

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

СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ

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

Мероприятие проведено при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-20016.

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.

ОРГАНИЗАТОРЫ И СПОНСОРЫ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

Российский фонд фундаментальных исследований

ФГБНУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»

Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

ГК УНИХИМТЕК

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

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

ОАО «Тяжпрессмаш»

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



СОСТАВ

Организационного комитета по проведению 12-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

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», Научный руководитель ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- МАЯНОВ
Евгений Павлович – Директор АО «Наука и инновации» – управляющей организации» АО «НИИГрафит» и АО «Гиредмет», г. Москва
- ПАРХОМЕНКО
Юрий Николаевич – Профессор, д.ф.-м.н., Научный руководитель АО «Гиредмет», г. Москва

Заместитель председателя:

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

Члены Организационного комитета:

- ВИТЯЗЬ
Пётр Александрович – Академик НАН Беларуси, руководитель аппарата Национальной академии наук Беларуси, г. Минск
- ВОЛОДИН
Алексей Михайлович – Генеральный директор ОАО «Тяжпрессмаш», г. Рязань
- ГОЛУБЕВ
Александр Александрович – к.т.н., член Правления Общероссийской общественной организации специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», 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
- 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
- ТЕРЕНТЬЕВ
Сергей Александрович к.т.н., Директор ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк
- ФИЛОНОВ
Михаил Рудольфович – д.т.н., профессор, проректор по науке и инновациям,
НИТУ «МИСИС», г. Москва

СОСТАВ

Программного комитета по проведению 12-й Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология»

Сопредседатели:

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

СОДЕРЖАНИЕ

<u>Агафонов А.А., Коробов А.И., Изосимова М.Ю., Кокшайский А.И., Жостков Р.А.</u> РАСПРОСТРАНЕНИЕ КЛИНОВЫХ ВОЛН В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КЛИНЕ	18
<u>Антонец И.В., Голубев Е.А., Щеглов В.И.</u> ОЦЕНКА СВЧ ОТРАЖАЮЩИХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ШУНГИТОВЫХ ГЕОМАТЕРИАЛОВ	20
<u>Апкадилова Н.Г., Крылова К.А.</u> ПРОЦЕСС РАЗВОДОРАЖИВАНИЯ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ	21
<u>Артюх А.А., Чернозатонский Л.А.</u> МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК	23
<u>Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.</u> ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ КАК ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОНЕНТ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	25
<u>Атабаева М.С., Сизых Н.А., Ворхлик А.В., Находнова А.В., Самойлов В.М., Шиянова К.А., Пономарева Д.В., Тимощук Е.И.</u> ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ ГРАФЕНА В МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦАХ	27
<u>Афзал А.М., Трусова Е.А., Титов Д.Д., Кириченко А.Н., Сафроненко М.Г.</u> ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И СЖИМАЕМОСТЬ ГРАФЕН-ZrO₂ КОМПОЗИТНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА	29
<u>Афзал А.М., Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Сафроненко М.Г.</u> РОЛЬ N,N-ДИМЕТИЛОКТИЛАМИНА В ФОРМИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ	31
<u>Бейлина Н.Ю.</u> КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ И ДРУГИХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ	33
<u>Бирюков В.П.</u> АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПАН-ВОЛОКНА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ	35
<u>Блантер М.С., Борисова П.А., Бражкин В.В., Ляпин С.Г., Филоненко В.П.</u> ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В ФУЛЛЕРЕНАХ C₆₀ И C₇₀ С ПРИМЕСЯМИ МЕТАЛЛОВ	38
<u>Богомоллов А.Б.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА	40

<u>Бойко Е.В.</u> ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА	41
<u>Бондаренко М.Г., Иващенко А.П., Терентьев С.А.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА С АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ	42
<u>Борисов А.М., Андрианова Н.Н., Высотина Е.А., Тимофеев М.А., Машкова Е.С., Овчинников М.А.</u> ГОФРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ZOLTEK PX35 ВЫСОКОДОЗНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ АЗОТА С ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ	45
<u>Борисова П.А., Блантер М.С., Бражкин В.В., Филоненко В.П., Ляпин С.Г.</u> ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛМАЗА В ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ 70 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 2400 К	47
<u>Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Вербец Д.Б., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А., Сеницын Д.Ю.</u> ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СРЕДНЕЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА ИЗ ПЕКОВОГО КОКСА НА ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ	48
<u>Бубненко И.А., Швецов А.А., Кошелев Ю.И., Бардин Н.Г., Синюков А.В., Сапелкин Я.А.</u> МИКРОТВЕРДОСТЬ ФАЗ КРЕМНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ В СИЛИЦИРОВАННОМ ГРАФИТЕ	50
<u>Буга С.Г., Эскинази П.Д., Сетцер А., Бланк В.Д.</u> ОСОБЕННОСТИ ГИСТЕРЕЗИСА МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА: СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ $T < 25$ К	52
<u>Буга С.Г., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Кузнецов М.С.</u> ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ДО 5 Т НА СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА	54
<u>Будник Д.А., Тарасов К.А., Аберяхимов Х.М., Самойлов В.М., Конюшенков А.А., Находнова А.В., Мельников В.П.</u> РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	56
<u>Вилков И.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю.</u> ФОРМИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕРХНОСТИ МУНТ, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ Ni В МОСVD ПРОЦЕССЕ	58
<u>Вилков И.В., Обьедков А.М., Кетков С.Ю.</u> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА WC_{1-x}/МУНТ КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО КОМПОНЕНТА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ	60

<u>Войташ А.А., Берестнева Ю.В., Ракша Е.В., Савоськин М.В.</u> ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА	62
<u>Гладких Е.В., Кравчук К.С., Усеинов А.С., Никитин А.А., Рогожкин С.В.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ И СТАЛЕЙ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ	63
<u>Голубев Е.А., Шека Е.Ф., Попова Н.А.</u> ОСОБЕННОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА АМОРФНЫМИ УГЛЕРОДАМИ (НА ПРИМЕРЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ)	64
<u>Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д.</u> ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ, ОБРАБОТАННОГО В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ	66
<u>Давыдов В.А.</u> ОДНОФОТОННЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ С ПРИМЕСНО-ВАКАНСИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ	67
<u>Дайноб Т.З., Максимкин А.В., Калошкин С.Д., Колесников Е.А., Дьячкова Т.П.</u> СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕНТ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, АРМИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ НАНОГРАФЕНОМ	69
<u>Денисов В.Н.</u> ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА	71
<u>Елесина В.И., Чурилов Г.Н., Внукова Н.Г., Глущенко Г.А., Чеботаева Я.Н.</u> МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ И ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЭКСТРАКТОРА	72
<u>Ельчанинова В.А., Осмова М.А., Находнова А.Н., Самойлов В.М., Задириев И.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ВИСКОЗЫ, ИСПОЛЪЗУЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ	74
<u>Земскова Л.А., Шлык Д.Х., Баринев Н.Н.</u> СОРБЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, ОКСИДОВ МАРГАНЦА И МОЛИБДЕНА	76
<u>Зиатдинов А.М., Саенко Н.С.</u> СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА И ЕГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ	78
<u>Зиатдинов А.М.</u> ФИЗИКА И ХИМИЯ АТОМНО-ГЛАДКИХ КРАЕВ ГРАФЕНА	80

<u>Зорин М.Ю.</u> , Трусова Е.А., Кириченко А.Н., Коган В.М., Вартамян М.А. ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЙ АЛЮМИНИЙ-ОКСИДНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА СПИРТОВ ИЗ СО И Н₂	82
<u>Зорин М.Ю.</u> , Трусова Е.А., Титов Д.Д., Кириченко А.Н., Вартамян М.А. ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Аl₂O₃	84
<u>Каплан И.М.</u> , Данилов Е.А., Лебедева М.В. ПОЛУЧЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ	86
<u>Клименко И.В.</u> , Лобанов А.В., Трусова Е.А., Щеголихин А.Н. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ	88
<u>Клименко И.В.</u> , Трусова Е.А., Щеголихин А.Н., Юрина Л.В., Лобанов А.В. СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО СОНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ЕГО СМЕСИ С ВОДОЙ	90
Климин В.С. ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИОНИЗАЦИОННОГО ДАТЧИКА ГАЗА	92
<u>Корнилицина Е.В.</u> , Астафьева С.А., Лебедева Е.А. МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА	93
Корчинский Н.А. ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА УУКМ С ПОВЫШЕННОЙ ДЕФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕН ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ БОЛЕЕ 2300 К	95
<u>Костикова Е.К.</u> , Заика Ю.В., Нечаев Ю.С. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИКОВ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	97
<u>Кравчук К.С.</u> , Красногоров И.В., Русаков А.А., Усеинов А.С. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЖУЩЕЙ КРОМКИ ОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА	99
<u>Кульницкий Б.А.</u> , Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д. ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ: УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ	101

<u>Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.</u> НАНОДВОЙНИКИ В СУБФОСФИДЕ БОРА В₁₂P₂	103
<u>Максимова Д.С., Колесников С.А., Антанович А.А.</u> АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ КАМЕННОУГОЛЬНЫМИ ПЕКАМИ И КАРБОНИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА	105
<u>Мартиросян А.М., Агбалян С.Г., Ордян Н.А., Агбалян А.С., Погосян Х.В.</u> РАЗРАБОТКА СВЯЗКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СПЕКАНИЯ	107
<u>Мартынова Т.В., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Маслов А.Л.</u> ОСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CVD-АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ	110
<u>Маслов А.Л., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Сорокин М.Н., Мартынова Т.В.</u> ТРАВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-АЛМАЗА	112
<u>Мейстерсон А.А., Афанасьев А.Е., Тарелкин С.А., Буга С.Г., Балыкин В.И.</u> СОЗДАНИЕ ВЫСОКОТОЧНОГО КВАНТОВОГО ГРАВИМЕТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХОЛОДНЫХ АТОМОВ И ТЕХНОЛОГИИ АТОМНОГО ЧИПА НА АЛМАЗЕ	114
<u>Митина А.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА ПАРОВ ДИЭТИЛАМИНА И АЦЕТОНИТРИЛА	115
<u>Мордкович В.З., Кондрашов С.В., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Урванов С.А., Пушина Е.А., Загора А.Г., Антюфеева Н.В.</u> ФОРМИРОВАНИЕ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ФЛОАТ-КАТАЛИЗА	116
<u>Мостовой А.С., Яковлев А.В., Целуйкин В.Н., Неверная О.Г., Туманова Д.Б.</u> УСИЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО АМИНОСИЛАНОМ, НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ	118
<u>Незванов А.Ю.</u> ИССЛЕДОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ НЕЙТРОННЫМИ МЕТОДАМИ	120
<u>Ножкина А.В., Костиков В.И., Власов И.И., Катаева Э.Р.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ СПОСОБОВ ОГРАНКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ	121

<u>Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Пережогин И.А., Трифонова Л.А., Бланк В.Д.</u> ОБЛАСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРИДА БОРА НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	124
<u>Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Перфилов С.А., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Тюкалова Е.В., Прохоров В.М., Масленников И.И., Бланк В.Д.</u> ВЫСОКОПРОЧНАЯ СТРУКТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И КАРБИДА БОРА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ	125
<u>Овчинников М.А., Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С.</u> ИЗОХРОННЫЙ ОТЖИГ АМОРФИЗИРОВАННОГО ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА	126
<u>Озолин А.В., Соколов Е.Г.</u> ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЯЗОК SN-CU-CO-W С АЛМАЗОМ	128
<u>Осмова М.А., Самойлов В.М., Находнова А.Н., Вербец Д.Б., Степарёва Н.Н.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕТОДА АТТЕСТАЦИИ РАВНОМЕРНОСТИ ПРОГРЕВА УВ	130
<u>Осотова О.И., Ильина М.В., Гурьянов А.В., Рудык Н.Н., Ильин О.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ИХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК	132
<u>Остроумова Г.М., Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.</u> НУКЛЕАЦИЯ Фуллерена луковичного типа: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	134
<u>Парницкий А.М.</u> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С БИМОДАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ	136
<u>Пережогин И.А., Кульницкий Б.А., Горбушко Л.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</u> ФОРМИРОВАНИЕ ЛУКОВИЧНЫХ СТРУКТУР НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ	138
<u>Петронюк Ю.С., Левин В.М.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ	139

<u>Петюшик Е.Е., Кривонос О.К., Ильющенко А.Ф., Семашко В.В., Микулич Д.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО УГЛЕРОДА НА МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ АММОНИЕВАЯ СОЛЬ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ – ЖИДКОФАЗНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ	141
<u>Поляков С.Н.</u> ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПРИРОДА СТУПЕНЧАТОГО СДВИГА ФОНОННОЙ ЛИНИИ КРС 1332 СМ⁻¹ В 2D ОСТРОВКАХ НА {111} ГРАНЯХ ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗОВ	144
<u>Пономарева Д.В., Тимошук Е.И., Самойлов В.М., Широков Р.Е., Тахтин В.Ю., Гудков М.В., Находнова А.В.</u> ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИМПРЕГНИРУЮЩЕГО РАСТВОРА И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ КАРБОНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ПЕН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ	145
<u>Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Кириченко А.Н., Денисов В.Н., Ерохин С.В., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.</u> НОВАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР 25-130 ГПа И 300-2400 К	147
<u>Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Хабибрахманов А.И., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.</u> ЭФФЕКТ ВОЗРАСТАНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ ДО 600 ГПа ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОАЛМАЗА ДО 2-5 НМ	148
<u>Попова А.Н., Созинов С.А., Сотникова Л.В., Вальнюкова А.С., Хицова Л.М., Исмагилов З.Р.</u> ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА	149
<u>Попова Н.А., Мадоян А.М., Жигалова Е.А., Жигалов Д.В., Молоткова Н.Н., Лобанов Д.А., Степанов Г.В., Стороженко П.А.</u> ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ	151
<u>Приходько Д.Д., Павлов С.Г., Тарелкин С.А., Носухин С.А., Терентьев С.А., Хьюберс Г.-В., Бланк В.Д.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ЛЕГИРОВАННОГО АЛМАЗА В ИК ДИАПАЗОНЕ	153
<u>Ракша Е.В., Давыдова А.А., Волкова Г.К., Глазунова В.А., Бурховецкий В.В., Берестнева Ю.В., Савоськин М.В.</u> БИНАРНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ	155
<u>Резван А.А., Климин В.С., Коц И.Н.</u> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НАНОФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ	157

<u>Резван А.А., Климин В.С., Зубова Т.А.</u> НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ГАЗАМ И ГАЗОВЫМ СМЕСЯМ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР	158
<u>Рудь А.Д., Кириченко А.Н., Корниенко Н.Е.</u> ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГРАФИТО- И АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР	159
<u>Саенко Н.С., Сарицкий Д.А., Зиятдинов А.М.</u> АППРОКСИМАЦИЯ ПРОФИЛЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА	161
<u>Сафина Л.Р., Баимова Ю.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ГРАФЕН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	163
<u>Сенють В.Т., Витязь П.А., Жорник В.И., Афанасьев В.П., Похиленко Н.П., Валькович И.В.</u> ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ	165
<u>Сергеев П.Б., Кириченко А.Н., Кравчук К.С., Морозов Н.В., Хмельницкий Р.А.</u> СИНТЕЗ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ НАНОПЛЁНКИ НА ТИТАНЕ С ПОМОЩЬЮ ИЗЛУЧЕНИЯ МОЩНОГО KrF-ЛАЗЕРА	168
<u>Сидорова Е.В., Бейлина Н.Ю., Петров А.В., Стариченко Н.С.</u> РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ НОВЫХ ВИДОВ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ	170
<u>Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньшиков И.Е., Пулин А.Л., Школин А.В., Фомкин А.А.</u> ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ	172
<u>Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Асафьев Н.О., Лупарев Н.В., Щербаков Д.А., Сорокин П.Б., Жуков В.В., Аксёненко В.В.</u> ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ-СКАНДИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АЛМАЗНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ	174
<u>Сорокин Б.П., Квашнин Г.М., Асафьев Н.О., Лупарев Н.В., Щербаков Д.А., Кравчук К.С.</u> ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СВЧ АКУСТИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ И СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА	176
<u>Сорокин П.Б., Хабибрахманов А.И., Попов М.Ю., Бланк В.Д.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР С ПОВЫШЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЖЁСТКОСТЬЮ	178

