)$ , полученные при 28 и 34 ГПа, а также барические зависимости термоЭДС, позволяют предположить, что при данных давлениях  $C_{70}$  проходит через стадии полимеризации и аморфизации, соответственно. При снятии нагрузки, фуллерен  $C_{70}$ , подвергнутый воздействию давлением 46 ГПа и температурой 400 К, необратимо переходит в алмазоподобную фазу, что было подтверждено с помощью КР спектроскопии.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ (№ 16-02-01137 и № 16-02-00857).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Soldatov A.V. et al. Science. 2001. V. 293. P. 680.
2. Blank V.D. et al. Carbon. 1998. V. 36. N 4. P. 319.
3. Тихомирова Г.В., Бабушкин А.Н. Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 4. С. 618.
4. Yakovlev E.N. et al. Rev. Phys. Chem. Japan. 1980. V. 50. P. 243.
5. Babushkin A.N. High Press. Res. 1992. V. 6. P. 349.

6. Мельникова Н.В. и др. Физика твердого тела. 2018. Т. 60. № 3. С. 490.
7. Liu D. et al. J. Phys. Chem. C. 2011. V. 115. P. 8918.
8. Мелетов К.П., Максимов А.А., Тартаковский И.И. ЖЭТФ. 1997. Т. 111. С. 262.
9. Saito S., Oshiyama A. Phys. Rev. Lett. 1991. V. 66. N 20. P. 2637.
10. Makarova T.L. et al. Carbon. 2001. V. 39. P. 2203.

# СЕНСОР НАПЫЛЕНИЯ ТОНКИХ И СВЕРХТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОАВ-РЕЗОНАТОРА НА АЛМАЗНОЙ ПОДЛОЖКЕ

Сорокин Б.П.<sup>1,2</sup>, Новосёлов А.С.<sup>1,2</sup>, Квашнин Г.М.<sup>1</sup>, Лупарев Н.В.<sup>1</sup>,  
Шпилов А.Б.<sup>1,2</sup>, Асафьев Н.О.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

bpsorokin1953@yandex.ru

Современные сенсоры позволяют детектировать адсорбцию нескольких молекул на поверхности. Например, в работе [1] регистрировали концентрацию различных газов на уровне одной миллиардной доли. Такая высокая разрешающая способность была достигнута благодаря уникальным свойствам графена. В других работах устройства способны взвешивать вирусные частицы массой в несколько фемтограмм ( $10^{-15}$  г) [2]–[4]. Одним из методов измерений является регистрация изменения резонансной частоты устройства, например, в колеблющейся пластинке микронных размеров или в объёмных акустических резонаторах (ОАВ-резонатор). Рекордная чувствительность измерений массы в несколько аттограмм ( $10^{-18}$  г) была продемонстрирована в работах [5], [6]. Высокая точность измерений требует специальных условий – высокой стабильности температуры, высокого вакуума, низких температур, специальной подготовки образцов и проч. Кроме того, часто для таких устройств важна многоразовость применения. Поэтому, несмотря на достигнутые результаты, вопрос разработки высокочувствительных сенсоров массы остается актуальным.

Самым известным и хорошо исследованным на сегодня устройством для измерения массы и толщины тонких пленок является кварцевый микробаланс, первое применение которого началось около полувека назад [7]. Это устройство представляет собой кварцевую пластинку между металлическими электродами. Чувствительность таких устройств колеблется в пределах  $10^8 - 10^{10}$  Гц\*см<sup>2</sup>/г [8], [9]. Для измерения концентрации газов используют сенсоры на основе поверхностных акустических волн. Их чувствительность – около  $10^9$  Гц\*см<sup>2</sup>/г [10].

Кроме них, в этой области пристальное внимание получили тонкопленочные резонаторы (FBAR) благодаря более высокой чувствительности  $10^{11}$  Гц\*см<sup>2</sup>/г и с возможностью регистрации массы до  $10^{-9}$  г/см<sup>2</sup>. Имеются также устройства на микрокантилеверах, изготовленные из кремния по технологии МЭМС.

Ранее нами были исследованы высокодобротные СВЧ резонаторы на объёмных волнах с алмазными подложками с операционными частотами до 20 ГГц [11]. Поскольку чувствительность резонансных сенсоров напыления массы пропорциональна операционной частоте, ожидалось, что применение таких резонаторов может оказаться полезным в приложении к измерениям толщин тонких и сверхтонких пленок.

Для достижения поставленной цели использовалась следующая схема эксперимента. На алмаз (рис.1) со структурой «Al/AlN/Mo/(100) алмаз/М» на свободную поверхность наносилась пленка металла М и регистрировалось изменение резонансной частоты и добротности с контролем толщины пленки методом АСМ.

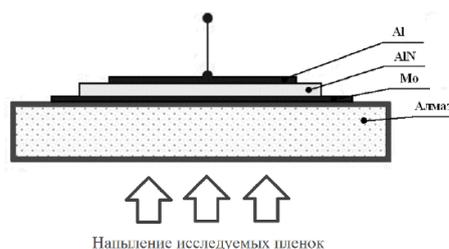


Рис. 1. Схема работы сенсора. ОАВ-резонатора и напыление на него исследуемой пленки

В качестве напыляемых материалов использовали алюминий и молибден. Для предсказания и обоснования экспериментальных результатов использовали две теоретических модели. Первая была построена на основе FEM моделирования в среде Comsol Multiphysics, вторая представляла собой численный расчет экстремумов электрического импеданса пятислойной структуры «Al/AlN/Mo/(100) алмаз/Me». Зависимость сдвига частоты резонанса от толщины пятого слоя в общем случае является нелинейной. На графиках (рис. 2) приведены расчётные и экспериментальные зависимости сдвига частоты обертонов для пленок из алюминия и молибдена, по оси абсцисс толщина пленки выражена в относительных значениях – в долях длины волны.

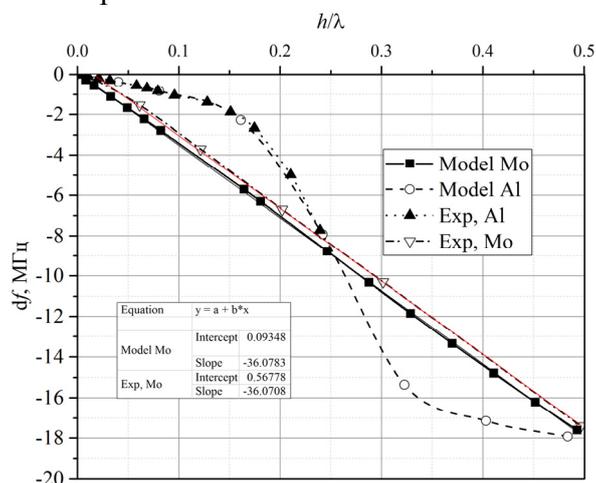


Рис. 2. График сравнения экспериментальных и численных данных для пленок алюминия и молибдена. По оси абсцисс отложена относительная толщина пленки, по оси ординат – смещение частоты выбранного обертона

На графиках видно хорошее согласие с компьютерными моделями. Следует отметить качественное различие кривых: для Мо уменьшение частоты происходит прямо пропорционально толщине плёнки, в то время как для Al имеется выраженное отклонение от линейной зависимости. В последнем случае при  $h/\lambda \sim 0.25$  реализуются условия сдвига фазы акустической волны в такой плёнке на  $90^\circ$  (четвертьволновая акустическая пластинка). Такое поведение объясняется малым различием акустических импедансов молибдена  $Z_{Mo} = 58 \cdot 10^6$  и алмаза  $Z_{алмаз} = 61 \cdot 10^6$  кг/с·м<sup>2</sup>, тогда как для алюминия  $Z_{Mo} \sim Z_{алмаз} \gg Z_{Al}$ . В связи с этим, акустическая волна проходит из алмаза в Мо-плёнку почти без отражения, а в случае контакта алмаз-Al отражение будет значительным и зависящим от набега фазы в плёнке. Можно утверждать, что для ОАВ-резонатора на алмазе Мо-плёнка является массовой нагрузкой, прямо пропорционально уменьшая частоту обертона с ростом толщины, а плёнка из алюминия представляет собой своеобразную импедансную нагрузку. Исходя из полученных зависимостей, были вычислены параметры чувствительности сенсоров, которые приводятся в табл. 1 вместе с данными аналогичных сенсоров других авторов.

Таблица 1

**Сравнение результатов чувствительности сенсоров**

Авторы	$f$ , МГц	$r_m$ , г/Гц·см <sup>2</sup>	$\Delta m$ , пг	Примечание
[10]	300	$4 \cdot 10^{-10}$	1000 см <sup>-2</sup>	ПАВ-сенсор, расчит. значения
[9]	9	$3 \cdot 10^{-11}$	5000 см <sup>-2</sup>	Кварцевые микровесы
[12]	900	$3 \cdot 10^{-12}$	1000	Тонкопленочный ОАВ-резонатор
[13]	0.085	$1 \cdot 10^{-13}$	1	МЕМС-сенсор
[6]	32	$3 \cdot 10^{-19}$	0,000001	МЕМС-микрочантилевер на кремнии при 17 К и высоком вакууме
Образец A11.9	900	$60 \cdot 10^{-12}$	60	Композитный ОАВ резонатор на алмазной подложке (данная работа)
Образец A27.4	900	$7.5 \cdot 10^{-12}$	7.5	
Образец A11.9	7900	$0.9 \cdot 10^{-12}$	0.9	

Меньшая чувствительность для алюминия обусловлена измерениями на менее крутой части кривой. В случае измерения чувствительности на крутом участке чувствительность будет превышать значения для пленки из молибдена.

Впервые на основе композитных ОАВ-резонаторов с алмазными подложками разработаны и изготовлены прототипы сенсоров с массовой чувствительностью на единицу площади  $10^{-12}$  г/(Гц·см<sup>2</sup>). Параметры разработанных сенсорных элементов не уступают известным акустоэлектронным сенсорам на основе тонкопленочных и ПАВ-резонаторов, а также МЭМС-сенсорам, при этом сохраняются возможности улучшения характеристик и достижения результатов, превосходящих рассмотренные благодаря использованию на порядок и более высоких операционных частот. Разработанные прототипы имеют важные преимущества перед акустоэлектронными сенсорами других типов, обладая высокой химической и биологической инертностью рабочей поверхности, устойчивостью к температурным нагрузкам (в перспективе – до 600 град. Цельсия) и, наконец, возможностью многократного применения.

*Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-10293) с использованием оборудования ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСХУМ), соглашение 14.593.21.0007 Министерства образования и науки РФ (ID RFMEFI59317X0007).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. Schedin et al., “Detection of individual gas molecules adsorbed on graphene,” *Nat. Mater.*, vol. 6, no. 9, pp. 652–655, 2007.
2. L. Johnson, A. K. Gupta, A. Ghafoor, D. Akin, and R. Bashir, “Characterization of vaccinia virus particles using microscale silicon cantilever resonators and atomic force microscopy,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 115, no. 1, pp. 189–197, 2006.
3. B. Ilic, D. Czaplewski, H. G. Craighead, P. Neuzil, C. Campagnolo, and C. Batt, “Mechanical resonant immunospecific biological detector,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 3, pp. 450–452, 2000.
4. N. V. Lavrik and P. G. Datskos, “Femtogram mass detection using photothermally actuated nanomechanical resonators,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 16, pp. 2697–2699, 2003.
5. V. R. Dantham, S. Holler, V. Kolchenko, Z. Wan, and S. Arnold, “Taking whispering gallery-mode single virus detection and sizing to the limit,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 101, no. 4, 2012.
6. K. L. Ekinci, X. M. H. Huang, and M. L. Roukes, “Ultrasensitive nanoelectromechanical mass detection,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 84, no. 22, pp. 4469–4471, 2004.
7. G. Sauerbrey, “Verwendung von Schwingquarzen zur Wägung dünner Schichten und zur Mikrowägung,” *Zeitschrift für Phys.*, vol. 155, no. 2, pp. 206–222, 1959.
8. C. S. Lu and O. Lewis, “Investigation of film-thickness determination by oscillating quartz resonators with large mass load,” *J. Appl. Phys.*, vol. 43, no. 11, pp. 4385–4390, 1972.
9. M. Muratsugu et al., “Quartz Crystal Microbalance for the Detection of Microgram Quantities of Human Serum Albumin: Relationship Between the Frequency Change and the Mass of Protein Adsorbed,” *Anal. Chem.*, vol. 65, no. 20, pp. 2933–2937, 1993.
10. W. Wen, H. Shitang, L. Shunzhou, L. Minghua, and P. Yong, “[SAW] Enhanced sensitivity of SAW gas sensor coated molecularly imprinted polymer incorporating high frequency stability oscillator,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 125, no. 2, pp. 422–427, 2007.
11. B. P. Sorokin et al., “Excitation of hypersonic acoustic waves in diamond-based piezoelectric layered structure on the microwave frequencies up to 20 GHz,” *Ultrasonics*, vol. 78, pp. 162–165, Jul. 2017
12. Johnston, M. L., Kymissis, I., & Shepard, K. L. FBAR-CMOS oscillator array for mass-sensing applications. *IEEE Sensors Journal*, 10(6), 1042–1047. (2010)
13. Gupta, A., Akin, D., & Bashir, R. Resonant mass biosensor for ultrasensitive detection of bacterial cells. In H. Becker & P. Woias (Eds.) (2003). (Vol. 4982, p. 21)

# В ПОИСКАХ УГЛЕРОДА С ПОВЫШЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЖЁСТКОСТЬЮ

Сорокин П.Б., Попов М.Ю., Бланк В.Д.

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

PBSorokin@tisnum.ru

В представленном докладе будет освещена проблема существования углеродных материалов с повышенной механической жёсткостью. Будут обсуждены как литературные данные, так и наши оригинальные работы в которых было показано увеличение модулей упругости материалов как на основе фуллеренов, так и поликристаллических материалов. Будет обсуждена роль наноструктурных эффектов, ведущих к увеличению жёсткости всего углеродного материала.

Данная проблема широко обсуждается, начиная с расчёта модуля объёмного сжатия отдельной молекулы фуллерена (903 ГПа) и гипотетического материала, образованного  $C_{60}$  [1]. В настоящее время можно выделить два основных способа получения сверхтвёрдых материалов. К первой группе можно отнести получение углеродной структуры, состоящей из поликристаллов алмаза нанометрового размера. Так, в работах [2–4] сообщалось об экспериментальном получении углеродных поликристаллов твёрже алмаза, при этом ряд теоретических данных описывают возможную природу высокой механической жёсткости таких материалов [3,5,6].

Вторая ветвь исследований посвящена аморфным материалам, имеющим в своей основе нанокластеры из полимеризованных молекул фуллеренов. Начало данным исследованиям положила серия экспериментальных результатов, полученных в ФГБНУ ТИСНУМ [7,8], в которых сообщалось о получении сверхтвёрдой фазы углерода на основе фуллерена  $C_{60}$ , названной с твёрдостью до 310 ГПа по Виккерсу [9] (для алмаза данная величина составляет 137 ГПа). Данные работы стимулировали широкомасштабные исследования по всему миру. Данному материалу был посвящён целый ряд теоретических исследований [10–14].

Рекордные значения модулей упругости имеют не только трёхмерные, но и низкоразмерные материалы. Известно, что модуль упругости  $C_{11}$  графена составляет 1100 ГПа, что превышает соответствующие значения для углеродных нанотрубок, алмаза и других материалов. Жёсткость графена может быть увеличена в значительной степени при внедрении в его структуру дефектов, что было изучено теоретически [15–18] и экспериментально [19,20].

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. S. Ruoff and A. L. Ruoff, Appl. Phys. Lett. 59, 1553 (1991).
2. T. Irifune, A. Kurio, S. Sakamoto, T. Inoue, and H. Sumiya, Nature 421, 599 (2003).
3. K. Tanigaki, H. Ogi, H. Sumiya, K. Kusakabe, N. Nakamura, M. Hirao, and H. Ledbetter, Nat. Commun. 4, 2343 (2013).
4. Q. Huang, D. Yu, B. Xu, W. Hu, Y. Ma, Y. Wang, Z. Zhao, B. Wen, J. He, Z. Liu, and Y. Tian, Nature 510, 250 (2014).
5. J. S. Tse, D. D. Klug, and F. Gao, Phys. Rev. B 73, 140102(R)(4) (2006).
6. S. V. Erohin and P. B. Sorokin, Appl. Phys. Lett. 107, 121904 (2015).
7. V. D. Blank, S. G. Buga, G. A. Dubitsky, N. R. Serebryanaya, M. Y. Popov, and B. Sundqvist, Carbon 36, 319 (1998).
8. V. Blank, M. Popov, G. Pivovarov, N. Lvova, K. Gogolinsky, and V. Reshetov, Diam. Relat. Mater. 7, 427 (1998).
9. V. Blank, S. Buga, G. Dubitsky, N. Serebryanaya, M. Popov, and V. Prokhorov, in *Perspect. Fuller. Nanotechnol.*, edited by Eiji Osawa (Kluwer Academic Press, Dordrecht, 2002), pp. 223–233.

10. E. Burgos, E. Halac, R. Weht, H. Bonadeo, E. Artacho, and P. Ordejón, *Phys. Rev. Lett.* 85, 2328 (2000).
11. S. Berber, E. Osawa, and D. Tománek, *Phys. Rev. B* 70, 085417(6) (2004).
12. C. A. Perottoni and J. A. H. da Jornada, *Phys. Rev. B* 65, 224208(6) (2002).
13. Y. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, M. Y. Popov, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhogin, E. V. Tyukalova, L. A. Chernozatonskii, P. B. Sorokin, and V. D. Blank, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 2147 (2015).
14. Y. A. Kvashnina, A. G. Kvashnin, L. A. Chernozatonskii, and P. B. Sorokin, *Carbon* 115, 546 (2017).
15. A. G. Kvashnin, P. B. Sorokin, and D. G. Kvashnin, *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostructures* 18, 497 (2010).
16. D. G. Kvashnin and P. B. Sorokin, *J. Phys. Chem. Lett.* 6, 2384 (2015).
17. Z. Song and Z. Xu, *Extreme Mech. Lett.* 6, 82 (2016).
18. Z. Song, V. I. Artyukhov, J. Wu, B. I. Yakobson, and Z. Xu, *ACS Nano* 9, 401 (2015).
19. G. López-Polín, C. Gómez-Navarro, V. Parente, F. Guinea, M. I. Katsnelson, F. Pérez-Murano, and J. Gómez-Herrero, *Nat. Phys.* 11, 26 (2014).
20. J. Xu, G. Yuan, Q. Zhu, J. Wang, S. Tang, and L. Gao, *ACS Nano* 12, 4529 (2018).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО УГЛЕРОДОСОДЕРЖАЩЕГО МАТЕРИАЛА ПРИ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

**Стебелева О.П.<sup>1</sup>, Кашкина Л.В.<sup>1</sup>, Петраковская Э.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

<sup>2</sup> Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН, г. Красноярск

opstebeleva@mail.ru, sfugeo@mail.ru

В работе исследованы композиты (высококонцентрированная водоугольная суспензия, ВС) на основе природного углеродосодержащего материала (Канско-Ачинский бурый уголь), при комбинированном использовании кавитационной активации дисперсионной фазы ВС и СВЧ – обработке дисперсной фазы ВС. Была применена порошковая технология модификации (добавка в ВС малых концентраций наночуглерода Т-900).

Активация воды (получение кавитационно-активированной воды) проводилась в гидродинамическом генераторе роторного типа с регулируемой скоростью вращения ротора. Обработывали дистиллированную воду ГОСТ 6709-72 при 20 °С в течение 5 мин при скорости вращения ротора 10 000 об/мин. Описание исследуемых образцов приведено в табл. 1.

**Таблица 1**

**Состав и режимы получения ВУТ\***

Образец	Дисперсионная фаза	V, мл	M, г	Δm, г	ω, об/мин	Кавитация	τ <sub>к</sub> , с	τ <sub>свч</sub> , с
ВУТ1	ДВ	75	75	–	10000	+	3	–
ВУТ2	КВ	75	75	–	10000	+	3	–
ВУТ3	ДВ	75	73,5	1,5	10000	+	3	–
ВУТ4	ДВ	75	73,5	1,5	5000	–	3	–
ВУТ5	ДВ	75	75	–	5000	–	3	1
ВУТ6	ДВ	75	75	–	10000	+	3	1
ВУТ7	ДВ	75	75	–	5000	–	3	2
ВУТ8	ДВ	75	75	–	10000	+	3	2

\*ВУТ (водоугольное топливо) – водоугольная суспензия ВС при больших концентрациях (более 50% масс.) дисперсной фазы, ДВ – дистиллированная вода, КВ – кавитационно-активированная вода, V – объем дисперсионной фазы, M – масса дисперсной фазы (тонкий полидисперсный угольный порошок с бимодальным распределением частиц по размерам: для ВУТ1 – 50...3,5 мкм, для ВУТ2 – 50...3,8 мкм), Δm – масса добавки наночуглерода Т-900, ω – угловая скорость вращения ротора, τ<sub>к</sub> – время вращения ротора, τ<sub>свч</sub> – время СВЧ-сушки угольного порошка, СВЧ-обработка (мощность 850 Вт) в течение 2 мин.

Концентрации антропогенных выбросов при сжигании ВУТ (CO<sub>2</sub>, CO, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>) измерены на многокомпонентном газоанализаторе «ТЕСТ». Зонд газоанализатора подводился к навеске ВУТ (1,5–2,0 г), расположенной на металлической сетке в центре муфельной печи, разогретой до 800 °С. Средние значения выбросов оксидов азота, серы, углерода в процессе горения ВУТ и угля представлены в табл. 2-3, на рис. 1.

**Таблица 2**

**Средние значения выбросов оксидов азота, серы, углерода в процессе горения ВУТ и угля**

Образец	NO <sub>x</sub> , ppm	SO <sub>2</sub> , ppm	CO <sub>2</sub> , %	CO, ppm
ВУТ1	49,32	20,16	1,46	15141,1
ВУТ2	30,58	20,20	1,27	15122
ВУТ3	55,1	134,70	1,62	14381,25
ВУТ8	55,09	39,62	1,44	14000
УГОЛЬ	72,38	155	2,09	15500

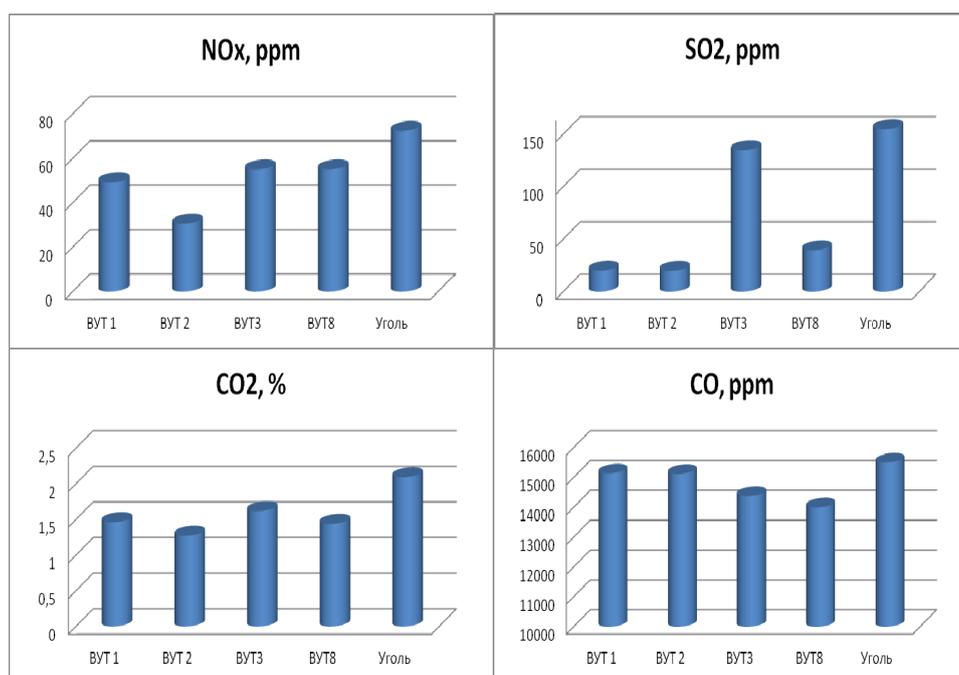


Рис. 1. Средние значения выбросов оксидов азота, серы, углерода в процессе горения ВУТ

Таблица 3

**Снижение средних величин выбросов антропогенных газов при горении ВУТ относительно угля**

Образец	$\Delta X^*$ (NO <sub>x</sub> )	$\Delta X$ (SO <sub>2</sub> )	$\Delta X$ (CO <sub>2</sub> )	$\Delta X$ (CO)
ВУТ1	32	87	30	2,3
ВУТ2	57,8	87	39,2	2,4
ВУТ3	23,87	13,1	22,49	7,2
ВУТ8	23,89	74,4	31	9,7
УГОЛЬ	100	100	100	100

$\Delta X = (100 - \Delta)\%$ ,  $\Delta$  – доля выбросов газов ВУТ относительно выбросов газов угля:  $\Delta = (\text{масса выброса ВУТ} / \text{масса выброса угля}) * 100\%$  по каждому газу. Выбросы газов при горении угля взяты за 100%.

Как следует из полученных экспериментальных данных, кавитационная обработка ВУТ2 позволяет снижать величину выбросов NO<sub>x</sub> свыше 50% относительно угля, т.е. обеспечивает низкий уровень выбросов окислов азота. Величина NO<sub>x</sub> для ВУТ2 по сравнению с ВУТ1 уменьшилась в 1,6 раза (см. табл. 3). Одной из причин такого снижения может быть увеличение времени полного сгорания ВУТ2 (рис.2, [1]). СВЧ обработка дисперсной фазы ВУТ8 снижает величину выбросов SO<sub>2</sub> более чем на 70%. При горении ВУТ8 выбросы SO<sub>2</sub> меньше в 3 раза, чем для ВУТ3. Добавка Т-900 в водоугольное топливо с кавитационно-активированной дисперсионной фазой (ВУТ3) снижает выбросы парникового газа CO<sub>2</sub> относительно выбросов угля на 23%.

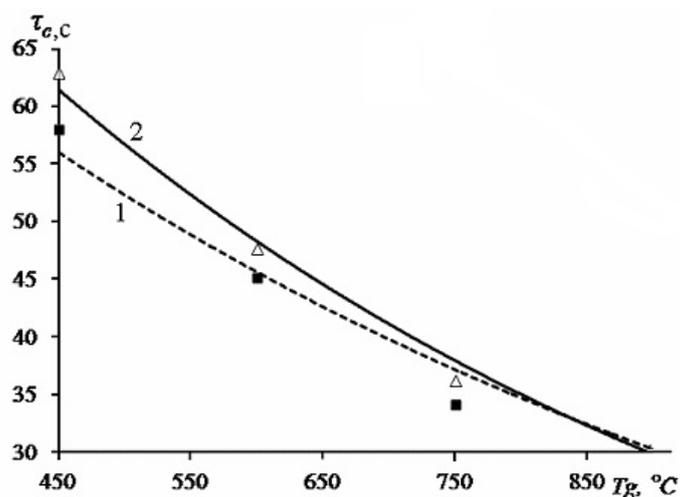


Рис. 2. Время полного сгорания  $\tau_c$  капли (1) ВУТ1 и (2) ВУТ2 [1]

Уголь в энергобалансе РФ составляет более 14% и является третьим по значению энергоресурсом. Его использование в качестве топлива относится к «грязным» технологиям. Применяемые в работе высокоэнергетические кавитационные и СВЧ-технологии эффективны при создании биосферно-совместимой (зеленой) технологии использования угля в качестве топлива.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Емельянова Т.Ю., Валиуллин Т.Р., Кашкина Л.В., Стебелева О.П., Петраковская Э.А., Чичикова Т.О. Исследование эффективности применения высокоэнергетических воздействий при синтезе водоугольных суспензий // Сб. тезисов докладов 11 Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Москва, Троицк, 29-31 мая 2018. С.166 – 168.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ И АЗОТ-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕИВАНИЯ

**Столбов Д.Н.<sup>1,2</sup>, Черняк С.А.<sup>2</sup>, Иванов А.С.<sup>2</sup>, Усольцева Н.В.<sup>1</sup>, Егорова Т.Б.<sup>2</sup>,  
Маслаков К.И.<sup>2</sup>, Савилов С.В.<sup>2</sup>, Лунин В.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Ивановский государственный университет, г. Иваново

<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва

stolbovdn@gmail.com

Углерод является важнейшим элементом в природе. Благодаря его особенностям, существует большое разнообразие уникальных углеродных структур и свойств углерода. С быстрым развитием нанотехнологий открываются и исследуются новые классы углеродных наноматериалов. Они находят широкое применение в различных областях химической промышленности и используются в качестве ключевых компонентов катализаторов, топливных элементов, биосенсоров и различных электронных устройств [1]. Так же для изменения электронных свойств и поверхности углеродного наноматериала применяются окислительная функционализация и замещение части углеродных атомов на другие, например, бор, азот, кремний, сера.

Одним из методов исследования различных углеродных наноматериалов является спектроскопия комбинационного рассеивания, позволяющая определять наличие и количество аморфных примесей, а так же дефекты в структуре [2]. Известно, что спектр комбинационного рассеивания графита содержит полосу при  $1575\text{ см}^{-1}$ , обусловленную валентными колебаниями графитовой решетки. При нарушении симметрии графитовой ячейки в спектре также появляется полоса при  $1355\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы имеют название G и D соответственно. Соотношение интенсивностей  $I_D/I_G$  используются в качестве меры дефектности материала.

В нашей работе был синтезирован новый класс углеродных наноматериалов – малослойные графитовые фрагменты (МГФ). Они представляют собой промежуточную структуру между графитом и графеном, имеют малый размер листа, а также загнутые края. Для их синтеза над темплатом MgO проводили пиролиз углеводородов – гексана и ацетонитрила. Таким образом, получены МГФ (рис.1) и азот допированные N-МГФ. Затем проводили окисление материалов кипячением в азотной кислоте, так были получены окисленные O-МГФ и N-МГФ-Ох. Поверхность окисленных МГФ пост-допировали пропусканием аммиака при нагревании, образец обозначается как NO-МГФ.

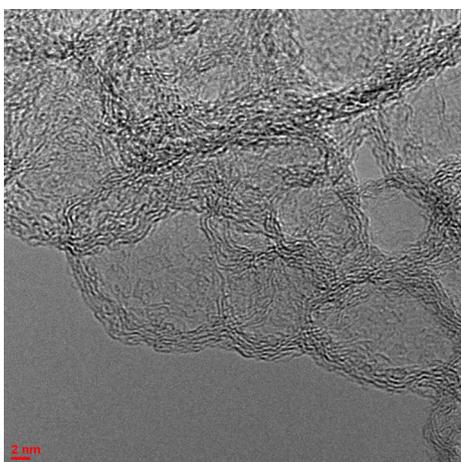


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ МГФ.

Вследствие малого размера листа и большого количества краевых атомов спектры комбинационного рассеивания МГФ имеют аморфно-подобный вид с сильным уширением полос G и D (рис. 2.). В работе выявлено, что внедрение атомов азота в структуру МГФ увеличивает силу взаимодействия между графеновыми слоями частиц, что уменьшает межслоевое расстояние и частично устраняет межслоевые дефекты. Однако это сопровождается появлением дефектов в слое, изменяется длина и угол связей в местах внедрения гетероатома, что приводит к увеличению относительной интенсивности неупорядоченных компонент в спектрах. При окислении МГФ наблюдается их графитизация, связанная с удалением аморфных компонент и уменьшением количества дефектов, которая сопровождается уплотнением материала. Результаты КР-спектроскопии подтверждаются и дополняются данными методов РФА и электронной микроскопии.

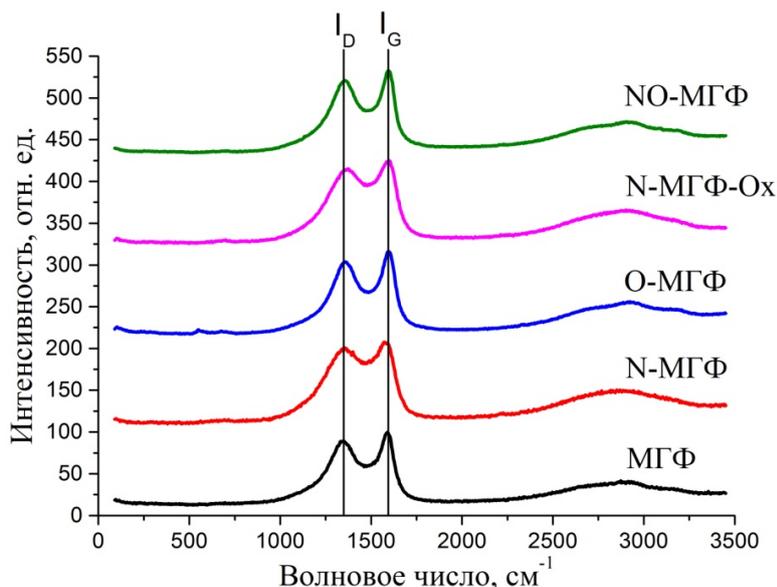


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеивания.

*Авторы выражают благодарность Н.Е. Строковой за помощь в исследовании образцов методами термического анализа, а также О.Ю. Исакиной за помощь в спектроскопии комбинационного рассеивания. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 18-29-19150 мк).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hoang V.C., Hassan M., Gomes V.G. Coal derived carbon nanomaterials – Recent advances in synthesis and applications, *Applied Materials Today*, V. 12, 2018, 342-358, 10.1016/j.apmt.2018.06.007
2. Chernyak S.A., Ivanov A.S., Maslakov K.I., Egorov A.V., Shen Z., Savilov S.V., Lunin V.V. Oxidation, defunctionalization and catalyst life cycle of carbon nanotubes: a Raman spectroscopy view, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, V. 19, 2017, 2276-2285, 10.1039/c6cp04657f

# ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ 3D-КАРКАСОВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР, ПОЛУЧЕННЫХ ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

Суслова Е.В., Савилов С.В., Лунин В.В.