Степанов Г.В. СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С КАТАЛИЗАТОРОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	179
<u>Столбов Д.Н.</u> , Черняк С.А., Максимов С.В., Маслаков К.И., Савилов С.В. СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КРЕМНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ	180
<u>Судоргин С.А.</u> , Лебедев Н.Г. ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ С АДСОРБИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА	182
<u>Суслова Е.В.</u> , Епишев В.В., Савилов С.В. ОКИСЛЕНИЕ 3D-КАРКАСОВ УНТ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ	184
<u>Трофимов С.Д.</u> , Тарелкин С.А., Большедворский С.В., Бормашов В.С., Трощев С.Ю., Голованов А.В., Лупарев Н.В., Приходько Д.Д., Болдырев К.Н., Терентьев С.А., Акимов А.А., Каргин Н.И., Кукин Н.С., Гусев А.С., Шемухин А.А., Балакшин Ю.В., Буга С.Г., Бланк В.Д. ПРОСТРАНСТВЕННО КОНТРОЛИРУЕМОЕ СОЗДАНИЕ ОДИНОЧНЫХ NV ЦЕНТРОВ В НРНТ АЛМАЗЕ ТИПА Па	186
<u>Трощев С.Ю.</u> , Тарелкин С.А., Трофимов С.Д., Дроздова Т.Е., Галкин А.С., Приходько Д.Д., Буга С.Г. ЭВОЛЮЦИЯ ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И ОТЖИГА	188
<u>Трухинов Д.К.</u> , Астафьева С.А., Лебедева Е.А. АРМИРОВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ	190
<u>Урванов С.А.</u> , Караева А.Р., Кульницкий Б.А., Тарелкин С.А., Мордкович В.З. РОЛЬ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СЛУЧАЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА	192
<u>Филиппова В.П.</u> , Дьяконов Д.Л., Блинова Е.Н., Пименов Е.В. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ЧИСТОГО УГЛЕРОДА В ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ САЖЕЙ, ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ	194
<u>Хоробрых Ф.С.</u> , Овсянников Д.А., Попов М.Ю. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА	196

<u>Хрущов М.М.</u> ЛЕГИРОВАННЫЕ ХРОМОМ ВАКУУМНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ – НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА И ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ В УСЛОВИЯХ СУХОГО И ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ	197
<u>Хтет Вин Аунг, Шешин Е.П., Вэй Зин Хлаинг</u> СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОСОБЕННО ВОЛОКОН, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛЕВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЯХ	198
<u>Целуйкин В.Н., Яковлев А.В., Мостовой А.С., Джумиева А.С.</u> ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ХРОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГРАФЕНА	199
<u>Черетаева А.О., Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Денисов Е.А., Костикова Е.К., Заика Ю.В.</u> ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И ГРАФИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ	201
<u>Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Лукина И.Н., Терентьев В.Ф.</u> ПОВЕРХНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ СВЕРХУПРУГОЙ ТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ	203
<u>Чернозатонский Л.А., Демин В.А.</u> АТОМНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ ДИАМАНОВ И ИХ ДОПИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ	205
<u>Чжо Мое Аунг, Шешин Е.П., Хтуе Й.М.</u> АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ	206
<u>Чурилов Г.Н., Николаев Н.С., Исакова В.Г., Осипова А.В., Чеботаева Ю.Н.</u> КОМПОЗИТНЫЕ ПОРОШКИ C@Ni и (Mg@C)@Pd, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПЛАЗМЕННОМ ГЕНЕРАТОРЕ С МАГНИТНОЙ И ВИХРЕВОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ	209
<u>Чуркин В.Д., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Булатов К.М., Быков А.А., Зинин П.В., Бланк В.Д.</u> ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛМАЗА В ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ 70 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 2400 К	211
<u>Чуркин В.Д., Лугвищук Д.С., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Скрылева Е.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ОНИОНОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ	212
<u>Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Вальяно Е.Г.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА НА СИНТЕЗ ГРАФЕНА НА ОСНОВЕ ОДНОМЕРНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ	213

<u>Шумилова Т.Г., Уляшев В.В., Исаенко С.И.</u> НОВЫЙ ТИП ПРИРОДНОГО АЛМАЗА УДАРНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ	215
<u>Щегольков А.В., Щегольков А.В.</u> ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ	217
<u>Щегольков А.В., Князева Л.Г., Щегольков А.В.</u> ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ WO₃/rGO И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА	219
<u>Щербакова В.С., Голованов А.В., Приходько Д.Д., Тарелкин С.А.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ	221
<u>Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В., Целуйкин В.Н., Мостовой А.С., Брудник С.В.</u> ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА	223
АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ	225

РАСПРОСТРАНЕНИЕ КЛИНОВЫХ ВОЛН В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ КЛИНЕ

Агафонов А.А.¹, Коробов А.И.¹, Изосимова М.Ю.¹, Кокшайский А.И.¹, Жостков Р.А.²

¹ МГУ имени М.В. Ломоносова, физический факультет, кафедра акустики, г. Москва

² Федеральное государственное учреждение науки Институт физики Земли
им. О.Ю. Шмидта РАН, г. Москва

aikor42@mail.ru

Клиновые волны (КВ) – это распространяющиеся в твердотельном клине упругие возмущения, энергия которых сконцентрирована в пределах длины волны у ребра клина. Эти волны были открыты численными методами в 1972 году независимо Лагассом и Марадудиным [1, 2]. В дальнейшем они рассматриваются как перспективный инструмент в неразрушающем контроле клинообразных конструкций [3]. В последнее время вместе с линейными клиньями [3, 4, 8, 9] вызывают интерес исследования распространения КВ в цилиндрических клиньях, ограниченных пересекающимися цилиндрической и конической поверхностями [5, 6, 7].

В работе представлены результаты экспериментальных исследований КВ в цилиндрическом клине, коническая поверхность которого находится внутри цилиндрической (рис. 1). Экспериментально исследована дисперсия скорости КВ в клине без жидкости, а также проводились исследования скорости КВ в случае, когда внутренняя поверхность клина граничит с жидкостью (водой, глицерином или машинным маслом).

Помимо эксперимента, было осуществлено трехмерное полноволновое численное моделирование распространения КВ в цилиндрических образцах заданной конфигурации методом конечных элементов с помощью специально разработанного программного обеспечения, созданного в пакете COMSOL Multiphysics 5.4 (лицензия № 9600341) с подключенными модулями «Акустика» и «Структурная механика».

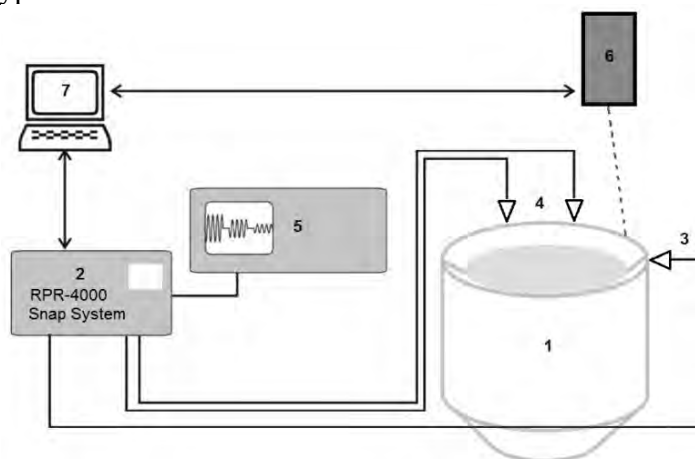


Рис. 1. Экспериментальная установка.

Образец цилиндрического клина – (1) был изготовлен из прутка сплава алюминия Д16 диаметром 9,8 см. Угол клина составляет 33 градуса. Полость внутри цилиндра представляет собой усеченный конус. В ходе измерений полость заполнялась водой. Поэтому одна из поверхностей цилиндрического клина граничила с жидкостью. Для проведения ультразвуковых измерений в образце использовался импульсный ультразвуковой метод и метод лазерной виброметрии. Экспериментальная установка состояла из ультразвуковой установки RPR-4000 (2), системы излучающих и приемных преобразователей (3, 4), цифрового осциллографа (5), сканирующего лазерного виброметра (6) и персонального компьютера (7).

С помощью ультразвуковой установки, работающей в импульсном режиме и контролируемой персональным компьютером, генерировался ультразвуковой импульс на

исследуемой частоте, который поступал на точечный излучающий преобразователь, контактирующий с ребром цилиндрического клина. Возбуждённый импульс клиновой волны распространялся в обе стороны от преобразователя вдоль ребра клина по окружности. Приём импульса КВ осуществлялся двумя точечными преобразователями. Регистрация импульсов КВ и измерение времени распространения производились с помощью цифрового осциллографа, а также на основании визуализации распространения колебаний ребра клина лазерным виброметром. Скорость клиновой волны определялась как отношение расстояния между двумя ближайшими приемными преобразователями ко времени распространения импульсов КВ между ними. Расстояние между этими преобразователями было равно 22 мм.

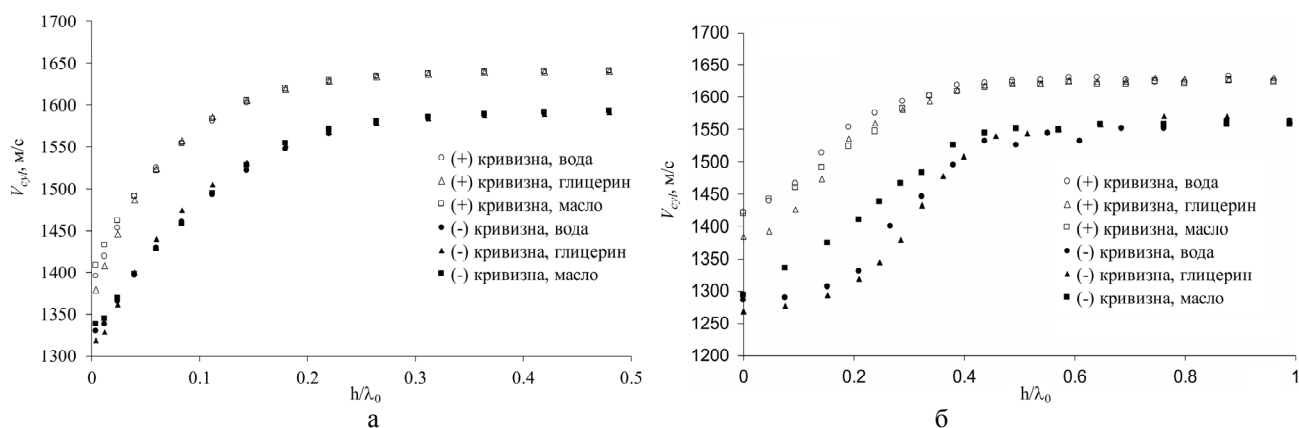


Рис. 2. Зависимость скорости КУВ от расстояния до поверхности жидкости: моделирование (а); эксперимент (б)

Экспериментальные исследования влияния жидкости, контактирующей с внутренней поверхностью цилиндрического клина, на скорость КВ проводились на частоте 250 кГц. Для исследования зависимости скорости КВ от уровня жидкости (рис. 2), в цилиндрическую выемку последовательно по 2 см³ наливалась вода. Уровень жидкости h от вершины клина измерялся в длинах волны КВ. Из графика видно, что скорость КВ начинает резко уменьшаться при уровне жидкости выше, чем пол длины волны КВ.

Экспериментальные кривые подтверждаются результатами численного моделирования, и указывают на то, что наличие жидкости на одной из поверхностей клина приводит к уменьшению скорости КВ.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-02-01123.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lagasse P.E., Mason I.M., Ash E.A. // IEEE Trans. Son. Ultrason. 1973. Vol. 21. P. 225–236.
2. Maradudin A.A., Wallis R.F., et al. // Phys. Rev. B. 1972. Vol. 6. P. 1106–1111.
3. Hess P., Lomonosov A.M., Mayer A.P. Laser-based linear and nonlinear guided elastic waves at surfaces (2D) and wedges (1D) // Ultrasonics. 54. 2014. P. 39–55
4. Крылов В.В., Шанин А.В. // Акустический Журнал 1991. 37. В. 1. С. 130-133.
5. Tai-Ho Yu, Ching-Chung Yin. A modal sensor integrated circular cylindrical wedge wave ultrasonic motor // Sensors and Actuators A. 174. 2012. P. 144–154.
6. Krylov V. V. Localized vibration modes propagating along edges of cylindrical and conical wedge-like structures // Journal of Sound and vibration. 1999. 227(1). P. 215-221.
7. Кокшайский А.И., Агафонов А.А. Упругие клиновые волны в цилиндрическом клине. // «Ломоносов-2018». Секция Физика. Сборник тезисов. С. 674-675.
8. Коробов А. И., Агафонов А. А., Изосимова М. Ю. Нелинейные упругие волны в твердотельном изотропном клине с дефектами // Журнал технической физики. 2018. Т. 88. № 3. С. 385–391.
9. Коробов А. И., Агафонов А. А., Кокшайский А. И., Изосимова М. Ю. Акустические волны в клине кристалла ниобата лития // УЗФФ МУ 2019. № 1. 1910301.

ОЦЕНКА СВЧ ОТРАЖАЮЩИХ И ПОГЛОЩАЮЩИХ СВОЙСТВ ШУНГИТОВЫХ ГЕОМАТЕРИАЛОВ

Антонец И.В.², Голубев Е.А.¹, Щеглов В.И.³

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

² Сыктывкарский государственный университет, г. Сыктывкар

³ Институт радиоэлектроники РАН, Москва

yevgenyGolubev74@mail.ru, aiv@mail.ru

Развитие устройств СВЧ-радиоэлектроники и увеличение их мощности делает актуальными разработку новых материалов для уменьшения помех и обеспечения электромагнитной совместимости. Перспективными задачами для экранирующих материалов являются уменьшение толщины покрытий, максимальные легкость и гибкость, устойчивость к коррозии. Особый интерес вызывают поглощающие материалы, из-за негативного влияния переотражения электромагнитного излучения внутри помещений или технических устройств. Уменьшение толщины таких материалов (как правило, составляющей несколько миллиметров) также является актуальной задачей. В данной работе мы предлагаем результаты изучения отражающих и поглощающих свойств экранирующих материалов на основе шунгита в диапазонах частот 8–12 и 26–38 ГГц в зависимости от содержания углерода [1–6].

Сверхтонкие и гибкие шунгитовые пластины толщиной 10–20 мкм хорошо отражают и поглощают электромагнитное излучение в диапазоне содержаний углерода от 5 до 95 ат. %. В частности, выявлено существенное превышение динамической проводимости шунгитовых пластин толщиной 10–20 мкм над статической в диапазоне содержаний углерода 5–30 ат. %. Механизмы поглощения в шунгитовых пластинах при содержании углерода 5–34 % не описываются уравнениями электродинамики и связаны с особенностями разупорядоченной структуры углерода и микроструктуры горной породы. Молекулярная структура шунгитового углерода оказывает влияние на отражающие свойства, которые превосходят отражающие свойства от металлов с проводимостью на порядки выше, чем у шунгита. Микроструктура шунгитовой породы контролирует поглощающие свойства. Для модельного описания микроволновых свойств шунгитов использован механизм внутригранулярных токов. Шунгиты можно рассматривать и как сырье для изготовления экранирующих материалов, и как модельную систему для изучения взаимодействия излучения с веществом, микроструктура которого может быть описана как «песок, пропитанный жидкостью» с углеродной проводящей матрицей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ГФЕН Китая в рамках научного проекта №20-51-53001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Голубев Е.А., Антонец И.В., Щеглов В.И. Модельные представления микроструктуры, электропроводящих и СВЧ-свойств шунгитов. Сыктывкар: Изд. СыктГУ. 2017. 158 с.
2. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Динамическая проводимость графеносодержащего шунгита в диапазоне сверхвысоких частот // Письма в ЖТФ. 2018. Т. 44. № 9. С. 12–18.
3. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 1. Концентрация углерода. // Журнал радиоэлектроники. 2018. № 8. <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/5/text.pdf>
4. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 2. Дискретность структуры. // Журнал радиоэлектроники. 2018. № 8. <http://jre.cplire.ru/jre/aug18/6/text.pdf>
5. Антонец И.В., Голубев Е.А., Шавров В.Г., Щеглов В.И. Исследование структурных и электрических свойств графеносодержащего шунгита по данным электросиловой спектроскопии. Часть 3. Интегральная проводимость. // Журнал радиоэлектроники. 2018. № 9. <http://jre.cplire.ru/jre/sep18/1/text.pdf>
6. Golubev Ye.A., Antonets I.V., Shcheglov V.I., Static and dynamic conductivity of nanostructured carbonaceous shungite geomaterials, Mater. Chem. Phys. 226 (2019) 195–203.

ПРОЦЕСС РАЗВОДОРАЖИВАНИЯ СКОМКАННОГО ГРАФЕНА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Апкадирова Н.Г.¹, Крылова К.А.²

¹ Башкирский государственный университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

apkadirovanerkes@gmail.com

На сегодняшний день очень много теоретических и экспериментальных работ посвящены исследованию углеродных материалов, потому что эти материалы обладают уникальными свойствами и могут применяться во многих отраслях промышленности. Исследование трехмерных материалов на основе графена, в том числе и скомканных графеновых структур, является последней тенденцией в современной науке, поскольку они обладают высокой удельной площадью поверхности и пористостью [1]. Эти свойства открывают возможность применения таких структур в водородной энергетике в качестве среды для хранения и транспортировки водорода [2].

Скомканный графен, представляющий собой трехмерные чешуйки графена, связанные между собой силами Ван-дер-Ваальса. В данном исследовании исходная структура скомканного графена создавалась в 3 этапа: (1) из нанотрубки хиральностью (7,7) и длиной 2,5 нм было вырезано 2 атомных ряда вдоль ее длины; (2) во внутреннюю полость полученной единичной чешуйки графена помещалось 224 атома водорода; (3) создавалась трехмерная структура за счет повторения $3 \times 3 \times 3$ единичных чешуек графена вдоль направлений x , y и z соответственно (см. рис. 1). Для создания более плотных структур скомканного графена в данной работе применялось гидростатическое сжатие до степени деформации $\epsilon = 0.8$. Деформация проводилась при 0 К. Процесс разводороживания скомканного графена исследовался при двух температурах 77 и 300 К.

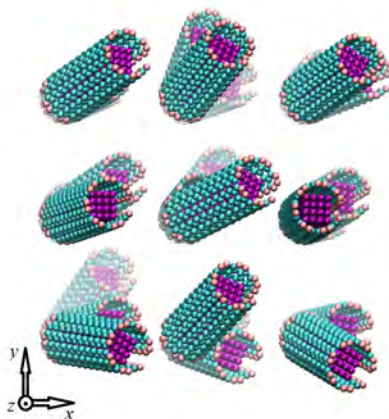


Рис. 1. Исходная структура скомканного графена.

Атомы водорода Н представлены темным цветом, атомы углерода С – серым цветом

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

В результате проведенного исследования установлено, что сжимающая деформация улучшает сорбционные свойства скомканного графена. Гидростатическое сжатие приводит к увеличению объемной плотности наводороживания ρ_v скомканного графена при 77 К и времени выдержки 20 пс на 37 % (см. рис.1 (а) точки В и D). Однако отметим, что при 300 К сжимающая деформация не приводит к значительному изменению ρ_v структуры (см. рис. 2 (а) кривые EF и KL). Описанные выше результаты моделирования подтверждаются и структурными снимками

скомканного графена до (С, D, К и L) и после (А, В, Е и F) гидростатического сжатия, представленные на рис. 2 (б).

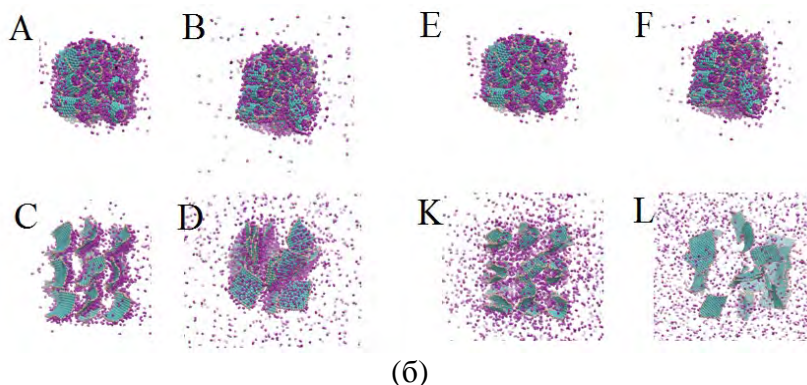
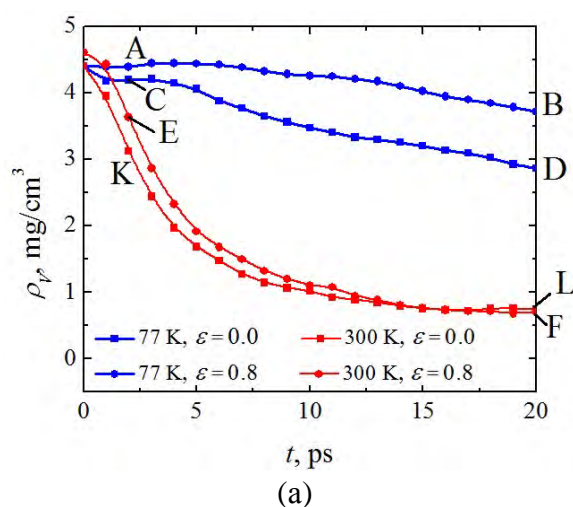


Рис. 2. (а) Зависимость объемной плотности наводороживания скомканного графена до (кривые CD и KL) и после (кривые AB и EF) гидростатического сжатия от времени выдержки при температурах 77 (кривые AB и CD) и 300 К (кривые EF и KL).

(б) Структура наводороженного скомканного графена, соответствующая состояниям А, В, С, D, Е, F, К и L показанным на кривых $\rho_v(t)$ (рис. 2 (а))

Полученные методом молекулярной динамики результаты показала, что сочетание высокой степени гидростатического сжатия структуры ($\epsilon = 0.8$) и низкой температуры (77 К) приводит к максимальному росту физической сорбционной емкости скомканного графена. В процессе деформационного воздействия происходит закрытие пор и пустот в структуре, а при низкой температуре до 77 К наблюдается прикрепление молекул водорода к чешуйкам графена силами Ван-дер-Ваальса, которые разрушаются тепловыми колебаниями при высоких температурах (300 К).

ЛИТЕРАТУРА

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

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК

Артюх А.А.¹, Чернозатонский Л.А.^{1,2}

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля

² Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова

Anastasiia2000@mail.ru

В последнее время появилось много работ по исследованию двухслойных графенов, слои которых повернуты относительно друг друга на Θ – угол Муара [1]. При высоком уровне адсорбции атомов водорода на поверхность биграфенов, происходит их структурное изменение – слои соединяются между собой, образуя диэлектрические алмазоподобные пленки нанометровой толщины (диаманты), представляющие интерес не только своими специфическими свойствами, но и перспективой их использования в различных термоэлектрических устройствах, в электронике и оптике [2]. Сразу после предсказания возможности существования диамантов [3] появились работы экспериментальных [4] и теоретических [5] исследовательских групп по получению и изучению структур диамантов и применению их уникальных свойств. В данной работе проводится теоретическое исследование механических свойств различных двухслойных структур на основе листов графена, расположенных под углом Θ относительно друг друга с атомами водорода, адсорбированными на поверхность.

Для исследования свойств было выполнено молекулярно-механическое моделирование в рамках пакета GULP [6]. Межатомное взаимодействие задавалось с помощью потенциалов Бреннера [7] и Леннарда-Джонса [8].

В работе рассмотрены следующие структуры:

- АВ – биграфен с укладкой слоев АВ (решетка Бернала) без ад-атомов на поверхности слоев.
- Н-АВ – биграфен с укладкой слоев АВ с адсорбированными атомами водорода на внешней поверхности слоев.
- Dn21 – биграфен с углом $\Theta = 21.7$ без ад-атомов на поверхности слоев.
- Н – Dn21 – биграфен с углом $\Theta = 21.7$ с адсорбированными атомами водорода на внешней поверхности слоев.
- Dn-27 – биграфен с углом $\Theta = 27.7$ без ад-атомов на поверхности слоев.
- Н – Dn27 – биграфен с углом $\Theta = 27.7$ с адсорбированными атомами водорода на внешней поверхности слоев.

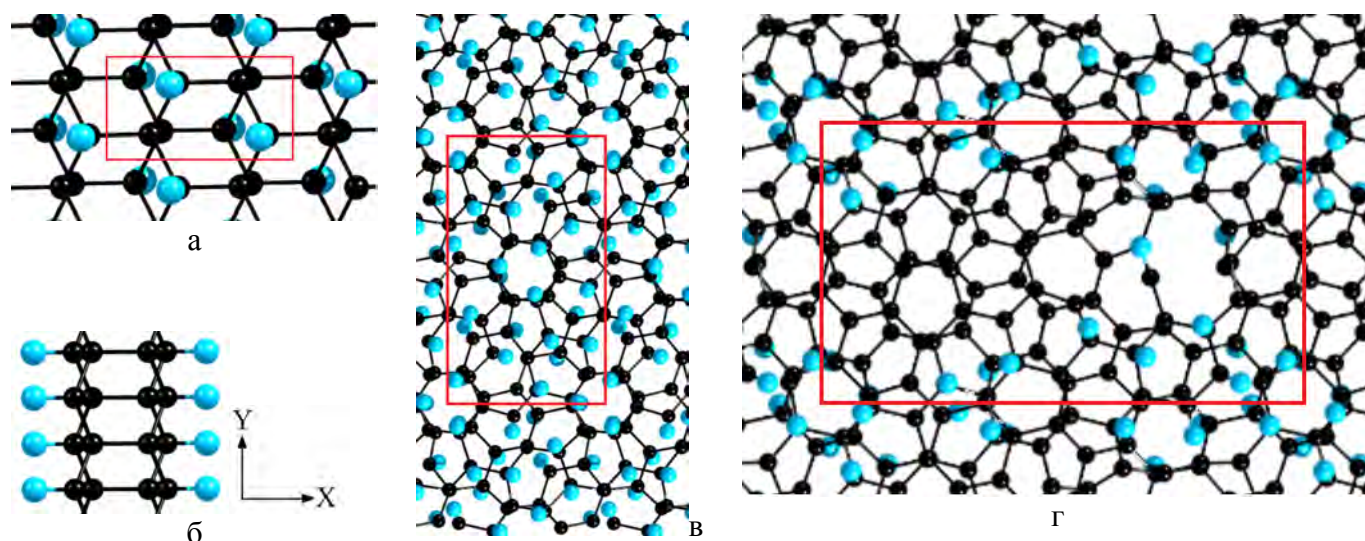


Рис. 1: Структуры: Н-АВ вид сверху (а) и вид сбоку (б), в – Н – Dn21, г - Н – Dn27.

В работе были рассчитаны модули Юнга по следующим формулам:

$$Y = \frac{F \cdot L}{S \cdot \Delta L}, \quad (1)$$

$$\text{где } F = 2 \frac{\partial E}{\partial L} \quad (2)$$

– сила, действующая на структуру, E – энергия деформации, L – длина структуры и S – площадь поперечного сечения, поскольку поперечный срез структур имеет прямоугольную форму, площадь рассчитывается формуле:

$$S = l * (h + 3.35), \quad (3)$$

где l и h – ширина и высота структуры, соответственно; 3.35 –стандартное межслоевое расстояние в графите.

Полученные модули Юнга при сжатии структур по двум основным направления и коэффициент Пуассона представлены в Таблице 1. Наблюдается небольшая анизотропия при приложении напряжения по разным осям. Наличие водорода в структурах уменьшает модуль Юнга структур, что говорит об уменьшении упругости.

Таблица 1

Модуль Юнга

Структура	Модуль Юнга, ТПа		Коэффициент Пуассона
	X	Y	
AB	0.87	0.85	0.09
H - AB	0.68	0.67	0.07
Dn21	0.80	0.92	0.12
H - Dn21	0.42	0.31	0.15
Dn-27	0.59	0.66	0.13
H - Dn-27	0.38	0.41	0.15

Рассмотренные структуры обладают упругостью, сравнимой с алмазными, что делает их привлекательными в качестве самых твердых алмазоподобных пленок нанометровой толщины. В рассмотренных материалах должны наблюдаться также специфические оптоэлектронные и термоэлектрические эффекты, связанные с наличием сверхрешетки, что делает их перспективными материалами для нанoeлектроники.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-02-00558 А.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cao Y., Fatemi V., Demir A. et.al. Correlated insulator behaviour at half-filling in magic-angle graphene superlattices //Nature.2018. 556. P. 80-84.
2. S. Gupta, J.-H. Yang, and B. I. Yakobson Two-Level Quantum Systems in Two-Dimensional Materials for Single Photon Emission// NanoLett. 2019. 19 (1). P. 408-414
3. Л.А.Чернозатонский, П. Б. Сорокин, А. Г. Квашнин, Д. Г. Квашнин, Алмазоподобный нанослой C2H – диаман // ЖЭТФ. 2009. 90 (2). P. 144–148.
4. F. Piazza, Low temperature, pressureless sp2 to sp3 transformation of ultrathin, crystalline carbon films// Carbon. 2019. 145. P. 10-22
5. Chernozatonskii LA, Sorokin P.B, et al. Influence of Size Effect on the Electronic and Elastic Properties of Diamond Films with Nanometer Thickness// J. Phys. Chem. C. 2011. 115. P.132-136.
6. J.D. Gale, A.L. Rohl The General Utility Lattice Program (GULP)// Mol. Simul. 2003. 29. P. 291-341.
7. D.W. Brenner Empirical potential for hydrocarbons for use in simulating the chemical vapor deposition of diamond films // Phys. Rev. B. 1990. 42. 15. P.9458 - 9471
8. J.E. Jones On the determination of molecular fields. —II. From the equation of state of a gas// Proc. R. Soc. Lond. A. 1924. 106. P. 463-477.

ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ КАК ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЙ КОМПОНЕНТ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ ДЛЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

Асалиева Е.Ю., Синева Л.В., Мордкович В.З.

ФГБНУ ТИСНУМ, Москва, г. Троицк

e.asalieva@tisnum.ru

Синтез Фишера–Тропша (СФТ) — каталитический процесс получения смеси углеводородов из CO и H₂ в присутствии кобальтсодержащих катализаторов, осложненный выделением большого количества тепла (146–176 кДж на 1 моль CO) [1]. Контроль температуры синтеза не представляется возможным без организации эффективного отвода тепла реакции. Отвод выделяющегося тепла осуществляется не только по теплопроводящему скелету носителя, но также за счет уноса продуктами реакции при формировании благоприятных условий для массопереноса, важную роль в котором играет пористая система (особенно мезо- и макропоры) [2, 3].