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

suslova@kge.msu.ru

Одна из проблем практического использования углеродных нанотрубок (УНТ) и других углеродных наноматериалов (УНМ) заключается в их малой насыпной плотности. Методом искрового плазменного спекания (ИПС) можно получить консолидированные образцы УНТ и УНМ, как со связующим, так и без него. Консолидированные образцы могут использоваться в качестве адсорбентов, компонентов устройств накопления и хранения энергии, носителей катализаторов. В настоящее время получены консолидированные образцы одностенных, двустенных и многостенных УНТ, нановолокон, фуллеренов, малослойных графитовых фрагментов.

В настоящей работе проведено исследование влияния условий проведения ИПС на физико-химические характеристики консолидированных УНТ. ИПС осуществляли в диапазоне температур 1000-1800 °С и давлении 10-50 МПа, время спекания 15 мин. Полученные материалы исследовали методами РФА, СЭМ, ПЭМ, сорбтометрии, ТА, КР спектроскопией. Теплоту сгорания УНТ и консолидированных УНТ, полученных при 1000 °С и 30 МПа, измеряли с помощью изотермического бомбового калориметра JK-ОВС-600 (Shanghai, China). В качестве стандартов служили бензойная кислота (удельная теплота горения  $26.45 \pm 0.33$  кДж/г) и графит ( $32.81 \pm 0.03$  кДж/г). Из экспериментально определенного значения теплоты сгорания ( $\Delta_{гор}U$ ) была рассчитана стандартная энтальпия горения ( $\Delta_{гор}H^0_{298}$ ) образования ( $\Delta_{обр}H^0_{298}$ ) исследуемых образцов, согласно следующим формулам [1, 2]:

$$\Delta_{гор}H^0_{298} = \Delta_{гор}U + \Delta nR \cdot T \quad (1)$$

$$\Delta_{обр}H^0_{298} = \Delta_{обр}H^0_{298(CO_2)} - \Delta_{гор}H^0_{298(УНТ)} \quad (2),$$

где  $\Delta_{обр}H^0_{298(CO_2)} = -393.51 \pm 0.13$  кДж/моль.

Установлено, что при увеличении как  $T$ , так и  $P$  плотность образцов увеличивалась,  $S_{БЭТ}$  и размер пор уменьшались. При этом свою тубулярную структуры образцы не теряли (рис. 1). Поверхность УНТ становилась менее дефектной, происходила графитизация образцов при 1000-1500 °С и давлении 10-22 МПа. При 1300 °С и 22 МПа в образцах появлялась аморфная фаза.

Таким образом, в зависимости от условий ИПС УНМ происходит

- формирование 3D-структуры с одновременной перекристаллизацией и улучшением существующей структуры или
- фазовый переход [3, 4].

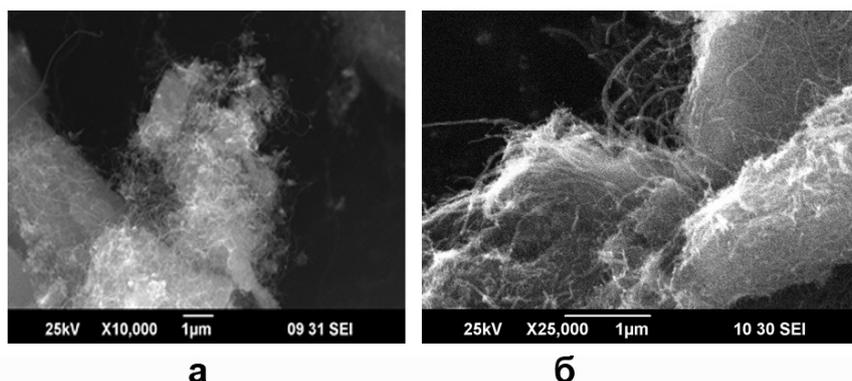


Рис. 1. СЭМ фотографии УНТ до (а) после (б) ИПС при 1500 °С и 22 МПа

Вероятно, при консолидации УНТ (без фазового перехода УНТ) происходит формирование связей между отдельными УНТ. Методом бомбовой калориметрии в настоящей работе впервые определены значения внутренней энергии и энтальпии образования УНТ до и после ИПС, а так же впервые предложено рассчитывать изменение внутренней энергии с использованием первого закона термодинамики:

$$\Delta U = Q + A \quad (3),$$

где  $\Delta U$  – это внутренняя энергия,  $Q$  – тепло, переданное системе, а  $A$  – работа, совершенная над системой (объем системы уменьшается). Теплота и работа могут быть легко рассчитаны по следующим уравнениям:

$$Q = c_p \cdot m \cdot \Delta T \quad (4),$$

где  $c_p$  – теплоёмкость УНТ, выраженная в  $\text{кДж} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ ,  $m$  – масса образца, выраженная в г,  $\Delta T$  – изменение температуры, выраженное в К.

$$A = F \cdot D \quad (5),$$

где  $F$  – сила, выраженная в Н, а  $D$  – смещение, выраженное в м.

Полученные с помощью уравнений 2 и 3 значения внутренней энергии  $\Delta U$  системы даёт возможность оценки как энергии образовавшихся связей между УНТ, так и изменение поверхностной энергии (за счет графитизации поверхности и уменьшения её  $S_{\text{БЭТ}}$  при спекании). На основании полученных данных сделаны выводы о формировании связей между отдельными трубками и предложена модель формирования 3D-каркасов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (проект 18-13-00217) и с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Suslova E.V., Maslakov K.I., Savilov S.V., Ivanov A.S., Lu L., Lunin V.V. Study of nitrogen-doped carbon nanomaterials by bomb calorimetry // Carbon. 2016. 102. P. 506-512.
2. Suslova E.V., Savilov S.V., Ni J., Lunin V.V., Aldoshin S.M. The enthalpies of formation of carbon nanomaterials as key factor for understanding their structural features // PCCP. 2017. 19. P. 2269-2275.
3. Ukhina A.V., Dudina D., Anisimov A.G., Mali V.I., Bulina N.V., Bataev I.A., Skovorodin I.N., Bokhonov B.B. Porous electrically conductive materials produced by Spark Plasma Sintering and hot pressing of nanodiamonds // Ceram. Intern. 2015. 41. P. 12459-12463.
4. Zhang F., Adam M., Ahmed F., Otterstein E., Burkel E. Pulsed electric field induced diamond synthesis from carbon nanotubes with solvent catalysts // Diamond Rel. Mat. 2011. 20. P. 853-858.

# ИССЛЕДОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОЙ ДИФФУЗИИ ГАЗОВ В БИСЛОЙНОМ ГРАФЕНЕ

**Суханова Е.В.<sup>1,2</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1-3</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
факультет молекулярной и химической физики, г. Долгопрудный, Московская область

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

yekaterina.sukhanova@phystech.edu

Графен – двумерный материал, состоящий из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода – имеет множество интересных свойств и обладает потенциалом применения в целом ряде областей. Одна из областей возможного использования графена – селекция газов. Действительно, ранее был опубликован ряд работ, в которых было проведено теоретическое исследование селекции различных газов через однослойный пористый графен. В работе [1] исследовалось прохождение различных молекул газа ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $CH_4$ ) через поры, функционализированные азотом и водородом. Было установлено, что пористый графен эффективно разделяет газы в соответствии с их массой: чем меньше молярная масса газа, чем быстрее он проходит через пору. В работе [2] исследовалось разделение молекул газов ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $Ar$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$  and  $SF_6$ ) через пористый графен. Экспериментально были получены значения коэффициентов разделения, скорости утечки, которые хорошо согласуются с результатами теоретических работ. Из экспериментальных и теоретических результатов следует, что нанопористый графен может проявлять высокую селективность и проницаемость, превышающие проницаемость существующих искусственных мембран.

Однако, поры в монослое графена обладают тенденцией к затягиванию [3], кроме того края в поре химически активны и будут стремиться адсорбировать молекулярные группы из атмосферы. Всеми этими недостатками не обладают поры в бислойном графене, поскольку они представляют собой соединённые края обеих слоёв демонстрирующие химическую и термическую стабильность. При этом края отверстий бислойного графена будут обладать дипольным моментом, что будет влиять на диффузии молекул сквозь отверстия (Рис. 1).

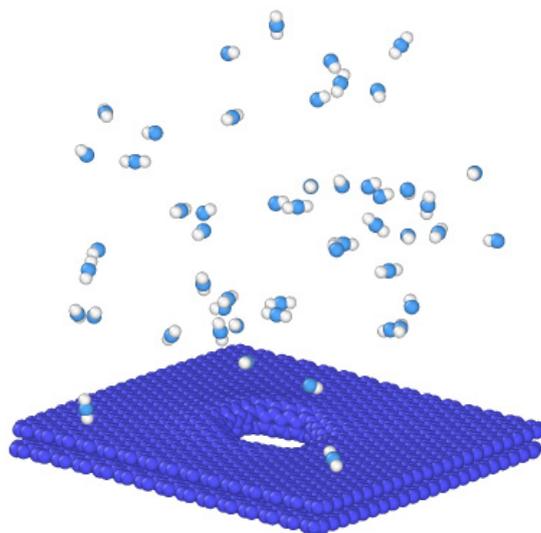


Рис. 1. Схематичное представление исследуемого объекта: двухслойный графен как мембрана для диффузии газов

Бесконечный слой графена не обладает постоянным дипольным моментом. В нем возникают лишь мгновенные квантовые флуктуации, обусловленные Ван-дер-Ваальсовым взаимодействием. Структура графена является centrosymmetric, то для него невозможен пьезоэлектрический эффект. Однако данное правило не распространяется на пьезоэлектрический эффект второго порядка, который связан с градиентом деформации. Таким образом, из-за нарушения зеркальной симметрии возможно появление постоянного ненулевого электрического дипольного момента в деформированной неполярной двумерной структуре [3]. Например, такой дипольный момент может возникать в пористом двуслойном графене.

Целью данной работы было изучение процесса селективной диффузии молекул в бислойном пористом графене. С помощью зависимости флексоэлектрического дипольного момента от кривизны графеновой структуры, полученной в работе [4], были найдены величины дипольного момента пор различного размера и геометрии (Рис. 2). Было осуществлено моделирование прохождения различных газов, обладающих различным дипольным моментом, через полученные поры. Была найдена зависимость числа прошедших молекул от давления газа, от величины дипольного момента пор и от их размера и формы.

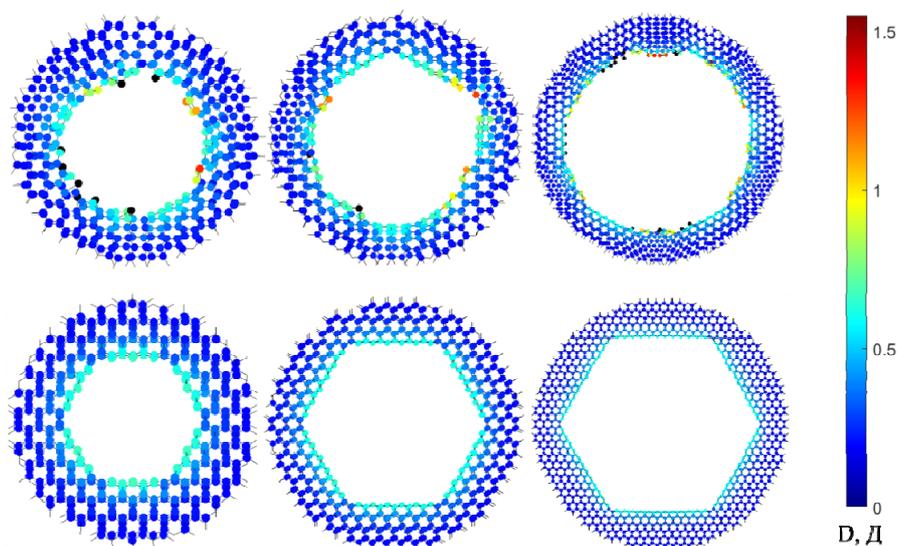


Рис. 2. Распределение флексоэлектрических дипольных моментов на атомах углерода находящихся на краях пор двуслойного графена

## ЛИТЕРАТУРА

1. Liu H. et al. Selectivity trend of gas separation through nanoporous graphene // *J. Solid State Chem.* 2015. Vol. 224. P. 2–6.
2. Koenig S.P. et al. Selective molecular sieving through porous graphene // *Nat. Nanotechnol.* 2012. Vol. 7, № 11. P. 728–732.
3. Zan R. et al. Graphene Reknits Its Holes // *Nano Lett.* 2012. Vol. 12, № 8. P. 3936–3940.
4. Kvashnin A.G., Sorokin P.B., Yakobson B.I. Flexoelectricity in Carbon Nanostructures: Nanotubes, Fullerenes, and Nanocones // *J. Phys. Chem. Lett.* 2015. Vol. 6, № 14. P. 2740–2744.

# ПРОЦЕСС КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (МУНТ). ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ МУНТ

**Тайлембаева Ж.Т.<sup>2</sup>, Крючков В.А.<sup>1</sup>, Крючков М.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт проблем нефти и газа Российской академии наук (ИПНГ РАН), г. Москва

<sup>2</sup> РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, г. Москва

tz-kz@mail.ru

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) представляют собой достаточно новый и уникальный материал. Особый интерес вызывает возможность применения МУНТ в качестве наполнителей в композиционных материалах. Широко зарекомендовало себя высокотемпературное каталитическое разложение углеводородов как способ получения МУНТ. Однако этот процесс нуждается в совершенствовании с целью применения его в промышленных масштабах. Одним из направлений модернизации процесса является разработка новых каталитических систем.

В данной работе было проведено исследование процесса получения МУНТ (преимущественно двухслойных) каталитическим пиролизом пропан-бутановой фракции на никелевых катализаторах. В качестве носителя использовались оксид алюминия активированный, молотый порошок плавленного кварца высокой чистоты и металлические пластины (сталь). Носители были предоставлены ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина. Размер гранул носителей первого и второго образцов составлял не более 50 мкм. Условия синтеза: объемная скорость 600-900 ч<sup>-1</sup>, температура 560 °С.

*Таблица*

**Результаты испытаний каталитических систем**

Каталитическая система	Выход, г
Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10
Ni/SiO <sub>2</sub>	40
Ni/металл	150

Примечание: выход продукта указан в пересчете на 1 г никеля.

Каталитическое покрытие Ni/металл показывает лучшие результаты по сравнению с первым и вторым образцом в следствие того, что катализатор нанесен на теплопроводящий материал. В ходе синтеза осуществляется более равномерный подвод тепла. А также в виду того, что катализатор представлен в виде пленки.

Полученный продукт далее подвергался функционализации - очистке от никеля и механохимической обработке в среде концентрированной азотной кислоты, термической обработке. Функционализация описана в работе [1].

Далее МУНТ были апробированы в качестве наполнителей в композитных материалах на основе эпоксидной смолы. Работа проводилась совместно с ООО «Композит-ПРО». Полученные образцы представляли собой пластинки толщиной 2 мм, с содержанием МУНТ 5 – 30 %масс. Были исследованы влияние способа и длительности функционализации (степени помола) полученных МУНТ на упруго-прочностные свойства композита.

В отличие от результатов, описанных в статьях [1] и [2], для данного «гибридного» материала, содержащего помимо МУНТ ещё и носитель, эффективный диапазон работы находился ниже 0,05%, что говорит о том, что попадая в композитный материал, нанотрубки находятся не в виде гранул, а отдельно от носителя.

Также доказано, что механохимическая функционализация МУНТ в азотной кислоте обеспечивает высокое сродство МУНТ с эпоксидными смолами, улучшая механические свойства

композитных материалов, при этом образец, содержащий наполнитель с наибольшей степенью помола показал наилучшие результаты в ходе испытаний – увеличение модуля упругости и предела прочности композита до 50%.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наномодифицирование углепластиков гранулированными многослойными углеродными нанотрубками / Крючков В.А., Крючков М.В., Выморков Н.В., Портнова Я.М., Плясункова Л.А., Бушанский Н.В., Бушанский С.Н.// Композиты и наноструктуры. 2015. Т. 7. № 3. С. 183-190.
2. Получение полимерных нанокомпозитов с использованием гранулированных многослойных углеродных нанотрубок/ Крючков В.А., Крючков М.В., Выморков Н.В., Портнова Я.М., Бушанский Н.В., Бушанский С.Н.// Композиты и наноструктуры. 2014. Т. 6. № 4. С. 223-229.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО КАРБИДА БОРА И ТИТАНА

Токсумаков А.Н.<sup>1,2</sup>, Овсянников Д.А.<sup>2</sup>, Попов М.Ю.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

vj-tan@hotmail.com

В данной работе, для получения наноразмерных структур использовался метод механической активации: карбид бора был размолот в планетарной мельнице с добавлением титана. Спекание полученного порошкового материала проводилось при высоких температурах (около 1300 К) и высоких давлениях (2-5 ГПа).

Зерна карбида бора после нанофрагментации в планетарной мельнице имели средний размер зерен 50-60 нм. В спеченных образцах размер средний размер зерен так же сохранялся.

Также в качестве модифицирующих добавок при получении порошкового материала использовались углеродные нанокластеры (фуллерен, наноалмаз) в различных концентрациях.

Были измерены механические свойства образцов: микротвердость (измерялась методом индентирования пирамидой Виккерса на установке DuraScan) и трещиностойкость (вычисление по длине трещин вокруг отпечатка) (рис.1). Также были проведены испытания прочности на изгиб трехточечным методом на испытательной установке INSTRON.

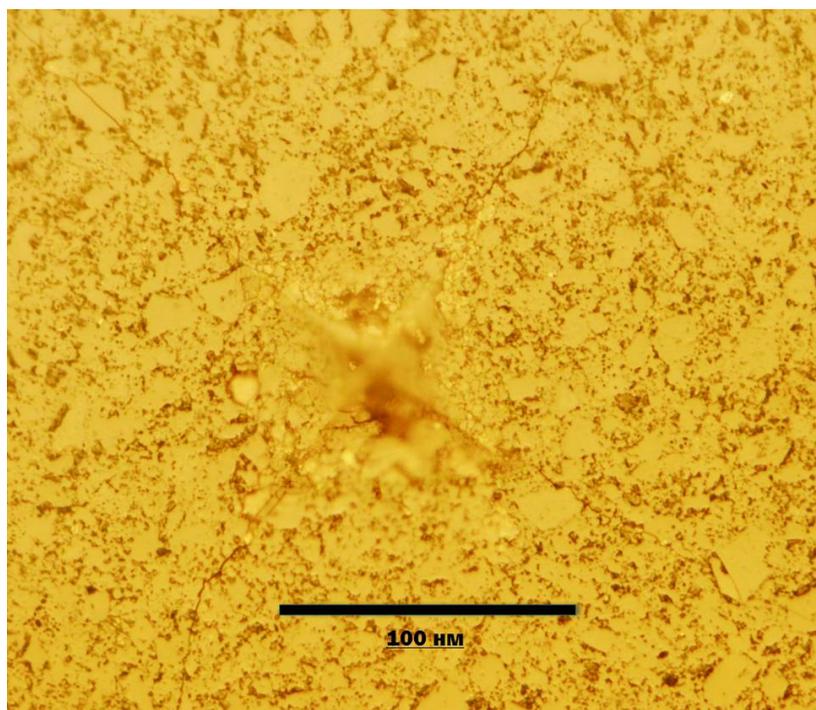


Рис. 1. Фотография отпечатка.

Твердость полученных образцов наноструктурированной керамики выше 25 ГПа, измеренная трещиностойкость – выше 4 ГПа.

# МОДЕЛИРОВАНИЕ НЕИДЕАЛЬНОГО РЕШЕТОЧНОГО УЗЛА ВВОДА СВЕТА ДЛЯ ИНТЕГРАЛЬНОЙ АЛМАЗНОЙ ФОТОНИКИ

**Трофимов С.Д.<sup>1,2</sup>, Тарелкин С.А.<sup>1</sup>, Трощев С.Ю.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

trofimovsergei97@yandex.ru

В интегральной фотонике инфракрасного диапазона широкое распространение получили кремниевые оптические элементы, такие как кольцевой микрорезонатор для генерации оптических гребенок [1] и оптический амплитудный модулятор [2]. Для передачи сигналов используются кремниевые волноводы [3]. В видимом диапазоне для этих целей может быть использован алмаз [4]. Для того, чтобы связать интегральную оптическую систему с внешним волноводом (оптоволокну) применяют оптические элементы специальной конструкции, такие как инвертированный конус [5] и решеточный узел ввода (дифракционный элемент связи) [6]. Решеточный узел является более простым элементом для изготовления, поэтому он получил широкое распространение в интегральной фотонике (Рис. 1).

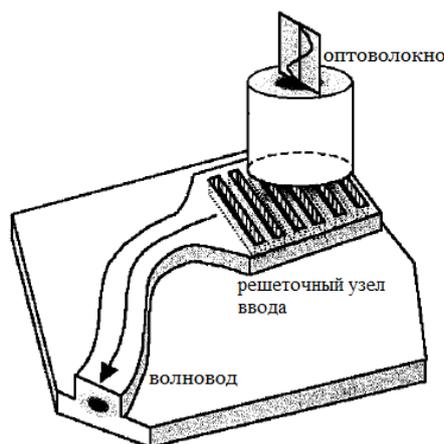


Рис. 1. Схема связи интегральной оптики с оптоволокну с помощью решеточного узла ввода

Обычно такие элементы связи характеризуются двумя параметрами – периодом  $d$  и коэффициентом заполнения  $f$  (отношение ширины штриха к промежутку между штрихами). При расчетах максимальной эффективности элемента производится оптимизация этих параметров для заданной длины волны и угла наклона оси оптоволокну.

Дифракционные элементы связи создаются методом электронной литографии и имеют высоту  $\sim 0,5$  мкм. Однако, при таких размерах сложно получить штрихи элемента в виде прямоугольных параллелепипедов. После травления они обычно имеют форму трапеции в поперечном сечении (Рис. 2). С использованием многослойных литографических масок и многостадийного реактивного ионного травления можно получить углы при основании  $\Theta \sim 85^\circ$  [7]. В более простых одностадийных методах реактивного ионного травления в DC разряде максимальный угол  $\Theta \sim 70^\circ$  [8]. Эти особенности обычно не учитываются при расчетах эффективности узла ввода света.

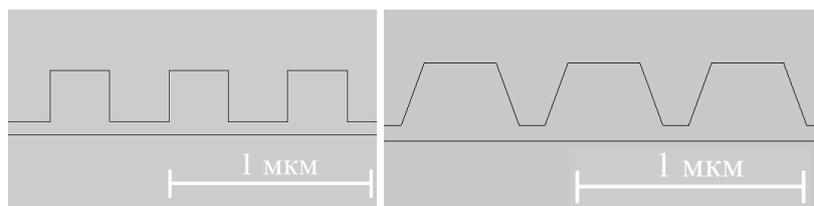


Рис. 2. Поперечное сечение штрихов решеточного узла ввода. В идеальном случае ( $\Theta = 90^\circ$ ) (а); В реальных экспериментах ( $\Theta = 70^\circ$ ) (б)

В данной работе была исследована зависимость коэффициента эффективности алмазного решеточного узла ввода от угла  $\Theta$ . Расчеты проводились в программном пакете COMSOL Multiphysics для двумерной задачи (Рис. 3). Длина волны излучения, используемая в расчетах, составляла 1,55 мкм.

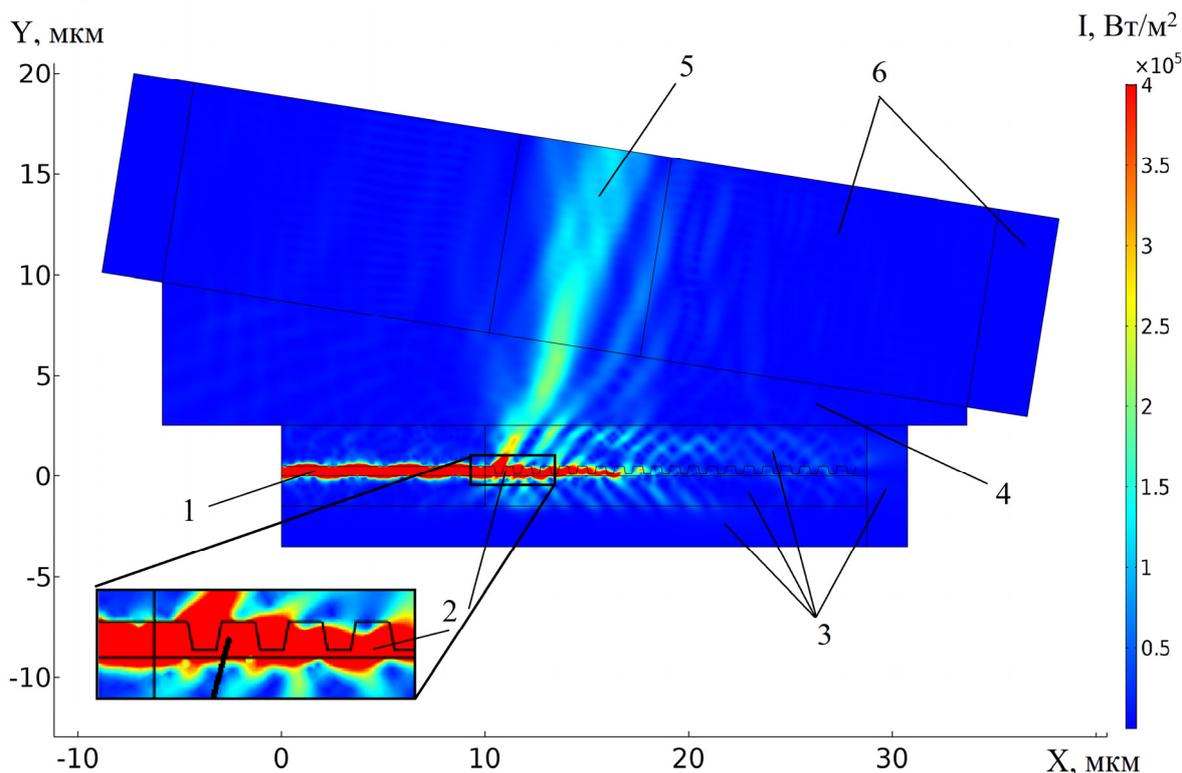


Рис. 3. Интенсивность излучения, проходящего через систему. 1 – алмазный волновод, 2 – алмазный решеточный узел ввода, 3 –  $\text{SiO}_2$ , 4 – воздух, 5 – жила оптоволоконна ( $\text{SiO}_2$ ), 6 – оболочка оптоволоконна ( $\text{SiO}_2$ )

Для описания реальных решеточных узлов ввода, получаемых в эксперименте, шаг каждого элемента был задан в виде случайной величины с нормальным распределением. Была исследована зависимость коэффициента эффективности элемента связи от дисперсии нормального распределения оптимальных периодов для углов  $\Theta$ .

Были сделаны выводы о допустимости использования менее трудоемких методов реактивного ионного травления в DC разряде [8] для создания оптических структур. Для исследования оптических структур для работы в видимом диапазоне следует провести дополнительные расчеты.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Demirtzioglou D., Lacava C., Bottrill K.R.H., Thomson D.J., Reed G.T., Richardson D.J., Petropoulos P. Frequency comb generation in a silicon ring resonator modulator // Optics Express. 2018. V. 26. N 2. P. 790-796.

2. Grote R.R., Driscoll J.B., Osgood R.M. Integrated optical modulators and switches using coherent perfect loss // *Optics Letters*. 2013. V. 38. N 16. P. 3001-3004.
3. Kawachi M. Silica waveguides on silicon and their application to integrated-optic components // *Optical and Quantum Electronics*. 1990. V. 22. N 5. P. 391-416.
4. Aharonovich I., Greentree A.D., Prawer S. Diamond photonics // *Nature Photonics*. 2001. V. 5. N 7. P. 397-405.
5. Shoji T., Tsuchizawa T., Watanabe T., Yamada K., Morita H. Low loss mode size converter from 0.3  $\mu\text{m}$  square Si wire waveguides to singlemode fibres // *Electronics Letters*. 2002. V. 38. N 25. P. 1669-1670.
6. Taillaert D. et al. An out-of-plane grating coupler for efficient butt-coupling between compact planar waveguides and single-mode fibers // *Journal of Quantum Electronics*. 2002. V. 38. N 7. P 949-955.
7. Vargas Catalan E.V., Forsberg A., Absil O., Karlsson M. Controlling the profile of high aspect ratio gratings in diamond // *Diamond and Related Materials*. 2016. V. 63. P. 60-68.
8. Golovanov A.V., Bormashov V.S., Luparev N.V., Tarelkin S.A., Troschiev S.Y., Buga S.G., Blank V.D. Diamond Microstructuring by Deep Anisotropic Reactive Ion Etching // *Physica status solidi*. 2018. V. 215. N 22. P. 1800273.

## РЕАЛИЗАЦИЯ ИДЕЙ АКАДЕМИКА Л.Ф. ВЕРЕЩАГИНА В КИЕВЕ

Туркевич В.З., Колодницкий В.Н.

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

vturk@ism.kiev.ua

Академик Л.Ф. Верещагин является основоположником исследований веществ при высоком давлении, он внес большой вклад в создание и совершенствование аппаратуры высокого давления для проведения научных исследований и технологических работ при высоких и сверхвысоких давлениях. Под его руководством впервые в СССР в 1960 г. в Институте физики высоких давлений (ИФВД) АН СССР был осуществлен синтез искусственных алмазов. В ноябре 1960 г. ИФВД АН СССР передал ЦКТБ Госплана УССР (ныне Институт сверхтвердых материалов (ИСМ) им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев) методику получения искусственных алмазов и уникальную аппаратуру. На построение материальной базы по промышленному выпуску искусственных алмазов в Киеве Правительство Украинской ССР выделило 50 млн. рублей бюджетного ассигнования. В короткий срок (около 9 месяцев) под руководством директора В. Н. Бакуля коллективом ЦКТБ Госплана УССР была решена широкомасштабная техническая задача – усовершенствована известная и создана новая аппаратура высокого давления, изготовлено новое высокопроизводительное оборудование для промышленного производства алмаза при недостижимых ранее в производстве экстремальных параметрах по давлению и температуре нагрева (выше 5 ГПа и около 2000 К). Настойчивый, самоотверженный творческий труд позволил досрочно выполнить правительственное задание и получить 2 тыс. каратов (400 граммов) синтетических алмазов в конце октября 1961 г. Совместная работа коллективов институтов из Москвы и Киева вошла в отечественную историю важнейших научно-технических достижений второй половины XX века. До конца 1963 г. на Опытном заводе ИСМ было выпущено 171 879 каратов (более 34 кг) синтетических алмазов, а 1980-х годах их выпуск возрос до 120 тонн в год. Производство и применение синтетических алмазов в больших объемах, их широкая доступность по сравнению с природными стали реальным двигателем научно-технического прогресса XX века.

Научные исследования фундаментального характера, проводимые коллективом ИСМ, привели к существенным прикладным результатам. Научно обоснованы оригинальные конструкции аппаратов высокого давления типа «наковальня с углублением», «тороид», многоуансонных. В ИСМ создано около 100 марок (разновидностей) сверхтвердых материалов – алмазов, кубического нитрида бора, композитов на их основе, порошков, поликристаллов, пленочных материалов, созданы лицензионные технологии получения nano- и микропорошков, выращивания крупных монокристаллов алмаза и около 5000 типоразмеров инструментов из них. Созданы: алмазно-твердосплавные пластины и поликристаллический кубический нитрид бора конструкционного назначения; алмазный композиционный термостойкий материал; сверхтвердые материалы в системе четырех химических элементов (бор–азот–кислород–углерод); кубический карбонитрид бора, который является вторым соединением после алмаза по твердости; новый композит на основе нитрида бора, нитрида кремния и нанопорошков алмаза; композиционный сверхтвердый (больше 40 ГПа) сверхпроводящий материал; наноструктурный керамический материал конструкционного назначения на основе иттрия–бария–кобальта; сверхпроводящий алмаз с поликристаллической дендритной структурой и металлического типа проводимости, а также гибридный композиционный материал (гибридайт); МАХ-материалы, которые объединяют лучшие характеристики металлов и керамики. Впервые создан способ синтеза монокристаллов с применением сплава-растворителя углерода, который содержит кристаллиты графита; синтезированы высокочистые структурно совершенные монокристаллы алмаза больших размеров и получены разноцветные алмазы.

В настоящее время ИСМ осуществляет фундаментальные исследования в области создания новых сверхтвердых, ультратвердых, керамических и композиционных материалов, структурированных и смарт-материалов.

# СИСТЕМА АЛМАЗ-ЛОНСДЕЙЛИТ В ЯКУТИТАХ: РАМАНОВСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, РЕНТГЕНОГРАФИЯ И НЕЙТРОННАЯ ДИФРАКЦИЯ

Угапьева С.С.<sup>1</sup>, Павлушин А.Д.<sup>1</sup>, Афанасьев В.П.<sup>2</sup>, Елисеев А.П.<sup>2</sup>, Громилов С.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт геологии алмаза и благородных металлов Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Якутск

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск

<sup>3</sup> Институт неорганической химии им. А.В. Николаева Сибирского отделения  
Российской академии наук, г. Новосибирск

sargylana-ugapeva@yandex.ru

Приводятся результаты изучения системы алмаз-лонсдейлит в импактных алмазах из коренного месторождения Скальное и якутитах из аллювиальных отложений рек Эбелях, Догой методами рентгеновской, нейтронной дифракции и рамановской спектроскопии. Якутиты представлены параморфозами неправильной формы, иногда гексагональных очертаний, наследующих форму кристаллов графита. Размер выделений якутита от 2 до 13 мм по длинной оси при весе от 0,1 до 4,0 каратов. Импактные алмазы, извлеченные из тагамитов, представлены только в мелких гранулометрических классах (менее 1 мм, главным образом 200–400 микрон). Подавляющее большинство из них – осколки более крупных зерен.

**Рентгенография.** Лауэграммы якутитов и импактных алмазов из тагамитов характеризуются или набором уширенных дифракционных пятен, или хорошо заполненными дифракционными кольцами, что свидетельствует о поликристаллическом строении образцов с наноразмерными кристаллитами. По данным рентгенофазового анализа содержание лонсдейлита в якутитах изменяется от 0÷12% [1]. В импактных алмазах из тагамитов содержание лонсдейлита варьирует от практического отсутствия до 50% и более %. Данные дифрактометрии показывают полную аналогию импактных алмазов и якутитов, основное отличие заключается в отсутствии графита в последних.