Основные причины использования углеродных материалов в качестве носителя катализатора СФТ — слабое взаимодействие между металлической фазой и углеродным носителем и высокая теплопроводность. В отличие от других углеродных материалов, терморасширенный графит (ТРГ) обеспечивает одновременно развитую поверхность, высокую теплопроводность и химическую стойкость в условиях синтеза. Слоистая природа ТРГ способствует созданию сквозной пористой системы, образованной преимущественно порами щелевого типа, что является оптимальным для транспорта продуктов синтеза (Рис. 1). Цель работы — исследование гранулированного катализатора СФТ, содержащего ТРГ в качестве теплопроводящей добавки и его сравнение с катализатором, содержащим металлический алюминий и катализатором, не содержащим теплопроводящий компонент.

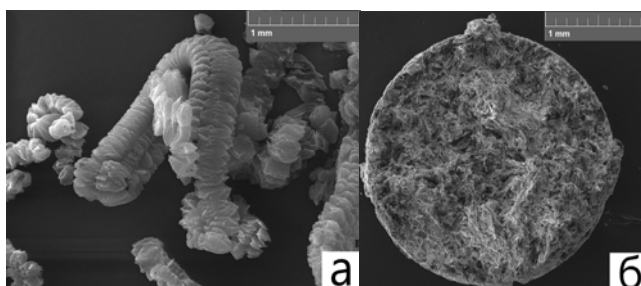


Рис. 1. Электронные микрофотографии ТРГ (а) и скола торца гранулы носителя на его основе (б)

Катализаторы, исследованные в настоящей работе, были приготовлены в соответствии с техническими приемами, описанными в патентах [4–6]. Носители представляют собой гранулы пористого структурированного композитного материала, состоящего из цеолита НВ, теплопроводящей добавки (металлический алюминий или ТРГ) и связующего — бемита, а также жидкой фазы. Катализатор сравнения не содержал теплопроводящей добавки. Состав носителей, рассчитанный на сухие исходные вещества, а также структурные характеристики их пористой системы приведены в Табл. 1. В качестве активного компонента синтеза Фишера–Тропша использовали кобальт. Все катализаторы готовили методом двухстадийной пропитки соответствующего носителя водным раствором нитрата кобальта. Содержание кобальта во всех катализаторах составляет 20 мас. %.

Таблица 1

Состав носителей и структурные характеристики пористой системы

Образец	Содержание, мас. %*				Удельная поверхность, м ² /г	Объем пор, см ³ /г
	теплопров. добавка		цеолит	связующее		
	алюминий	ТРГ				
CoAl	50	–	30	20	210	0,67
CoG	–	20	30	50	364	0,55
Ref	–	–	80	20	591	0,65

В расчете на сухие исходные вещества

Теплопроводность катализатора сравнения составила 0,25 Вт/м·К, тогда как введение металлического алюминия в состав композита привело к увеличению показателя до 3,89 Вт/м·К, а введение ТРГ — до 8,62 Вт/м·К. Эти данные свидетельствуют о том, что введение как алюминия, так и ТРГ, позволяет создать эффективную теплопроводящую сеть.

Каталитические испытания проводили в проточном стальном реакторе с внутренним диаметром 10 мм, согласно методикам, подробно описанным в работе [3]. Все испытанные катализаторы были активны в синтезе углеводородов C_{5+} из CO и H_2 . Основные показатели СФТ и состав получаемых углеводородов C_{5+} приведены в Табл. 2. Введение теплопроводящего компонента позволило повысить температурный предел стабильной работы гранул катализатора, при этом увеличилась производительность за счет повышения селективности образования целевого продукта и конверсии. Наибольшая производительность была достигнута в присутствии композита, содержащего терморасширенный графит. Введение теплопроводящей добавки в состав катализатора привело к повышению содержания олефинов и n-парафинов и снижению содержания изопарафинов в составе образующихся продуктов.

Таблица 2

Основные показатели синтеза Фишера–Тропша и состав углеводородов C_{5+} при 3000 1/ч

Образец	Конверсия CO, %	Селективность C_{5+} , %	Производитель- ность C_{5+} , г/кг·ч	Состав углеводородов C_{5+} , мас. %			α
				Олефины	Н-парафины	Изопарафины	
CoAl	71	66	375	38	40	22	0,73
CoG	81	69	455	30	48	22	0,73
Ref	47	56	190	29	32	39	0,75

Исследование катализаторов показало, что введение теплопроводящего компонента, особенно, ТРГ, положительно влияет на его физико-химические и каталитические свойства. Образец CoG обладает рыхлой крупнопористой структурой, пронизывающей гранулу во всех направлениях. Томографические данные показали, что поры образца являются преимущественно щелевыми, что оптимально для транспорта продуктов синтеза и образующейся в ходе реакции воды. Электронные микрофотографии катализатора CoG и данные его теплопроводности подтверждают формирование эффективного теплопроводящего скелета. Было установлено, что при пропитке носителя CoG нитратом кобальта, закрепление кобальтсодержащей фазы реализуется в основном поверх кислород- и алюминий-содержащих фаз и плотность распределения атомов кобальта на поверхности углерода очень низка.

Исследование композитов методом просвечивающей микроскопии позволило установить, что размер частиц кобальтсодержащей фазы составляет в среднем 10–15 нм независимо от типа теплопроводящей добавки в составе катализатора. Проведение термического анализа позволило выявить преимущество композита, содержащего ТРГ. Так, данный катализатор практически не имеет ограничений по диапазону температур проведения синтеза, в то время как для образца CoAl при достижении температуры 450 °С наблюдаются эффекты, связанные с началом окисления частиц алюминия. Дальнейшее повышение температуры приводит к его плавлению, которое сопровождается полным и необратимым разрушением катализатора. В присутствии композита, содержащего ТРГ, эффекты окисления наблюдаются при температурах свыше 600 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Steynberg A.P., Dry M.E. Fischer–Tropsch Technology // Elsevier Science & Technology. 2004. 722 p.
2. Lacroix M., Dreibine L., de Tymowski B et al. Silicon Carbide Foam Composite Containing Cobalt as a Highly Selective and Reusable Fischer–Tropsch Synthesis Catalyst // Appl. Catal., A. Vol. 397, 2011. P. 62–72.
3. Asaliev E., Gryaznov K., Kulchakovskaya E. et al. Fischer–Tropsch Synthesis on Cobalt-Based Catalysts with Different Thermally Conductive Additives// Appl. Catal., A. Vol. 505, 2015. P. 260-266.
4. Mordkovich V.Z., Sineva L.V, Solomonik I.G et al. Patent WO2011016759, 2011.
5. Solomonik I.G., Mordkovich V.Z., Ermolaev V.S et al. Patent RU2422202, 2011.
6. Mordkovich V.Z., Sineva L.V., Kulchakovskaya E.V. et al. Patent WO2018217136A1, 2018.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ КОЛИЧЕСТВА СЛОЕВ ГРАФЕНА В МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ ЧАСТИЦАХ

Атабаева М.С.¹, Сизых Н.А.¹, Ворхлик А.В.¹, Находнова А.В.¹, Самойлов В.М.¹,
Шиянова К.А.², Пономарева Д.В.¹, Тимощук Е.И.¹

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

milana_rud@mail.ru

В настоящее время активно ведется разработка различных микроэлектронных и квантовых устройств на основе графена. Создание таких устройств невозможно без контроля количества слоев в применяемых графеновых препаратах или компонентах [1].

Целью данной работы было опробование нескольких методов анализа количества слоёв графена [2-3] в водных суспензиях малослойных графеновых частиц, полученных путём прямой эксфолиации природного графита под воздействием ультразвука в присутствии поверхностно-активных веществ [4].

Для данного исследования были взяты образцы суспензий графеновых частиц, которые были помещены на кремниевую подложку и высушены на воздухе. Регистрация рамановских спектров проводилась с поверхности графеновых частиц.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались в широком спектральном диапазоне 900-3000 cm^{-1} с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Мощность лазерного излучения 5 мВт. Возбуждающей служила линия 532 нм твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой. Обработка полученных данных проводилась с помощью программы WiRE inVia и MS Excel.

Приведен сравнительный анализ нескольких методов обработки рамановских спектров, основанных на анализе положения пиков G и 2D, а также отношении их интенсивностей. Данные о распределении слоев в суспензиях малослойных графеновых частиц, рассчитанные тремя методами [2-3] приведены на рисунке 1.

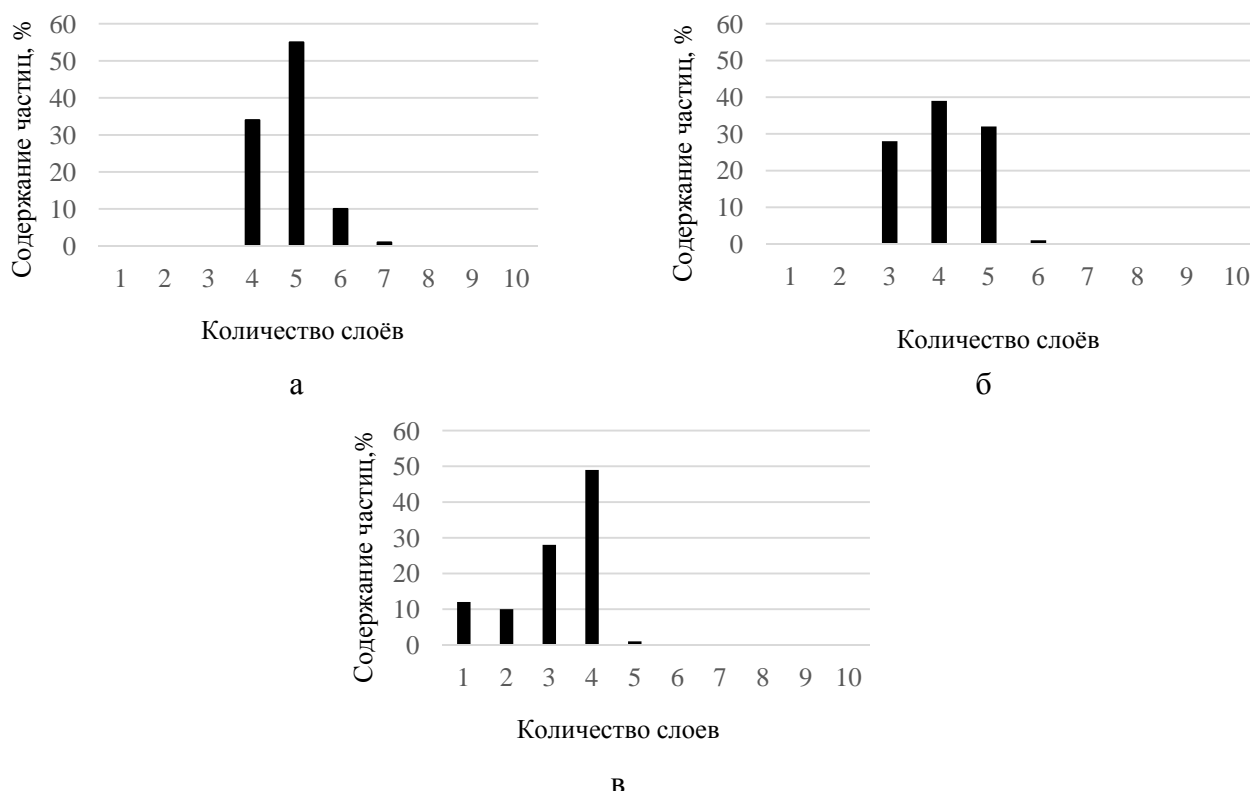


Рис.1 Распределение слоёв в частицах графенов, идентифицированные а) по графику, представленному в работе [2], б) по графику, представленному в работе [3], в) по формуле $n = 10 \times (IG/I2D - 0.14)$ [3]

При анализе приведенных на рисунке 1 данных видно, что определяемое количество слоев графена и распределение малослойных графеновых частиц в объеме суспензии, отличаются в зависимости от использованных методик определения количества слоев графена. Спектры, идентифицированные по графику из работы [3] были дополнительно исследованы, в результате чего было выявлено, что спектры, в которых идентифицировался 1 и 2 слоя графена, не соответствовали по соотношению интегральных интенсивностей пиков I_{2D}/I_G таким малым количествам слоёв. Такую погрешность можно объяснить сдвигом центра пика, который, предположительно, даёт кремниевая подложка [3].

На основании полученных данных, сделаны выводы о точности рассматриваемых методик расчёта. Предположительно, преимущество имеет расчетный метод, приведенный в работе [3]. Полученные результаты были использованы для выявления взаимосвязи между продолжительностью механической обработки исходного графита и распределением количества слоёв в получаемых суспензиях малослойных графеновых частиц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90278.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев А.А., Лебедев С.П., Новиков С.Н. и др. Сверхчувствительный газовый сенсор на основе графена // Журнал технической физики. 2016. том 86. вып. 3. С. 135-139
2. Gupta A., Chen G., Joshi P. et al. Raman Scattering from High-Frequency Phonons in Supported n - Graphene Layer Films // NANO LETTERS.2006.Vol. 6. No. 12. P. 2667-2673
3. Cañado L.G., Takai K., Enoki T. General equation for the determination of the crystallite size L_a of nanographite by Raman spectroscopy// Appl. Phys. Lett. 2006. 88. 163106.
4. Николаева А.В., Самойлов В.М., Данилов Е.А. и др. Эффективность применения поверхностно-активных веществ и органических добавок при получении водных суспензий графена из природного графита под воздействием ультразвука // Перспективные материалы. 2015. № 2. С. 44-56.

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И СЖИМАЕМОСТЬ ГРАФЕН-ZrO₂ КОМПОЗИТНОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ПОРОШКА

Афзал А.М.^{1,2}, Трусова Е.А.², Титов Д.Д.², Кириченко А.Н.³, Сафроненко М.Г.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», г. Москва

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

³ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк

asya.afzal@mail.ru

Использование наноструктурированных композитных порошков на основе ZrO₂ и графена позволяет получать керамические материалы с высокими плотностью и электрической проводимостью. Они необходимы для разработки малоразмерных высокоскоростных электронных устройств с низким энергопотреблением [1,2]. В ИМЕТ РАН разработан способ получения гибридных наноструктур на основе бескислородного графена и оксидов металлов с размером нанокристаллов от 3 нм. Уникальность этого способа заключается в сочетании золь-гель синтеза и ультразвуковой эксфолиации графеновых листов с поверхности синтетического графита в водно-органическом коллоиде [3,4]. Разработанный способ обеспечивает равномерное распределение компонентов в нанопорошках: практически каждый кристаллит или ассоциаты из 2-3 кристаллитов оксида металла оказываются завернутыми в лист графена. Такие наноструктурированные порошки являются важным и перспективным сырьем для разработки на их основе новых видов керамики с улучшенными физико-химическими свойствами, в том числе повышенной ударопрочностью. Однако реологические свойства таких порошков до сих пор не были исследованы должным образом.

Процесс синтеза графен-ZrO₂ композита проводили в жидком субстрате, представляющем собой смесь суспензии бескислородного графена и свежеприготовленного Zr-содержащего золя. В результате происходило формирование наноструктурированных слоистых композитных частиц, которые состояли из кристаллитов ZrO₂ с размерами ≤15 нм и листов графена толщиной 2-3 нм. Содержание графена в композите составляло 0,8-0,9 мас.%. Синтезированные порошки были охарактеризованы с помощью РФА, ПЭМ, ПЭМВР, ИК-спектроскопии, диффузионной аэрозольной спектрометрии и элементного анализа. При этом установлено, что химической связи между графеном и ZrO₂ не образуется; это обеспечивает сохранение уникальных электронных свойств графена в составе композита.