**Рамановская спектроскопия (спектроскопия комбинационного рассеяния, КР спектроскопия).** КР спектры получены при возбуждении 325 нм (He-Cd лазер) на конфокальном микрораман спектрометре LABRAM с криостатом OXFORD при температуре 80 К (разрешение 0,1 нм), причем измерения проведены в 5–6 точках для каждого. Спектры, как правило, сходные для разных точек. В некоторых образцах наблюдается основная линия  $1332\text{ см}^{-1}$ , характерная для кубического 3С алмаза. Линия значительно уширена: ее ширина на уровне полувисоты  $\text{FWHM} = 25\text{ см}^{-1}$ . Для монокристаллов кимберлитового алмаза  $\text{FWHM}$  составляет около  $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$ . Это говорит о сильных деформациях в структуре якутитов. В некоторых образцах значения  $\text{FWHM}$  достигают 70 и даже  $90\text{ см}^{-1}$ . Для двух образцов максимум основной линии смещается к  $1330$  и далее к  $1325\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемый спектр интерпретируется как сумма спектра от кубического алмаза 3С и трех пиков, относящихся к лонсдейлиту:  $1338 (E_{1g})$ ,  $1280 (A_{1g})$  и  $1224 (E_{2g})$  [1, 2]. В спектре образца якутита Ya5 наблюдается также дополнительная полоса  $1600\text{ см}^{-1}$ . Смещение линии в низкоэнергетическую сторону, уширение и ослабление пика характерны для случаев углеродной  $sp^3$  структуры, где разупорядочение обусловлено наноразмерами структурных единиц. Низкоэнергетическая полоса  $335\text{--}340\text{ см}^{-1}$  связывается с дополнительными углеродными (?) фазами. Широкая полоса в области  $2200\text{--}2450\text{ см}^{-1}$  интерпретируется как спектр второго порядка для алмаза и лонсдейлита. Спектры якутита и ИА из тагамитов кратера почти идентичны.

**Нейтронная дифракция.** Исследования проводились на дифрактометре KOWARI, в институте Брэгга ANSTO (Australian Nuclear Science & Technology Organisation) (г. Сидней, Австралия, аналитики С. Пьяцоло, В. Лузин). Нейтронная стресс-дифрактометрия показала

содержание алмаза и лонсдейлита в образце якутита по 50%, при этом зафиксированы два случая преимущественной ориентировки двух фаз:  $(110)_{\text{алмаз}} // (110)_{\text{лонсдейлит}}$ ;  $(111)_{\text{алмаз}} // (001)_{\text{лонсдейлит}}$ .

Полученные результаты показывают, что якутиты и импактные алмазы из тагамитов представляют собой структуры с нанокристаллическими слоями алмаза и лонсдейлита с преимущественной ориентировкой  $(110)_{\text{алмаз}} // (110)_{\text{лонсдейлит}}$  и  $(111)_{\text{алмаз}} // (001)_{\text{лонсдейлит}}$ . При этом лонсдейлит проявляется как дефект кристаллической структуры алмаза вследствие сильных деформаций.

*Исследование выполнено в рамках грантов РФФИ № 18-45-140011 p\_a, № 16-05-00873.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Yelisseyev A., Khrenov A., Afanasiev V. et al. Diamond and Related Materials. 2015. V. 58. P. 69–77.
2. Yelisseyev A.P., Afanasiev V.P., Panchenko A.V. et al. Lithos. 2016. V. 265. P. 278–291. DOI: 10.1016/j.lithos.2016.07.031.

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРЫ СТЕКЛОУГЛЕРОДА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ КОРОТКОИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

**Уляшев В.В.<sup>1</sup>, Шумилова Т.Г.<sup>1</sup>, Исаенко С.И.<sup>1</sup>,  
Кульницкий Б.А.<sup>2</sup>, Пережогин И.А.<sup>2</sup>, Бланк В.Д.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

<sup>2</sup> ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк, г. Москва

vaskom77@mail.ru

Экспериментальное моделирование импактных процессов дает возможность разработать критерии, позволяющие идентифицировать природные объекты, подверженные ударному воздействию [9]. Особый интерес вызывают новые механизмы преобразования слабоупорядоченного углерода с турбостратной структурой в кристаллическое состояние, в том числе и в алмаз, а также новые формы некристаллического углерода. С этой целью особенно активно в последние годы [5, 7, 8] используется лазерное воздействие.

В качестве материала мишени для экспериментальных работ нами был использован стеклоуглерод марки СУ-2000. Данное вещество обладает разупорядоченной структурой и особой чистотой, содержание примесей не больше одного процента. Особенности структуры стеклоуглерода (СУ) делают его устойчивым к термообработке: пространственное расположение графитоподобных лент определяется ориентацией первичной цепи исходного полимера и не меняется даже при воздействии очень высоких температур (до 3000 °С) [10]. Ниже описана методика проведения эксперимента и полученные результаты.

Для экспериментальной работы изготавливаются пластины размером около  $1.5 \times 1.5 \text{ см}^2$ . Для исключения процесса окисления во время воздействия лазерного излучения на вещество, образцы помещаются в специальный сосуд, заполненный инертной средой аргона. Затем сосуд с образцом устанавливается на кронштейн на расстоянии 0.5 м от рубинового лазера ГОР-100М и производится однократное облучение исходного материала. Интенсивность плотности потока составляет около  $10^6 \text{ Вт/см}^2$ , длительность импульса  $\sim 0.5 \text{ мс}$ .

Лазерное воздействие приводит к значительным морфологическим дефектам на поверхности пластины СУ, что уже косвенно указывает на экстремальные условия в приповерхностной области. Интенсивные преобразования выявляются, как оптически, так и с помощью электронной микроскопии. Форма и параметры кратеров определялись с помощью оптического микроскопа. Максимальная глубина кратера относительно поверхности пластины составила 68 мкм, а размер измененной области –  $0.5 \times 0.5 \text{ мм}^2$ . В области исследования условно выделяются три зоны: неизменная (первичная), измененная, интенсивно измененная.

В зоне лазерного воздействия встречаются кратеры различного размера от 20 до 80 мкм, дно кратеров очень рельефное, встречаются участки с чешуйчатой текстурой, так и гладкие. Особое внимание привлекает измененная область с флюидально-расплавной текстурой, что может косвенно указывать на то, что вещество было в жидком состоянии. В непосредственной близости от флюидально-расплавных областей с помощью сканирующего электронного микроскопа обнаружены поверхности, покрытые эквидистантно расположенными рельефными полосами с периодом  $\delta = 0.66 \text{ мкм}$ . Близость  $\delta$  к длине волны лазера (0.69 мкм) дает возможность идентифицировать данную систему полос как поверхностно периодическую структуру (ППС) [2], которая образуется через локальное плавление в результате интерференции падающего излучения с последующим быстрым затвердеванием. Быстрое затвердевание расплавных областей и приводит к локальным изменениям поверхностной морфологии с периодической структурой [6]. Подобные образования были зафиксированы на поверхности пиролитического графита при его плавлении с помощью лазерного импульса [1, 2].

В ходе спектроскопических исследований нами установлено, что исходный стеклоуглерод и вещество в области ППС имеют существенно различные спектроскопические характеристики.

Разложение КР спектров с использованием свертки функций Лоренца и Гаусса по Садезки и др. [11] показало, что спектры для исходного стеклоуглерода и продуктов трансформации представляют собой суперпозицию десяти линий: G, D, D2, D3, D4, D4+D, 2D, D3+D, D+G, 2D2. Исходное вещество имеет типичный спектр стеклоуглерода, в то время как измененное характеризуется существенным красным сдвигом G-полосы от  $1598\text{ см}^{-1}$  до  $1586\text{ см}^{-1}$  и уменьшением ее полуширины (FWHM) от 63 до  $38\text{ см}^{-1}$ . Также для преобразованного вещества характерна большая интенсивность полос второго порядка, изменение отношений  $I_D/I_G$  и  $I_D/I_{2D}$  в сторону уменьшения (от 1.7 до 1.1 и (от 14.1 до 1.5, соответственно)), что свидетельствует о локальном упорядочении стеклоуглерода в результате лазерного воздействия с образованием более упорядоченных трехмерных структур. Стоит отметить, что подобные спектры характерны для многослойных графеновых образований [4].

Методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии исследована внутренняя структура СУ в области образования ППС. Особенности наноструктурного строения измененного вещества являются четко различимые одно- и двухслойные графеновые образования, некоторые из них образуют одно-, двухслойные онионоподобные структуры. Ранее в импактатах были обнаружены подобные структурные элементы [3, 12].

В результате проведенных экспериментов удалось добиться условий плавления углерода на локальных участках с последующей быстрой солидификацией расплава с образованием углеродных наноструктур аналогичных наблюдаемым в природных продуктах импактного происхождения. Полученные экспериментальные данные имеют важное фундаментальное значение для понимания природы процессов фазовых преобразований слабоупорядоченного углеродного вещества в экстремальных условиях, как в природных объектах, так и при получении материалов.

*Спектроскопические исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Геонаука» (ИГ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар, Россия), наноструктурные особенности с помощью высокоразрешающей электронной микроскопии изучены в (ФГБНУ ТИСНУМ (г. Москва, Троицк, Россия). Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ №17-05-00516.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агранат М.Б., Анисимов С.И., Ашитков С.И., Кириллин А.В. Кондратенко П.С., Костановский А.В., Фортгов В.Е. Образование аморфного углерода при плавлении микрокристаллического графита под действием пикосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. 1997. Т. 66. С. 661-665.
2. Башарин А.Ю., Дождиков В.С., Дубинчук В.Т., Кириллин А.В., Лысенко И.Ю., Турчанинов М.А. Фазы быстрой закалки жидкого углерода // Письма в Журнал технической физики. 2009. Т. 35. В. 9. С. 84–92.
3. Уляшев В. В., Шумилова Т. Г., Кульницкий Б. А., Пережогин И. А., Бланк В. Д. Наноструктурные особенности углеродных полифазных агрегатов апоугольных продуктах импактного метаморфизма // Вестник ИГ Коми НЦ УрО РАН № 8. Сыктывкар 2018. С. 26–33. DOI: 10.19110/2221-1381-2018-8-26-33
4. Bleu Y., Bourquard F., Tite T., Loir A. S., Maddi C., Donnet C., & Garrelie F. Review of Graphene Growth From a Solid Carbon Source by Pulsed Laser Deposition (PLD). *Frontiers in chemistry*, 2018. 6, 572. doi:10.3389/fchem.2018.00572
5. Boustie M., Berthe L., T. de Resseguier, Arrigoni M. Laser shock waves: fundamentals and applications. 1st International Symposium on Laser Ultrasonics: Science, Technology and Applications. 2008. Montreal, Canada.
6. Katsumata Y., Morita T., Morimoto Y., Shintani T., and Saiki T. Selforganization of a periodic structure between amorphous and crystalline phases in a GeTe thin film induced by femtosecond laser pulse amorphization. *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, p. 031907, 2014.

7. Langenhorst F. Shock metamorphism of some minerals: Basic introduction and microstructural observations. *Bulletin of the Czech Geological Survey*. Vol. 77. No. 4. 265–282, 2002.
8. Langenhorst F., Stoffler D. Shock metamorphism of quartz in nature and experiment: I. Basic observations and theory // *Meteoritics*. 1994. V. 29. P. 155–181.
9. Melosh H.J., *Impact cratering, a geological process*. Oxford Univ Press. New York. 1989. 245 p.
10. Pesin L.A. Review Structure and properties of glass-like carbon // *Journal of Materials Science*. 2002. V. 37. P. 1–28. <https://doi.org/10.1023/A:1013100920130>
11. Sadezky A., Muckenhuber H., Grothe H., Niessner R., Poschl U. Raman microspectroscopy of soot and related carbonaceous materials: Spectral analysis and structural information. *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1731–1742.
12. Shumilova T., Kis V., Masaitis V., Isaenko S., Makeev B. Onion-like carbon in impact diamonds from Popigai astrobleme // *European Journal of Mineralogy*, 2014, 26, Pp. 267–277.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ УНТ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

**Урванов С.А.<sup>1</sup>, Филимонов И.С.<sup>2</sup>, Караева А.Р.<sup>1</sup>, Скрылева Е.А.<sup>3</sup>,  
Мордкович В.З.<sup>1</sup>, Цирлина Г.А.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ ТИСНУМ, г. Троицк, Москва

<sup>2</sup> МГУ имени М.В.Ломоносова, г. Москва

<sup>3</sup> НИТУ МИСиС, г. Москва

urvanov@tisnum.ru

Исследование современных суперконденсаторов включает в себя широкий спектр электродных материалов, работающих главным образом на основе обратимой интеркаляции заряженных частиц (например, проводящих оксидов и полимеров) [1]. Углерод в виде графита и графитоподобных форм с их быстрым межфазным разрядом и наличием многочисленных высокодисперсных модификаций по-прежнему является наиболее востребованными материалами для суперконденсаторов. Согласно литературе, активно ведется разработка новых (все более экзотических) наноматериалов [2–8]. Среди хорошо упорядоченных углеродных наноматериалов углеродные нанотрубки (УНТ) играют особую роль из-за большого числа способов их получения и соответствующей возможности проектировать электроды со специфической ориентацией УНТ. Подход, применяемый в этой работе, состоит в разработке хорошо структурированного безподложечного материала на основе УНТ и последующей технологически простой иммобилизации.

Пленка на основе УНТ была изготовлена, как описано в [6]. Для удаления остатка железа и аморфного углерода материал нагревали на воздухе при 440°C в течение 5 ч, затем обрабатывали концентрированной HCl в течение 48 ч при 25°C, тщательно промывали и дважды обрабатывали новыми порциями концентрированной HCl в течение 2-3 ч. После последней промывки образцы сушили на воздухе при 60-80°C в течение 4 ч.

Удельная площадь поверхности составила 200 и 140 м<sup>2</sup>/г для исходных и очищенных пленок УНТ соответственно.

Характеристика материала включала регистрацию спектров РФЭС (VersaProbeII, ULVAC-PHI). Также материал исследовали методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с получением спектров в интервале 100-4000 см<sup>-1</sup> (RENISHAW inVia Raman Microscope, до 270 см<sup>-1</sup>). Спектры высокого разрешения C1s интерпретировались в соответствии с подходом, предложенным в [9, 10].

Для электрохимических исследований применена электрохимическая ячейка с неразделенными электродами. Индикаторный электрод - пленка Pt, а электроды сравнения - AgCl|Ag и HgO|Hg для кислых и щелочных растворов соответственно. Все потенциалы пересчитаны в шкалу относительно водородного электрода (reversible hydrogen electrode - RHE).

Для регистрации циклических вольтамперограмм при скоростях сканирования 3 - 1000 мВ/с в интервале 0,05-1,13 В RHE применяли потенциостат Autolab.

Типичные стабилизированные циклические вольтамперограммы для пленок исходных и очищенных УНТ представлены на рисунке 1. Они демонстрируют обратимую перезарядку в широком диапазоне скоростей сканирования, а ёмкости на массу примерно в 2-2,5 раза выше для образцов очищенных УНТ, несмотря на более низкую удельную площадь поверхности по методу БЭТ. Удельные емкости на единицу площади поверхности составляют 5 и 17 Ф/см<sup>2</sup> для исходных и очищенных УНТ соответственно.

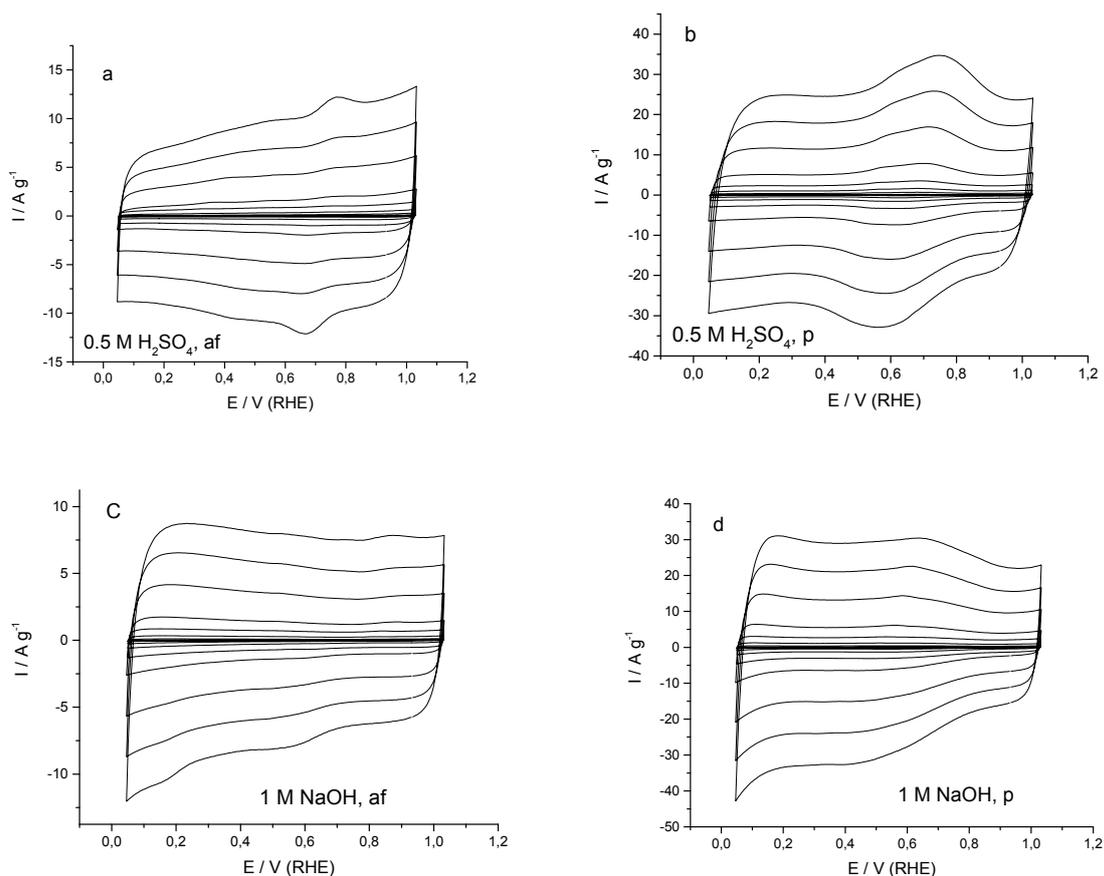


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы, снятые в 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a, b) и 1 M NaOH (c, d) для пленки на основе исходных (a, c) и очищенных УНТ (b, d) при различных скоростях развертки (3, 5, 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1000 мВ×с<sup>-1</sup>)

В результате установлено, что удаление катализатора, а также последующая обработка анодным окислением приводит к увеличению емкости за счет образования перезаряжаемых O-содержащих функциональных групп на поверхности УНТ. Полученные значения ёмкости до 25 Ф/г (17 Ф/см<sup>2</sup>) входят в число типичных значений для материалов УНТ с среднестатистической удельной площадью поверхности. Однако значения большей емкости, указанные в литературе, обычно получают для гораздо более тонких пленок, изготовленных с использованием дорогостоящих и сложных в реализации подходов (см., [11]), поэтому такие материалы выглядят технологически менее перспективными, чем исследованные в представленной работе. Наиболее привлекательными особенностями обсуждаемых материалов являются обратимость и еще большая ёмкость при очень высоких скоростях сканирования: емкость при 1 В/с составляет не менее 80% от квазиравновесной емкости, наблюдаемой при 3 мВ/с. Из проведенных экспериментов с пленкой на основе УНТ следует предположение, что низкая электропроводность связана с слабым контактом нанотрубок друг с другом. Текущая работа сосредоточена на композитах с другими углеродными материалами. Как и в [12, 13], ожидается, что этот подход сохранит быструю перезарядку пленка на основе УНТ и одновременно обеспечивает более высокие емкости из-за более эффективного использования поверхности УНТ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wang G., Zhang L., Zhang J. A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors // Chem Soc Rev 41(2): 2012. P. 797-828.
2. Yang Z., Ren J., Zhang Z., Chen X., Guan G., Qiu L., Zhang Y., Peng H. Recent Advancement of Nanostructured Carbon for Energy Applications // Chem Rev 115(11). 2016. P. 5159-5223.

3. Lukatskaya M.R., Dunn B., Gogotsi Y. Multidimensional materials and device architectures for future hybrid energy storage // *Nature Commun* 7. 2016. P.12647.
4. Gonzalez A., Goikolea E., Barrena J.A., Mysyk R. Review on supercapacitors: Technologies and materials // *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58. 2016. P.1189-1206.
5. Zhang Y., Wu H., Cheng L., Zheng L., Yuan W.. Carbon Nanotubes for Electrochemical Capacitors, in “Industrial Applications of Carbon Nanotubes. A volume in Micro and Nano Technologies” (Peng H., Li Q. and Chen T., eds). 2017. P. 277-321.
6. Mordkovich V.Z., Kazennov N.V., Ermolaev V.S., Zhukova E.A., Karaeva A.R. (2018) Scaled-up process for producing longer carbon nanotubes and carbon cotton by macro-spools // *Diamond and Related Materials* 83. 2018. P. 15-20.
7. Khaskov M.A., Karaeva A.R., Denisov V.N., Kul'nitsky B.A., Mordkovich V.Z. Physical and chemical properties of carbon-nanotube-based fibrous deposit // *Izv Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Ser Khim i Khim Tekhnol* 56(7): 2013. P. 76-79.
8. Wang K-Y., Chiu Y-K., Cheng H-C. Electrochemical Capacitors of Horizontally Aligned Carbon Nanotube Electrodes with Oxygen Plasma Treatment // *J Electrochem Soc* 164(7): 2017. P. A1587-A1594
9. Skryleva E.A., Parkhomenko Y.N., Karnaukh I.M., Zhukova E.A., Karaeva A.R., Mordkovich V.Z. XPS characterization of MWCNT and C<sub>60</sub> – based composites // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, 24. 2016. P. 535-540.
10. Ivanova T.M., Maslakov K.I., Savilov S.V., Ivanov A.S., Egorov A.V., Linko R.V., Lunin V.V. Carboxylated and decarboxylated nanotubes studied by X-ray photoelectron spectroscopy // *Russ Chem Bull. Int. Ed.* 62: 2013. P. 640–645.
11. Lee S.W., Kim B-S., Chen S., Shao-Horn Y., Hammond P.T. Layer-by-Layer Assembly of All Carbon Nanotube Ultrathin Films for Electrochemical Applications // *J Amer Chem Soc* 131. 2009. P. 671-679.
12. Ibukun O., Jeong H.K. An activated carbon and carbon nanotube composite for a high-performance capacitor // *New Physics* 68(2). 2018. P. 185-188.
13. Geng X., Li L., Li F. Carbon nanotubes/activated carbon hybrid with ultrahigh surface area for electrochemical capacitors // *Electrochim Acta* 168. 2015. P. 25-31.

## ПРИМЕНЕНИЕ ИНДЕНТОРА-ОБЪЕКТИВА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ

Усеинов А.С.<sup>1</sup>, Маслеников И.И.<sup>1</sup>, Доронин М.А.<sup>1</sup>, Решетов В.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», г. Москва

useinov@mail.ru, i.i.maslenikov@gmail.com

Предложена новая оригинальная конструкция индентора–объектива, позволяющего наблюдать поверхность непосредственно во время проведения испытаний (индентирование и склерометрия) [1]. Индентор изготавливается из алмазного цилиндра, оба торца которого огранены в виде пирамид Берковича, повернутых друг относительно друга на 60° вокруг своей оси. Данная форма преобразует параллельный световой пучок, попадающий на один из торцов, также в параллельный пучок, формирующий после прохождения через оптический микроскоп изображение, расщеплённое на три сектора. Линейная трансляция секторов позволяет восстановить связное изображение поверхности образца, находящегося под индентором; пример такого изображения полученного на тестовой структуре TGZ 2 представлен на рисунке 1.

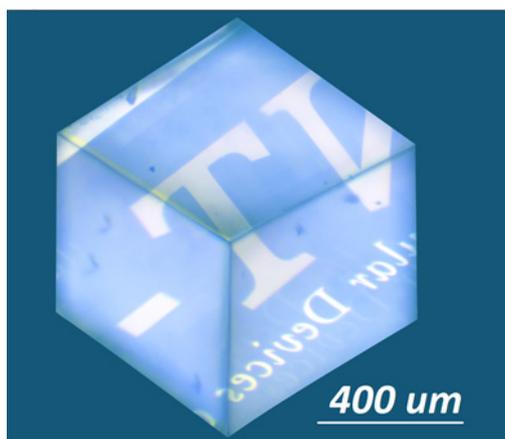


Рис. 1. Изображение поверхности тестовой структуры TGZ2, полученное через индентор – объектив (применена пост-обработка изображения – линейная перенос наблюдаемых секторов).

Существенным отличием предложенной конструкции является возможность проводить наблюдения объектов, не находящихся в контакте с индентором без применения иммерсионных жидкостей.

Индентор – объектив позволяет не только мгновенно получать информацию о положении наконечника относительно поверхности образца, но также расширяет информативность проведения механических испытаний: позволяет измерять площадь остаточного отпечатка, наблюдать деформированную в процессе наномеханических испытаний область контакта. Кроме того, наблюдения через индентор позволяет визуализировать процесс склерометрии (царапания), наблюдать переход от пластической деформации к поверхности к хрупкому разрушению, связанному с моментом выхода трещины на поверхность образца. Пример подобных изображений, полученных в процессе нанесения царапины с переменной нагрузкой (от 10 мН до 1.05Н) на поверхность плавленого кварца, представлен на рисунке 2. Наблюдение поверхности через индентор также позволяет наблюдать процесс отслоения покрытий, происходящий при аналогичных испытаниях методом склерометрии с растущей в процессе испытания нагрузкой.

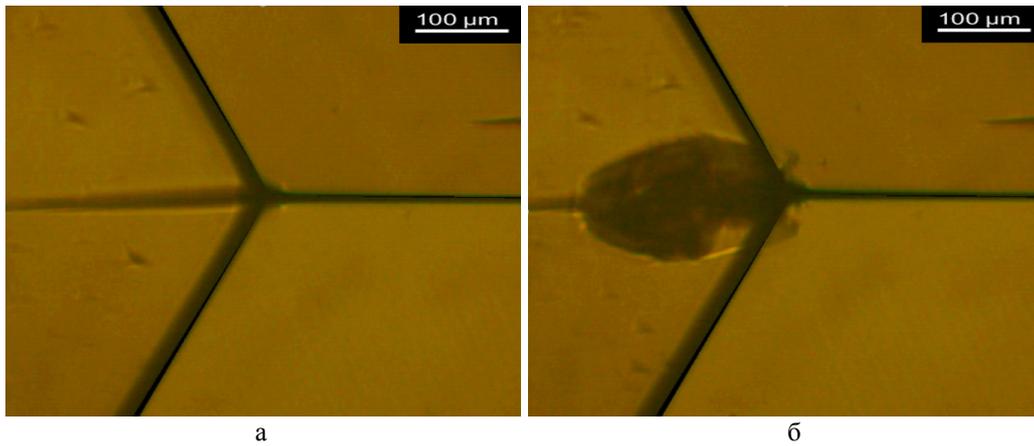


Рис. 2. Изображение поверхности плавленого кварца в процессе царапания:  
до выхода трещины на поверхность образца (а);  
после выхода трещины на поверхность образца (б)

Нулевая оптическая сила индентора-объектива и возможность наблюдения поверхности как в проходящем, так и отраженном свете позволяет совмещать механические и оптические методы исследования свойств различных наноструктурированных материалов и покрытий. В частности, предложенная конструкция позволяет проводить измерения методом Рамановской спектроскопии с одновременным внедрением индентора в поверхность материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Maslenikov I.I., Reshetov V.N., Useinov A.S., Doronin M.A. In Situ Surface Imaging Through a Transparent Diamond Tip // Instruments Exp. Tech. 2018. Vol. 61, № 5. P. 719–724.

# ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЖИТЕЛЬНОСТИ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ МАТЕРИАЛА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНОЙ НИТИ

Фазлитдинова А.Г., Тюменцев В.А.

ФГБОУ ВО «Челябинский государственный университет», г. Челябинск

fazlitdinovaag@mail.ru

Одной из важнейших технологических операций, существенно влияющей на физико-механические свойства углеродных волокон, получаемых на основе полиакрилонитрильных (ПАН) нитей, является термостабилизация, в процессе которой в объеме исходного материала при температуре 200-300°C формируется новая наноструктура термостабилизированного волокна [1-7]. Термостабилизацию ПАН жгута проводят в условиях действия механической вытягивающей нагрузки и изменяющейся во времени температуры. Влияние температуры изотермической обработки и величины вытягивающей нагрузки на изменение длины жгута, средних размеров ОКР, текстуры и фазового состава материала детально рассмотрено ранее [5-7]. В данной работе изучено влияние предварительной кратковременной изотермической обработки при 200°C на закономерности структурных преобразований материала ПАН в процессе термостабилизации при 265°C.

Исследования выполнены на ПАН волокнах (содержание метилакрилата 5 вес.%), изготовленных с применением диметилсульфоксида. Проведена серия экспериментов с предварительной изотермической обработкой при 200°C в течение 5, 15 и 30 минут. Далее жгуты, содержащий 500 филламентов, извлекали из печи, охлаждали до комнатной температуры и осуществляли последующую термостабилизацию при температуре 265°C. Двухступенчатую термомеханическую обработку (ТМО) проводили в атмосфере воздуха при постоянной вытягивающей нагрузке 0,6 г/текс, время перемещения жгутика в печь и из печи 1 – 2 секунды, точность поддержания температуры  $\pm 1^\circ$ .

Структурные исследования волокон выполнены с помощью рентгеновского дифрактометра D8 ADVANCE (фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение). Методика проведения рентгеноструктурных исследований ПАН волокон, а также обработка экспериментальных результатов описаны ранее [1, 4, 5, 6, 8].

Рассмотрим экспериментальные результаты. Во время термомеханической обработки ПАН волокна в атмосфере воздуха при различных режимах ТМО наблюдается первоначально пластическое течение материала. Так в процессе ТМО при 200°C в течение 5 минут наблюдается плавное изменение длины жгутика на  $\sim 1\%$ , рис.1. При этом продолжение ТМО до 30 минут не влияет на увеличение линейных размеров нити, а также параметр текстуры  $Z$  материала, который составляет  $\sim 3,6-3,7^\circ$ , рис.2. Средние размеры ОКР1, ориентированных под углом  $\varphi=0$  градусов, определенные по интегральной ширине экспериментально наблюдаемых дифракционных максимумов 010, по сравнению с исходным ПАН волокном увеличились на 43 и 28% (рис.3).

В процессе термостабилизации на второй стадии при 265°C наблюдается активное увеличение длины жгутика. Так величина  $l/l_0$  возрастает на  $\sim 5\%$  после 5 минут термообработки (предварительная термостабилизация в течение 5 минут при 200°C), рис.1. У волокна, прошедшего первую ступень ТМО в течение 15 и 30 минут,  $l/l_0$  увеличивается на 4 и  $\sim 2,5\%$  соответственно. ПАН нить становится более текстурированной, параметр  $Z$  уменьшается до  $\sim 3,4^\circ$ . Дальнейшая изотермическая термостабилизация сопровождается усадкой жгутика. При этом увеличение продолжительности ТМО при 200°C активизирует этот процесс, усадка нити заканчивается уже через  $\sim 120$  минут. Величина  $l/l_0$  в конце термостабилизации составляет 0,95 и 0,92 для нитей прошедших предварительную термообработку в течение 15 и 30 минут соответственно.

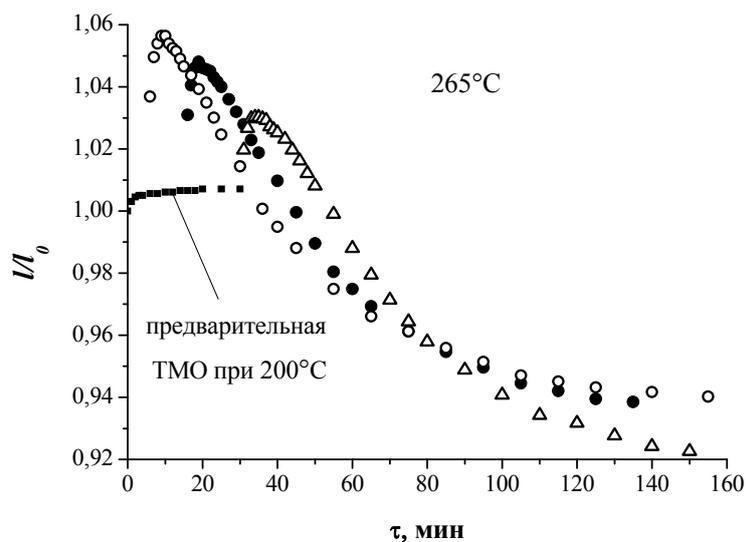


Рис. 1. Относительное изменение линейных размеров ПАН нити в процессе изотермической ТМО при 200 и 265°C (предварительная термообработка при 200°C в течение:  $\circ$  – 5 минут;  $\bullet$  - 15 минут и  $\Delta$  – 30 минут)

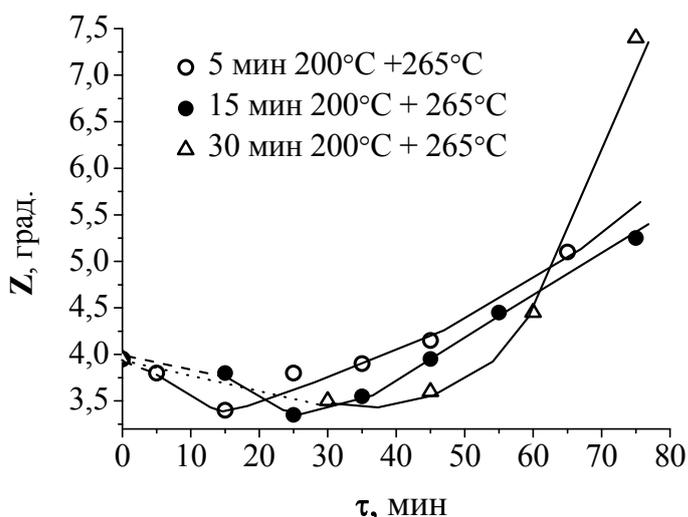


Рис. 2. Влияние продолжительности двухстадийной ТМО на изменение величины  $Z$ , характеризующей текстуру нити (параметр  $Z$  исходной нити равен 3,95 градуса)

Более активное изменение текстуры ПАН материала наблюдается у волокна, прошедшего предварительную ТМО в течение 5 минут при 200°C, параметр  $Z$  материала начинает резко увеличиваться после 10 минут при 265°C. По истечению 60 минут ТМО величина  $Z$  составляет  $\sim 5,0^\circ$  и в дальнейшем практически не изменяется вне зависимости от продолжительности предварительной термостабилизации, рис.2.