Продемонстрировано существенное влияние листов графена на процесс кристаллизации ZrO₂. Установлено, что размер кристаллитов и параметры кристаллической решетки ZrO₂ в композите и чистом порошке различаются. В композите содержание моноклинного ZrO₂ было снижено на 28% по сравнению с порошком чистого ZrO₂, полученного из того же золя; при этом содержание тетрагонального нестехиометрического ZrO_{1,99} увеличено в 3,6 раза. В композите сохраняется дисперсность моноклинного ZrO₂ и тетрагонального нестехиометрического ZrO_{1,99}, однако, размер кристаллитов тетрагональной модификации увеличивается более чем в 2 раза.

Поскольку разработанные порошкообразные композиты предназначены для получения керамики, было проведено сравнительное исследование сжимаемости для серии наноструктур графен-ZrO₂ и чистого ZrO₂. Впервые было изучено влияние нанометровых листов графена на реологические свойства порошка ZrO₂. На Рис. 1 приведены типичные кривые «деформация (ε) – давление (P)» для композитного и чистого цирконий-оксидного порошков, построенные на основе результатов 5–7 независимых измерений. Как видно, при низких давлениях наблюдается монотонный подъем кривых с линейным начальным участком, соответствующим области упругой

деформации. При накоплении в кристаллитах дислокаций кривые становятся изогнутыми, и наблюдается переход системы в состояние пластической деформации. Тангенс угла наклона для каждой кривой равен модулю сжимаемости, и анализ кривых показывает, что модуль сжимаемости гибридного порошка существенно выше, чем чистого ZrO_2 , что говорит о большей упругости такого порошка. Также из сравнения кривых следует, что композит переходит в область пластической деформации при более низком давлении, чем нанопорошок чистого ZrO_2 . Сравнение полученных результатов показывает, что для достижения одного и того же значения деформации, более высокое давление требуется для композитного наноструктурированного порошка на основе графена и ZrO_2 .

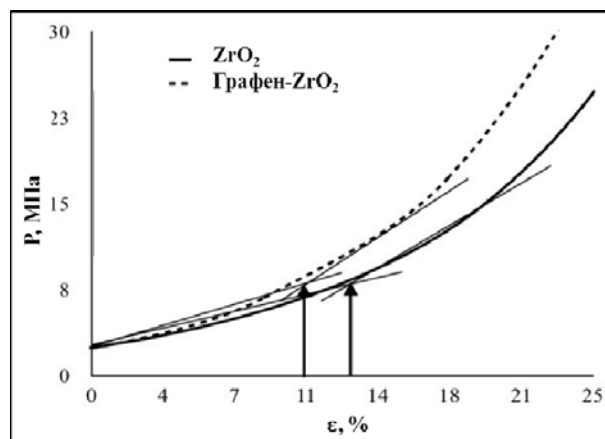


Рис. 1. Кривые уплотнения в координатах «деформация (ϵ) – давление (P)» для наноструктурированных порошков графен- ZrO_2 и чистого ZrO_2

Таким образом, в работе предложен способ синтеза наноструктурированного композита на основе графена и ZrO_2 , который обеспечивает высокую дисперсность оксида металла и высокую степень химической однородности композита. При этом важную роль в структурировании композита играют листы графена даже при их содержании <1 мас.%. При повышении давления графеновые листы оказывают влияние на реологические свойства порошка благодаря своей низкой эластичности, что проявляется при его прессовании. Разработанные порошки являются перспективными субстанциями для разработки новых материалов с улучшенными противоударными свойствами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xu H., Yuan S., Wang Z., Zhao Y., Fang J., Shi L. Graphene anchored with ZrO_2 nanoparticles as anodes of lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance // RSC Adv. 2014. 4. P. 8472–8480. DOI: 10.1039/c3ra47653g.
2. Liu J., Meng X., Hu Y., Geng D., Banis M.N., Cai M., Li R., Sun X. Controlled synthesis of Zirconium Oxide on graphene nanosheets by atomic layer deposition and its growth mechanism, Carbon, 2013, 52, 74–82, DOI: 10.1016/j.carbon.2012.09.007.
3. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Perezhugin I.A. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018. 11. DOI: 10.1155/2018/6026437. Article ID 6026437.
4. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., Abramchuk S.S., Ashmarin A.A., Perezhugin I.A. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques // Diamond & Relat. Mater. 2018. 85. P. 23–36. DOI:10.1016/j.diamond.2018.03.020.

РОЛЬ N,N-ДИМЕТИЛОКТИЛАМИНА В ФОРМИРОВАНИИ ГИБРИДНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА И ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Афзал А.М.^{1,2}, Трусова Е.А.², Кириченко А.Н.³, Сафроненко М.Г.¹

¹ Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», г. Москва

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

³ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк

asya.afzal@mail.ru

Графен-керамические материалы в последнее десятилетие все более привлекают внимание исследователей и разработчиков новых материалов анодов Li-ионных батарей, суперконденсаторов, транзисторов, (фото)катализаторов, солнечных элементов, сенсорных материалов, топливных элементов, электрохромных устройств и т.д. [1,2]. Как известно, влияние добавки графена на физико-химические свойства бывает неоднозначным, что объясняется неоднородным распределением углеродных частиц в материале. Золь-гель метод является одним из наиболее перспективных методов синтеза композитных наноструктур на основе оксидов металлов, которые являются важными полупродуктами для производства мелкозернистой керамики широкого спектра применения [3-5].

Одной из проблем при разработке технологии получения графен-керамических композитов является получение бескислородного графена. Подавляющее число публикаций посвящено получению и использованию производных графена: окисленного или восстановленного окисленного графена, однако, как известно, эти формы не обладают всем комплексом уникальных электронных свойств чистого графена. Поэтому проблема получения композитов на основе бескислородного графена остается нерешенной.

N,N-Диметилоктиламин (ДМОА) в виде микроэмульсии в воде использован нами для синтеза гибридных структур, построенных из листов бескислородного графена и наноразмерных кристаллитов оксидов Zr, Al, Ni. В разработанном способе смешивали свежеприготовленные металл-содержащие золи и суспензии графена, полученного ультразвуковой эксфолиацией с поверхности синтетического графита. В обоих коллоидах основным структурообразующим компонентом являлся ДМОА (Рис. 1), молекулы которого при соединении золь и суспензии выступал в качестве связующего звена между частицами золь и листами графена (Рис. 2).

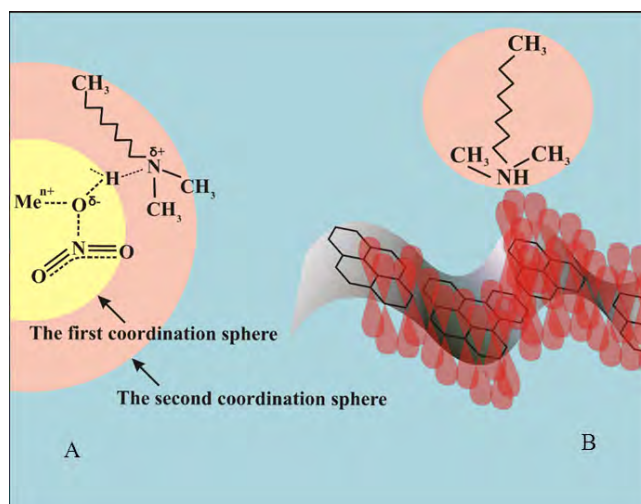


Рис. 1. Активные компоненты смешанного золя: Ме-содержащие частицы золя (А) и графеновые листы (В), стабилизированные ДМОА

В суспензиях графена ДМОА не только обеспечивал поверхность капель органической фазы для фиксации листов графена, но также способствовал поддержанию высокой степени дисперсности графена, предотвращая его агломерацию.

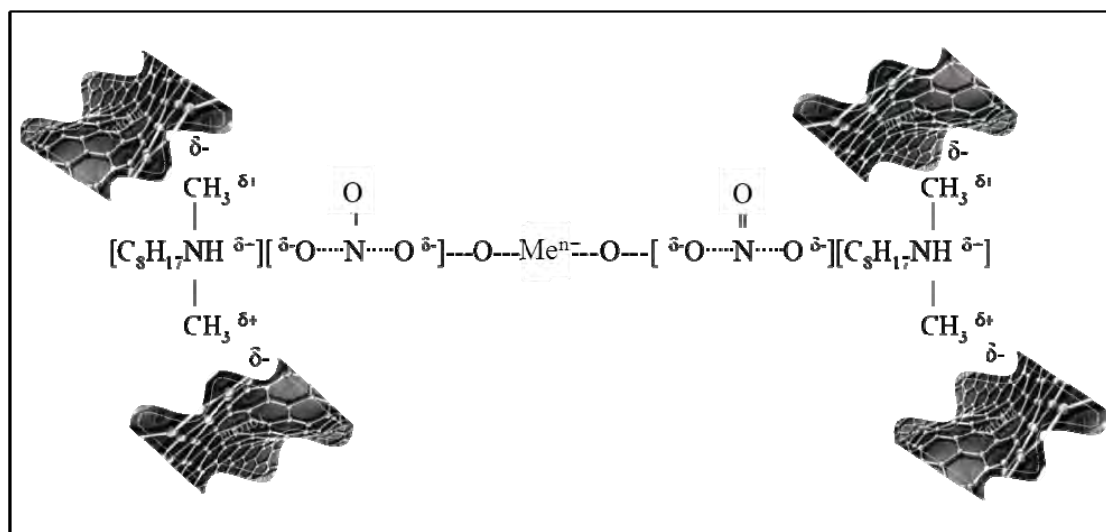


Рис. 2. Схема фиксации частиц металл-содержащего золья посредством водородных и ковалентных связей на листе графена

При соединении металл-содержащего золья и суспензии графена, содержащих в своем составе ДМОА, частицы золья изолированно распределяются между листами графена, которые создают систему своеобразных нанореакторов. На графеновых листах происходит фиксация частиц металл-содержащего золья посредством водородных и ковалентных связей. Образующийся гель также оказывается связанным с поверхностью графеновых листов, где, собственно, и происходит золь→гель переход. В результате последующей термообработки органо-неорганический комплекс разрушается, и процесс кристаллизации происходит непосредственно на поверхности графена. Таким образом, удается сохранить все его уникальные электронные свойства и зафиксировать в структуре композита. По данным КРС, РФЭМ и ИК-спектроскопии, химического взаимодействия между графеном и оксидом металла не возникает.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dhand V., Rhee K.Y., Kim H.J., Jung D.H., A comprehensive review of graphene nanocomposites: research status and trends // J. Nanomater. 2013. 2013. ID 763953. 14 P.
2. Centeno A., Rocha V.G., Alonso B., Fernández A., Gutierrez-Gonzalez C.F., Torrecillas R., Zurutuza A. Graphene for tough and electroconductive alumina ceramics // J.Eur.Ceram.Soc. 33. 2013. P. 3201–3210.
3. Asim N., Radiman S., Yarmo M.A. Preparation of WO₃ nanoparticles using Cetyl Trimethyl ammonium bromide supermolecular template // Am. J. Appl. Sci. 6. 2009. P. 1424–1428.
4. Ahamed A.J., Kumar P.V., Karthikeyan M. Wet chemical synthesis and characterization of NiO nanoparticles // Int. J. Nano Corros. Sci. Engg. 2. 2015. P. 31–38.
5. Pandey S., Mishra S.B. Sol-gel derived organic-inorganic hybrid materials: synthesis, characterizations and applications // J. Sol-Gel Sci. Technol. 59. 2011. P. 73–94.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА ДЛЯ АТОМНОЙ ТЕХНИКИ И ДРУГИХ ОТРАСЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Бейлина Н.Ю.^{1,2}

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² МТУ МИРЭА, г. Москва

beilinan@mail.ru

Углеродные материалы, как и сырье для их производства (углеродные волокна и ткани, полимеры, специальные малосернистые и низкозольные коксы, коксообразующие смолы и пеки) рассматриваются правительствами развитых стран (США, Япония, Германия, Франция, Великобритания, Нидерланды) как стратегические материалы двойного назначения и их экспорт в Россию строго лицензируется. Доступная информация о зарубежных технологиях получения таких сырьевых материалов как ПАН-полимера и волокна на его основе, игольчатых коксов и мезофазного изотропного и анизотропного сырья отсутствует.

Институт АО «НИИГрафит», начиная с 1961 г., является единственным в России разработчиком конструкционных графитов, в том числе, используемых для производства кладки и сменных элементов энергетических реакторов РБМК в атомной отрасли, а также других отраслей. В период 2009-2015 гг. институтом АО «НИИГрафит» созданы новые перспективные конструкционные графиты и силицированные графиты нового поколения широкой номенклатуры и свойств для авиационной, космической, атомной техники, химической и металлургической промышленности, нефтегазового комплекса. Технический уровень разработанных материалов соответствует мировому уровню качества (графиты фирмы TOREY – Япония), или превосходит таковой (графиты фирмы Schunk), но до настоящего времени в России еще не обеспечен крупногабаритный размер графитовых блоков, востребованных в современных атомных технологиях, металлургии, электроники, электроэрозионной инструментальной технике.

В период 2000-2020 гг. неоднократно в разработках института, реализованных в промышленных масштабах для широкой номенклатуры отечественных искусственных графитов, была осуществлена смена основных применяемых сырьевых материалов различной природы и свойств (на основе нефтяных, каменноугольных и сланцевых смол различных процессов переработки: пиролиза, крекинга, дистилляции и окисления).

Разработанный в институте комплекс физико-химических, термических и термохимических методов исследования различных матриц и наполнителей углеродных композиционных материалов позволил сформулировать требования к исходным сырьевым материалам и классифицировать их по агрегатному состоянию исходных материалов, энергии активации процесса карбонизации и способности к графитации в условиях температур до 3000 °С [1]. Физико-химические методы исследования химического, фазового и компонентного состава смол, полимеров, олигомеров и их твердых остатков карбонизации позволили определить граничные значения молекулярно-массового распределения, элементный и молекулярно-массовый состав сырья, гарантирующего при термической обработке получение углеродных композитов с уникальным качеством по твердости, прочности, плотности и теплофизическим характеристикам [2] с уникальной термической стойкостью и низким коэффициентом термического расширения.

Проведенные исследования коксов и углеродных волокон различной природы и способов получения из различных тяжелых остатков переработки природных и синтетических полимеров, каменноугольных, сланцевых и нефтяных смол позволили установить закономерности их взаимодействия с матрицей в пекоуглеродных композитах на основе коксовых и волокнистых наполнителей. Было установлено, что наполнители различной природы по-разному взаимодействуют с органическими связующими на стадиях смачивания, перемешивания, пропитки и сорбции отдельных составляющих матрицы. В зависимости от технологических параметров перечисленных процессов компонентный состав связующего перераспределяется

таким образом, что обеспечивается не только спекаемость пекоуглеродных композиций, но и формирующийся в процессе спекания кокс из связующего может существенно менять свою плотность, пористость, прочность и теплофизические свойства, что в свою очередь сказывается на качестве готового композита [3,4].

В композитах на основе углеродных волокон или коксового наполнителя пековая матрица выступает в роли коксуемого связующего, и структура кокса из связующего, как правило, повторяет (копирует) структуру наполнителя композита. Этот факт позволяет направленно формировать на основе изотропных пеков, полиэфирных коксообразующих смол, композиты с повышенной тепло- и электропроводностью, применяя анизотропные наполнители (волокно или анизотропный кокс).

Теплофизические свойства углеродных композитов в основном определяются структурой и свойствами исходного сырья, прочность углеродного изделия формируется прочностью и структурой углеродного наполнителя и во многом зависит от технологии изготовления композита и условий (температуры, давления, длительности процесса) на всех стадиях термохимических превращений. Исследование режимов прессования и термообработки позволило разработать принципиальные технологические схемы получения углеродных материалов из различных углеводородных и полимерных систем.

В отличие от ранее разработанной технологии горячего экструзионного прессования коксопековых композиций с последующим обжигом и многократными пропитками-обжигами и высокотемпературной обработкой сегодня внедрены сокращенные по времени технологии, позволяющие получать материалы, превосходящие ранее производимые конструкционные графиты по плотности, прочности и радиационной стойкости.

Модифицирование матриц и поверхности наполнителей наночастицами (углеродными нанотрубками, фуллеренами, глобулярным ультрадисперсным углеродом) позволяет повысить свойства в различных материалах в 0,3 - 3 раза, а в ряде случаев сократить технологический цикл изготовления материала без потери его качества.

В 2009-2020 г.г. в «НИИГрафит» создана новая экспериментальная база, позволяющая проводить широкий спектр испытаний в производстве новых сырьевых материалов и получать изделия на их основе различной номенклатуры и свойств: высокопрочные и высокомодульные углеродные волокна, композиты на их основе, коксовые, наноуглеродные, графеновые наполнители для композитов с различными матрицами, углеродные ткани из вискозы и лиоцельного волокна, высокочистые искусственные графитовые материалы.

За период деятельности институтом разработано более 400 материалов и изделий из углерода, включая волокна и ткани, искусственные и силицированные графиты в блоках и изделиях, многомерно-армированные углерод-углеродные композиты и изделия, углеродкерамические композиты, углепластики, углеситаллы, пироуглерод и пирографиты, которые выпускаются в настоящее время электродными заводами России, опытным производством АО «НИИГрафит», ЗАО «Технографит» [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. Островский В.С.//Химия твердого топлива.1980. № 5.С. 134-137
2. Бейлина Н.Ю.// Известия ВУЗов сер. «Химия и химическая технология». 2013. Т.56 (5), С. 91-95
3. Бейлина Н.Ю., Мизитов Е.Л., Бубненко И.А. Химия твердого топлива, 2006. №1 С.49-55
4. П.И. Золкин, В.С. Островский. «Углеродные материалы в медицине» М.: «Металлургиздат», 2014.- 144 с., илл.
5. В.А. Черных, К.П. Виноградова. «400 марок углеродных материалов и что из них можно изготовить». Справочное пособие. 63 с., Изд."НИИГрафит", "Научные технологии", под ред. Бейлиной Н.Ю., Проценко А.К., Фирсовой Т.Д., 2017 г, ISBN 978-5-4443-0133-3.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИИ ПАН-ВОЛОКНА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Бирюков В.П.

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

bvp-bittu@mail.ru

Целью процесса термостабилизации полиакрилонитрильного (ПАН) волокна в производстве углеродного волокна является получение предструктуры углерода, обеспечивающей проведение дальнейшей высокотемпературной обработки и получение максимальных возможных характеристик углеродного волокна из перерабатываемого ПАН. Для получения оптимальной структуры окисленного ПАН-волокна необходимо иметь количественные показатели структуры исходного и окисленного ПАН-волокон и знать закономерности преобразования структуры в процессе термостабилизации [1].

В работе кратко представлены методы, технические средства, математическое и программное обеспечение для исследования структуры полимеров и закономерностей ее преобразования при деформационных и термических обработках на основе термомеханических характеристик. Подход основан на описании структуры полимеров механической моделью, содержащей стабильную (химическую) сетку и нестабильную (физическую) сетку, состоящую из релаксационных компонент. Модель аппроксимирует сложные межмолекулярные взаимодействия и поведение полимеров при механических воздействиях [2-4], позволяет количественно описать структуру полимера, релаксационные переходы, оценить уровень дефектности, что, в соответствии со структурно-статистической кинетикой разрушения полимеров [5], определяет их прочность. В отличие от классических методов, дающих усредненные показатели структуры по объему полимера, данный подход выявляет характеристики слабых звеньев, которые определяют прочность полимеров при механических нагрузках, что позволяет связать показатели структуры с механическими характеристиками и режимными параметрами обработки полимеров.

При анализе используются: метод одношаговой вытяжки ОШВ для исследования релаксационных процессов, выявления компонентов структуры и определения их параметров [2-4]; метод многошаговой вытяжки МШВ для исследования изменения структуры при деформационных воздействиях [6]; метод изометрического нагрева для исследования изменения структуры при температурных воздействиях (ДИН кривые) [7]; физическое моделирование заданных режимов деформационной и термической обработки ПАН-волокон с анализом изменения структуры по переходам для выявления закономерностей, построения моделей и отработки режимов.

Для автоматизированной реализации заданных программ исследований разработана компьютерная система [8]. По полученным экспериментальным кривым, литературным данным, экспертным оценкам генерируются механизмы процессов и записываются их уравнения. Методом нелинейного программирования [9] подбираются параметры моделей, обеспечивающие квадратичное приближение расчетных кривых к экспериментальным. В зависимости от цели исследования полученными параметрами являются модуль, предельное удлинение химической сетки, количество и параметры релаксирующих компонент, функции распределения химической и физической сеток по длине субцепей, параметры формальной кинетики сшивки, деструкции, результаты моделирования различных режимов и др. [8].

На рис. 1-6 приведены примеры применения методов для исследования структуры ПАН-волокон и закономерностей ее преобразования. На рис. 1 показаны результаты сравнительного анализа кривых МШВ разных ПАН-волокон. ПАН 1 имеет ориентированную структуру с четким разрывом при достижении предельного удлинения. ПАН 2 имеет недостаточно ориентированную структуру, структура при вытяжке до предельного удлинения не изменяется, изменяется текс.

ПАН 3 имеет слабо сформованную структуру, начиная с 3-4 шага волокно начинает постепенно расплзаться до полного разрушения.

На рис. 2 приведены полученные на основании ДИН оценки функций распределения компонентов структуры по температуре стеклования, которые характеризуют молекулярно-массовые распределения полимеров. На рис. 3, 4 приведена диаграмма многошаговой вытяжки и полученные на ее основе закономерности изменения модулей химической сетки и двух компонент стохастической сетки при деформации растяжения. На рис. 5 показано изменение ДИН в процессе термостабилизации, позволяющее выявить получение низкомолекулярных фракций при достижении деструкции. На рис. 6 показаны примеры исследования влияния вытяжки на структуру окисленного ПАН-волокна.

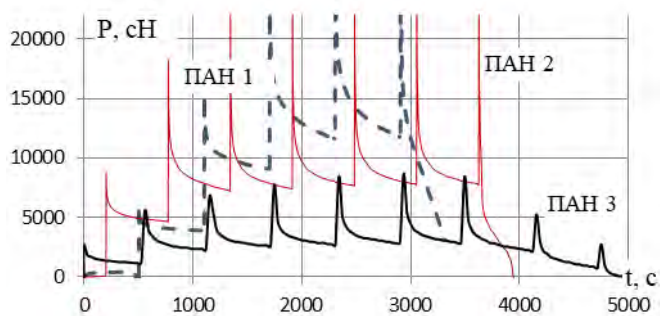


Рис. 1

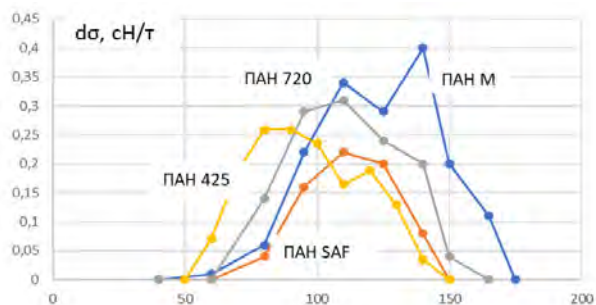


Рис. 2

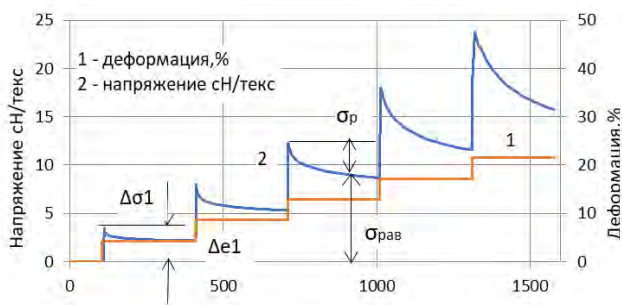


Рис. 3

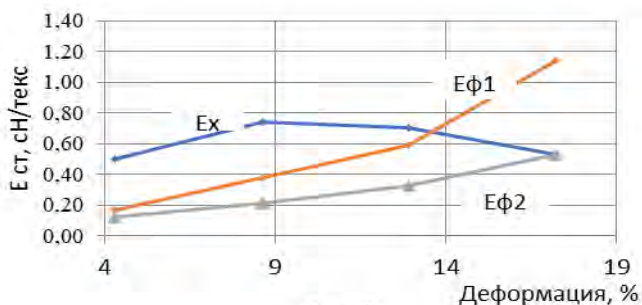


Рис. 4

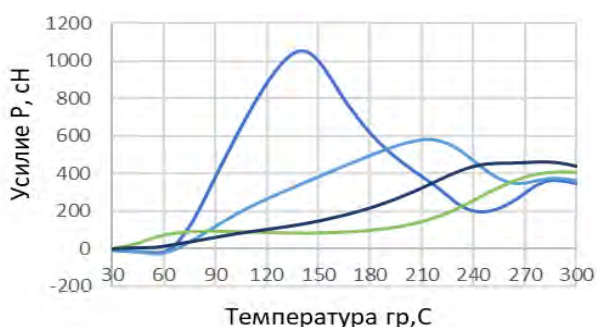


Рис. 5

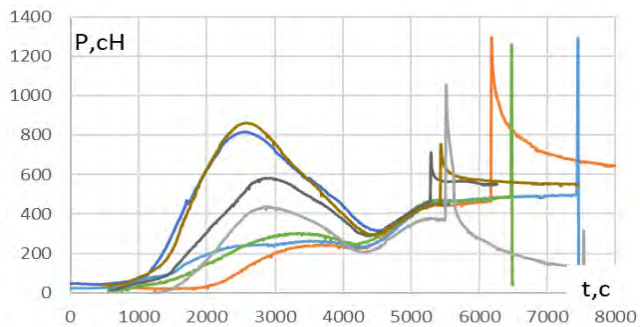


Рис. 6

Таким образом, данные методы, компьютерная система, математическое и программное обеспечение [6] создают базу и открывают широкие возможности для исследования химических волокон, закономерностей их преобразования при деформационном и термическом воздействии, обработки режимов обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие материалы.- М.: Химия, 1974.-376 с.
2. Ферри Д. Вязкоупругие свойства полимеров. Пер. с англ. М.:Изинлит, 1963.-536с.
3. Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров.- М.: Химия. 1979. – 288 с.

4. Аскадский А.А. Деформация полимеров. -М.: Химия,1973.- 448с.
5. Карташов Э.М. и др. Структурно-статистическая кинетика разрушения полимеров./Э.М. Карташов, Б. Цой, В.В. Шевелев-М.:Химия,2002.-736с.
6. Бирюков В.П. Оптимизация процесса термостабилизации при получении углеродного волокна на основе ПАН. Автореферат дисс. докт. техн. наук. ФГУП «НИИГрафит». М. 2002.44с.
7. Бартнев Г.М., Зелнев Ю.В. Курс физики полимеров. Л.: Химия, 1976.- 288с.
8. Бирюков А.В., Бирюков В.П. Автоматизированная система исследования волокон // Химволокна _2000: Докл. Международ. конф. по химическим волокнам. -Тверь, 2000. – С. 135-140.
9. Химельблау Д. Прикладное нелинейное программирование: Пер. с англ.-М.: Мир, 1975. -536 с.

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ В ФУЛЛЕРЕНАХ C_{60} И C_{70} С ПРИМЕСЯМИ МЕТАЛЛОВ

Блантер М.С.¹, Борисова П.А.², Бражкин В.В.³, Ляпин С.Г.³, Филоненко В.П.³

¹ МИРЭА – Российский технологический университет, г. Москва

² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, г. Москва

³ Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина РАН, г. Москва

mike.blanter@gmail.com

Методами дифракции нейтронов и рамановской спектроскопии исследованы фазовые превращения при спекании фуллеренов C_{60} и C_{70} с добавками Al или Fe (7 ат.%) при давлении 2 - 8 ГПа и температурах 500-1100 °С. Фуллерены были изучены в двух исходных состояниях - кристаллическом и «аморфном», полученном методом механоактивации в шаровой мельнице типа Fritsch в течение длительного времени (до 100 часов). Добавки металлов вводились в виде порошков в порошки фуллеренов и эта смесь кратковременно перемешивалась в мельнице. Спекание проводили в тороидальной камере высокого давления в течение 3 мин в условиях квази-гидростатического давления. Образцы имели форму таблетки диаметром 5 мм и толщиной ~2 мм. Измерения проводили *ex situ*, после охлаждения до комнатной температуры и снятия давления. Структура исследовалась на нейтронном дифрактометре «ДИСК» Курчатовского института. Рамановские спектры снимались на спектрометре TriVista 555. После спекания фуллеренов без металлов наблюдается хорошо известная последовательность превращений при повышении температуры: кристаллический (или «аморфный») фуллерен → разориентированный графит → кристаллический графит (например, [1,2]). Введение в «аморфный» или кристаллический фуллерен алюминия и железа не изменяет эту последовательность (рис.1, Таблицы 1,2). Однако в кристаллических фуллеренах C_{60} и C_{70} при этом сильно повышается термическая устойчивость фуллерена (на сотни градусов повышается температура его превращения в разориентированный («аморфный») графит. Механоактивация фуллеренов C_{60} и C_{70} понижает температуры их превращений [2,3] при спекании. Введение добавок в «аморфные» фуллерены не повышает сильно температуры превращения «аморфных» фуллеренов в разориентированный графит, что можно объяснить компенсацией влияния добавок эффектом предварительной аморфизации. Различия во влиянии добавок алюминия и железа не было обнаружено.

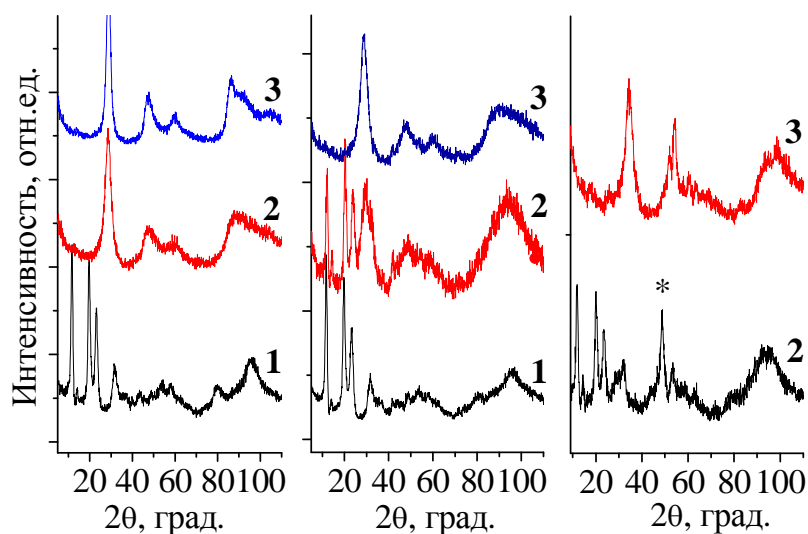


Рис.1. Дифракционные нейтронные спектры фаз, полученных при синтезе образцов кристаллического фуллерена C_{60} при давлении 8 ГПа и температурах 500(1), 800(2) и 1100°С(3).

Слева - фуллерен без металлических добавок, в середине – с 7 ат.% Al, справа - с 7 ат.% Fe.