Результаты относительного изменения линейных размеров ПАН жгутика в процессе ТМО несколько отличаются от опубликованных ранее [7]. В [7] отмечается, что  $l/l_0$  на первом этапе изотермической стабилизации при 200°C в течение 10 минут составило  $\sim 2\%$  (в нашем случае  $l/l_0 \sim 1\%$ ). В процессе ТМО при 265°C наблюдалась первоначально вытяжка жгутика на  $\sim 5\%$ , затем происходила усадка, которая составила  $\sim 15\%$ .

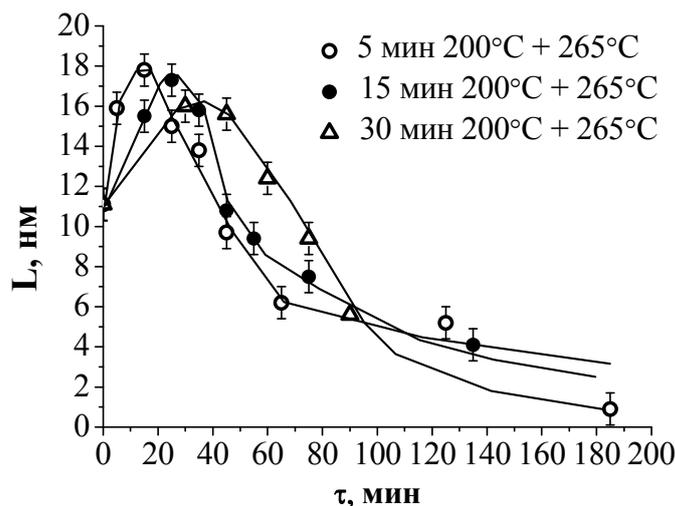


Рис. 3. Изменение средних размеров ОКР, ориентированных под углом  $\varphi=0^\circ$  относительно оси волокна, в процессе двухстадийной термостабилизации.

Таким образом, уменьшение продолжительности предварительной термообработки приводит к более активному удлинению жгутика в процессе дальнейшей ТМО при  $265^\circ\text{C}$  почти в 1,25 раза, а также ускоряет усадку нити и разрушение текстуры материала. Предварительная термообработка при  $200^\circ\text{C}$  активизирует фазовый переход структуры ПАН в структуру термостабилизированного волокна в процессе термостабилизации при  $265^\circ\text{C}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тюменцев В.А., Фазлитдинова А.Г. Взаимосвязь режимов получения и тонкой структуры углерода волокна. // Журнал технической физики, 2016, том 86, вып. 3. С. 62-69.
2. S. Dalton, F. Heatley, P.M. Budd. Thermal stabilization of polyacrylonitrile fibres. // Polymer. 1999. V.40.P.5531-5543.
3. B. Wang, S. Xiao, W. Cao, X. Shi and L. Xu. Evolution of aggregation structure of polyacrylonitrile fibers in the cyclization reaction. // J App Pol Sci. 2012. V. 124, N 4, p. 3413-3418.
4. A.G. Fazlitdinova, V.A. Tuymentsev, S.A. Podkopaev, G.P. Shveikin. Changes of polyacrylonitrile fiber fine structure during thermal stabilization. // J. Mat Sci. 2010.V.45, pp.3998 – 4005.
5. А.Г. Фазлитдинова, В.А. Тюменцев, Е.П. Маянов, С.А. Подкопаев. Влияние режимов термомеханической обработки на формирование наноструктуры термостабилизированного полиакрилонитрильного волокна. // Журнал прикладной химии. 2011. Т. 84, № 4. С. 666-672.
6. Y. Liu, S. Kumar. Recent Progress in Fabrication, Structure, and Properties of Carbon Fibers. // Polymer Reviews. 2012. V. 52. N 3-4. p. 234–258.
7. В.А. Тюменцев, А.Г. Фазлитдинова, Е.А. Данилина. Влияние условий изотермической обработки на фазовые превращения материала полиакрилонитрильной нити в структуру термостабилизированного волокна // Журнал прикладной химии. 2014. Т.87. Вып.9. С.1351-1354

# ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ $Y@C_{82}$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

**Федоров А.С.<sup>1,2</sup>, Высотин М.А.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Институт физики им. Л.В.Киренского СО РАН, г. Красноярск

<sup>2</sup> Сибирский Федеральный Университет, г. Красноярск

alex99@iph.krasn.ru

В последние годы значительное внимание уделяется получению и исследованию сверхтвёрдых материалов на основе трансформации материалов на основе фуллеренов и их производных-эндоэдральных металлофуллеренов при высоких давлениях и температурах. По аналогии с сверхтвёрдым материалом, созданным на основе фуллерита  $C_{60}$  и содержащего атомы углерода в  $sp^2$  и  $sp^3$  гибридизации, ожидается, что допирование фуллеренового каркаса электронами атомов металла в молекулах эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) должно привести к увеличению химической активности молекул ЭМФ, что приведёт к облегчению их трансформации (полимеризации) при более мягких условий синтеза по сравнению со случаем фуллерита не содержащего атомы металла.

Для изучения фазовых превращений в твёрдой фазе эндоэдральных металлофуллеренов был выбран фуллерен  $Y@C_{82}$ , изомера  $C_{2v}$ , который получается в экспериментальных условиях в достаточно больших количествах. Поскольку фуллерит в нормальных условиях представляет собой ван-дер-ваальсов кристалл, молекулы фуллеренов, близкие по форме к сфере, занимают позиции в узлах решётки плотной упаковки (ГЦК или ГПУ) с небольшими искажениями, соответствующие отклонению симметрии молекул от сферической. Однако при этом остаётся неопределённой взаимная ориентация молекул, от которой зависит возможность образования связей между противостоящими атомами.

Для моделирования кристалла фуллерита была выбрана ячейка, содержащая две молекулы фуллерена, с упаковкой, близкой к ГЦК. Для определения взаимной ориентации молекул, была предварительно проведена симуляция отжига при давлении 1 ГПа с помощью молекулярной динамики с эмпирическим межатомным потенциалом AIREBO [1]. Далее полученная ячейка моделировалась с помощью квантово-химических расчётов в рамках теории функционала плотности [2, 3]. Для этого использовалось обобщённое градиентное приближение в формулировке PBE [4] и метод проектирования присоединенных волн PAW [5], реализованные в программном пакете VASP [6, 7].

На первом этапе, структура в исходной ячейке оптимизировалась при высоком давлении: 10, 20, 40, 50, 60 и 80 ГПа. Образование одиночных  $sp^3$  связей между молекулами фуллеренов наблюдалось уже при 10 ГПа, при полном сохранении целостности углеродного каркаса. Однако, при давлениях ниже 50 ГПа их количества (от 2 до 5 на молекулу, при 10 и 40 ГПа, соответственно) явно недостаточно для того, чтобы говорить о полной и необратимой полимеризации.

При давлениях, начиная с 50 ГПа происходит активное образование циклов 2+2, тем не менее, форма углеродного каркаса не меняется кардинальным образом. Окончательное нарушение сферической формы фуллеренов начинает наблюдаться только при 80 ГПа: при этом стенки углеродного каркаса начинают вдавливаться внутрь полости фуллерена.

Поскольку в реальности массовое образование  $sp^3$  связей наблюдается при значительно меньших давлениях, было выдвинуто предположение, что данный процесс может происходить при преодолении потенциального барьера, что не учитывается обычном в расчёте локального поиска оптимальной структуры.

Для исследования потенциальных барьеров образования 2+2 циклов между соседними фуллеренами, была изменена взаимная ориентация молекула в ячейке, с тем, чтобы две

подходящие связи выстроились параллельно друг друга на минимальном расстоянии. Далее были рассчитаны энтальпии структуры до и после образования 2+2 цикла между этими связями при внешнем давлении в 10 ГПа. При этом было замечено, что положение иттрия внутри фуллерена значительно влияет на величину энтальпии, относительное изменение которой представлено на Рис 1. Как видно из рисунка, образование цикла становится невыгодным при положении иттриев ближе к образующим его связям, и, напротив, разница энтальпий до и после образования 2+2 цикла становится отрицательной при удалении иттриев в противоположную сторону. Для последнего случая с помощью метода упругой ленты с релаксацией ячейки (SS-NEB, [8]) был просчитан барьер прохождения реакции, профиль которого представлен на рисунке 1. Для сравнения был рассчитан аналогичный барьер в кристалле фуллерита пустого  $C_{82}$  (см. Рис 2).

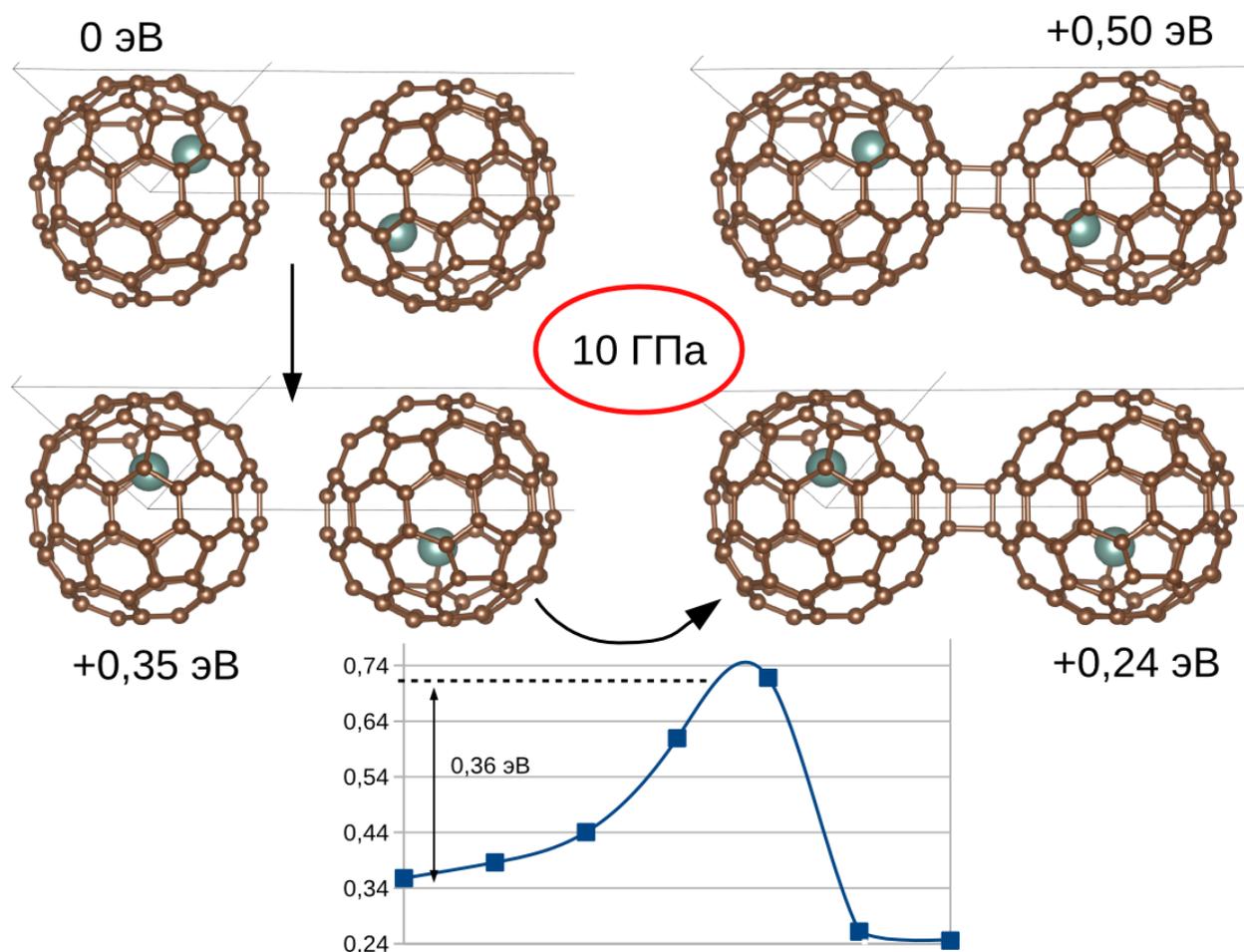


Рис 1. Относительное изменение энтальпии при перемещении иттрия и при образовании 2+2 цикла между фуллеренами в ГЦК ячейке (2 молекулы  $Y@C_{82}-C_{2v}$ ). Внешнее давление 10 ГПа. Внизу на графике – потенциальный барьер реакции 2+2 присоединения.

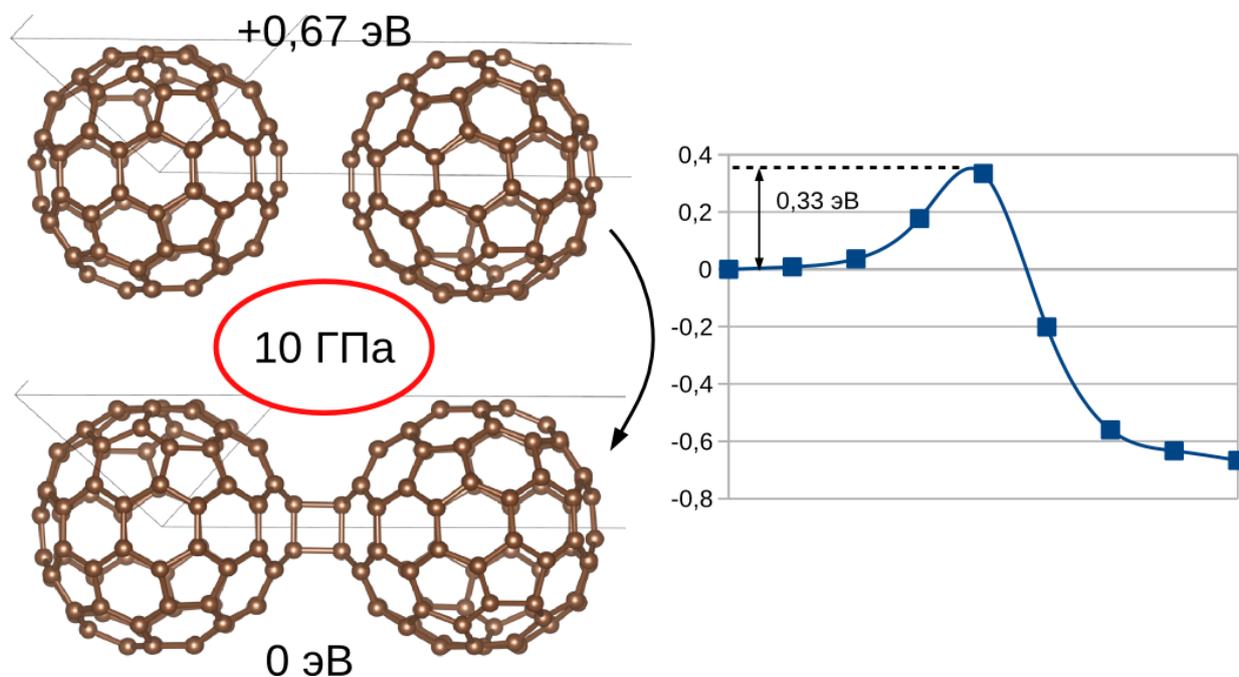


Рис 2. Относительное изменение энтальпии и барьер реакции при образовании 2+2 цикла между фуллеренами в ГЦК ячейке с пустыми  $C_{82}-C_{2v}$ . Внешнее давление - 10 ГПа. Справа на графике – потенциальный барьер реакции 2+2 присоединения

#### Выводы.

Таким образом, путем DFT расчетов показано, что при замещении в фуллерите пустых фуллеренов  $C_{82}-C_{2v}$  молекулами  $Y@C_{82}-C_{2v}$  потенциальные барьеры на начальной стадии полимеризации при образовании новых связей (2+2 цикл) между отдельными молекулами при сжатии практически не меняются, а понижение энтальпии при полимеризации существенно уменьшается.

*Благодарности:* Работа была выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ N18-29-19080

#### ЛИТЕРАТУРА

1. T.C. O'Connor, J.W. Andzelm, M.O. Robbins, AIREBO-M: A reactive model for hydrocarbons at extreme pressures, 2015, The Journal of Chemical Physics 142 (2), с.024903
2. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas, Physical review. 1964, T. 136, №. 3B, с. B864.
3. Kohn W., Sham L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects Physical review, 1965, T. 140, №. 4A, с. A1133.
4. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple, Physical review letters, 1996, T. 77, №. 18, с. 3865.
5. Blöchl P. E. Projector augmented-wave method, Physical review B, 1994, T. 50, №. 24, с. 17953.
6. Kresse G., Hafner J. Ab initio molecular dynamics for liquid metals, Physical Review B, 1993, T. 47, №. 1, с. 558.
7. Kresse G., Furthmüller J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set, Physical review B, 1996, T. 54, №. 16, с. 11169.
8. Sheppard, P. Xiao, W. Chemelewski, D. D. Johnson, and G. Henkelman, J. Chem. Phys, 2012, 136, с.074103.

# КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЛАВЛЕНИЯ ГРАФИТА И ГРАФЕНА

**Фомин Ю.Д., Бражкин В.В.**

Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина Российской академии наук,  
г. Троицк, г. Москва

fomin314@mail.ru

Изучение плавления графита является одной из важных и очень трудных задач физики конденсированного состояния. Несмотря на то, что первые попытки определить температуру плавления графита были предприняты еще в начале 20-го века (см., например, [1]), до сих пор экспериментальные данные чрезвычайно противоречивы, и не дают возможности сделать какие-то четкие выводы. Разброс экспериментальных температур плавления составляет от 3700 К до 5000 К [1].

Такая большая неопределенность в экспериментальных данных вызвала необходимость альтернативных подходов изучения плавления графита и графена, и свойств жидкого углерода. Таким альтернативным методом стало компьютерное моделирование. Широко применялось как моделирование на основе эмпирических потенциалов (потенциалы Терсофа, Бреннера, REBO, AIREBO, семейство потенциалов LCBOP), так и первопринципными методами. Однако, методы компьютерного моделирования так же не дали однозначного ответа на вопросы о кривой плавления графита и поведении жидкого углерода. Так, например, моделирование жидкого углерода на основе потенциала Бреннера предсказало существование перехода жидкость-жидкость в углероде [2], однако, позже от этого перехода отказались, так как выяснилось, что он связан с несовершенством потенциала [3].

На сегодняшний день существуют гораздо более точные потенциалы для моделирования углерода, например, AIREBO [4] и LCBOPII [5]. На основе этих потенциалов было произведено изучение плавления графита ([6] для AIREBO и [7] для LCBOPII) и графена ([8] и [9] соответственно). Однако, полученные результаты все еще далеки от совершенства.

В данном докладе мы сравниваем результаты по моделированию плавления графита и графена, а также жидкого углерода, полученные разными группами исследователей с использованием разных потенциалов. Мы показываем, что полученные результаты оказываются противоречивыми, в том числе, порой противоречащими самим себе. Для более детального анализа результатов моделирования мы проводим свои собственные расчеты свойств жидкого углерода с помощью потенциала AIREBO и методами первопринципного моделирования и показываем, что потенциал AIREBO не описывает структуру жидкого углерода, а значит, не может описать и кривую плавления графита.

Полученные результаты показывают, что современные методы компьютерного моделирования не в состоянии корректным образом описать плавление графита и графена и свойства жидкого углерода.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Savvatimskiy A.I. Carbon at High Temperature. Springer. 2015.
2. Glosli J.N., Ree F.H. Phys. Rev. Lett. 1998. V. 82. P. 4659.
3. Wu Ch.J. et. al. Phys. Rev. Lett. 2002. V. 89. P. 135701.
4. Stuart S.J. et. al. J. Chem. Phys. 2000. V. 112. P. 6472.
5. Los J.H. et. al. Phys. Rev. B. 2005. V. 72. P. 214102.
6. Orekhov N.D., Stegailov V.V. Carbon. 2015. V. 87. P. 358.
7. Colonna F. et. al. Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 134103.
8. Orekhov N.D., Stegailov V.V. J. Phys.: Conference Series. 2015. V. 653. P. 012090.
9. Los J.H. et. al. Phys. Rev. B. 2015. V. 91. P. 045415.

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И УПРУГИХ СВОЙСТВ НАНОАЛМАЗОВ

Хабибрахманов А.И.<sup>1,2</sup>, Сорокин П.Б.<sup>1-3</sup>

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет), ФМХФ,  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>2</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

almaz.khabibrakhmanov@phystech.edu

Кристалл алмаза - это уникальный материал с выдающимися механическими свойствами. Многие из них давно изучены и хорошо известны. До сих пор принято считать, что алмазу принадлежит рекорд по твердости и величине объемного модуля упругости ( $B_0 = 443$  ГПа) среди кристаллических материалов. По этой причине сообщения о получении сверхтвердых (твердость сопоставима с величиной для алмаза) и ультратвердых (по твердости превосходят алмаз) материалов всегда привлекают к себе пристальное внимание со стороны научного сообщества. При наличии экспериментального подтверждения каждое такое сообщение порождает новую волну исследований в этом направлении. В частности, был проведен ряд успешных экспериментальных работ по синтезу ультратвердых материалов [1,2], в которых сообщалось об успешном получении так называемого «тиснумита» - ультратвердого материала, состоящего из 3D-полимеризованных молекул фуллерена  $C_{60}$ .

В настоящее время также активно ведутся исследования по поиску материалов, превосходящих алмаз по механическим свойствам. Большой интерес представляют теоретические исследования в данной области [3,4], позволяющие предсказывать такие материалы. Удобной величиной для теоретического описания механической жесткости может быть объемный модуль упругости  $B_0$ .

Недавно было проведено экспериментальное исследование [5] механических свойств алмазных нанокластеров. Было показано, что объемный модуль упругости изученных наноалмазов (около 560 ГПа) превосходит соответствующую величину для алмаза. Это послужило предпосылкой для теоретического исследования структуры и свойств нанокластеров алмаза. В работе были смоделированы нанокластеры алмаза широкого диапазона размеров с разными типами терминации поверхности. Для них была рассчитана величина объемного модуля упругости. Для расчетов в данной работе было использовано два принципиально разных метода: теория функционала электронной плотности (Density Functional Theory, DFT) в рамках пакета для квантово-химических расчетов VASP, и метод эмпирических потенциалов, реализованный в пакете LAMMPS. Было проведено сравнение результатов, полученных разными методами.

В работе было исследовано влияние размера и типа терминации поверхности на атомную структуру и величину объемного модуля упругости нанокластера. Было получено, что его величина для нанокластеров превосходит величину  $B_0$  для кристалла алмаза. Показано, что для нанокластеров без пассивации поверхности происходит ее реконструкция (частичная графитизация), вследствие которой на поверхности нанокластеров появляются более короткие, чем в алмазе, химические связи. Поскольку длина связи напрямую связана с ее прочностью, наличие более коротких связей приводит к ужесточению нанокластера алмаза по сравнению с кристаллом. Это предположение о природе сверхвысокого объемного модуля упругости нанокластеров подтверждается тем, что с увеличением их диаметра значение  $B_0$  падает и стремится к его соответствующему значению для кристалла алмаза по гиперболическому закону, по которому уменьшается вклад поверхностных атомов в полную энергию нанокластера.

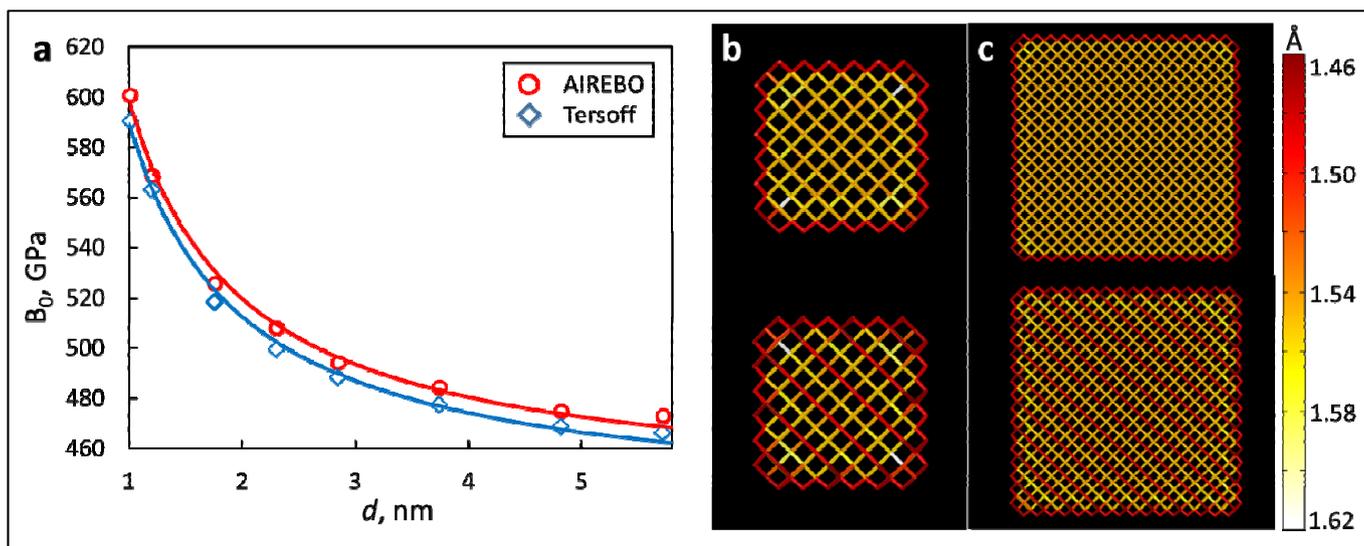


Рис. 1. (а) Зависимость величины  $B_0$  нанокластеров алмаза от их размера, полученная при расчетах с использованием эмпирических потенциалов AIREBO и Терсоффа. (b-c) Распределение длин связей в нанокластерах размером 1 и 2,8 нм, соответственно. Приведены срезы центральной области (сверху) и поверхности (снизу). Наглядно показано преобладание коротких связей над удлиненными

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blank V.D. et al. High-pressure polymerized phases of C60 // Carbon. 1998. Vol. 36, № 4. P. 319–343.
2. Blank V.D. et al. Elastic properties of ultrahard fullerites // Journal of Experimental and Theoretical Physics. 1998. Vol. 87, № 4. P. 741–746.
3. Kvashnina Y.A. et al. Toward the Ultra-incompressible Carbon Materials. Computational Simulation and Experimental Observation // The Journal of Physical Chemistry Letters. 2015. Vol. 6, № 11. P. 2147–2152.
4. Kvashnina Y.A. et al. Fullerite-based nanocomposites with ultrahigh stiffness. Theoretical investigation // Carbon. 2017. Vol. 115. P. 546–549.
5. Popov M. et al. Raman Spectra and Bulk Modulus of Nanodiamond in a Size Interval of 2–5 nm // Nanoscale Research Letters. 2017. Vol. 12, № 1. P. 1–6.

# ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ИЗ МЕТАЛЛОЦЕН-СОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Хоробрых Ф.С.<sup>1,2</sup>, Караева А.Р.<sup>2,3</sup>, Урванов С.А.<sup>2</sup>, Жукова Е.А.<sup>2</sup>,  
Казеннов Н.В.<sup>2,3</sup>, Мордкович В.З.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>2</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>3</sup> ООО «ИНФРА Технологии», г. Москва

fedor.khorobrykh@rambler.ru

Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных свойств – высокие электропроводность, удельная поверхность, теплопроводность, модуль упругости, прочность на разрыв, что делает их пригодными для использования в различных сферах деятельности, начиная от электроники и заканчивая созданием космических приборов.

Структурные особенности углеродных нанотрубок, наличие металлической частицы катализатора внутри нанотрубки, примеси и другие факторы влияют на свойства нанотрубок, и, как следствие, области применения. Так, заполненные металлом углеродные нанотрубки могут найти применение в такой области как наноэлектроника, в качестве наноэлектромагнитов, зондов силовой микроскопии, высокочувствительных магнитных сенсоров и носителей информации [1-3]. Углеродные нанотрубки без примесей и металлической составляющей используются при создании высокоэффективных полевых транзисторов, являются перспективным материалом при разработке прозрачных электродов, электродов для солнечных батарей, экранов дисплеев [4, 5].

CVD метод осаждения нанотрубок из газовой фазы с использованием летучего катализатора позволяет получить хорошо выровненные и длинные углеродные нанотрубки. Выбор катализатора влияет на механизм роста и структуру углеродных нанотрубок [6-8]. В CVD методе широкое распространение получили катализаторы, содержащие Fe, Ni и Co, которые используют в качестве активных центров роста из-за их прочной связи с растущими углеродными нанотрубками. Кроме того, летучие катализаторы дают возможность получать каталитически активные частицы непосредственно в зоне реакции [5, 9, 10].

Целью настоящей работы является получение углеродных нанотрубок с использованием различных металлоценов и их смесей, исследование структурных особенностей и электрофизических свойств углеродного продукта.

На лабораторной установке методом CVD проведена серия экспериментов по синтезу углеродных нанотрубок из смеси этанола, тиофена и катализатора по ранее разработанной технологии [11, 12]. В данной работе в качестве предшественников катализатора использовали не только ферроцен, но и другие металлоцены переходных металлов – никелоцен, кобальтоцен, а также их смеси в различных сочетаниях 50/50, 25/75 и др. Подача реакционной смеси в реактор осуществлялась через испаритель или небулайзер.

Результаты исследований образцов методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показали, что, в зависимости от используемого металлоцена (Fe, Ni или Co), образуются структуры нанотрубок с цилиндрическим и коническим расположением графитовых слоев, сегментированные, полые и заполненные металлом. Следует отметить, что в случае использования никелоцена и кобальтоцена получены углеродные нанотрубки, наполненные никелем или кобальтом (рис. 1 а, б), а в случае ферроцена инкапсулированные частицы металла по большей части находятся в вершинах углеродных наноструктур (рис. 1 в). На рисунке 2 показано панорамное изображение из нескольких микрофотографий «протяженной углеродной нанотрубки», заполненной металлической составляющей. Анализ дифракционной картины

показал, что это металлический никель. Никелоцен и кобальтоцен приводят к образованию длинных «нанопроволок» из металла, включенных в полость углеродной нанотрубки. В данном случае частицы никеля и кобальта выполняют роль катализатора и наполнителя.

В настоящее время проводятся исследования электрофизических свойств образцов, полученных на различных металлоценах.

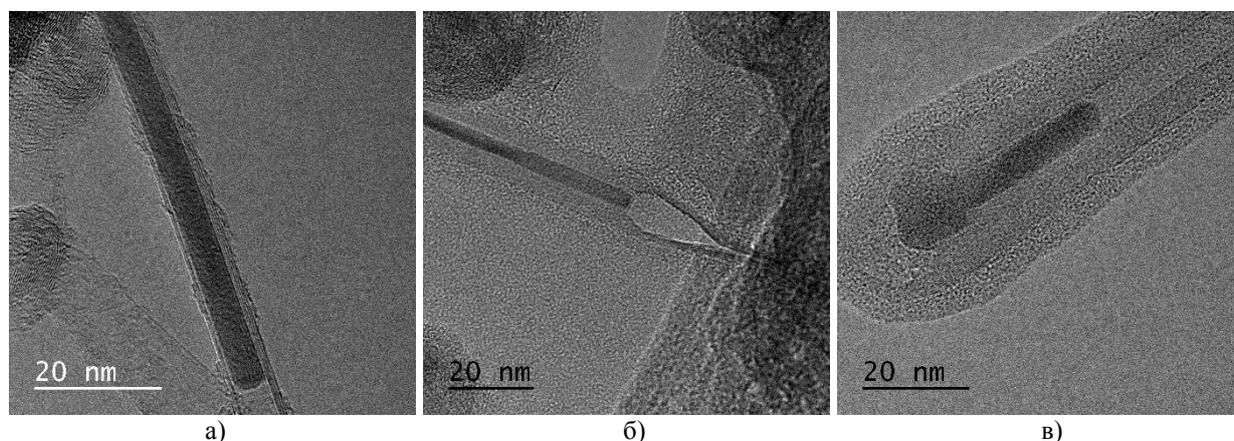


Рис. 1. ПЭМ-изображения образцов углеродных нанотрубок, полученных с использованием металлоценов переходных металлов (а) Ni, (б) Co; (в) Fe.