Таблица 1

**Фазы, образующиеся при высоких температурах и высоких давлениях
в кристаллическом фуллерене C₆₀ с металлическими добавками**

P, ГПа	2	8	2	8	2	8
T, °C						
1100	Разор.граф	Разор.граф	Разор.граф	Разор.граф	Крист.фулл	Разор.граф
800	Разор.граф	Разор.граф		Крист.фулл	Крист.фулл	Крист.фулл
500	Крист.фулл	Крист.фулл	Крист.фулл	Крист.фулл	Крист.фулл	
	C₆₀		C₆₀+7 ат.%Al		C₆₀+7 ат.%Fe	

Таблица 2

**Фазы, образующиеся при высоких температурах и высоких давлениях
в «аморфном» фуллерене C₆₀ с металлическими добавками**

P, ГПа	4.5	8	2	8	2	8
T, °C						
1100			Разор.граф	Разор.граф	Разор.граф*	Разор.граф*
1050		Разор.граф*				
900	Разор.граф	Разор.граф				
800		Разор.граф	Разор.граф	Разор.граф	Разор.граф	Разор.граф
500	Аморф.фулл	Аморф.фулл	Аморф.фулл	Аморф.фулл	Аморф.фулл	Аморф.фулл
	C₆₀		C₆₀+7 ат.%Al		C₆₀+7 ат.%Fe	

*Разориентированный графит на стадии перехода в кристаллический графит

Анализ рамановских спектров, снятых на длине волны лазерного излучения 488 нм на кристаллическом и «аморфном» фуллерене C₇₀ и продуктах их превращений при 8 ГПа и 500, 800 и 1100 °C, подтвердил данные дифракционных исследований. Введение металлических добавок привело к изменению спектров фуллеренов. В рамановских спектрах разориентированного графита наблюдаются широкие полосы D и G, типичные для аморфных углеродных фаз и наблюдаемые ранее [2] в разориентированном графите после спекания без металлических добавок. Механизм сильного воздействия небольших добавок Fe и Al на фазовые превращения в фуллеренах требует дальнейшего изучения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00162-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brazhkin V.V., Lyapin A.G. Nanostructured superhard carbon phases synthesized from fullerites under pressure // in: Comprehensive Hard Materials. 2014. P. 539–563.
2. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. Transformations of the amorphous and crystalline modifications of fullerene C₇₀ under high pressures and high temperatures // Diamond and Related Materials. 2018. V.85. P. 74–79.
3. Borisova P.A., Blanter M.S., Brazhkin V.V. et al. Phase transformations in amorphous fullerite C₆₀ under high pressure and high temperature // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 83. P.104–108.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ГРАФИТОПОДОБНОГО НИТРИДА УГЛЕРОДА

Богомолов А.Б.

Научно-технологический центр уникального приборостроения Российской академии наук
(НТЦ УП РАН), г. Москва

Bogomolov1395@gmail.com

Получен композитный материал состоящий из графитоподобного нитрида углерода и оксида алюминия. Новый материал имеет высокий квантовый выход при возбуждении электромагнитными волнами видимого диапазона, а также высокие фотокаталитические свойства.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19080.

ТЕНЗОМЕТРИЧЕСКИЕ ДАТЧИКИ НА ОСНОВЕ ГРАФЕНА

Бойко Е.В.

Институт теплофизики имени С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск

renboyko@gmail.com

На сегодняшний день при создании тензодатчиков могут быть использованы самые различные вещества и материалы: нанотрубки, наночастицы, нанопроволоки, тонкие плёнки и их комбинации. Тензометрические датчики, выполненные на их основе, могут похвастаться явными преимуществами перед своими более традиционными аналогами. Так, тензосенсоры на основе новых материалов (например, углеродные нанотрубки, нанопроволоки из ZnO, графен) обладают высокой скоростью отклика, высокой тензочувствительностью, хорошей электрической проводимостью, прозрачностью, отменной механической прочностью и просты в изготовлении.

Для тензодатчиков на основе графена электропроводность и ряд других параметров сильно зависят от его кристаллической структуры, которую можно контролировать путем приложения механического напряжения, что позволяет использовать графеновое покрытие для получения высокой чувствительности в тензометрических устройствах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-42-543013.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛАЗЕРНОГО ИМПУЛЬСА С АЛМАЗНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Бондаренко М.Г., Иващенко А.П., Терентьев С.А.

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

maria7273@mail.ru

В последние годы в современной промышленности идет интенсивное использование такого материала как алмаз, который, как известно, обладает уникальной комбинацией механических, теплофизических, оптических и электрических свойств [1]. Расширяется сфера применения алмаза, повышаются требования к качеству его обработки, а также непрерывно развиваются способы его синтезирования. Именно поэтому возрастает потребность в повышении эффективности и качества его обработки.

Известно, что уникальность механических свойств алмаза создает трудности при его обработке традиционным механическим способом. Механическая резка алмаза требует поиска эффективного направления обработки, что требует длительного времени, кроме того, происходит повреждение приповерхностного слоя [2]. 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. Для этого необходимо тщательно изучить качество обрабатываемой поверхности лазером, выявить влияние единичного лазерного импульса на алмазную поверхность.

Лазерный импульс, обладая высокой пиковой мощностью, взаимодействуя с поверхностью, приводит к ее локальному нагреву. В настоящей работе принята попытка смоделировать такой локальный нагрев, приводящий к графитизации поверхностного слоя алмаза с последующим удалением атомов углерода, нагретых свыше 4000 °С путем абляции. Что позволит сравнить результаты модели с проведенными ранее исследованиями. Для такого расчета был использован программный пакет ANSYS 19.2.

При решении данной задачи, была построена упрощенная модель распространения тепла в объеме кристалла алмаза. Учитывались лишь термический разогрев поверхности и испарение вещества с поверхности, свойства алмаза при достижении температуры плавления/испарения оставались постоянными, при превышении температуры плавления/испарения алмаза его объем оставался изотропным, полиморфное превращения в графит не учитывалось, распространение тепла в объеме происходило по механизму теплопроводности. Отражение и экранирование испаренным веществом части лазерного излучения разогретой поверхностью так же не учитывалось.

Экспериментально измеренная глубина кратера от лазерного импульса (рисунок 1) составила 4 μm при энергии импульса 1.4 мДж. Диаметр такого кратера имеет значение 26,2 μm . Для удаления поверхностного графитизированного слоя был проведен отжиг при температуре 650 °С. Исследования такого образца показало незначительное увеличение диаметра на 3,5 μm и глубины 1 μm канала воздействия лазерного импульса на алмазную поверхность.

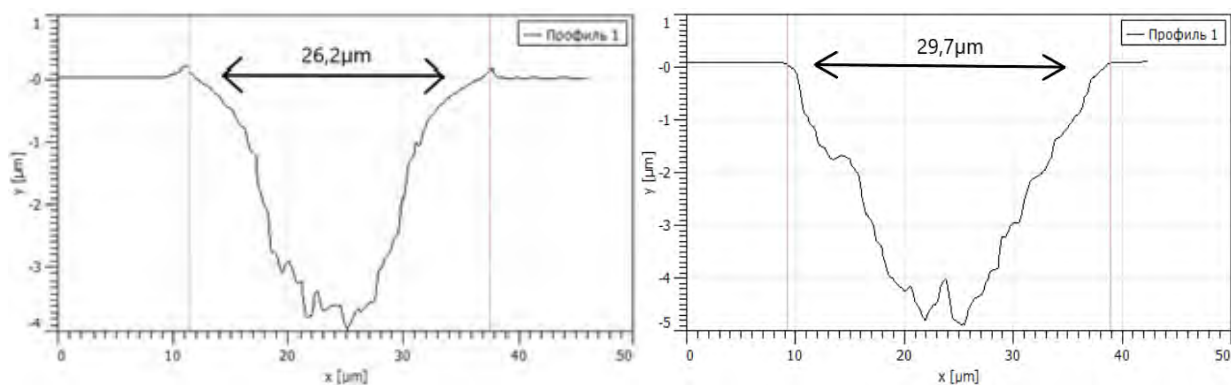


Рисунок 1. Слева показаны глубина и диаметр канала после лазерной абляции; справа указан этот же канал после отжига при 650 °С

Временное распределение мощности лазерного импульса представлено на (рисунок 2). Мощность лазерного излучения в пределах одного пятна распределяется по Гауссу. Диаметр одного кратера был разделен на 20 равных частей, каждая из которых по 2 μm, где математический расчет позволил выявить процентное соотношение мощности в каждой из них.

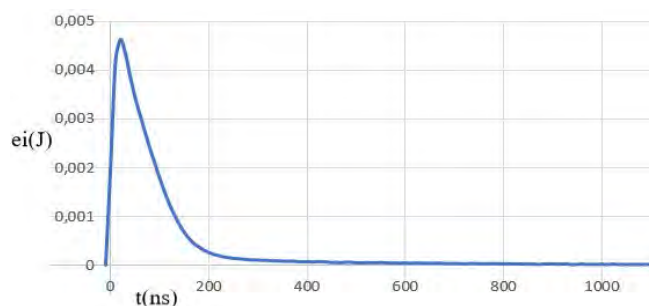


Рисунок 2. Временное распределение мощности лазерного импульса

Программа позволила произвести расчет, который показал, что при воздействии полной мощности лазерного пучка на объем алмаза. Если предположить, что объем алмаза, разогретый до температур выше 4000 °С должен испариться, то мы бы получили кратер глубиной более 10 μm и диаметром более 32 μm.(рисунок 3.)

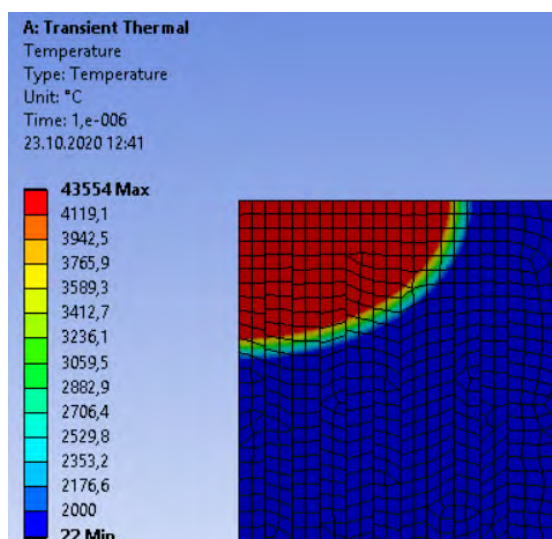


Рисунок 3. Температурное распределение в объеме алмаза при воздействии 100% мощности

Так же форма кратера после испарения получается сферической, что не соответствует результатам реальных измерений. Данный расчет модели достаточно отличен от результатов эксперимента.

Поскольку процесс абляции не является мгновенным во всем нагретом объеме, была построена модель с пошаговым удалением материала во времени. Каждые 10s происходила абляция поверхностного слоя, где мощность лазерного излучения в пределах одного пятна распределялась как на рисунке 2. После чего материал, нагретый свыше 4000 °С удалялся. (рисунок 4.)

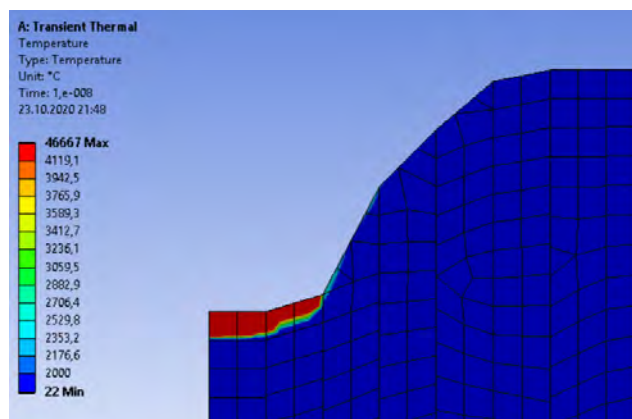


Рисунок 4. Температурное распределение в объеме алмаза при воздействии 5% мощности

Опытным путем, уменьшая мощность воздействия на поверхностный слой, было найдено оптимальное процентное соотношение, при котором данные модели совпали бы по результатам данных о глубине кратера. В результате проведенное исследование позволило сделать вывод о том, что доля поглощенной энергии лазерного импульса в виде тепла составляет примерно 5% и 95% мощности теряется на отражение, излучение, экранирование, испарение и пр

Модель формы канала стала приближаться к реальным результатам, однако следует заметить, что процесс абляции многостадийный и многие параметры не учитывались. Из этого следует, что полученные результаты позволят в дальнейшем более детально изучить взаимодействие лазерного импульса с алмазной поверхностью, что позволит подобрать оптимальные параметры лазерной обработки, а так же повлияет на эффективность обработки алмазной поверхности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кононенко В. В., Кононенко Т. В., Пименов С. М., Синявский М. Н., Конов В. И., Даусингер Ф. Влияние длительности импульса на графитизацию алмаза в процессе лазерной абляции// Воздействие лазерного излучения на вещество// Квантовая электроника, 2005, том 35, номер 3, 252–256
2. Бланк В.Д., Дубицкий Г.А., Кульбачинский В.А., Буга С.Г., Кречетов А.В., Семёнова Е.Е., Кытин В.Г. Поликристаллические алмазные порошки и пленки// Ж.Рос. хим. Ов-ва им Д.И. Менделеева. 2004. m. XLVIII. 96с. (<http://chem.msu.su/rus/jvho/2004-5/90.pdf>).
3. Хмельницкий Р.А., Талипов Н.Х., Чучева Г.В. Синтетический алмаз для электроники и оптики /Хмельницкий Р.А. – М.:Издательство ИКАР, 2017. – 228 стр., илл. (https://www.researchgate.net/publication/318792772_Sinteticeskij_almaz_dla_elektroniki_i_optiki).
4. Шкадов А.И. // Физические основы лазерной обработки алмазов. Смоленск. 1997. 288 с. Кн. 3. С. 187.

ГОФРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ZOLTEK PX35 ВЫСОКОДОЗНЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ИОНАМИ АЗОТА С ЭНЕРГИЕЙ 30 кэВ

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

¹Московский авиационный институт, г. Москва

²ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», г. Москва

³Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

anatoly_borisov@mail.ru

Известно, что высокодозное ионное облучение углеродных волокон из полиакрилонитрила (ПАН) в зависимости от температуры облучаемых образцов приводит к процессам аморфизации, рекристаллизации и развития рельефа поверхности в виде субмикронного гофрирования волокна [1,2]. В настоящей работе анализировали ионно-индуцированное гофрирование поверхности коммерческого углеродного волокна из ПАН марки Zoltek PX35. Облучение ионами N_2^+ с энергией 30 кэВ проводили по нормали к оси волокна на масс-монохроматоре НИИЯФ МГУ по методике [1,2]. Температура мишени $T > 300$ °С. Плотность ионного тока составляла 0.3 мА/см² при поперечном сечении пучка 0.3 см², флюенсы облучения - $2 \cdot 10^{19}$ ион/см². Использовали образцы как из волокна Zoltek PX35, которое в состоянии поставки является карбонизованным с конечной температурой термообработки 1400 °С, так и графитированное волокно Zoltek PX35 с конечной температурой термообработки 2800 °С. При графитации при изменении наноструктуры значительно увеличивается модуль упругости волокна при некотором уменьшении его прочности [3]. Исследования образцов до и после облучения проводили с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ), спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) с длиной волны 514.5 нм на спектрометре Horiba Yvon T64000, а также лазерной гониофотометрии (ЛГФ).

РЭМ-изображения на рис.1 демонстрируют эффект ионно-индуцированного гофрирования исходно гладкой поверхности как карбонизованного, так и графитированного волокна Zoltek PX35. Поверхность представляет собой квазипериодическую последовательность гофров с ребрами, перпендикулярными оси волокна. Пространственный период гофрообразной структуры у графитированного волокна в 1.5 раз больше, чем у карбонизованного и составляет 0.5 и 0.75 мкм, соответственно. Углы наклона граней гофрированной структуры по данным ЛГФ и их разброс оказались практически одинаковыми $37 \pm 14^\circ$ для карбонизованного и графитированного волокна Zoltek PX35. Вместе с тем, увеличенный период гофров на графитированном волокне говорит о большей (~ 0.4 мкм) амплитуде гофров на этом волокне.