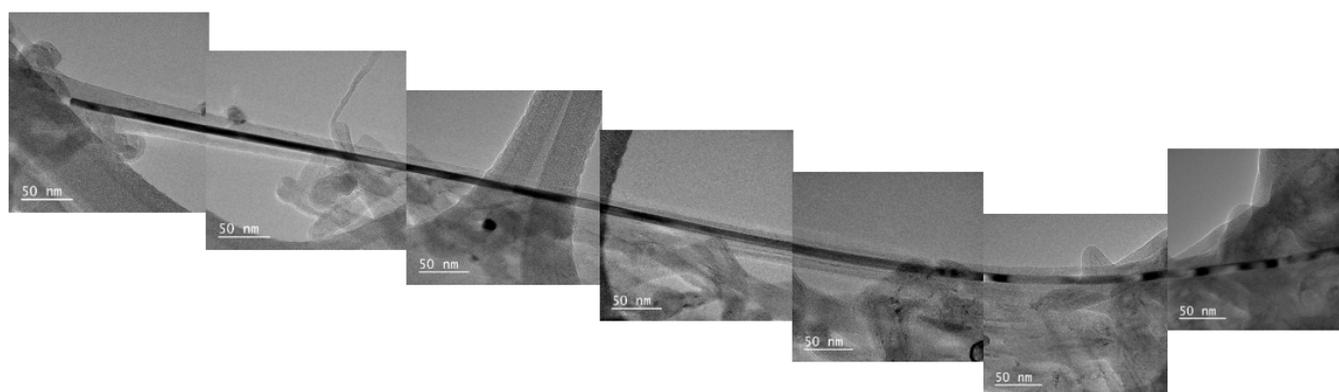


Рис. 2. «Нанопроволока» из никеля длиной более 1 мкм, расположенная внутри углеродной нанотрубки

## ЛИТЕРАТУРА

1. Munizaga V. et al. Mechanical properties of iron filled carbon nanotubes: Numerical simulations // *Journal of Applied Physics*. 2017. V. 121.
2. Boutko V.G. et al. Structural, electronic and magnetic properties of chiral nanotubes filled with a linear chain of iron // *Low Temperature Physics*. 2014. V. 40. N. 6.
3. Yi-Chun Su, Wen-Kuang Hsua. Fe-encapsulated carbon nanotubes: Nanoelectromagnets // *Applied Physics Letters*. 2005. V. 87.
4. Насибулин А.Г. и др. Аэрозольный метод однослойных углеродных нанотрубок и их применение // *Успехи химии*. 2011. V. 80.
5. Reynaud O. et al. Aerosol feeding of catalyst precursor for CNT synthesis and highly conductive and transparent film fabrication // *Chemical engineering journal*. 2014. V. 255. P. 134-140.
6. Kumar M., Yellampalli S. Carbon nanotube synthesis and growth mechanism // *Nanotechnology and Nanomaterials*. 2011. P. 147–170.
7. Beatriz Ortega Garcia, Oxana Kharissova, Francisco Servando Aguirre-Tostado, Rasika Dias, Synthesis and study of carbon nanotubes by the spray pyrolysis method using different carbon sources // *Materials Research Society*. 2015.

8. Hoecker C., Smail F., Pick M. et al. The Dependence of CNT Aerogel Synthesis on Sulfur-driven Catalyst Nucleation Processes and a Critical Catalyst Particle Mass Concentration // *Scientific Reports*. 2017. V. 7.
9. Kapoor A., Singh N. et al. 3d transition metals and oxides within carbon nanotubes by co-pyrolysis of metallocene & camphor: High filling efficiency and self-organized structures // *Carbon*. 2018. V. 132. P. 733-745.
10. Mayne M., Grobert N. et al. High yield synthesis of carbon nanotube arrays by pyrolysis of benzene/metallocene aerosols // *In the American Carbon Society Carbon Conference*. 2001.
11. Патент РФ №2497752 от 10.11.2013, WO 2013/081499.
12. A.R. Karaeva, M.A. Khaskov, E.B. Mitberg et.al. Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor // *Fullerenes, nanotubes and Carbon nanostructures*. 2012. V. 20. P. 411-418.

# АВТОЭМИССИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН РАЗЛИЧНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ ОБРАБОТКИ

Хтет Вин Аунг, Шешин Е.П., Вэй Зин Хлаинг

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

vinaung54@gmail.com

Первые эксперименты с углеродными волокнами, используемыми в заостренном виде для растрового электронного микроскопа [1], показали очень большую достоверность в условиях высокого технического вакуума по сравнению с вольфрамовыми. При проведении экспериментов со свежеприготовленными образцами полиакрилонитрильных углеродных волокон было обнаружено [2,3], что их вольт-амперные характеристики, построенные в координатах Фаулера–Нордгейма, имеют изломы в сторону меньших токов. Типичная характеристика дана на рис. 1, приведены снимки визуально наблюдаемых на экране автоэмиссионных изображений углеродного волокна. Из анализа картин следует, что рабочая поверхность эмиттера имеет явно выраженный нерегулярный характер с хаотическим нагромождением эмиттирующих микровыступов [4].

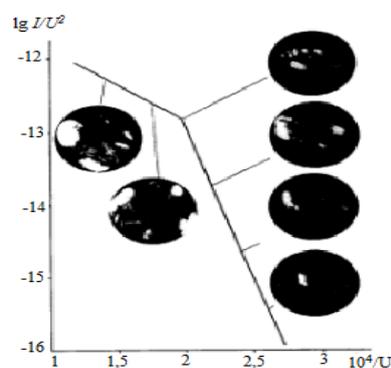


Рис.1. Эмиссионная характеристика полиакрилонитрильного углеродного волокна со свежесколотым торцом и автоэмиссионные изображения, соответствующие различным участкам характеристики

Изломы характеристик можно объяснить тем, что при ручной съемке характеристик катода во время повышения напряжения происходит перестройка поверхности (при больших токах и, соответственно, напряжениях), что хорошо иллюстрируется фотографиями на рисунке 1. Такая перестройка вызывает сдвиг вольт-амперных характеристик в сторону больших напряжений.

При исследовании предельных автоэмиссионных токов с одиночных полиакрилонитрильных углеродных волокон одного тела в зависимости от температуры термической обработки, было обнаружено [5], что с увеличением температуры обработки от 1500 °С до 2600 °С предельный автоэмиссионный ток увеличивается со 120 мкА до 190 мкА (рис.2).

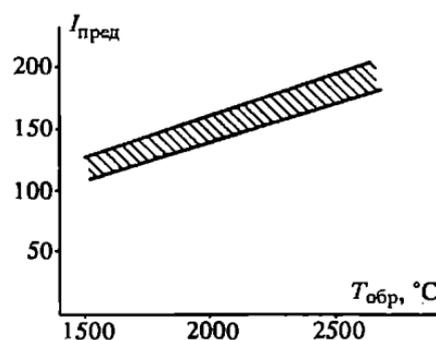


Рис.2. Зависимости предельного автоэмиссионного тока с полиакрилонитрильных волокон от температуры термической обработки

В данном случае, под предельным током принимался автоэмиссионный ток с катода, который катод стабильно выдерживал в течение часа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Baker F. S., Osborn A. R., Williams J. The carbon-fiber field emitter // J. Phys. D: Appl. Phys. –1947.– V.7. – № 15. – P. 2105–2115.
2. Бондаренко Б.В., Раевский В.Ю., Шешин Е.П. Автоэлектронная эмиссия углеродных волокон // Тезисы докладов IV Всесоюзного симпозиума по ненакаливаемым катодам. – Томск, 1980. – С. 47–48.
3. Шешин Е.П. Эмиссионные характеристики углеродных волокон // Физические процессы в приборах электронной и лазерной техники. – М.: МФТИ, 1980. – С. 6 – 10.
4. Sheshin E.P. Field emission of carbon fibers // Ultramicroscopy. – 1999. – V.79. – P. 101–108.
5. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. – М.: МФТИ, 2001.

# СИНТЕЗ ЗАЩИТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СТОЙКОСТИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В АГРЕССИВНЫХ СРЕДАХ

Целовальникова А.А.<sup>1</sup>, Трубин Д.А.<sup>2</sup>, Карандашев А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Политехнический Университет Петра Великого (СПбПУ),  
г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Центральный научно-исследовательский институт материалов (ЦНИИМ), г. Санкт-Петербург

alexandratce@gmail.com

Композиционные материалы на основе углеродного волокна (УВ) в настоящее время используются во множестве промышленных процессов, они отлично подходят для различных инженерных решений благодаря их высокой прочности, модулю упругости и малому весу. Керамические матричные композиты (КМК), армированные углеродным волокном, имеют высокую ударную вязкость и могут составить конкуренцию монолитной керамике при разработке новых конструкционных материалов. Тем не менее, использование композитов, армированных УВ, в высокотемпературных приложениях ограничено из-за низкой стойкости к окислению УВ при высоких температурах. Известно, что УВ выдерживают температуры до 2500 К в условиях инертной среды. В атмосферных условиях граница термостойкости УВ составляет всего 400 °С [1]. Замедление процесса окисления УВ имеет решающее значение для использования УВ-композитов и реализации их полного потенциала. [1-4].

В данной работе был осуществлен синтез керамических покрытий состава  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , а также различных комбинаций данных покрытий. Покрытия были получены при помощи золь-гель метода на автоматизированном лабораторном стенде. Для синтеза покрытий на поверхности волокна, волокно было погружено в золь при прохождении через ванну, содержащую золь, на скорости 10 см/мин. После прохождения ванны с раствором волокно подвергалось 3-х ступенчатой термообработке. 1-я стадия включала в себя сушку волокна при температуре около 22°C-24°C до полного высыхания волокна. На 2-й стадии волокно проходило через первую печь и сушилось при температуре от 100°C до 350°C в окислительной атмосфере в течение 30 минут. На 3-й стадии волокно проходило через вторую печь, где подвергалось высокотемпературной обработке. Термообработка волокна осуществлялась в вакуумной печи в инертной атмосфере, температура отжига регулировалась в пределах от 1200°C до 1700°C.

Микроструктуру и элементный состав тонкопленочных керамических покрытий определяли методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе FEI Quanta 200 с термоэмиссионным катодом и энергодисперсионным Si(Li) детектором EDAX для микроанализа. Результаты контроля образца УВ с покрытием  $Al_2O_3$  (2 слоя) +  $SiO_2$  (1 слой), который показал хорошие результаты в дальнейшем изучении окислительной стойкости, показаны на рисунке 1.

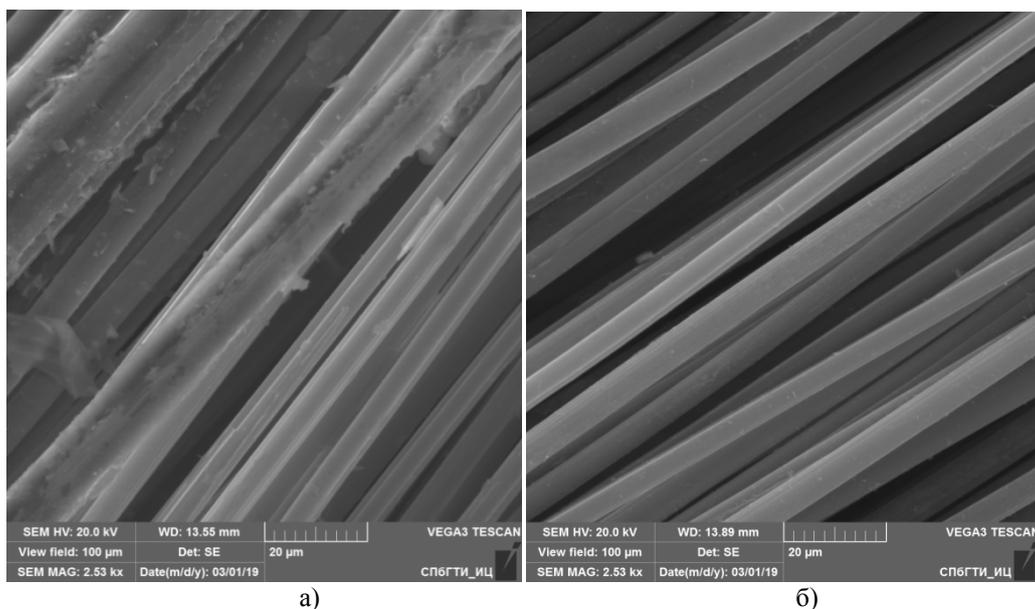


Рис. 1. СЭМ-снимки поверхности УВ с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 слоя) +  $\text{SiO}_2$  (1 слой)  
а) до отжига б) после отжига при температуре 1500 °С

Окислительная стойкость характеризуется способностью волокон и нитей не разрушаться при повышенной температуре при реакции с кислородом воздуха. В некоторых случаях окислительная стойкость волокон характеризуется показателем «нулевая прочность», за которую принимают время разрушения в термокамере нити, подвешенной под небольшой (нулевой) нагрузкой и подвергаемой нагреву.

Объектом сравнительных испытаний являлись углеродные волокна на основе вискозного прекурсора в виде нити УВИС Н-15/205 марки А. Положительные результаты показали покрытия на основе оксида алюминия, а также оксида алюминия с верхним слоем оксида кремния.

Были испытаны нити:

1. УВИС отожженная (при 240 °С)
2. УВИС с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 слоя)
3. УВИС с покрытием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2 слоя) +  $\text{SiO}_2$  (1 слой).

В данном эксперименте жгут из 16 углеродных нитей подвергался воздействию высокотемпературного газового потока. Температура факела газовой горелки составляла порядка 1600 °С. В результате испытаний были измерены и посчитаны следующие величины:  $t_p$  – время полного сгорания жгута (достижения нулевой нагрузки),  $\sigma$  – среднее квадратичное отклонение.

На основе полученных данных была составлена сводная таблица и посчитана эффективность покрытия относительно волокна без покрытия (таблица 1).

**Таблица 1**

**Результаты исследования окислительной стойкости волокон с покрытиями и без при температуре 1600 °С**

Покрытие	$t_p$ , с	$\sigma$ , с	Эффективность*, %
Без покрытия	46,8	3,03	0
$\text{Al}_2\text{O}_3$	55	1,73	18
$\text{Al}_2\text{O}_3$ (2 слоя) + $\text{SiO}_2$ (1 слой)	70	1,18	50

\* - относительно нити без покрытия

По результатам проведенных испытаний на жаростойкость образцы углеродных нитей с нанесенным защитным тонкопленочным керамическим покрытием при воздействии высокотемпературного потока (температура факела газовой горелки 1600 °С) показали эффективность не менее 17%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ткаченко Л., Шаулов А. Защитные жаропрочные покрытия углеродных материалов//Неорганические материалы.-2012.- Т.48.- № 3.- С. 261–271.
2. Dhami T., Bahl O. Oxidation Protection of Carbon Composites// Carbon .-1995.- V. 33.- P. 349-559.
3. 3. Jian H. ZengXie F. Mullite-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites// Carbon.- 2003.-V. 41.- I. 14.- P. 2825-2829.
4. 4. Yu Dong Zang, XunJia Su, Gen Liang Hou, Feng Guo. AntiOxidation Behavior of Alumina Coating on Carbon Fibre by Sol–Gel Method // Adv. Mater. Res.- 2009.- V. 79–82.- P. 819–822.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА И ФИЗИКА ИНТЕРКАЛЯЦИИ В ГРАФИТОВЫЕ НАНОВОЛОКНА «МЕГАБАРНОГО» ТВЕРДОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА

**Черетаева А.О., Нечаев Ю.С.**

ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва

Yuri1939@inbox.ru, alice\_raduga@mail.ru

На основе термодинамических подходов и результатов [1-6] рассматриваются экспериментальные доказательства и физика (термодинамика) самопроизвольной интеркаляции нанофазы газообразного молекулярного водорода высокой плотности ( $\rho \approx 0.045 \text{ г/см}^3$ ,  $T \approx 300 \text{ К}$ ) в поверхностные графеновые наноблистеры в пиролитическом графите (Рис. 1) и эпитаксиальном графене (Рис. 2), а также физика самопроизвольной интеркаляции в графитовые нановолокна нанофазы «мегабарного» твердого молекулярного водорода ( $\rho \approx 0.5 \text{ г/см}^3$ ,  $T \approx 300 \text{ К}$ , сжимающее давление  $P \approx 0.5 \text{ Мбар}$  (Рис. 3-5)), применительно к проблеме компактного и эффективного хранения и использования водорода в экологически чистых автомобилях и аэрокосмических аппаратах («беспилотники» (БЛА) и др.) с топливными элементами. Показано [2-5] проявление в изучаемых сорбционных процессах эффекта (явления) Курдюмова термоупругого равновесия фаз и водородного спилловер-эффекта. Сформулирован призыв к Международной кооперации и/или совместному научному проекту [7].

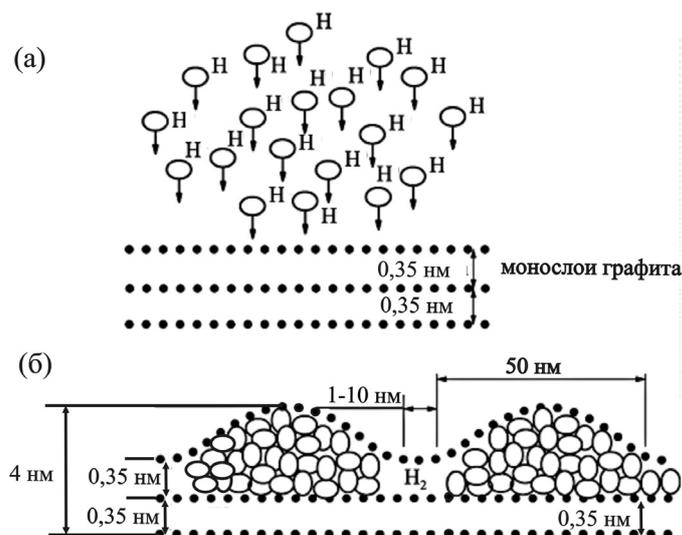


Рис. 1 (из [2, 3]). Модель (Waqar (2007), from STM-AFM data) интеркаляции водорода в высоко ориентированном пиролитическом графите посредством образования поверхностных графеновых наноблистеров.

(а) – Начальная стадия процесса, т.е. до воздействия атомарного водорода (H) на поверхностный слой графита.

(б) – Конечная стадия процесса, т.е. после воздействия атомарного водорода (с давлением  $P_{\text{H(газ)}} \sim 10^{-4} \text{ Па}$ ) на поверхностный слой графита, приводящего к образованию поверхностных графеновых наноблистеров, заполненных интеркалированным газообразным молекулярным водородом с плотностью  $\sim 0.045 \text{ г/см}^3$  (при 300 К), отвечающей сжатию молекулярного водорода до  $P_{\text{H2(газ)}} \sim 10^8 \text{ Па}$  ( $\sim 10^3 \text{ бар}$ ) за счет энергии ассоциации атомарного водорода в молекулы в графеновых наноблистерах. Имеет место проявление эффекта (явления) Курдюмова термоупругого равновесия фаз.

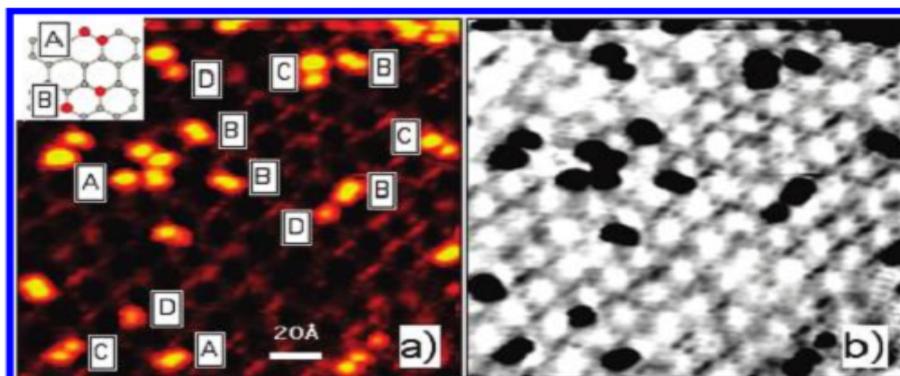


Рис. 2 (из [2, 3]). СТМ изображение: (a) - гидрированного в плазме графена на SiC (Balog et al. (2009)); (b) – то же изображение (a) в обратных лучах, показывающее зоны преимущественной водородной адсорбции на поверхности SiC. Водородная доза отвечает  $P_{H(\text{газ})} \sim 10^{-4}$  Па (при  $T_{\text{в пучке}} = 1600$  К,  $t = 5$  с,  $F = 10^{12} - 10^{13}$  атомов/см<sup>2</sup>с)

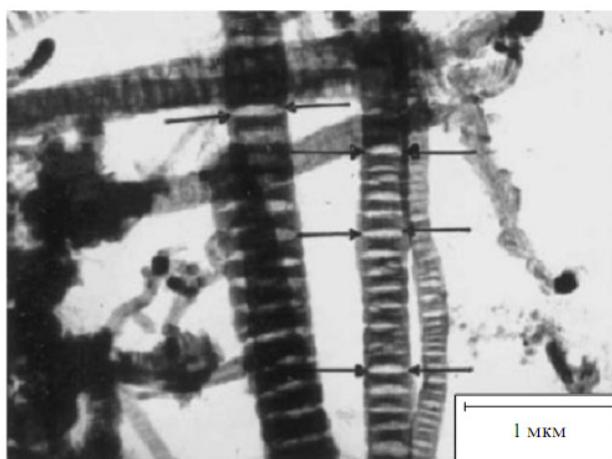


Рис. 3 из [2, 3]. Микрофотография (Gupta et al. (2004)) гидрированных (при  $P_{H_2(\text{газ})} \sim 80$  бар и  $T \approx 300$  К) графитовых нановолокон, состоящих из чередующихся графитовых нанофрагментов (темные полосы на снимке) и разделяющих их щелевидных линзовидных нанополостей (светлые полосы). В щелевидных нанополостях, согласно анализу [2, 3], находился интеркалированный твердый молекулярный водород ( $\sim 17$  масс. %  $H_2$ ) высокой плотности ( $\sim 0.5$  г/см<sup>3</sup>), отвечающей «мегабарному» ( $P \approx 50$  ГПа (0.5 Мбар)) сжатию при 300 К (см. Рис. 4, 5) за счет энергии ассоциации атомарного водорода в закрытых щелевидных нано-полостях. Наблюдаемая на микрофотографии линзовидная форма щелевидных нанополостей указывает на наличие остаточной деформации графитовых нанофрагментов, возможной только при высоком поверхностном давлении. Имеет место проявление спиловер-эффекта и эффекта Курдюмова.

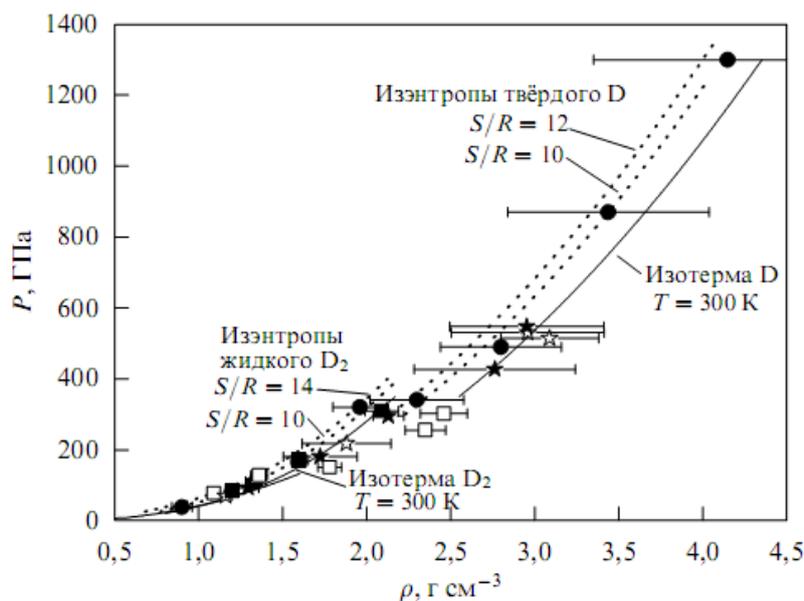


Рис. 4 из [4, 5]. Литературные данные (Трунин и др. УФН №6 (2010)) об изоэнтропах ( $S/R$ ) и изотермах дейтерия. Экспериментальные и теоретические изотермы показывают, что при  $T = 300$  К и внешнем сжимающем давлении  $P = 50$  ГПа (0.5 Мбар) водород (дейтерий или протий) существует в твердом молекулярном состоянии высокой плотности ( $\rho_{D_2} \approx 1$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{H_2} \approx 0.5$  г/см<sup>3</sup>)

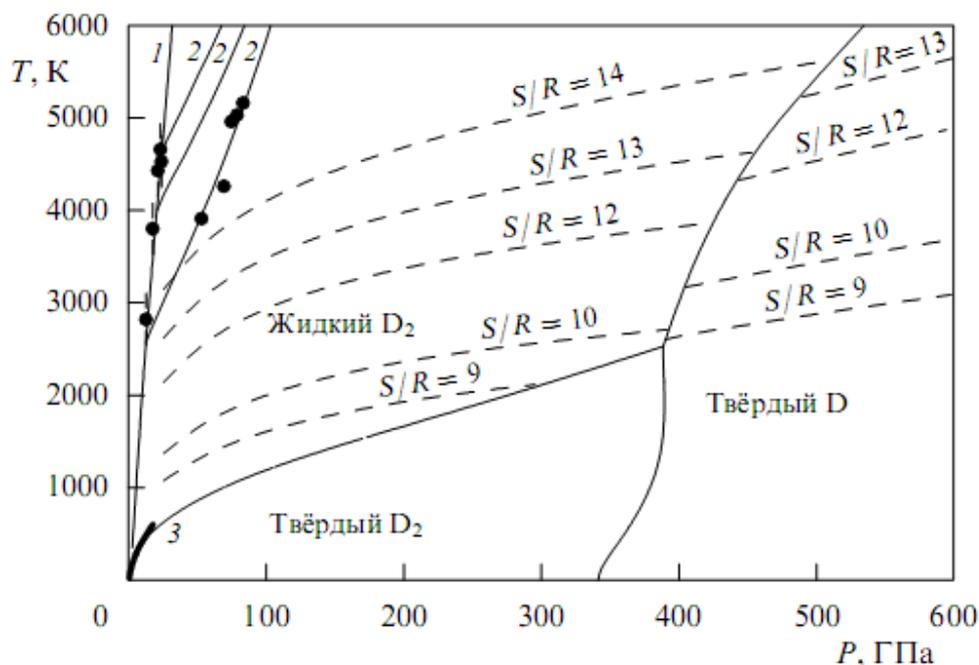


Рис. 5 из [4, 5]. Фазовая диаграмма дейтерия (Трунин и др. УФН №6 (2010)): адиабаты (1, 2) и изоэнтропы ( $S/R$ ), ● – экспериментальные данные; 3 – кривая плавления, утолщенная линия отвечает экспериментальным данным. Диаграмма показывает, что при  $T = 300$  К и  $P = 50$  ГПа (0.5 Мбар) дейтерий или протий находятся в твердом молекулярном состоянии ( $\rho_{D_2} \approx 1$  г/см<sup>3</sup>,  $\rho_{H_2} \approx 0.5$  г/см<sup>3</sup>; см. Рис. 4). См. также статью Утюж и др. в УФН № 9 (2017)

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19149 мк.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Nechaev Yu.S., Yurum A., Tekin A., Yavuz N.K., Yurum Yu. and Veziroglu T.N. Fundamental Open Questions on Engineering of Super Hydrogen Sorption in Graphite Nanofibers: Relevance for Clean Energy Applications. // American Journal of Analytical Chemistry, 5, 1151-1165 (2014). DOI: 10.4236/ajac.2014.516122

2. Nechaev Yu.S. and Veziroglu T.N. Mechanism and Energetics of the Unique Spillover Effect Manifestation, Relevance to the Efficient Hydrogen Storage in Graphite Nanofibers. // *International Journal of Chemistry*, 7, 207-212 (2015). DOI: 10.5539/ijc.v7n2p207
3. Nechaev Yu.S. and Veziroglu T.N. On the Hydrogenation-Dehydrogenation of Graphene-Layer-Nanostructures: Relevance to the Hydrogen on-Board Storage Problem. // *International Journal of Physical Sciences*, 10, 54-89 (2015). DOI: 10.5897/IJPS2014.4212
4. Нечаев Ю.С., Филиппова В.П., Томчук А.А. О деформации графеновых стенок и фазовых изменениях интеркалированной водородной нанофазы в гидрированных графитовых наноматериалах. // *Деформация и разрушение материалов*, № 8, с.с. 26-30 (2015).
5. Nechaev Yu.S., Filippova V.P., Tomchuk A.A., Yurum A., Yurum Yu. and Veziroglu T.N. On the Spillover Effect of the Solid H<sub>2</sub> Intercalation into GFN's. // *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 7 (1), p.p. 204-209 (2016).
6. Нечаев Ю.С. и Филиппова В.П. Термодинамические характеристики и атомные механизмы гидрирования-дегидрирования графеновых структур. // *РЕНСИТ (Радиоэлектроника, Наносистемы, Информационные Технологии)*, 7, №2, 145-152 (2015).
7. Nechaev Yu.S., Makotchenko V.G., Shavelkina M.B., Nechaev M.Yu., Veziroglu A. and Veziroglu T.N. Comparing of Hydrogen On-Board Storage by the Largest Car Companies, Relevance to Prospects for More Efficient Technologies. // *Open Journal of Energy Efficiency*, 6, 73-79 (2017). <http://www.scirp.org/journal/ojee>

# МНОГОСВЯЗАННЫЕ БИГРАФЕНОВЫЕ СТРУКТУРЫ ПОД МЕХАНИЧЕСКИМИ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ ВОЗДЕЙСТВИЯМИ - УПРАВЛЕНИЕ ИХ ЭЛЕКТРОННЫМИ И ОПТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ

**Чернозатонский Л.А., Артюх А.А., Квашнин Д.Г.**

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, г. Москва

cherno@sky.chph.ras.ru

Известно, что структуры из бислойных графенов с отверстиями (БГНС - наносетки и нанолентами), в которых граничные атомы из-за высокой химической активности связывают слои в единую непрерывную многосвязанную  $sp^2$  систему, существенно отличаются по электронным свойствам от своих однослойных аналогов [1-5].

В докладе наряду с обзором новых работ по биграфенам представляются последние результаты наших исследований изменений электронных и оптических свойств таких структур при их деформации или при приложении поперечного электрического поля.

Вначале приводятся результаты расчетов упругих характеристик таких структур с различной конфигурацией «замкнутых» отверстий. Рассмотрены наносетки из двухслойного графена с укладками АА, АВ и Муара  $30^\circ$  (см. примеры на рис. 1), механизм получения которых был описан в работе [6]. В представленных соединениях слои графена связаны между собой непрерывной сеткой  $sp^2$ -гибридизированных атомов «замкнутых» краев образовавшихся отверстий.

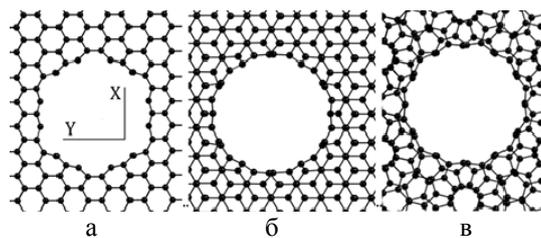


Рис. 1. Замкнутые отверстия нанометрового диаметра в биграфенах различных укладок: АА(а); АВ (б) и Муара  $30^\circ$  (в)

Обнаружено, что сжимать такие структуры получается труднее, чем растягивать, в отличие от аналогичных по структуре однослойных графеновых сеток. Показано, что предел прочности на разрыв рассмотренных наносеток сравним с прочностью биграфена и однослойных углеродных нанотрубок (УНТ). Предложено использовать внутреннюю часть такой сетки для хранения газов, например, водорода под давлением [7].

Показано, что под воздействием упругих напряжений бислойные наносетки, как и биграфен, меняют свои электронные свойства. Из-за изменения атомной структуры БГНС «гребенка» резонансных пиков электронной плотности состояний (DOS), возникающая за счет сверхрешеточного строения подобно УНТ и муаровым биграфенам [8], оказывается весьма чувствительна к деформациям  $\epsilon$  (см. пример на рис. 2),

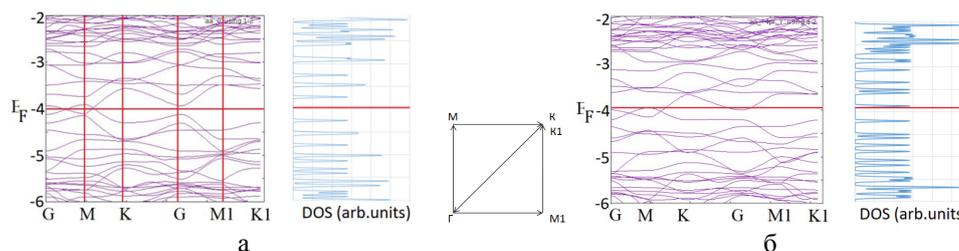


Рис. 2. Энергетические спектры и плотности электронных состояний БГНС-АА с прямоугольной элементарной ячейкой  $1.8 \times 1.7 \text{ nm}^2$  и  $\text{nm}$  отверстием (рис. 1а) для исходной структуры (а), в – растянутой на  $\epsilon=0.04$  по оси Y (б).

Это должно отражаться на резонансном поведении вольтамперной характеристики, комбинационного рассеяния света и оптического поглощения в широком диапазоне частот.

Из-за перераспределения электронной плотности в нормальном к БГНС направлении подобные эффекты заметного изменения «гребенки» резонансных пиков происходят и под воздействием поперечного (нормального к поверхности БГНС) электрического поля в схеме, подобной используемой для графена [9]. Причем в некоторых БГНС возможен переход из металлического состояния в полупроводниковое при изменении величины приложенного поперечного электрического поля (металл при  $<0.5 \text{ В/А}^\circ$ , полупроводник при  $> 1.0 \text{ В/А}^\circ$  - рис. 3).

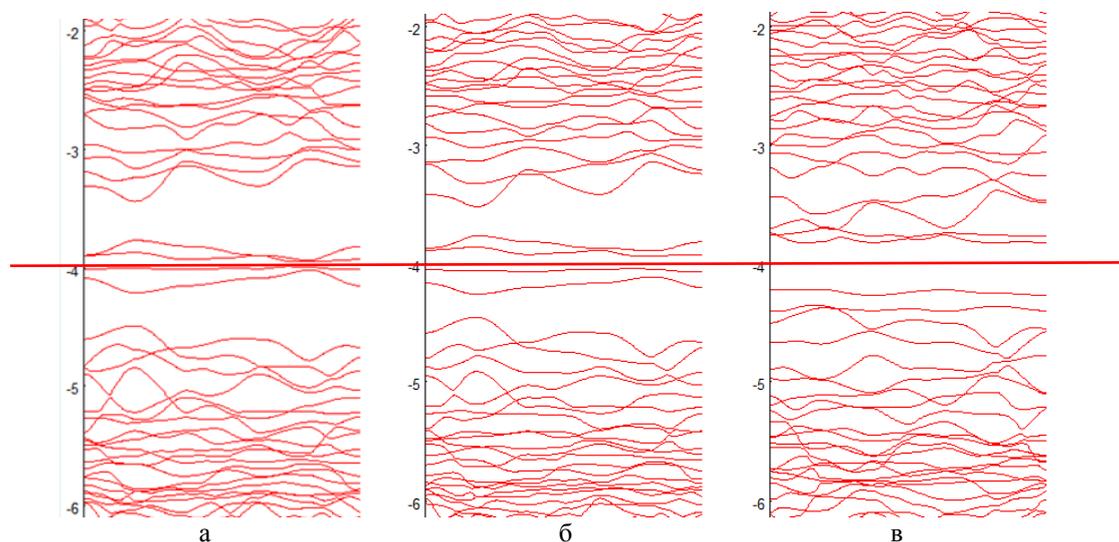


Рис. 3. Энергетические спектры БГНС-АВ с прямоугольной элементарной ячейкой  $1.8 \times 1.7 \text{ нм}^2$  и  $\text{нм}$  отверстием (рис.1б) при приложении к БГНС поперечного электрического поля:  $0.4 \text{ В/А}^\circ$  (б),  $1.0 \text{ В/А}^\circ$  (в),  $2.0 \text{ В/А}^\circ$  (г). Красная прямая соответствует уровню Ферми при  $E = -4.0 \text{ эВ}$ .

Предложены также модели возможных на их основе устройств управления резонансными электронными и оптическими эффектами, связанных с «движением» пиков DOS при деформации рассмотренных структур (включая случай косвенного влияния изменения давления газа в БГНС), или при изменении поперечного электрического поля.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ №17-02-01095.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чернозатонский Л.А., Артюх А.А., Демин В.А. Наносетки из биграфена: строение, свойства и формирование // Письма в ЖЭТФ 99, 2014, С. 353 – 359.
2. Kvashnin D.G., Vancsó P., Antipina L.Y. et al. Bilayered semiconductor graphene nanostructures with periodically arranged hexagonal holes // Nano Res. 8, 2014, P. 1250 – 1258.
3. Chernozatonskii L., V. Demin D., Lambin Ph. Bilayered graphene as a platform of nanostructures with folded edge holes // Phys. Chem. Chem. Phys. 18, 2016, 27432 – 27441.
4. Чернозатонский Л.А., Демин В.А. Особенности муаровых  $30^\circ$  биграфеновых структур с замкнутыми отверстиями // Письма в ЖЭТФ 107, 2018, С. 333 – 337.
5. Chernozatonskii L.A., Vancsó P., and Kvashnin D.G. Electronic and transport properties of bilayered graphene nanoribbons with closed edge holes // J.Phys.Chem.Lett. (submitted, 2019).
6. Chernozatonskii L.A., Demin V.A., Erohin S.V. et al. Bilayer graphenes with antidots: structures, properties and applications // J. Physics: Conf. Series 1092, 2018, 012018.
7. Артюх А.А., Чернозатонский Л.А. Упругие свойства би-графеновых наноструктур с замкнутыми отверстиями // Письма в ЖЭТФ 109, 2019, Вып, 7, С. 481 – 486.
8. Carozo, V., Almeida C.M., Fagneaud B. et al. Resonance effects on the Raman spectra of graphene superlattices // Phys. Rev. B 88, 2013, 085401.
9. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science 306, 2004, P. 666-669.

**КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ КАРКАСНЫХ СТРУКТУР,  
СОСТОЯЩИХ ИЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

**Черняк С.А.<sup>1</sup>, Бурцев А.А.<sup>1</sup>, Паслова М.С.<sup>1</sup>, Коклин А.Е.<sup>2</sup>, Богдан В.И.<sup>1,2</sup>,  
Чернавский П.А.<sup>1</sup>, Савилов С.В.<sup>1</sup>, Лунин В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

<sup>2</sup> Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, г. Москва

chernyak.msu@gmail.com

Уникальные проводящие, структурные и химические свойства углеродных нанотрубок (УНТ) позволяют использовать их в самых разных областях науки и технологии. Однако низкая насыпная плотность и порошкообразность ограничивают возможности их применения и компактизация является важной проблемой. Одним из решений является метод искрового плазменного спекания (ИПС), основанный на одновременном воздействии механического давления и импульсного постоянного тока. Такой подход выделяется экспрессностью, широким диапазоном давления и температуры спекания. При обработке УНТ, модифицированных оксидами металлов, возможно восстановление оксидов углеродом и образование стабилизированных наночастиц металлов. Частицы, инкапсулированные в углерод, являются перспективным материалом для магнитных носителей информации, а также обладают каталитической активностью [1].

Данная работа посвящена исследованию нового класса 3D-материалов, представляющих собой полученные методом ИПС каркасные структуры из УНТ, декорированные инкапсулированными в углеродную оболочку наночастицами переходных металлов (Fe, Co, Ni, Cu) [2]. Исследование кобальтовых образцов показало увеличение электропроводности материала, а также рост размера частиц и толщины углеродных оболочек вокруг них при росте температуры спекания. Получены также данные о магнитных свойствах материалов, проведено их изучение методом РФЭС, РФА, ПЭМ, СЭМ, КР-спектроскопии.

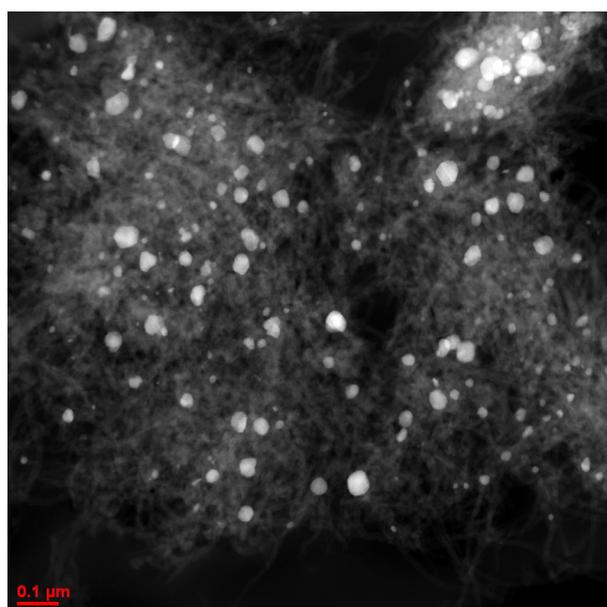


Рис. 1. Микрофотография ПЭМ образца УНТ, модифицированных наночастицами никеля и обработанных методом ИПС

Кобальтовые и железные образцы испытаны в процессах гидрирования СО и СО<sub>2</sub>. Показано, что в случае процесса гидрирования СО образцы с кобальтом проявляют каталитические свойства без предварительной активации. Испытания железных катализаторов в гидрировании СО<sub>2</sub> в сверхкритических условиях продемонстрировали перспективные значения селективности образцов к углеводородам (65-96%) и высокую стабильность во времени.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-00390.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Erokhin A.V. et al. Phenylacetylene hydrogenation on Fe@C and Ni@C core-shell nanoparticles: About intrinsic activity of graphene-like carbon layer in H<sub>2</sub> activation // Carbon. 2014. №74. P. 291–301.
2. Savilov S.V, Sergei A. Chernyak S.A., et al. 3D Frameworks With Variable Magnetic And Electrical Features From Sintered Cobalt-Modified Carbon Nanotubes. ACS Applied Materials & Interfaces, 10(24):20983–20994, 2018.

## ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ АВТОЭМИССИОННОГО КАТОДА РЕНТГЕНОВСКОГО ИСТОЧНИКА

Чжо Мое Аунг, Шешин Е.П., Йе Мин Хтуе, Зай Яр Лвин

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

kyawmoeaung606@gmail.com

Преимущества автоэмиссионной эмиссии в качестве источника высокой яркости электронов уже давно признаны, но полное использование в практических устройствах было затруднено из-за требований сверхвысокой вакуумной среды для стабильного излучения и долгого срока службы. Основная сложность в создании стабильных автоэлектронных катодов заключается в том, что автоэлектронная эмиссия чрезвычайно чувствительна к изменению геометрии катода и состоянию его поверхности[1].

В настоящее время автоэмиссионные катоды из углеродных материалов широко используются в различных областях современной вакуумной электроники. Автоэлектронная эмиссия катодов на основе углеродных материалов перспективна в качестве источника рентгеновского излучения. Одним из всех известных углеродных материалов являются полиакрилонитрильные углеродные волокна (ПАН). Такие типы углеродных материалов широко применяются для изготовления автокатодов для рентгеновского источника [2].

Следует отметить, что долговечность, стабильность и эффективность рентгеновского источника непосредственно зависит от автокатаода. Для увеличения стабильности тока нужно создать поверхность, обладающую стабильной микроструктурой эмитирующих центров. В связи с этим, были разработаны некоторые этапы процесса механизированного изготовления системы автоэмиссионных катодов на основе углеродных волокон. Процесс механизированной системы для изготовления автоэмиссионных катодов можно разделить на следующие этапы: нарезание остеклованных углеродных волокон, расположенных в центре этого катода до нужной длины; нанесение аквадага на торцевой поверхности катодного узла, полученного на первом этапе; травление выступающего волокна в коронном разряде при атмосферном давлении.

Одним из некоторых этапов процесса механизированной системы изготовления автоэмиссионных катодов является травление автоэмиссионного катода. Использование процесса травления приводит к максимальному количеству равномерно распределенных по поверхности эмиссионных центров и гладкой поверхности катода. С целью очистки поверхности катода используется метод плазмохимической обработки в коронном разряде на воздухе. При применении этого метода изготавливалась установка для травления углеродных волокон. Она состоит из анода (металлического) и катода в металлическом держателе. Расстояние между катодом и анодом составляет 5-6 мм и напряжение, прикладываемое к аноду, составляет 2-3 кВ. При этом возникает коронный разряд на поверхности формируемого катода. В течение определённого времени процесс травления приводит к требуемой форме торца автокатаода из углеродных волокон.

Испытания на срок службы этого катода показывает их высокую долговечность в высоком техническом вакууме. Так для углеродного волокна время наработки составило 7500 ч при токоотборе 60 мкА. Формула для тока нестабильного углеродного волокна выражается следующим выражением:

$$\sigma = \sqrt{\frac{N}{N-1}(\bar{I}^2 - (I)^2)}$$

Где  $\bar{I}$  - среднее значение тока;  $N$  - число измерений

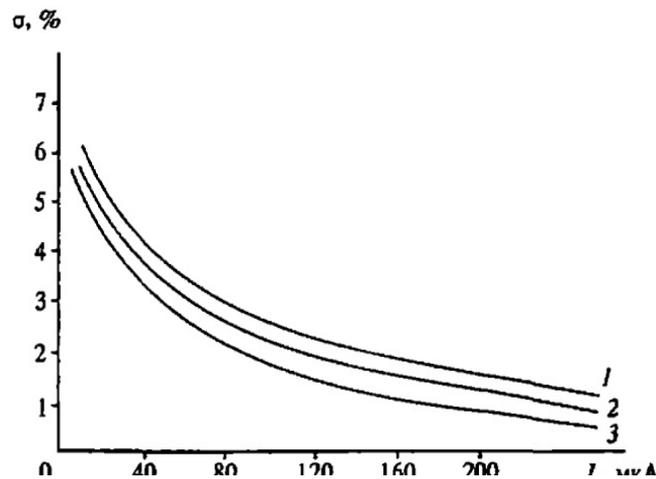


Рис. 1. Характеристики автоэмиссионного тока углеродного волокна (ПАН)

На рисунке 1, показаны кривые линии, показывающие начальную характеристику (1), характеристику после 100 ч работы (2) и после 500 ч работы (3). Следует отметить, что при увеличении времени работы, наблюдалось снижение нестабильности автоэмиссионного тока катод на основе углеродных волокон. Такие катоды в данный момент используются во многих автоэлектронных устройствах, особенно в рентгеновских источниках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Н В, Шешин Е П Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: Учебник-монография. М: Интеллект, 2011, 704 с.
2. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов. — М.: МФТИ, 2001. — 287 с.

# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПОЛУЧЕНИЕ НЕФТЯНОГО КОКСА ИЗ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Чичкань А.С., Чесноков В.В.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

AlexCsh@yandex.ru

Совершенствование существующих и разработка новых технологий, направленных на увеличение глубины переработки тяжелых нефтей и нефтяных остатков, является актуальной задачей [1, 2]. Одним из наиболее экономически целесообразных путей переработки тяжелых нефтяных остатков, позволяющих при минимуме затрат дополнительно получать ценные нефтепродукты, тем самым увеличивая глубину переработки нефти, является процесс «замедленного» коксования [3]. Как правило, установки замедленного коксования позволяют получать губчатый кокс, который по внешнему виду напоминает губку черного цвета. Другой вид нефтяного кокса, игольчатый, производят из высокоароматичного сырья и используют в основном для получения электродов для высокотемпературного электролиза в алюминиевой промышленности, поскольку его удельное электрическое сопротивление и коэффициент температурного расширения меньше, чем губчатого кокса. В зависимости от температуры коксования различные углеводороды, содержащиеся в сырье, ведут себя по-разному. Наиболее склонны к реакциям уплотнения и образованию кокса ароматические и полиароматические углеводороды.

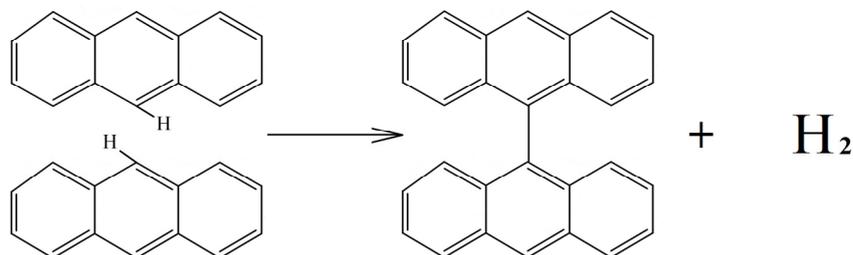
В настоящей работе в качестве модельного сырья использовали ароматическое соединение с конденсированными ядрами, а именно, антрацен. Настоящая работа посвящена выявлению возможных методов регулирования с помощью гетерогенного катализа морфологической и кристаллической структуры кокса, образующего из антрацена.

Коксование антрацена проводили в стальном автоклаве при давлении 3-5 атм. Антрацен ( $T_{\text{плавл.}} = 216\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) или его смесь с углеродными нанотрубками (УНТ) в количестве 2 г загружали в корзинку автоклава. Смесь 1,8 г антрацена и 0,2 г УНТ смешивали в мельнице марки A11 BASIC (ИКА, Германия). Автоклав помещали в печь и проводили нагрев образца до заданной температуры. Процесс коксования проводили при температурах 400-600  $^{\circ}\text{C}$ . После достижения заданной температуры образец выдерживали в течение 2 часов. Углеродные нанотрубки (УНТ) были синтезированы путем разложения пропан-бутановой смеси (пропан – 80 моль.%, бутан 20 моль.%) на катализаторе  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-CoO/Al}_2\text{O}_3$  при температуре 700  $^{\circ}\text{C}$  [4]. Внешний диаметр трубок находился в пределах 7-26 нм, предпочтительно 8-12 нм. Длина УНТ достигала 10 мкм. Содержание углеродных трубок с указанными характеристиками в общей массе получаемых УНТ составляла около 97,5%. Методом термодесорбции аргона была измерена удельная поверхность УНТ. Удельная поверхность УНТ составляла 250  $\text{m}^2/\text{г}$ . Образцы исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ЭМВР) на приборе JEM-2010 с ускоряющим напряжением 200 кВ и разрешением 0,14 нм по линиям.

Фазовый состав закоксованных образцов: антрацена и УНТ-антрацен исследовали рентгенографическим методом.

Рентгенофазовый анализ показал, что прокалка антрацена при температуре 450  $^{\circ}\text{C}$  не приводит к изменению его структуры. Наблюдаемое изменение соотношения интенсивностей рефлексов антрацена, по-видимому, свидетельствует об изменении текстуры кристаллов антрацена. Антрацен, прокаленный в автоклаве при температуре 450  $^{\circ}\text{C}$ , растворяли в хлороформе и анализировали с помощью хромато-масс-спектрометрии. Было установлено, что раствор содержал исходный антрацен и в небольших количествах ( $\sim 0.1$  масс.%) соединения с массой 354. Так как молекулярная масса антрацена равна 178, то естественно предположить, что соединение с массой 354 представляет собой димер антрацена, потерявший два атома водорода.

Можно заключить, что при нагревании антрацена начинается межмолекулярное взаимодействие соседних молекул между собой. В этом процессе, вероятно, участвуют атомы водорода среднего ароматического кольца. Вначале возмущаются и затрудняются деформации плоскости антрацена и далее отрываются атомы водорода от центрального ароматического кольца возможно с образованием связей С-С между отдельными молекулами антрацена.



Прокалка антрацена при температурах выше 500 °С приводит к появлению на рентгенограммах графитоподобной углеродной фазы.

Электронно-микроскопические исследования показали, что после коксования смеси антрацена и УНТ при температуре 450 °С в продуктах реакции наблюдается композиция из УНТ и углеродных пластинок, преимущественно состоящих из кристаллов антрацена. При температуре 450 °С начинается взаимодействие между антраценом и УНТ. На поверхности УНТ наблюдается слой аморфного углерода толщиной 1-2 нм. С увеличением температуры коксования до 500 °С толщина слоя аморфного углерода, покрывающего УНТ, растет до 2-4 нм, а при температуре 600 °С толщина достигает 10-15 нм.

Таким образом, при добавке УНТ существенно меняется морфология образующего кокса. В случае чистого антрацена происходит образование сферических частиц плохо окристаллизованного углерода размером около микрона. Добавка углеродных нанотрубок приводит к образованию углеродной «шубы» (рис. 1), зачехляющей поверхность УНТ. Следовательно, УНТ выступают как зародыши новой фазы для образования кокса.

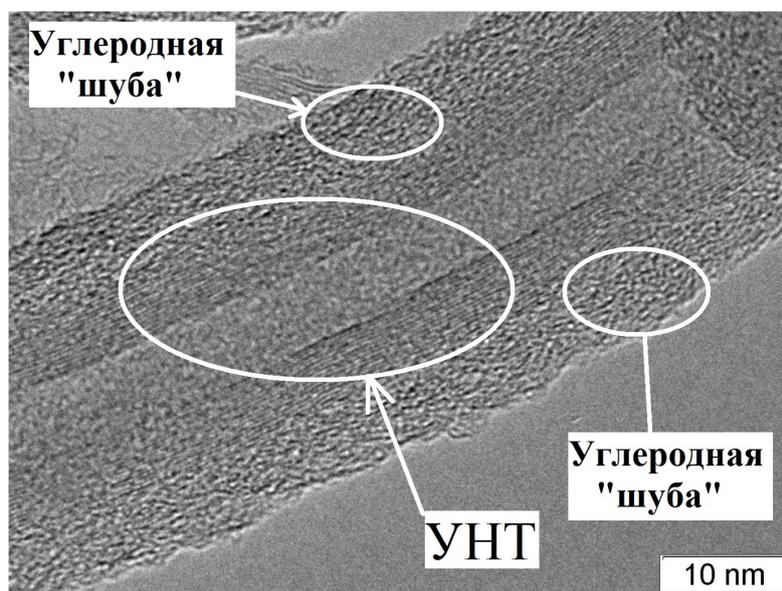


Рис 1. Электронно-микроскопический снимок УНТ, покрытого «углеродной шубой», полученного после коксования смеси «УНТ-антрацен» при температуре 600 °С

В результате был исследован процесс коксования антрацена в интервале температур 400-600 °С. Показано, что при температуре 450 °С начинается межмолекулярное взаимодействие двух молекул антрацена с отщеплением водорода и образованием С-С связи между средними кольцами. Увеличение температуры коксования до 500-600 °С приводит к образованию плохо окристаллизованного графита. В случае чистого антрацена происходит образование сферических

частиц углерода размером около микрона. Добавка углеродных нанотрубок приводит к образованию углеродной «шубы», закрывающей поверхность УНТ. Углеродные нанотрубки выступают как зародыши новой фазы. Толщина углеродной «шубы» зависит от температуры коксования. При температуре 450 °С на поверхности УНТ наблюдается слой аморфного углерода толщиной 1-2 нм, а при температуре 600 °С – 10-15 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда – проект № 17-73-30032.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сурков В.Г., Певнева Г.С., Головки А.К. // Нефтепереработка и нефтехимия. 2015. № 12. С.6-10.
2. Juan Carlos Serrano Ruiz Applied Industrial Catalysis, Arcler Press, New York, 2017. P.149-155
3. Гэри Дж.Х., Хэндверк Г.Е., Кайзер М.Дж. Технологии и экономика нефтепереработки. Санкт-Петербург. ЦОП «Профессия». 2013. с.118-144
4. 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.

# ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДИКА СИНТЕЗА И ВЫДЕЛЕНИЯ ЭНДОЭДРАЛЬНЫХ МЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ

Чурилов Г.Н.<sup>1,2</sup>, Елесина В.И.<sup>1,2</sup>, Внукова Н.Г.<sup>1,2</sup>, Николаев Н.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики им. Л.В. Киренского СО РАН ФИЦ КНЦ СО РАН, г. Красноярск

<sup>2</sup>Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

churilov@iph.krasn.ru

Одна из основных проблем в области разработки новых функциональных материалов на основе эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ) связана с большими затратами времени и средств необходимых для их получения. Хотя эти вещества находятся в стадии изучения и исследования их свойств и возможностей применения, тем не менее, вопрос получения и выделения является актуальным. Это определяется ожиданиями, что на их основе будут решены задачи в области электроники, преобразования энергии, медицины и т.д. В данной работе представлен взгляд на проблему оптимального синтеза и выделения ЭМФ.

Можно выделить несколько основных стадий этого процесса.

1. Первая стадия – это получение углеродного конденсата (УК), с максимально высоким содержанием ЭМФ. Наилучшим способом синтеза является зарекомендовавший себя дуговой метод распыления графитовых стержней, предложенный группой исследователей во главе с В. Кретчмером [1], а также различные его модификации. Наши исследования, проводимые уже более 25 лет, показали, что ВЧ – дуговой разряд с графитовыми электродами в замкнутом потоке гелия больше всего подходит для получения как фуллеренов, так и ЭМФ [2-4]. При этом основным управляющим параметром количественного содержания в УК фуллеренов и их состава, является давление гелия в камере [5]. При этом необходимо подбирать параметры синтеза для максимального содержания в УК определенного вида фуллеренов. Так для Y@C<sub>82</sub> при давлении 98 кПа стабильное содержание составляет величину 5 – 9 вес.%, рисунок 1.

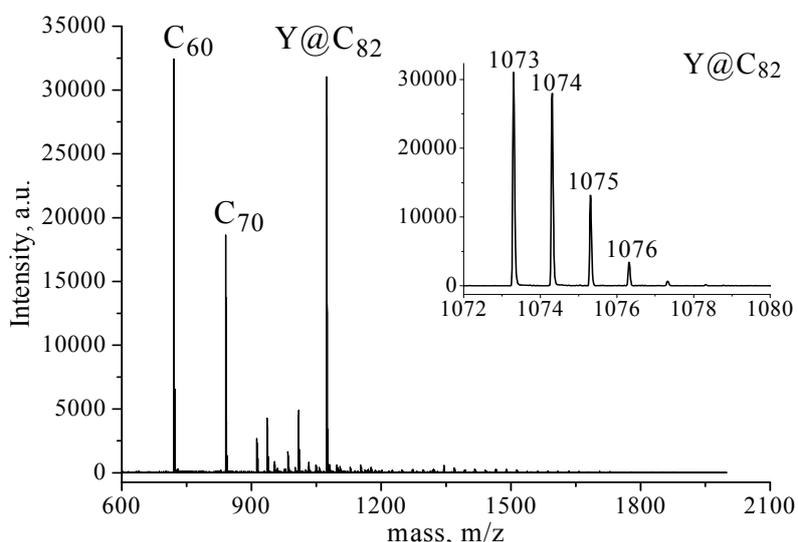


Рис. 1. Масс-спектр фуллереновой смеси, синтезированной при давлении 98 кПа с добавлением Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (отрицательная мода)

2. Вторая стадия – это экстракция фуллереновой смеси из УК. Обычно для этого в лабораторной практике используют методы, в основе которых лежит использование аппарата Соклета [1, 6-8]. Однако в этом случае экстракция – процесс, занимающий 8-16 часов и приводящий к существенной потере растворителя. При использовании способа, при котором

процесс фильтрации и механического воздействия совмещен, экстракция протекает за гораздо меньшее время, чем при использовании метода Сокслета [9]. Обычно использование экстрактора, в основе которого лежит фильтрация с одновременным механическим воздействием, позволяет сократить время экстракции до 5-10 минут [9], при этом эффективность экстракции выше, рис 2. Этот метод особенно хорошо применять при необходимости эффективного выделения высших фуллеренов и ЭМФ.

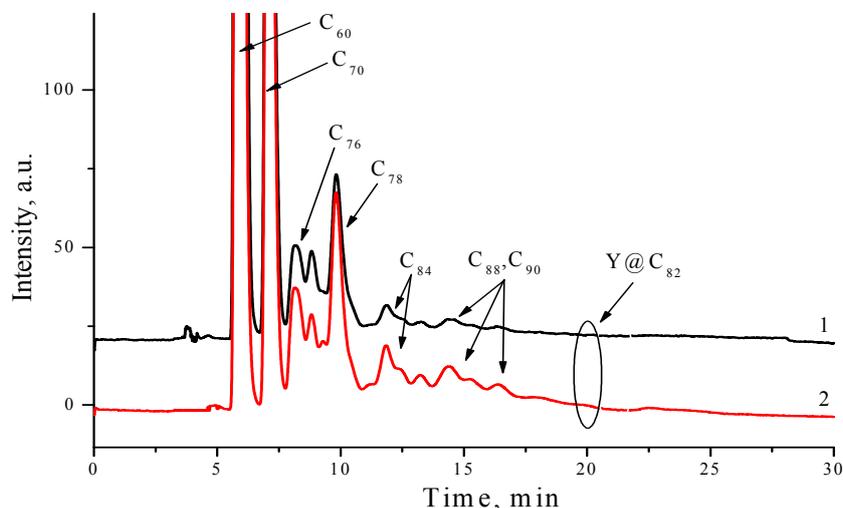


Рис. 2. Хроматограммы образцов, синтезированных с добавлением  $Y_2O_3$  и выделенных из УК с помощью: аппарата Сокслета (1), экстрактора (2)

3. На третьей стадии обычно производят обогащение фуллереновой смеси теми веществами, которые и являются целью выполняемой работы. Это или колоночная хроматография, или последовательное применение различных растворителей при перекристаллизации, либо различные химические методики. На сегодняшний день хорошо зарекомендовала себя методика обогащения ЭМФ с применением кислот Льюиса.

4. Четвертая стадия – выделение чистого вещества, которая производится чаще всего методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для выделения чистого изомера хроматографию производят многократно, используя последовательно соединенные колонки, рис 3.

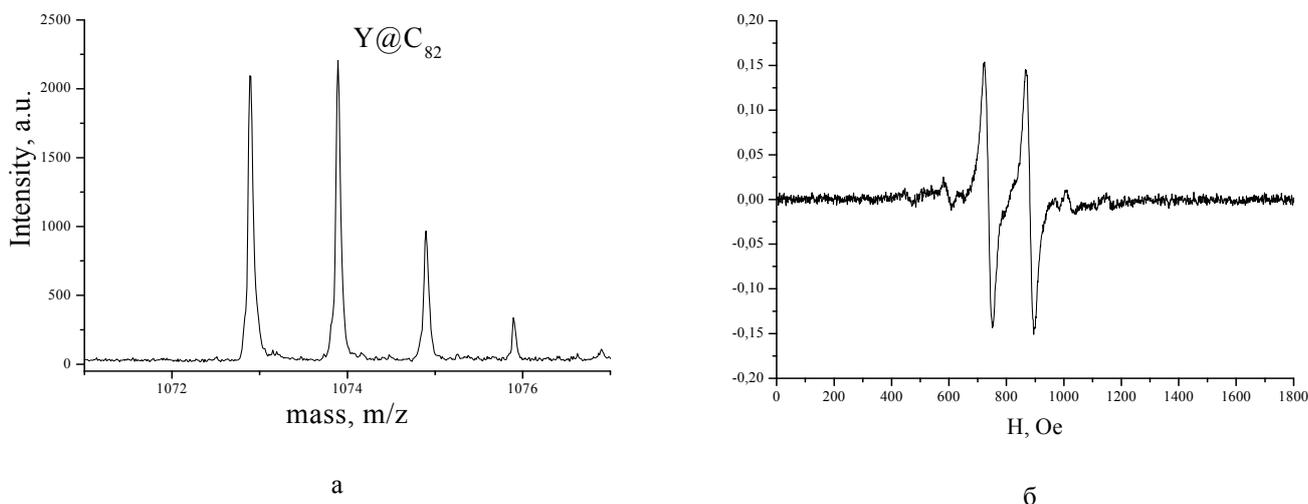


Рис. 3. Хроматографическая фракция, содержащая  $Y@C_{82}$ : масс-спектр (отрицательная мода) (а); ЭПР спектр ( $g=2,00033$   $g_y=0,476$ ) (б)

Полученные вещества можно использовать непосредственно для проведения различного рода экспериментов или создания на их основе композитных материалов. Часто для изготовления материалов с заданными свойствами, которые могут обеспечить их применение в энергетике, электронике, медицине и т.д., полученные фуллерены и ЭМФ модифицируют.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19080.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K. et al. Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon // Nature (London). 1990. № 347. P. 354-358.
2. Churilov G., Popov A., Vnukova N. et al. Controlled Synthesis of Fullerenes and Endohedral Metallofullerenes in High Frequency Arc Discharge // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2016. V. 24. № 11. P. 675-678.
3. Churilov G.N., Vnukova N.G., Dudnik A.I. et al. A method and apparatus for high-throughput controlled synthesis of fullerenes and endohedral metal fullerenes // Technical Physics Letters. 2016. V. 42. № 5. P. 475-477.
4. Churilov G.N. Plasma Synthesis of Fullerenes // Instruments and Experimental Techniques. 2000. V. 43. № 1. P. 1-10.
5. Churilov G.N., Kratschmer W., Osipova I.V. et al. Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure // Carbon. 2013. V. 62. P. 389-392.
6. Kozlov V.S., Suyasova M.V., Lebedev V.T. Synthesis, Extraction, and Chromatographic Purification of Higher Empty Fullerenes and Endohedral Gadolinium Metallofullerenes // Russian Journal of Applied Chemistry. 2014. № 87(2). P. 121-127.
7. Jensen W.B. The Origin of the Soxhlet Extractor // Journal of Chemical Education. 2007. № 84(12). P. 1913-1914.
8. Vítek P., Jehlička J., Frank O. et al. Optimizing Conditions for Ultrasound Extraction of Fullerenes from Coal Matrices // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2009. № 17(2). P. 109-122.
9. Churilov G.N., Elesina V.I., Dudnik A.I. et al. Ultrafast Method of Fullerenes Extraction from Carbon Condensate // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2018. DOI: <https://doi.org/10.1080/1536383X.2018.1543277>.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ НЕУСТОЙЧИВОСТИ АЛМАЗА

**Чуркин В.Д.**<sup>1,3</sup>, **Попов М.Ю.**<sup>1,2,3</sup>, **Кириченко А.Н.**<sup>1</sup>, **Кульницкий Б.А.**<sup>1,3</sup>,  
**Пережогин И.А.**<sup>1,3,4</sup>, **Бланк В.Д.**<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Национальный исследовательский технологический университет МИСиС, г. Москва

<sup>3</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

<sup>4</sup> Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

churkin\_valentin@rambler.ru

В настоящей работе представлен ряд экспериментов по превращениям наноалмазов 25 нм при высоких давлениях в области неустойчивости алмазной структуры. Ранее было показано [1], что на фазовой диаграмме углерода существует область 55-115 ГПа, в которой алмаз теряет устойчивость и, следовательно, его формирование невозможно.

Исследования проводились в камере с алмазными наковальнями. Давление измерялось по сдвигу частоты КРС напряженной наковальни. Наноалмазы 25 нм нагружались в среде, передающей давление (NaCl).

На спектрах (рис. 1 (слева)) видно, что при давлениях более 55 ГПа линия, соответствующая алмазу, под действием лазерного излучения исчезает. Однако при давлениях выше 115 ГПа (рис. 1 (справа)), алмаз не претерпевает изменений даже под действием излучения.

Исследования ПЭМ показали, что

В диапазоне давлений 55-115 ГПа образуются более плотные, чем алмаз онионоподобные структуры (рис. 2). Существование таких фаз должно приводить к потере устойчивости алмаза. [2]

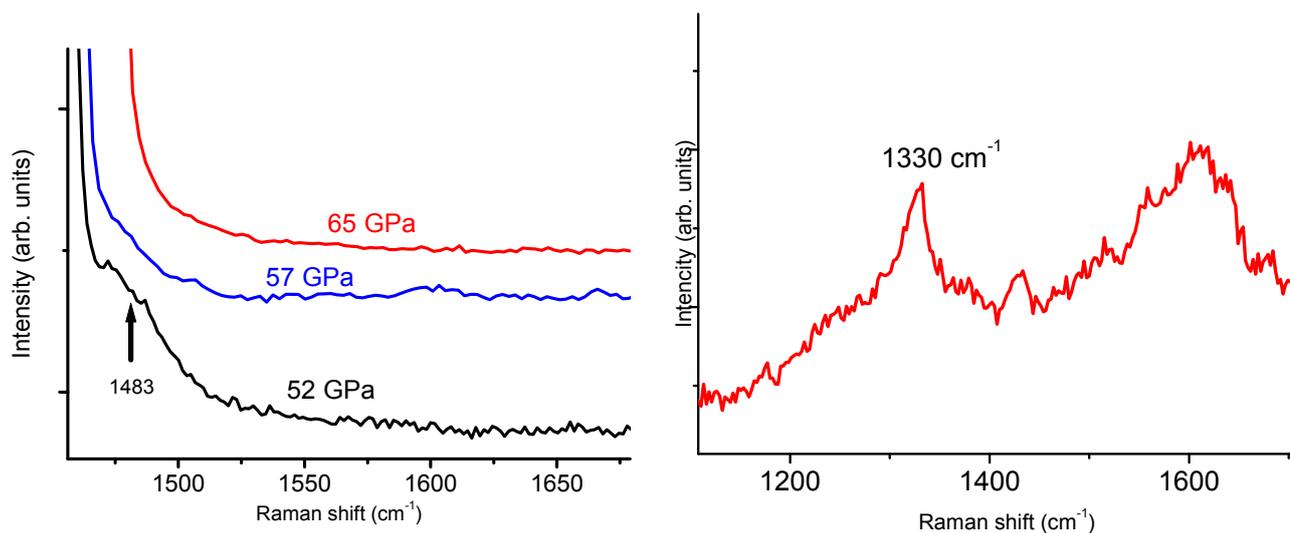


Рис. 1. Рамановские спектры наноалмазов 25 нм под давлением (слева), Рамановский спектр наноалмазов после обработки давлением 130 ГПа (справа) [2]

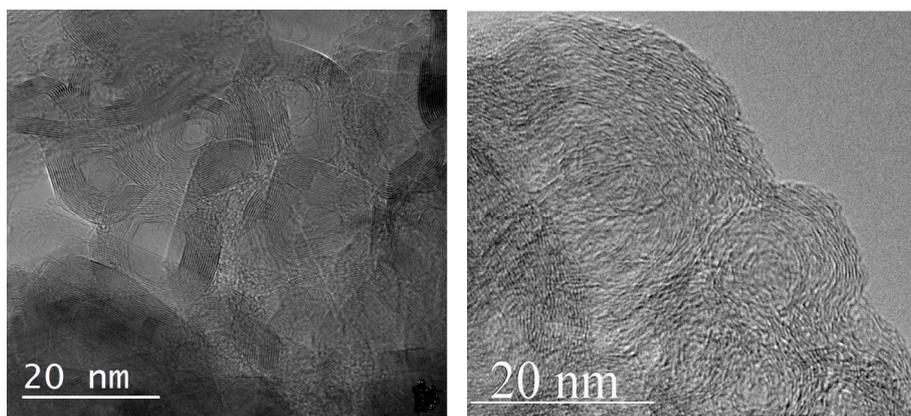


Рис. 2. Онионы, образованные из нанодIAMAZOB 25 нм при 57 ГПа (слева), при 60 ГПа (справа) [2]

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Blank V., Churkin V., Kulnitskiy B. et al. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds // *Nanotechnology*. 2018. V. 29. P. 115603 (1-8)
2. Blank V., Churkin V., Kulnitskiy B. et al. Pressure-Induced Transformation of Graphite and Diamond to Onions // *Crystals*. 2018. V. 8. P. 68 (1-8)

# ИЗМЕРЕНИЕ ДАВЛЕНИЯ В КАМЕРЕ С АЛМАЗНЫМИ НАКОВАЛЬНЯМИ ИЗ УГЛЕРОДА $^{13}\text{C}$ МЕТОДОМ ПЬЕЗОСПЕКТРОСКОПИИ

Чуркин В.Д.<sup>1,2</sup>, Кузнецов М.С.<sup>1</sup>, Носухин С.А.<sup>1</sup>, Терентьев С.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (Государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

churkin\_valentin@rambler.ru

В работе была предложена шкала давлений для наковальни с высоким содержанием изотопа  $^{13}\text{C}$  (около 60%). Исследование проводилось в алмазной камере высокого давления (рис. 1).

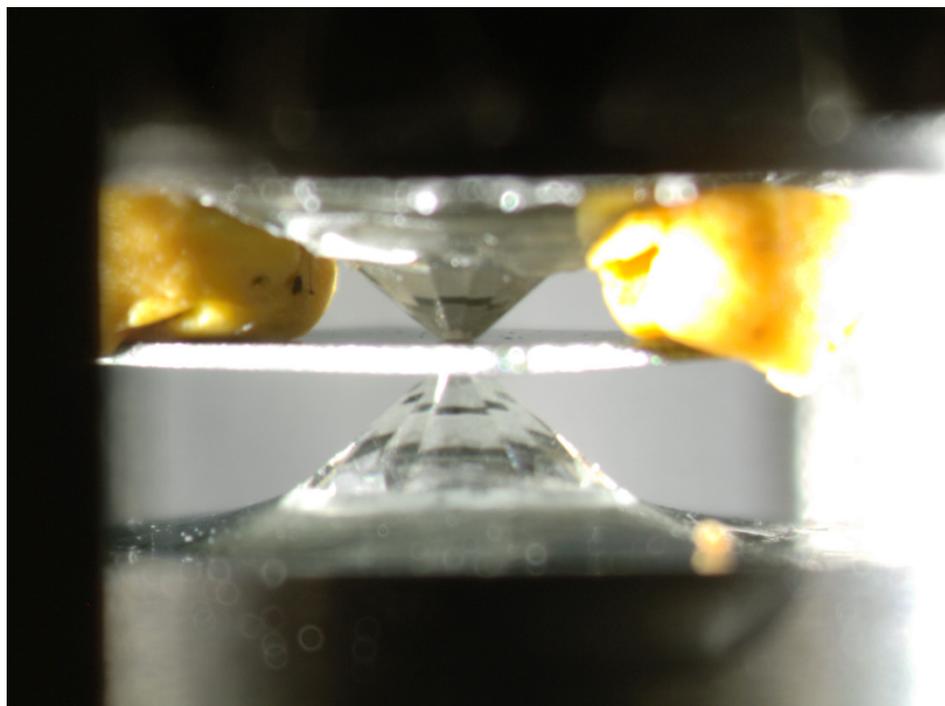


Рис. 1. Гаскета, зажата между алмазными наковальнями

## Постановка эксперимента

Предварительно размолотые и отожженные кристаллы рубина нагружались в NaCl (для создания гидростатических условий).

Давление измерялось по смещению линии люминесценции рубина, помещенного вблизи наковальни. В этих же условиях регистрировались спектры КРС напряженной вершины алмазной наковальни. При 0 ГПа частота КРС изучаемой наковальни  $1306\text{ см}^{-1}$  (частота КРС алмаза  $^{12}\text{C}$  –  $1332\text{ см}^{-1}$ ).

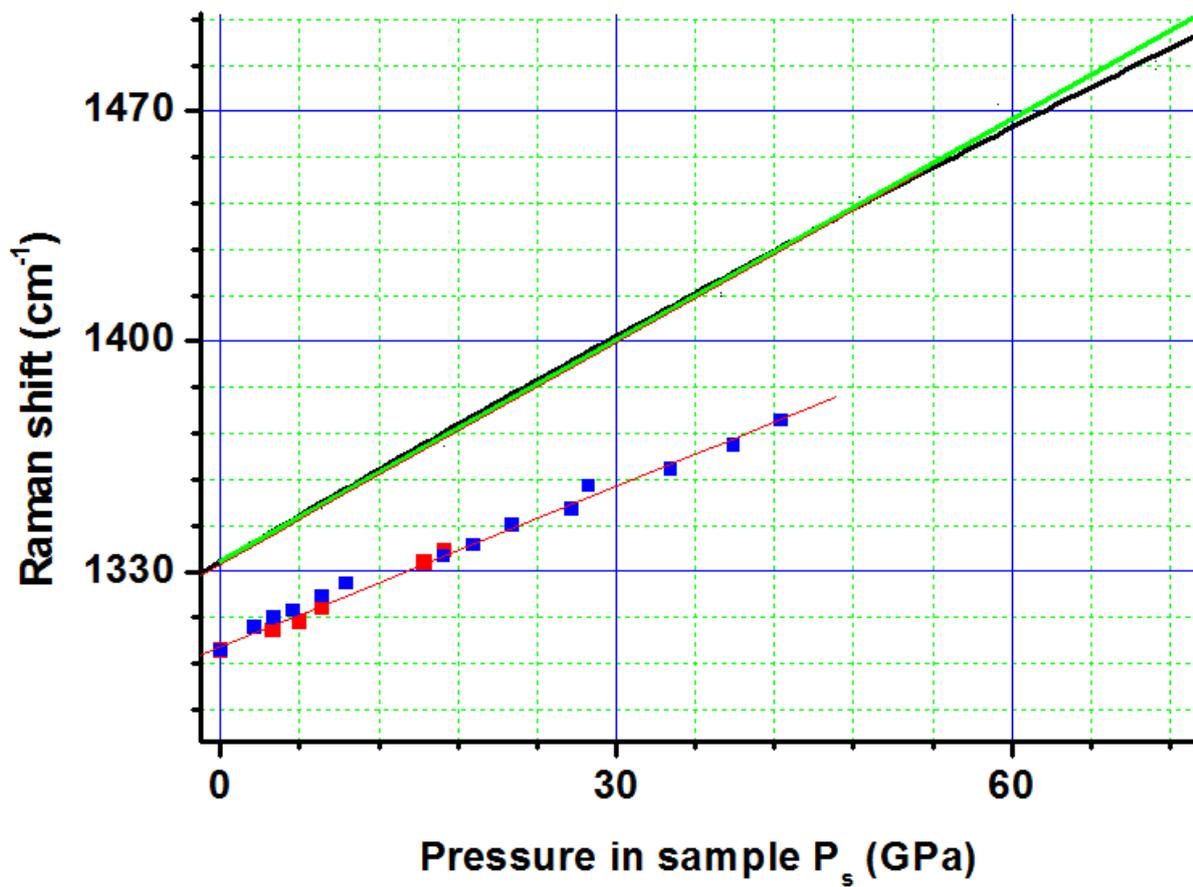


Рис. 2. Алмазные шкалы давлений (черная и зеленая линии – данные для наковален из  $^{12}\text{C}$ , красная линия – данные, полученные в настоящей работе)

На основании полученных данных была предложена шкала давлений до 40 ГПа (рис. 2).

# ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА

Шабиев Ф.К.<sup>1,2</sup>, Пахаруков Ю.В.<sup>1,2</sup>, Сафаргалиев Р.Ф.<sup>1</sup>, Воронин В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Тюменский Государственный Университет, г. Тюмень

<sup>2</sup> Тюменский Индустриальный Университет, г. Тюмень

Ruslan.safargaliev@mail.ru

Высокая адсорбционная способность графита давно известна [1]. За счет Ван-дер-ваальсовского притяжения адсорбция на поверхности графена так же велика [2,3]. В работе [3] методами функционала плотности (DFT) показано, что удельная энергия взаимодействия бензола и нафталина превышает удельную энергию взаимодействия между листами графена.

Рассматривая взаимодействие различных углеводородов на межфазной границе н-гексан – вода при адсорбции тяжелых углеводородных соединений наблюдается структурирование пленки [4,5]. Поэтому следует ожидать появления структурированных переходных областей, обладающих новыми физико-химическими свойствами, при адсорбции углеводородов на графене.

В данной работе рассматривается процесс формирования переходной области графен – насыщенный углеводород. Для этого мы исследовали границу графеновая суспензия – насыщенный углеводород.

На начальном этапе исследования производилось моделирование взаимодействия графенового листа с предельными углеводородами на примере н-гексан, н-октан, н-тетракозан и н-триаконтан. На первом этапе моделирования методом *ab initio* с использованием базиса одноэлектронных волновых функций STO6-31G [6,7], производилось моделирование структуры углеводородных молекул и графенового листа. Для расчета энергии Ван-дер-Ваальса был выбран потенциал:

$$E = \sum_{i=1}^{N_1} \sum_{j=1}^{N_2} \left( -A \cdot r_{i,j}^{-6} + B \cdot \exp(-a \cdot r_{i,j}) \right) \quad (1)$$

где  $r_{ij}$  – расстояния между каждым  $i$ -м атомом одного слоя графена и каждым  $j$ -м атомом углеводородной молекулы,  $N_1$  и  $N_2$  – число атомов в графене и углеводородной молекуле соответственно,  $A, B, a$  – коэффициенты, найденные по экспериментально измеренным значениям энергий ван-дер-ваальсовых связей в различных соединениях [8]. Для сравнения энергий взаимодействия вычислялась удельная энергия, приходящаяся на один атом углеводородной молекулы -  $E_{уд}$ .

Далее исследовались ИК спектры пленки на межфазной границе графеновая суспензия н-гексан. Спектры рассматривались от времени роста пленки – 0 часов, 24 часа и 48 часов.

В результате моделирования взаимодействия наблюдается появление глубоких и локальных минимумов энергии. Глубокие минимумы обусловлены взаимодействием углеродных атомов молекулы углеводорода с графеном. Удельная энергия взаимодействия для всех предельных углеводородов не сильно отличается друг от друга.

*Таблица*

**Результаты моделирования взаимодействия углеводородной молекулы с графеновым листом**

	н-гексан C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	н-октан C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	н-тетракозан C <sub>24</sub> H <sub>50</sub>	н-триаконтан C <sub>30</sub> H <sub>62</sub>
Удельная энергия E, кДж/моль	- 6.456	- 6.446	- 6.408	- 6.386

Локальные минимумы обусловлены взаимодействием атомов водорода углеводородных молекул. Для всех рассмотренных углеводородных молекул, локальные минимумы изменяются в диапазоне  $0.5 \div 0.7$  кДж/моль, что соответствует слабым водородным связям в углеводородах. Результаты исследования ИК спектров приведены на рисунке.

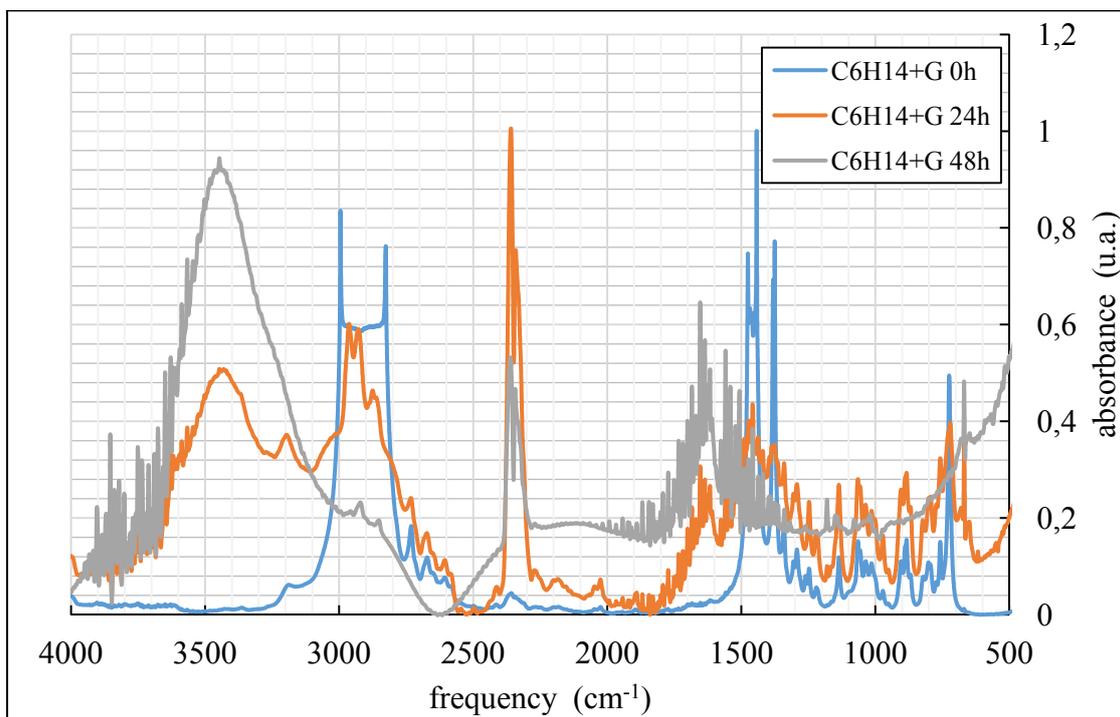


Рис. 1. Результаты ИК спектроскопии взаимодействия н-гексана с водной суспензией графеновых наночастиц после 0, 24, 48 часов выдерживания

Размытие ИК спектров указывает на формирование новой структуры с новыми физико-химическими свойствами. В частности, при взаимодействии углеводородов с графеновой суспензией формируется переходной слой повышающий вытесняющие способности [9,10] Исследование свойств получившейся пленки является предметом дальнейших исследований.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Авгуль, А. В. Киселев, “Энергия адсорбции углеводородов на графите”, Докл. АН СССР, 112, № 4 (1957), 673–676
2. R. Zacharia, H. Ulbricht and T. Hertel PHYSICAL REVIEW B 69, 155406 (2004)
3. S. D. Chakarova-Käck, E. Schröder, B. I. Lundqvist, and D. C. Langreth Phys. Rev. Lett. 96, 146107 (2006)
4. Schlossman M. L., Tikhonov A. M. Molecular Ordering and Phase Behavior of Surfactants at Water-Oil Interfaces as Probed by X-Ray Surface Scattering Ann. Rev. Phys. Chem. 2008. V. 59. N5. P. 153-177.
5. А.М.Тихонов Рентгеновское исследование термотропных мезофаз адсорбционной пленки н-триактанола на границе н-гексадекан–вода Письма в ЖЭТФ. 2017. Т. 106, вып. 11, С. 706 – 711.
6. W. J. Hehre, R. F. Stewart, and J. A. Pople, J. Chem. Phys. 51, 2657 (1969).
7. E. Davidson and D. Feller, Chem. Rev. 86. 681 (1986).
8. А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424с.
9. Yu.V. Pakharukov, F.K. Shabiev, R.F. Safargaliev 2018 Tech. Phys. Lett. 44. 130
10. Yu. V. Pakharukov, F. K. Shabiev, and R. F. Safargaliev AIP Conference Proceedings 2015, 020068 (2018)

## МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ ПРОДВИНУТОГО ОКИСЛЕНИЯ (АОР)

**Шестаков М.С.<sup>1</sup>, Вуль С.П.<sup>1</sup>, Дидейкин А.Т.<sup>1</sup>, Ларионова Т.В.<sup>2</sup>,  
Швидченко А.В.<sup>1</sup>, Юдина Е.Б.<sup>1</sup>, Шнитов В.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> ФТИ им. А.Ф. Иоффе, г. Санкт-Петербург

<sup>2</sup> СПбПУ, г. Санкт-Петербург

mikhail.shestakov@gmail.com

Процесс продвинутого окисления (Advanced Oxidation Process, АОР) применён для химической модификации поверхности детонационного наноалмаза. В этом процессе поверхность частиц наноалмаза окисляется в результате реакций с гидроксильными радикалами ( $\cdot\text{OH}$ ).

Ряд образцов был подвергнут обработке: очищенный детонационный наноалмаз промышленного синтеза [1] и одночастичные гидрозолы детонационных наноалмазов прошедших отжиг на воздухе [2] и в атмосфере водорода [3].

Сравнительный анализ поверхностного химического состава проведен по данным XPS and FTIR. Распределение частиц дисперсной фазы по размерам в гидрозольях наноалмаза получено методом DLS.

Продемонстрирован метод унификации химического строения поверхности детонационного наноалмаза кислородсодержащими функциональными группами. Процесс продвинутого окисления более удобен в лабораторной практике, чем традиционные методы химической модификации поверхности в газовой фазе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-29-19125 мк)*

### ЛИТЕРАТУРА

1. Pichot V. et al. An efficient purification method for detonation nanodiamonds //Diamond and Related Materials. – 2008. – Т. 17. – №. 1. – С. 13-22.;
2. Aleksenskiy A. E., Eydelman E. D., Vul A. Y. Deagglomeration of detonation nanodiamonds //Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – Т. 3. – №. 1. – С. 68-74.;
3. Aleksenskii A. E. et al. Optical properties of detonation nanodiamond hydrosols //Physics of the Solid State. – 2012. – Т. 54. – №. 3. – С. 578-585.;

# ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПОРИСТЫХ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Шибитова А.В.<sup>1</sup>, Калинина Т.А.<sup>1</sup>, Кряжев Ю.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ФГБОУ ВО «ОмГУ им. Ф.М. Достоевского», г. Омск

<sup>2</sup> ФГБУН ИППУ СО РАН, г. Омск

shibitova\_aliyona@mail.ru

В Институте проблем переработки углеводородов проведён цикл исследований по синтезу углеродных материалов (УМ) на основе карбоцепных хлорполимеров [1-4]. При этом использовалось щелочное дегидрохлорирование хлорполимеров в среде полярных органических растворителей с целью получения поливиниленов (реакционно способных полимеров с системой сопряженных двойных связей) с последующей карбонизацией поливиниленов при температурах до 400 °С. Развитие пористой структуры полученных материалов достигалось путем термообработки до 900 °С в среде различных активирующих агентов (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>). Такой подход к синтезу УМ открывает возможность модификации конечного материала, в частности, получение углеродных наноконкомпозитов со встроенными в аморфную углеродную матрицу наночастицами различного типа [2, 3].

Настоящая работа посвящена подбору условий синтеза пористых углерод-углеродных наноконкомпозитов на основе наиболее доступного и дешевого карбоцепного хлорполимера – поливинилхлорида (содержание хлора в полимере – 61,5 % масс., суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008, производство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск). Данная марка ПВХ не содержит примесей наполнителей, стабилизаторов и пластификаторов. В качестве наноразмерных углеродных компонентов использовали наноглобулы – электропроводящий технический углерод марки П 267-Э и графеноподобные частицы на основе оксида графита (ОГ) и восстановленного оксида графита (ВОГ).

Указанные модифицирующие добавки вводили при перемешивании в 1 % масс. растворы ПВХ в диметилсульфоксиде (ДМСО) или тетрагидрофуране (ТГФ). Для образования устойчивых дисперсий применяли ультразвуковую обработку в течение 60 минут с помощью ультразвукового диспергатора (44 кГц, 100 Вт). Процесс распределения частиц контролировали оптической микроскопией с помощью оптического микроскопа. Было показано, что полученные дисперсии устойчивы в течение 24 часов.

Дегидрохлорирование осуществляли в присутствии КОН при 20 °С в течение 6 ч. при постоянном перемешивании. Продукт дегидрохлорирования осаждали в воду, отфильтровывали, промывали до отсутствия в промывных водах ионов Cl<sup>-</sup> и сушили при 80 °С.

Термообработку полученных поливиниленов осуществляли в трубчатой печи в токе CO<sub>2</sub>. Образцы подвергали ступенчатой карбонизации (200 °С – 1 ч., 400 °С – 1 ч.) и активации (900 °С, 2 ч).

Структура полученных материалов была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. УМ, модифицированные добавками углеродных наночастиц, представляют собой аморфную углеродную матрицу, в которой распределены конгломераты либо наноглобулярного углерода (в случае добавки технического углерода), либо характерные для ОГ и ВОГ структуры типа «смятые листы бумаги», которые состоят из 10-20 графеновых слоёв с межслоевыми расстояниями 0,38-0,42 нм.

Для оценки развития пористой структуры определяли сорбционную емкость ( $a_{\text{бенз}}$ ) полученных материалов по парам бензола эксикаторным методом. Полученные значения сорбционной емкости активированных образцов составляли от 100 до 600 мг/г. Интересно, что наноконкомпозиты, содержащие графеноподобные частицы, отличаются более высокими значениями  $a_{\text{бенз}}$  по сравнению с УМ, полученным на основе ПВХ без модифицирующих добавок и

наноккомпозитом, содержащим наноглобулярный углерод. Максимальное значение  $a_{бенз} = 610$  мг/г достигнуто для наноккомпозита, полученного с добавкой ОГ, что может быть объяснено участием в процессе активации УМ кислорода, входящего в состав ОГ.

Текстурные характеристики определяли для образцов, полученных в среде ДМСО, путем измерения величины адсорбции азота объемным статическим методом и анализа полученных изотерм адсорбции – десорбции. Изотермы адсорбции азота для образцов с добавками ОГ и ВОГ относятся к IV типу, характерному для мезопористых материалов. Образец без модифицирующей добавки характеризуется изотермой I типа, которая рассматривается как описывающая адсорбцию в микропорах.

Были получены композитные материалы со встроенными углеродными наночастицами, параметры пористой структуры которых приведены в таблице. При активации УМ с добавками графеноподобных частиц резко повышается объем мезопор и образуются (микро-, мезо-) пористые материалы: в случае добавки частиц ОГ повышается удельная поверхность и объем мезопор (объем микро- и мезопор становятся сопоставимы), для частиц ВОГ удельная поверхность несколько снижается и наблюдается преобладание микропор, но доля мезопор весьма существенна.

*Таблица*

**Параметры пористой структуры углеродных материалов, полученных на основе ПВХ в среде ДМСО**

Добавка	$V_{\text{микро}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{микро}}, \text{Å}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3/\text{г}$	$D_{\text{мезо}}, \text{Å}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$
Без добавки	0,39	15	0,07	31	1102
ОГ	0,38	16	0,32	89	1115
ВОГ	0,35	16	0,20	98	979

Таким образом, предложенный способ синтеза углерод-углеродных наноккомпозитов позволяет получать материалы, в которых углеродные нанодисперсные добавки распределены в объеме пористой аморфной углеродной матрицы. Согласно литературным данным, полученные материалы, обладающие развитыми объемами микро- и мезопор, а также высокими значениями удельной поверхности, перспективны для использования в адсорбционно-каталитических технологиях и для изготовления электродов суперконденсаторов [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю.Г. Кряжев и др. Синтез полихлорвиниленов - реакционноспособных полимеров с системой сопряжения - и их использование для низкотемпературного формирования углеродных структур // Известия Академии наук. Серия химическая. 2015. № 12. С. 2919-2925.
2. Анисеева И.В., Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Дроздов В.А. Получение композитов с наночастицами глобулярного углерода, распределенными в аморфной углеродной матрице // Химия твердого топлива. 2012. № 4. С. 70-73.
3. Ю.Г. Кряжев и др. Синтез и исследование электрохимических свойств наноккомпозита с графеноподобными частицами, встроенными в высокопористую углеродную матрицу // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53, № 3. С. 266-269.
4. Солодовниченко В.С. Синтез, строение и физико-химические свойства углеродных материалов на основе полихлорвиниленов: дис. ... канд. хим. наук. Омск, 2013. 148 с.

# СТРУКТУРНЫЕ И ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОКСИДА ГРАФИТА С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СОРБИРОВАННОЙ ВОДЫ СОГЛАСНО АНАЛИЗУ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИК-СПЕКТРОВ

Шиляева Е.А., Новаковская Ю.В.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, г. Москва

[liza.shilyaeva@yandex.ru](mailto:liza.shilyaeva@yandex.ru)

Оксид графита и его производные – популярные объекты исследования, обладающие интересными и потенциально важными свойствами. Каждый месяц появляется около 100 статей о новых перспективах применения самого оксида графита, его химически модифицированных аналогов и продуктов, которые можно получить на его основе [1–3]. В любом из этих случаев образцы демонстрируют многообещающие характеристики, например в катализе [4]. Однако многие свойства чаще обнаруживают экспериментально, иногда даже случайно, а не предсказывают, что обусловлено по-прежнему отсутствием надежного описания внутреннего строения слоев оксида графита. Здесь надо учитывать, что существует несколько способов синтеза оксида графита, и в зависимости от методики синтеза получаются образцы разного состава. Одним из последних описанных методов синтеза оксида графита является метод Тура [5]. Он уже успел зарекомендовать себя как «зеленый» метод синтеза оксида графита – без выделения оксидов азота. При этом применение теоретических подходов при исследовании оксида графита позволяет получить более точное представление о структурных мотивах этого материала и, как следствие, о природе и характере его взаимодействия с различными полярными растворителями, в том числе с водой, в среде которых этот материал проявляет интересные, до конца не изученные и не объясненные свойства.

Для экспериментального исследования оксид графита был синтезирован по методу Тура. Полученный образец был охарактеризован методами рентгеновской дифракции, инфракрасной спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. С учетом брутто состава полученного оксида графита были сконструированы модельные фрагменты слоев оксида графита, которые включали различные кислородсодержащие функциональные группы, дефекты, а также разное относительное количество сорбированной воды. Фрагменты отличались друг от друга типами функциональных групп, их соотношением в слое оксида графита, размерами дефектов и количеством связанной воды. Расчеты были выполнены в приближении функционала плотности с гибридным обменно-корреляционным функционалом B3LYP и расширенным двухэкспонентным базисом гауссова типа (DFT-B3LYP/6-31G(d,p)).

Анализ нормальных колебаний функциональных групп во фрагментах оксида графита позволил построить модельные колебательные спектры поглощения. Совместный анализ теоретических и экспериментальных спектров, зарегистрированных при различном содержании воды в образце (рис. 1), позволил сформулировать выводы о существовании нескольких наиболее вероятных вариантов координации молекул воды вблизи функциональных групп на бездефектной поверхности окисленного графита и в области дефектов графитового слоя. Одновременно были высказаны предположения о возможных размерах типичных дефектов и о вероятности частичного восстановления некоторых участков поверхности при участии молекул растворителя. Получены предварительные энергетические оценки, характеризующие взаимодействие функциональных групп оксида графита с водой.

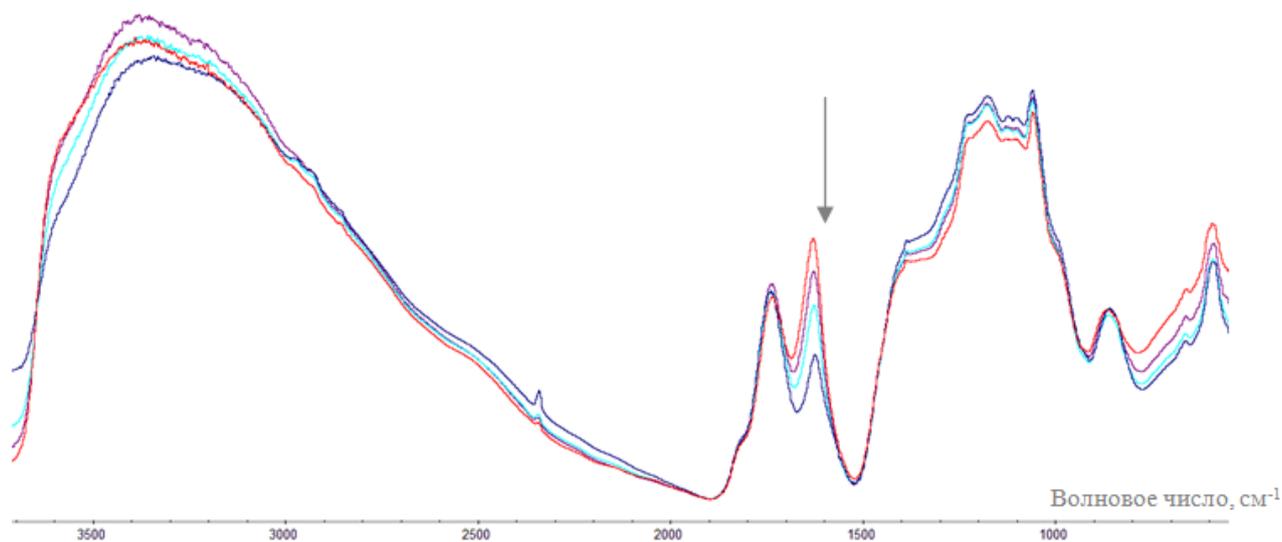


Рис. 1. ИК-спектр оксида графита, синтезированного по методу Тура при различном содержании воды в образце. Красная линия – наибольшее содержание воды в оксиде графита. Стрелка указывает направление уменьшения воды в образце

Расчеты выполнены с использованием ресурсов суперкомпьютерного комплекса МГУ им. М.В. Ломоносова [6]. Экспериментальные данные получены при участии научно-исследовательского центра коллективного пользования при Химическом факультете МГУ им. М.В. Ломоносова «Нанохимия и химия атмосферы».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Witoon T., Numpilai T., Phongamwong T. et al. Chemical Engineering Journal. 2018. V. 334. P. 1781–1791.
2. Huang X., Leng T., Georgiou Th. et al. Scientific Reports. 2018. V. 8(1). P. 43.
3. Xu X., Ruan J., Pang Y. et al. RSC Advances. 2018. V. 8(10). P. 5298–5305.
4. Kim S.K., Qiu Y., Zhang Y.-J. et al. Applied Catalysis B: Environmental. 2018. V. 235. P. 36–44.
5. Marcano D.C., Kosynkin D.V., Berlin J.M. et al. ACS Nano. 2010. V. 4(8). P. 4806–4814.
6. Воеводин Вл.В. и др. Открытые системы. СУБД. 2012. № 7. С. 36–39.

# ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ СКОРОСТЕЙ АКУСТИЧЕСКИХ ВОЛН И УПРУГИХ МОДУЛЕЙ АЛМАЗА В ДИАПАЗОНЕ 4-400К И ТКЧ<sup>(1)</sup> ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЛОИСТЫХ СТРУКТУР Al/AlN/Mo/(100) алмаз/Me

**Шипилов А.Б.<sup>1,2</sup>, Сорокин Б.П.<sup>1,2</sup>, Квашнин Г.М.<sup>1</sup>, Новосёлов А.С.<sup>1,2</sup>, Асафьев Н.О.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> ФГБНУ «Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов»,  
г. Троицк, г. Москва,

<sup>2</sup> Московский физико-технический институт (государственный университет),  
г. Долгопрудный, Московская область

anton\_shipilov17@gmail.com

Разработка и исследования миниатюрных многочастотных резонаторов на объемных акустических волнах (далее – ОАВ-резонатор; в англоязычной литературе High-overtone Bulk Acoustic Resonator, НВАР) актуальны как с точки зрения физической акустики, так и представляют большой интерес для инженеров-разработчиков СВЧ устройств, поскольку имеют широкий диапазон операционных частот и высокую добротность. Например, ОАВ-резонаторы с алмазной подложкой работоспособны на частотах вплоть до 20 ГГц [1]. Возбуждение акустических колебаний в ОАВ-резонаторах производится тонкоплёночным пьезоэлектрическим преобразователем (ТПП), но, поскольку упругая энергия в основном сосредоточена в подложке, самое пристальное внимание уделяют выбору материала подложки с точки зрения его акустических свойств на СВЧ, включая температурные зависимости скоростей и затухания гиперзвука. Известны исследования ОАВ-резонаторов при комнатных температурах, где в качестве подложки использовались кремний, монокристаллический и плавленый кварц [2], сапфир [2, 3], ИАГ [4]. Однако измерения скорости и затухания звука на СВЧ в образцах с линейными размерами менее 1 мм связаны с технологическими, методическими и метрологическими трудностями, особенно в области криогенных температур.

Целью данной работы была находление температурных коэффициентов частоты первого порядка (ТКЧ<sup>(1)</sup>) резонансных обертонов продольных и сдвиговых волн в ОАВ-резонаторах со структурой Al/AlN/Mo/(100) алмаз, необходимых для определения температурной стабильности сенсоров тонких пленок на основе структуры Al/AlN/Mo/(100) алмаз/Me (рис. 1).



Рис. 1. Сенсор тонких пленок на основе структуры Al/AlN/Mo/(100) алмаз/Me

Ранее нами была разработана методика измерения температурной зависимости частот резонансных обертонов ОАВ-резонаторов на СВЧ [5]. Разработанная СВЧ линия с приставкой для низкотемпературных измерений помещалась в установку Ever Cool II Quantum Design для

поддержания стабильной температуры в диапазоне 4 – 400 К (рис. 2). После установления стабильной температуры образца производилась последовательность операций калибровки и измерений частот резонансного пика с помощью векторного анализатора цепей Agilent Technologies E5071C.

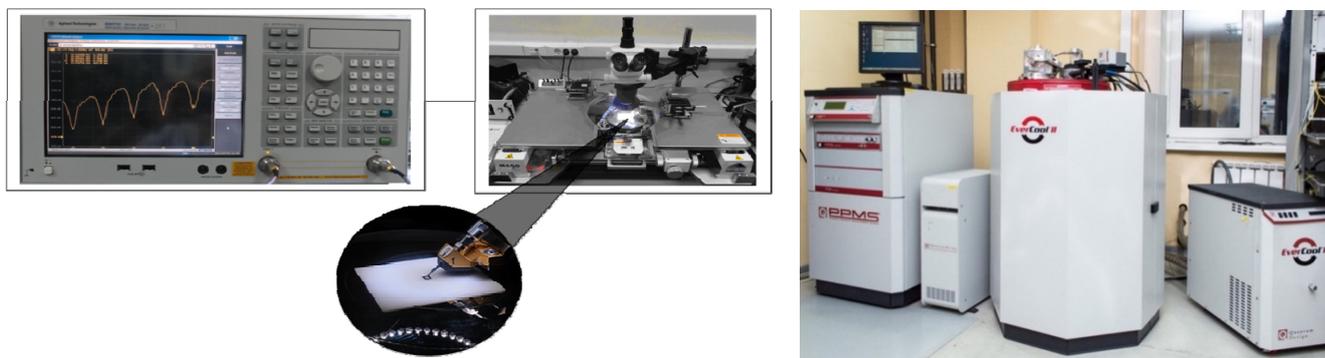


Рис. 2. Векторный анализатор цепей Agilent Technologies E5071C, зондовая станция Cascade Microtech M150, тестовый образец, PPMS EverCool II Quantum Design

Аппроксимируя зависимость частот резонансного обертона от температуры квадратичной функцией имеем ее вид:

$$f(T) = f_c + AT + BT^2, \quad (1)$$

где  $f_c$  – частота не зависящая от  $T$  (где  $f(T)=const$ ),  $T$  – температура,  $A$  и  $B$  – коэффициенты.

Пример зависимости частоты одного из резонансных обертонов продольной волны в образце А №27.3 (Al/AlN/Mo/(100) алмаз) от температуры приводится на рисунке 3, где  $f_0=4,3503$  ГГц;  $A = 1,21 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $B = - 5,12 \cdot 10^{-8} \text{ K}^{-2}$ .

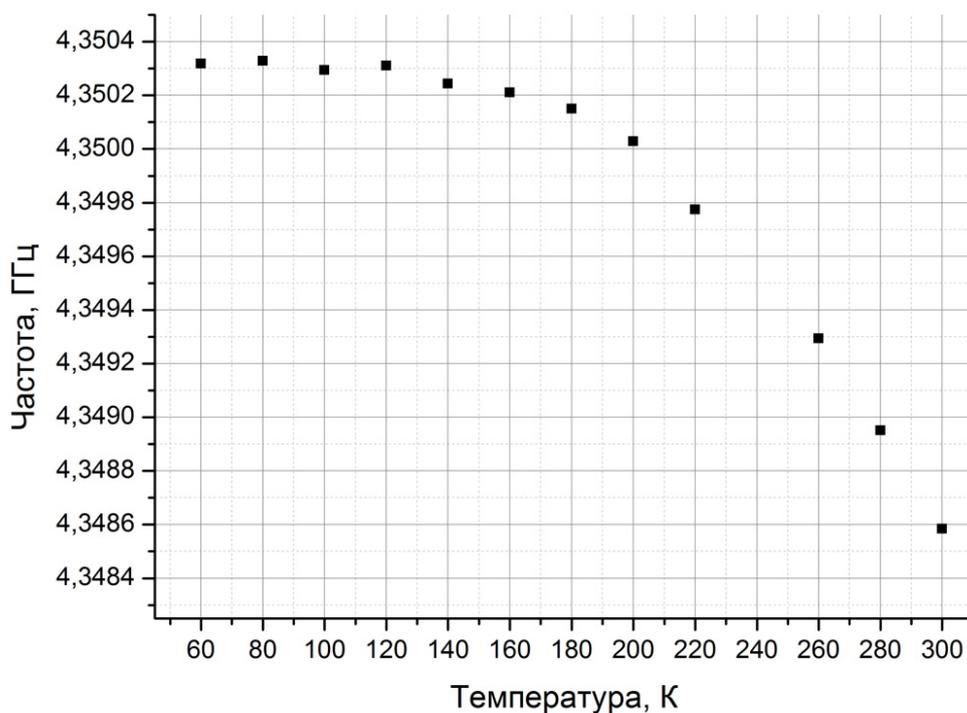


Рис. 3. Температурная зависимость резонансного обертона продольной волны образца А №27.3

Температурные коэффициенты модулей упругости первого порядка рассчитываются следующим образом [6]:

$$T_c^{(1)} = 2T_f^{(1)} + T_p^{(1)} + 2T_h^{(1)}, \quad (2)$$

где  $T_f^{(1)}$  – температурный коэффициент частоты первого порядка (ТКЧ<sup>(1)</sup>),  $T_p^{(1)}$  – температурный коэффициент плотности первого порядка,  $T_h^{(1)}$  – температурный коэффициент толщины первого порядка.

Для образца А №27.3  $T_c^{(1)} = -8,82 \cdot 10^6 \text{ K}^{-1}$ .

Так как зависимость частоты резонансного обертона от температуры есть непрерывная функция, то её можно представить в виде степенного ряда:

$$\frac{f - f_0}{f_0} = \sum_n \text{ТКЧ}^{(n)} (T - T_0)^n, \quad (3)$$

где  $\text{ТКЧ}^{(n)} = \frac{1}{n!f_0} \left( \frac{\partial^n f_n}{\partial T^n} \right)_{T=T_0}$ , величины  $\text{ТКЧ}^{(n)}$  ( $n = 1, 2, 3$ ) представляют собой температурные коэффициенты первого, второго и третьего порядка.

Удобной для практических применений характеристикой является температурный коэффициент частоты 1-го порядка ТКЧ<sup>(1)</sup>. Расчет температурных коэффициентов частоты образца А №11.8 (Al/AlN/Mo/(100) алмаз) представлен в таблице 1.

**Таблица 1**

**Температурные коэффициенты частоты образца А №11.8**

	ТКЧ <sup>(1)</sup> ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) при температурах:			
$f$ , ГГц	150 К	200 К	300 К	400 К
1,0964	-0,31	-1,80	-4,77	-7,74
2,5088	-0,71	-2,06	-4,77	-7,47
3,4964	-0,38	-1,82	-4,71	-7,60

Исходя из таблицы 1, можно сделать вывод о том, что в окрестности комнатной температуры температурный коэффициент частоты первого порядка для резонансных обертонов продольной волны в алмазе достаточно мал и от частоты практически не зависит.

*Работа была выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-10293) с использованием оборудования ЦКП «Исследования наноструктурных, углеродных и сверхтвердых материалов» (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ), соглашение 14.593.21.0007 Министерства образования и науки РФ (ID RFMEFI59317X0007).*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Sorokin B.P., Kvashnin G.M., Novoselov A.S. et al // Ultrasonics. 2017. V. 78. P. 163–165.
2. Zhang H., Pang W., Yu H., and Kim E.S. // J. Appl. Phys. 2006. V. 99. P. 124911.
3. Baumgartel L., and Kim E.S. // Proc. IEEE Int. Ultrason. Symp. (Rome, 2009). P. 2107–2110.
4. Mansfeld G.D., Alekseev S.G., and Polzikova N.I. // Proc. IEEE Int. Ultrason. Symp. (Beijing, 2008). P. 439.
5. Boris P. Sorokin, Gennady M. Kvashnin, Andrey S. Novoselov, Anton B. Shipilov “Microwave Acoustic Properties of Diamond Based HBAR at Low Temperatures” // 32<sup>nd</sup> Proc. of the European Frequency and Time Forum (10 – 12 April 2018, Torino, Italy). P. 1 - 5.

Смагин А. Г., М. И. Ярославский «Пьезоэлектричество кварца и кварцевые резонаторы»//Изд. Энергия (Москва, 1970). Стр. 234.

# ТЕМПЕРАТУРНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ АДСОРБЕНТОВ

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

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН),  
г. Москва

shkolin@bk.ru

Как известно с изменением температуры изменяется и объем твердых тел. Это явление широко изучено для непористых материалов. В тоже время температурная деформация пористых тел – адсорбентов, исследована недостаточно. Для широко используемых в технологии углеродных адсорбентов и катализаторов на их основе такие исследования очень важны и актуальны, поскольку эти процессы реализуются в широких температурных интервалах. В общем случае температура сорбентов в таких процессах может меняться на 100...300 град. Температурные нагрузки могут приводить к изменению упруго-пластических свойств пористых материалов, изменению структурно-энергетических характеристик адсорбентов, а также к значительным изменениям в термодинамических характеристиках процессов.

В настоящей работе ставилась задача исследования температурных коэффициентов линейной деформации микропористых углеродных адсорбентов с сильно различающимися структурно-энергетическими характеристиками в широком температурном интервале. В работе исследовали следующие микропористые углеродные адсорбенты:

АУК – углеродный адсорбент, полученный путем термохимического выщелачивания кремния из карбида кремния в потоке хлора при температуре ~800-900 °С. Микропористая структура такого адсорбента согласно [1] обладает узким распределением пор по размерам.

АР-В – промышленный микропористый углеродный адсорбент, полученный из каменноугольной пыли и лесотехнической смолы методом парогазовой активации. Щелевидные микропоры в таких адсорбентах образуются в процессе парогазовой активации при 800-900°С при селективным выгоранием отдельных гексагональных слоев углерода в графитоподобных нанокристаллитах [2].

АРТ-1 – микропористый углеродный адсорбент на основе торфа, синтезированный методом парогазовой активации. Щелевидные микропоры адсорбента образуются в процессе аналогичном синтезу адсорбента АР-В [2].

СХ – мезопористый золь-гель с наличием микропористой структуры из органического сырья, полученный путем высокотемпературной активации. Адсорбент обладает развитой микро- и мезопористой структурой [3].

Исследование температурной линейной деформации образцов адсорбентов проводили на оригинальном dilatометрическом стенде [4] при температурах от 243 до 573 К, в вакууме. Параметры пористой структуры определяли по изотерме стандартного пара азота при температуре 77 К на анализаторе пористой структуры Quantachrome *iQ*. Результаты измерений представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

*Таблица 1*

**Структурно-энергетические характеристики адсорбентов**

N	Адсорбент	$\alpha_{20-200} \times 10^6,$ $1/K$	$W_0, \text{ см}^3/\text{г}$	$E_0,$ $\text{кДж/моль}$	$x_0, \text{ нм}$	$S_{БЭГ},$ $\text{м}^2$	$W_{\text{ме}},$ $\text{см}^3/\text{г}$
1	АУК	3	0.51	29.0	0.41	1430	0.00
2	АР-В	84	0.29	18.7	0.64	780	0.12
3	АРТ-1	13	0.38	26.3	0.46	980	0.10
4	СХ	32	0.27	24.0	0.50	620	1.47

Здесь  $\alpha_{20-200} \times 10^6$ , 1/К – термический коэффициент линейного расширения (ТКЛР) микропористых углеродных адсорбентов в интервале температур от 20 до 200 °С;  $W_0$ , см<sup>3</sup>/г – удельный объем микропор;  $E_0$ , кДж/моль – стандартная характеристическая энергия адсорбции в пересчете на бензол;  $x_0$ , нм – эффективная полуширина микропор;  $S_{БЭТ}$ , м<sup>2</sup>/г – удельная площадь поверхности;  $W_{ме}$ , см<sup>3</sup>/г – удельный объем мезопор.

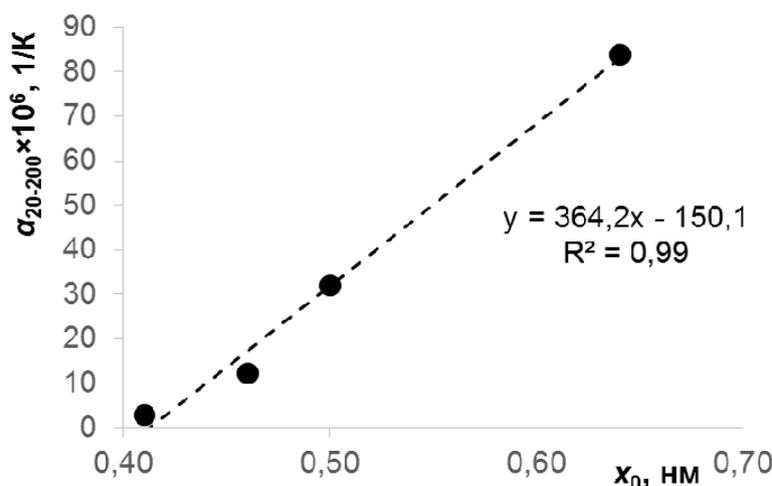


Рис. 1. Зависимость коэффициента термического расширения микропористых углеродных адсорбентов в интервале температур от 20 до 200 °С  $\alpha_{20-200}$  (1/К) от средней эффективной полуширины поры  $x_0$  (нм)

Как следует из таблицы 1 и рис. 1, в первом приближении ТКЛР исследованных адсорбентов пропорционален средней эффективной ширине микропор, определенной по теории объемного заполнения микропор. При этом корреляции ТКЛР с объемом мезопор в адсорбенте не выявлено. Полученные результаты крайне важны для разработки теории деформации пористых твердых тел.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Школин А.В., Фомкин А.А., Сеницын В.А. Адсорбция метана на микропористом углеродном адсорбенте АУК // Коллоидный журнал. 2008. Т. 70. №6. 849.
2. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н.. Активные угли России. – М.: Металлургия. 2000. 352 с.
3. Wiener, M.; Reichenauer, G.; Hemberger, F.; Ebert, H. P. Thermal Conductivity of Carbon Aerogels as a Function of Pyrolysis Temperature // Int. J. Thermophys. 2006. 27. P. 1826–1843.
4. Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. Методика измерения адсорбционно-стимулированной деформации // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С. 163-168.

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ СТРУКТУРНО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕРОДНЫХ НАНОПОРИСТЫХ СТРУКТУР ДЛЯ АДСОРБЦИИ ГАЗОВ, ПРОЯВЛЯЮЩИХ КВАНТОВЫЕ ЭФФЕКТЫ

**Яковлев В.Ю.<sup>1</sup>, Школин А.В.<sup>2</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>, Меньщиков И.Е.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> ФГБУН Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН,  
г. Москва

<sup>2</sup> ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
г. Москва

vlad\_ya@ibrae.ac.ru

Данная работа посвящена определению оптимальных структурно-энергетических характеристик для адсорбции ряда квантовых газов (водород, неон, гелий) на углеродных адсорбентах. Для решения поставленной задачи использовали модельные структуры с щелевидными порами (эффективная ширина пор  $X_0 = 0.5 - 2.5$  нм). Образование микропор моделировалось как процесс термохимического выгорания углерода гексагональных плоскостей в графите. Моделирование последовательного извлечения гексагональных слоев из графитоподобной структуры может дать прогноз наиболее эффективной микропористой структуры адсорбентов. Модельные микропоры разделяли одно-, двух- и трехслойными углеродными стенками.

Расчеты структурно-энергетических характеристик адсорбентов проводили на основе теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (далее, ТОЗМ). Отличительной особенностью предлагаемого расчета для газов, проявляющих квантовые эффекты, является определение термического коэффициента предельной адсорбции  $\alpha$ , который в ТОЗМ для данных газов показывает некорректное, отрицательное значение [1-2]. Данный эффект объясняется проявлением специфических квантовых эффектов при адсорбции [3]. В настоящей работе  $\alpha$  определяли с использованием корреляционной зависимости между дифференциальной мольной изостерической теплотой адсорбции среднего заполнения объема микропор адсорбента  $\langle q_{st} \rangle$  и термическим коэффициентом предельной адсорбции  $\alpha$  (рис.1). В работе проведена оценка емкостных характеристик модельных адсорбентов.

Указанная зависимость  $\langle q_{st} \rangle = \varphi(1/\alpha)$  для большого круга адсорбционных систем в первом приближении хорошо описывается полиномом второй степени (1). Следует отметить, что эмпирическая зависимость (1) должна исходить из нуля, поскольку теплоте адсорбции равной нулю соответствует нулевая энергия межмолекулярного взаимодействия «адсорбат-адсорбент» и «адсорбат-адсорбат». Поэтому  $\alpha = - (d \ln a_0 / dT) P_s \rightarrow \infty$ , а  $(1/\alpha) \rightarrow 0$ .

$$\langle q_{st} \rangle = 3.89 \cdot 10^{-5} \cdot (1/\alpha)^2 + 6.32 \cdot 10^{-3} \cdot (1/\alpha) \quad (1)$$

Данная зависимость в хорошем приближении может позволить определить ТКПА, и, соответственно, изотермы адсорбции в интервале температур ниже критической для квантовых газов, на основании лишь справочных данных.

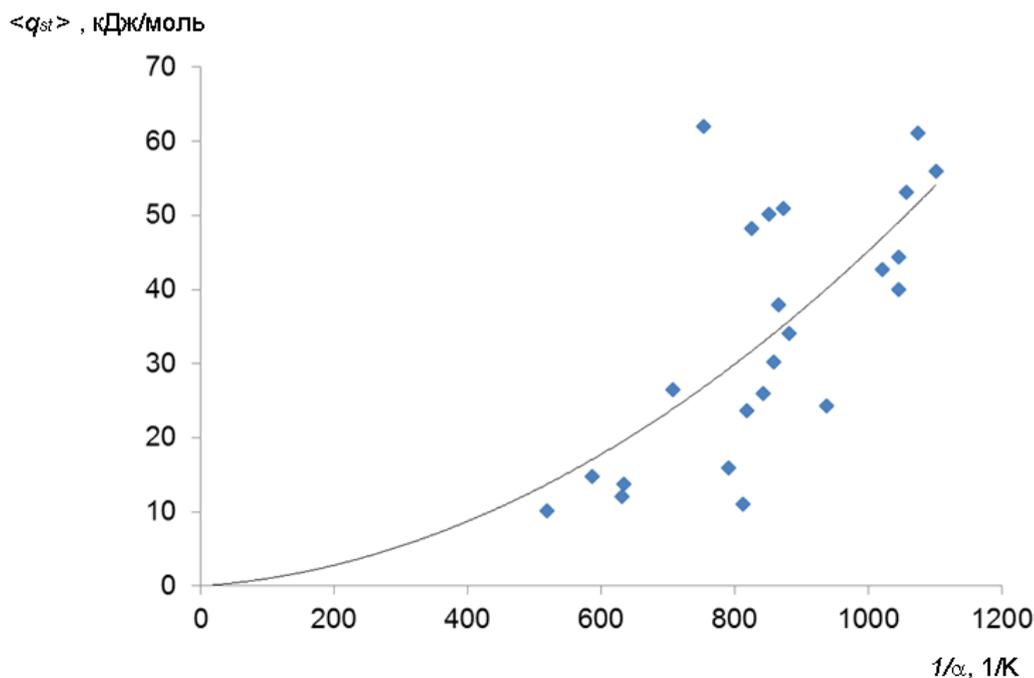


Рис.1. Зависимость изостерической теплоты адсорбции среднего заполнения микропор  $\langle q_{st} \rangle$  различных веществ от обратной величины температурного коэффициента предельной адсорбции  $\alpha$ .

Показано, что для эффективного аккумулирования кантовых газов в микропористых углеродных адсорбентах, содержащих щелевидные поры, потенциально наиболее подходящими являются адсорбенты с однослойными углеродными стенками. Эти адсорбенты, обладают наибольшей энергией адсорбции, что создает предпосылки достижения высоких показателей адсорбции. Также зависимость гравиметрической плотности адсорбированного газа от ширины микропор имеют выраженный максимум, причем значение максимума меняется в зависимости от давления и температуры (рис.2).

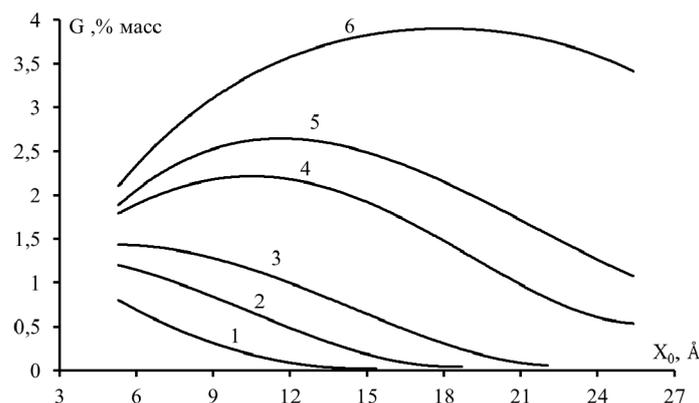


Рис.2. Зависимость гравиметрической плотности адсорбированного газа при температуре 293 К и давлениях в МПа: 1 – 3.5; 2 – 7; 3 – 10; 4 – 17; 5 – 20; 6 – 27.

Поэтому для получения наибольшей эффективности адсорбента необходимо кроме структурно-энергетических его параметров, учитывать и термодинамические условия, при которых будет происходить процесс адсорбции квантовых газов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Фомкин А.А., Сеницын В.А. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2008. Т. 44. № 2. С. 163-169.
2. Яковлев В.Ю., Школин А.В., Фомкин А.А. и др. // Журнал физической химии. 2018. Т.92. №3. С. 444-450.
3. Stan G., Cole M.W. // J. Low Temp. Phys. 1998. V.110. P.539.

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Авдюхина В.М.	171, 237	Внукова Н.Г.	108, 312
Агафонов В.Н.	100	Волкова Я.Ю.	248
Агбальян А.С.	187	Воробьева Е.А.	76, 78
Агбальян С.Г.	187	Воронин В.В.	319
Агеев О.А.	98	Вуль А.Я.	160
Алексенко В.О.	19, 21	Вуль С.П.	321
Алешкевич В.В.	23	Высотин М.А.	285
Алпатов А.Н.	120	Вэй Зин Хлаинг	79, 294
Арсентьев М.А.	27	Вяткин А.С.	82, 232
Артюх А.А.	30, 303	Галкин А.С.	225
Архипова Е.А.	33	Гарькуша М.В.	84
Асафьев Н.О.	132, 251, 326	Гимальдинова М.А.	194
Афанасьев В.П.	36, 39, 74, 272	Гладких Е.В.	87, 155
Афзал А.М.	41	Голованов А.В.	89
Баимова Ю.А.	44, 144, 158, 234, 243	Гордеева Т.А.	92
Балакшин Ю.В.	76	Городецкий Д.В.	94
Баскакова К.И.	94	Горайнов С.В.	36
Бейлина Н.Ю.	47, 96	Грачев А.А.	181
Белоусов С.И.	160	Гришаков К.С.	130, 194
Белякова Д.А.	49	Громилов С.А.	36, 39, 272
Бирюков В.П.	51	Громницкая Е.Л.	103
Бланк В.Д.	89, 217, 225, 254, 274, 315, 222	Громов Д.Г.	135
Богдан В.И.	305	Гумеров Р.Р.	96
Богданов А.В.	54	Гурьянов А.В.	98
Богомолов А.Б.	57	Гусельников А.В.,	94
Богуслаев В.А.	184	Давыдов В.А.	100
Бойко Е.В.	152	Данилов И.В.	103
Бондаренко Г.В.	181	Демин В.А.	30
Бондаренко М.Г.	59	Денисов В.В.	217
Бондаренко С.А.	60	Денисов В.Н.	217
Бормашов В.С.	225	Дигуров Р.В.	105
Борцова А.А.	82, 232	Дидейкин А.Т.	321
Бражкин В.В.	62, 103, 288	Доронин М.А.	217, 280
Братков А.В.	64, 196	Драчев А.И.	181
Братков И.В.	64, 196	Дроздова Е.И.	175
Бредихина А.С.	67	Дудин В.Р.	106
Бровкина Е.Ю.	181	Егоров А.В.	69
Буга С.Г.	89	Егорова Е.О.	39
Букунов К.А.	146	Егорова Т.Б.	259
Булатов М.Ф.	57	Екимов Е.А.	175, 229
Булгаков Б.А.	23	Елесина В.И.	108, 312
Булужева Л.Г.	94	Елисеев А.П.	39, 272
Бурцев А.А.	69, 305	Ерицын Г.С.	135
Буслович Д.Г.	19, 21	Ерохин С.В.	111
Валинурова Э.Р.	71	Железко Ф.	185
Витязь П.А.	74	Желтова А.В.	114
		Жигалов Д.В.	181
		Жигалова Е.А.	181

Жолудев С.И.	217	Кривуленко Н.В.	191
Жукова Е.А.	67, 117, 291	Крылова К.А.	44, 158
Зай Яр Лвин	168, 307	Крючков В.А.	265
Закирова С.М.	49	Крючков М.В.	265
Зеленовский П.С.	248	Кряжев Ю.Г.	322
Зиатдинов А.М.	206	Кузнецов М.С.	225, 317
Зини П.В.	57	Кузнецов Н.М.	160
Зорин М.Ю.	120	Кулаков С.А.	57
Иванов А.С.	33, 69, 259	Кульницкий Б.А.	67, 92, 222, 274, 315
Йе Мин Хтуе	123, 307	Купреенко С.Ю.	162
Ильин О.И.	98	Куреня А.Г.	94
Ильина М.В.	98	Курявый В.Г.	206
Ильющенко А.Ф.	191, 199	Кутвицкий В.А.	57
Исаенко С.И.,	274	Кучерявый В.О.	232
Исакова В.Г.	108	Кушкина К.Д.	76
Исмагилов Р.Р.	185	Ламонов М.С.	106
Казеннов Н.В.	117, 291	Ларионов К.В.	165
Калинина Т.А.	322	Ларионова Т.В.	321
Карабельская О.А.	125	Ласточкина Т.С.	245
Караева А.Р.	67, 117, 277, 291	Лвин Наинг Вин	168
Карандашев А.Н.	296	Ле Тхи Ми Хиеп	21
Карпов А.П.	127	Левин И.С.	171, 237
Карпов М.А.	114	Лобанов Д.А.	181
Катин К.П.	130, 194	Лукина И.Н.	175
Кашкина Л.В.	256	Лукинов В.В.	184
Кашуркин Е.В.	171	Лунин В.В.	69, 259, 261, 305
Квашнин Г.М.	132, 251, 326	Лупарев Н.В.	89, 132, 251
Квашнин Д.Г.	303	Львова Н.А.	220, 241
Киреева А.Н.	147	Ляпин С.Г.	229
Кириченко А.Н.	41, 120, 315	Маджма Худа Халид Хамид	177
Кирюхин Д.П.	27	Мадоян А.М.	181
Кицок Е.П.	135	Маковский С.Г.	184
Клейн А.М.	137, 139	Максимова Д.С.	106
Клеусов Б.С.	141	Макунин А.В.	78, 146
Клочихин В.В.	184	Малыхин С.А.	185
Клявлина А.И.	144	Малькова И.А.	125
Кобзев В.А.	146	Мартиросян А.М.	187
Козьменко О.А.	36	Мартюшов С.Ю.	217
Коклин А.Е.	305	Марукович А.И.	191
Колесников С.А.	106	Маслаков К.И.	33, 259
Колодницкий В.Н.	271	Маслеников И.И.	87, 280
Конюхов С.А.	147	Маслов М.М.	130, 194
Корниенко Л.А.	19, 21	Меламед А.Л.	141
Корнилов Д.Ю.	150	Мельников А.Г.	64, 196
Костиков В.И.	209	Меньщиков И.Е.	329, 331
Костогруд И.А.	152	Микулич Д.А.	199
Кравчук К.С.	87, 155	Миндарава Ю.	185
Краснов В.В.	137	Молоткова Н.Н.	181
Крашенинников В.Г.	212	Молчанов С.П.	217
Кривонос О.К.	199		

Мордкович В.З.	117, 277, 291	Разгулов А.А.	229
Морозов А.В.	155	Рахметулина Л.А.	137
Морозов О.С.	23	Решетов В.Н.	87, 280
Москаленко В.А.	217	Рыжков И.И.	82, 232
Мостовой В.Д.	51	Рысаева Л.Х.	234
Мостовой Г.Е.	127	Рэйляну М.Д.	237
Мье Маунг Маунг	123	Рязанов Р.М.	135
Нгуен В.Х.	203	Рязанова А.И.	241
Нгуен Дык Ань	19	Савватимский А.И.	147
Недорезова П.М.	212	Савилов С.В.	33, 69, 259, 261, 305
Нечаев Ю.С.	299	Сайгушев А.А.	106
Николаев Н.С.	312	Салем М.А.	130
Николенко Ю.М.	206	Сафаргалиев Р.Ф.	319
Новаковская Ю.В.	324	Сафина Л.Р.	243
Новиков А.П.	229	Сафроненко М.Г.	41
Новосёлов А.С.	132, 251, 326	Сенють В.Т.	74
Ножкина А.В.	209	Сергутина Е.С.	245
Носухин С.А.	225, 317	Середкин Н.Н.	147
Образцов А.Н.	185	Силантьев В.Е.	206
Овсянников Д.А.	92, 267	Силин А.П.	215
Окотруб А.В.	94	Симунин М.М.	82
Онуфриев С.В.	147	Скрылева Е.А.	277
Оплачко Д.А.	155	Смирнов Г.В.	214
Опра Д.П.	206	Смовж Д.В.	152
Ордян Н.А.	187	Смолянский А.С.	27, 114
Орехов А.С.	185	Соколовский Д.Н.	248
Осипова И.В.	108	Солопов А.М.	212
Павлушин А.Д.	272	Сорокин Б.П.	132, 251, 326
Палазник О.М.	212	Сорокин П.Б.	60, 111, 165, 222, 254, 263, 289
Панин С.В.	19, 21	Стебелева О.П.	256
Пантюхов С.В.	245	Степанов Г.В.	181
Паслова М.С.	305	Столбов Д.Н.	259
Пахаруков Ю.В.	319	Стороженко П.А.	181
Пережогин И.А.	274, 315	Строкова Н.Е.	162
Петраковская Э.А.	256	Судник Л.В.	214
Петюшик Е.Е.	214	Суманова Е.Д.	84
Пех П.Л.	215	Суслова Е.В.	261
Пешнев Б.В.	203	Суханова Е.В.	263
Погосян Х.В.	187	Тайлембаева Ж.Т.	265
Поликарпов К.В.	41, 120	Тамбовцева Ю.А.	33
Политова Е.Д.	27	Тарелкин С.А.	89, 225, 268
Поляков С.Н.	217	Терентьев С.А.	59, 105, 217, 225, 317,
Попков Д.О.	220	Токсумаков А.Н.	267
Попов З.И.	165	Трофимов С.Д.	268
Попов М.Ю.	92, 222, 254, 267, 315	Трощияев С.Ю.	268
Попова Н.А.	181	Трубин Д.А.	296
Потапова Г.Ф.	114	Трусова Е.А.	41, 120
Приходько Д.Д.	225		
Прохоров О.А.	191		

Туркевич В.З.	271	Чжо Н.Ч.	168
Тюменцев В.А.	282	Чичкань А.С.	309
Угапьева С.С.	39, 272	Чурилов Г.Н.	108, 312
Уляшев В.В.	274	Чуркин В.Д.	315, 317
Урванов С.А.	117, 277, 291	Шабиев Ф.К.	319
Усеинов А.С.	87, 280	Швидченко А.В.	321
Усольцева Н.В.	259	Шевченко В.Г.	212
Фазлитдинова А.Г.	282	Шемухин А.А.	76
Федоров А.С.	285	Шестаков М.С.	321
Филимоненков И.С.	277	Шешин Е.П.	84, 123, 168, 294, 307
Филимонов А.С.	203	Шибитова А.В.	322
Фомин Ю.Д.	288	Шиляева Е.А.	324
Фомкин А.А.	329, 331	Шипилов А.Б.	132, 251, 326
Фролов И.Н.	139	Школин А.В.	329, 331
Хабибрахманов А.И.	289	Школьников Е.И.	64
Хоробрых Ф.С.	291	Шнитов В.В.	321
Хрущов М.М.	171, 237	Шумилова Т.Г.	274
Хтет Вин Аунг	79, 294	Эйдельман Е.Д.	160
Худяков Д.С.	96	Юдина Е.Б.	160, 321
Цветников А.К.	206	Юдина Т.Ф.	64, 196
Целовальникова А.А.	296	Якобсон Б.И.	111
Целуйкин В.Н.	49	Яковлев А.В.	49, 137, 139
Циок О.Б.	103	Яковлев В.Ю.	331
Цирлина Г.А.	277	Яковлева Е.В.	137
Чвалун С.Н.	160	Яровая О.В.	120
Чеблакова Е.Г.	141	Bingbing Liu	174
Черетаева А.О.	299	Elsehly Emad M.I.	78
Чернавский П.А.	305	Li S.	165
Черногорова О.П.	175	Mingguang Yao	174
Чернозатонский Л.А.	30, 303	Mingrun Du	174
Черняк С.А.	69, 259, 305	Motaweh H.A.	78
Чесноков В.В.	309	Sakai S.	165
Чеченин Н.Г.	76, 78, 146		
Чжо Мое Аунг	123, 307		