Спектры комбинационного рассеяния света (КР-спектры) волокна до облучения содержат два основных пика, см. рис.1: G-пик (пик графита) при смещениях частоты $\Delta k \approx 1580$ см⁻¹, и D-пик при $\Delta k \approx 1350$ см⁻¹, обусловленный дефектностью кристаллической структуры [4]. Доминирование G-пика в спектре графитированного волокна свидетельствует о более совершенной структуре его оболочки, по сравнению с карбонизованным волокном. Ионное облучение может вплоть до аморфизации разупорядочивать структуру модифицированного слоя. Аморфизация наблюдается при температурах меньших температуры динамического отжига радиационных нарушений $T < T_a$ [1]. Это приводит к качественному изменению КР-спектров с образованием одного асимметричного пика при $\Delta k \approx 1560$ см⁻¹, в отличие от облучения при $T > T_a$ с рекристаллизацией структуры оболочки волокна.

Сравнение в работе [2] КР-спектров гофрированных волокон ВМН-4 из ПАН, армирующих композит КУП-ВМ, показало значительное отличие в степени упорядочения структуры в результате облучения ионами азота и инертных газов. Для ионов инертных газов с ростом температуры облучения в КР-спектрах прослеживается уменьшение аморфной составляющей при $\Delta k \approx 1500$ см⁻¹ со все более четким разделением G и D – полос.

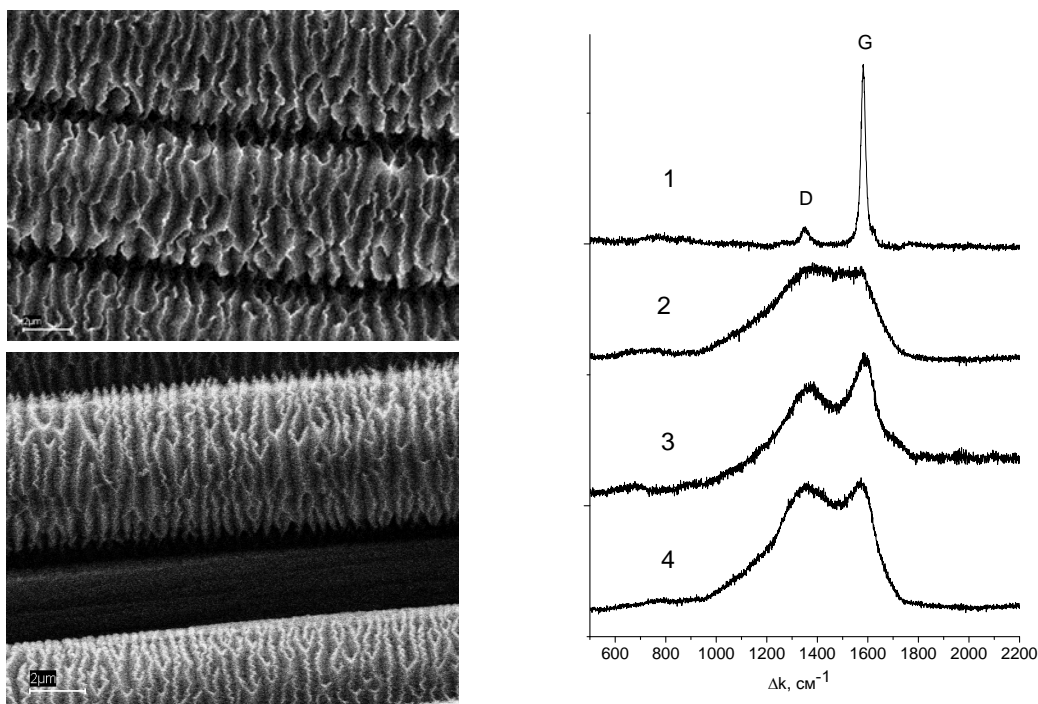


Рис. 1. Слева: РЭМ изображения графитированного (вверху) и карбонизированного (внизу) волокна Zoltek PX35 после ионного облучения.
Справа: КР-спектры графитированного (1,2) и карбонизированного(3,4) волокна Zoltek PX35 до (1,3) и после (2,4) ионного облучения

При облучении ионами азота КР-спектры практически не изменяются с увеличением температуры облучения, разделение G и D – пиков менее выраженное из-за их значительного уширения и большей доли аморфной составляющей, чем в случае облучения ионами инертных газов. Такая же картина наблюдается и при ионном облучении углеродного волокна Zoltek PX35. Из рис.1 видно, что облучение ионами азота как карбонизованного, так графитированного углеродного волокна Zoltek PX35 приводит к разупорядочению оболочки волокна, в результате которого КР-спектры после облучения становятся характерными для углеродного волокна из ПАН на начальном этапе карбонизации [5]. Установленные в [5] корреляции эволюции КР-спектров с температурой термообработки и механических свойств углеродного волокна позволяют предположить увеличение до 1.5 раза прочности на растяжение модифицированного слоя углеродного волокна Zoltek PX35 при уменьшении в 1.5 раза модуля упругости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Borisov A.M., Chechenin N.G., Kazakov V.A. et al. The regularities of surface corrugation of polyacrylonitrile based carbon fibers under high-fluence ion irradiation // Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B. 2019. V. 460. P.132–136.
2. Андрианова Н.Н., Борисов А.М., Казаков В.А. и др. Формирование гофрированной поверхности на углеродном волокне при высокодозном облучении ионами азота // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2020. № 3. С. 20–26.
3. Варшавский В.Я., Маянов Е.П., Свиридов А.А., Габерлинг А.В. Полиакрилонитрильные волокна и углеродные волокна на их основе как наноструктурированные материалы // Композиты и наноструктуры. 2009. №4. С.19-27.
4. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman Spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // Phys. Rev. B. 2000. V. 61. P. 14095.
5. Yang F., Hu G., He H. et.al. Effect of amorphous carbon on the tensile behavior of polyacrylonitrile (PAN)-based carbon fibers // Journal of Material Science. 2019. V .54. P.8800.

ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛМАЗА В ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ 70 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 2400 К

Борисова П.А.¹, Блантер М.С.², Бражкин В.В.³, Филоненко В.П.³, Ляпин С.Г.³

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
“Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, г. Москва

² Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
“МИРЭА – Российский технологический университет”, г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики высоких давлений имени Л.Ф. Верещагина Российской академии наук, г. Москва

Borisova_PA@nrcki.ru

В двух типах фуллеренов после механоактивации (МА) – смеси C_{60} и C_{70} (50/50) и C_{70} методом дифракции нейтронов исследованы фазовые превращения при давлениях 2-8 ГПа и температурах 200-1100°C. Исследование проводили методами: нейтронной дифракции, рамановской спектроскопии, просвечивающей микроскопии высокого разрешения.

Показано, что при температурах 200-500°C сохраняется структура «аморфных» фуллеренов, как и без спекания, при 800-1100°C - образуются графитоподобная фаза и начинается его переход в кристаллический графит. В смеси фуллеренов этот процесс замедлен по сравнению с фуллереном C_{70} . По данным дифракции нейтронов обнаружена анизотропия графитоподобной структуры, образовавшейся из фуллеренов после МА, причем в смеси фуллеренов она заметно слабее. Добавка дейтерия (2,25 ат.%) к C_{70} после МА значительно меняет графитоподобную структуру, образующееся при термобарической обработке.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-02-00162 А.

ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ СРЕДНЕЗЕРНИСТОГО ГРАФИТА ИЗ ПЕКОВОГО КОКСА НА ПРОЦЕСС ЖИДКОФАЗНОГО СИЛИЦИРОВАНИЯ

Бубненко И.А., Кошелев Ю.И., Степарева Н.Н., Вербец Д.Б., Швецов А.А., Бардин Н.Г., Чеблакова Е.Г., Малинина Ю.А., Сеницын Д.Ю.

АО «НИИГрафит», г. Москва

i.bubnenkov@mail.ru

В настоящее время в РФ произошло значительное изменение сырьевой базы для получения силицированных графитов (кокса, пека, кремния). Ранее, для производства среднезернистых конструктивных графитов использовали кокс КНПС (кокс нефтяной пиролизный специальный), выпуск которого заводами нефтеперерабатывающей промышленности прекращен в 1994 г., также в 2013 году остановлено производство квазиизотропного пекового кокса на ОАО «Северсталь». В этой связи в качестве альтернативного кокса для получения пористых графитов рассматривается использование пекового кокса производства ОАО «Евраз НТМК». По этой причине требуется более детальное исследование влияния структурных параметров пористого графита, а также характеристик пористой структуры на основе данного кокса на процесс получения силицированных материалов.

В качестве объектов исследования использовали карбонизованные заготовки для среднезернистого графита (СЗГ) на основе пекового кокса ОАО «Евраз НТМК» с кажущейся плотностью $1,58 - 1,60 \text{ г/см}^3$, из которых были изготовлены образцы диаметром 25 и высотой 40 – 60 мм, которые затем были термообработаны в электровакуумной печи в среде аргона с выдержкой в течение 60 минут при заданной температуре. Полученные заготовки (углеродной основы для жидкофазной пропитки расплавом кремния) силицировали при температуре выше $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ и времени не менее 10 минут. Рентгенофазовый анализ проводили на рентгеновской установке ДРОН-4 со сцинтилляционным счетчиком и автоматической записью рефлексов отражения и их интенсивности. Съемку осуществляли на монохроматизированном медном излучении. Дифрактограммы регистрировались в дискретном режиме с отметкой углового интервала через $0,05^\circ$ с экспозицией 5 с. Точность отсчета по шкале «ГУРа» составляет $\pm 0,005^\circ$. Характеристики пористой структуры определяли методом ртутной порометрии на порозиметрах Pascal 140, Pascal 430. Удельное электрическое сопротивление четырехзондовым методом.

На первом этапе цель работы состояла в определении характеристик пористого графита, которые в наибольшей степени определяют фазовый состав силицированного материала. Для достижения поставленной цели было исследовано влияние характеристик пористой и кристаллической структуры графита на пековом коксе на фазовый состав силицированных материалов, которые были получены в широком диапазоне температур обработки. Получены результаты по изменению истинной плотности, кажущейся плотности, общей и открытой пористости, рентгеноструктурных параметров (L_a , L_c , d_{002} , величины микродеформаций), содержания зольных примесей, серы, глубины пропитки этиловым спиртом пористых заготовок от температуры обработки. В табл. 1 приведены некоторые из этих параметров. С ростом температуры обработки наблюдается общая тенденция увеличения истинной плотности, общей и открытой пористости, уменьшения межплоскостного расстояния. Изменение кажущейся плотности от температуры обработки происходит более сложным образом. Интересно отметить, что при одинаковой величине кажущейся плотности ($1,60 \text{ г/см}^3$) при температурах обработки 1000 и $2800 \text{ }^\circ\text{C}$ соответственно содержание SiC отличается в 3 раза. Аппроксимация линейной функцией зависимости содержания карбида кремния от межплоскостного расстояния, истинной плотности, общей и открытой пористости, кажущейся плотности показала следующие результаты. Основные факторы, оказывающие влияние на содержание карбидной фазы в силицированном материале, располагаются следующим образом в порядке убывания степени воздействия, оцениваемой по величине коэффициента достоверности аппроксимации (R^2): межплоскостное

расстояние (характеризует степень совершенства кристаллической структуры углеродного материала, $R^2 = 0,85$); истинная плотность (которую также можно с некоторым допущением отнести к структурным параметрам, характеризующим плотность упаковки атомов в кристаллитах, $R^2 = 0,83$); открытая пористость ($R^2 = 0,64$); общая пористость ($R^2 = 0,63$); кажущаяся плотность ($R^2 = 0,04$).

Таблица 1

Влияние температуры обработки на истинную и кажущуюся плотность, общую и закрытую пористость, межплоскостное расстояние углеродной основы и содержание карбида кремния в силицированном графите

Температура обработки, °С	Истинная плотность, d_u , г/см ³	Кажущаяся плотность, d_k , г/см ³	Пористость общая, %	Пористость открытая, %	Межпл. расстояние, d_{002} , нм (среднее)	Содержание SiC, масс. %
1000	1,95	1,60	17,9	15,6	0,3602	11,3
1200	1,99	1,62	18,6	14,8	0,3576	13,4
1400	2,03	1,66	18,2	15,8	0,3491	17,7
1600	2,06	1,62	21,4	16,6	0,3465	18,7
1800	2,06	1,63	20,9	16,6	0,3450	21,5
2000	2,06	1,62	21,4	18,1	0,3449	21,0
2100	2,04	1,60	21,6	18,9	0,3448	22,3
2200	2,07	1,62	21,7	18,2	0,3435	22,1
2300	2,09	1,61	23,0	18,9	0,3412	24,4
2400	2,13	1,61	24,4	19,0	0,3403	25,2
2500	2,11	1,66	21,3	17,3	0,3397	27,1
2600	2,11	1,65	21,8	17,9	0,3399	30,1
2700	2,11	1,65	21,8	18,0	0,3388	30,9
2800	2,12	1,60	24,5	20,2	0,3386	34,4

Таким образом, при одновременном изменении характеристик кристаллической и пористой структуры в карбонизованном полуфабрикате СЗГ на пековом коксе ОАО «Евраз НТМК» преобладающее влияние на содержание карбида кремния в силицированном графите оказывает кристаллическая структура углерода.

Целью второго этапа работы было установление температур образования переходных форм углерода (по классификации Касаточкина В.И.) при термической обработке углеродной основы и их влияние на процесс силицирования. Анализ большинства зависимостей (удельного электрического сопротивления, медианного диаметра пор, общего объема макропор размером более 100 мкм, содержания примесей, кажущейся плотности, глубины пропитки спиртом, межплоскостного расстояния d_{002} , полученного при разделении профиля рефлекса (002) на две структурные составляющие) показал, во-первых, их многоэкстремальный характер, во-вторых, образование переходных (метастабильных) форм углерода при температурах 1400 °С, 2000 – 2100 °С, а также, что немаловажно – при 2600 °С. При температуре 1400 – 1600 °С происходит окончание процесса карбонизации, в интервале температур 2000 – 2100 °С наблюдается разупорядочение структуры образовавшейся турбостратной структуры углерода перед графитацией, но при температуре 2600 °С, вероятно также происходит некоторое разупорядочение структуры перед графитацией. Этот эффект ранее был обнаружен на порошке изотопа ¹³C [1], и при замедлении процесса графитации для ряда материалов. При отмеченных температурах содержание SiC изменяется также немонотонно.

ЛИТЕРАТУРА

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

МИКРОТВЕРДОСТЬ ФАЗ КРЕМНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ В СИЛИЦИРОВАННОМ ГРАФИТЕ

**Бубненко И.А.¹, Швецов А.А.¹, Кошелев Ю.И.¹, Бардин Н.Г.¹,
Синюков А.В.², Сапелкин Я.А.²**

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² ООО «Мелитэк», г. Москва

i.bubnenkov@mail.ru

Микротвердость является одним из важных структурно-чувствительных свойств материалов. В частности, метод определения микротвердости был использован для изучения изменения пластических свойств кристаллов кремния, иницируемых облучением β -частицами, а также изменений структуры при бомбардировке поверхностных слоев ускоренными ионами [1]. Применение данного метода для исследования влияния бомбардировки кремния ионами бора и кремния путем определения микротвердости и трещиностойкости позволило выявить роль электрически активных центров и точечных дефектов, образующихся при ионной бомбардировке [2]. Этот метод также применяли для определения свойств фаз SiC, Si и SiO₂ для карбидокремниевых материалов, получаемого взаимодействием сажи с SiO₂ [3], композита ZrO₂ – 3Y₂O₃, модифицированного графеновыми частицами [4]. Значения микротвердости и трещиностойкости введены в технические условия реакционноспеченной технической керамики на основе карбида кремния [5].

В литературе практически отсутствуют данные по данному параметру для силицированных графитов.

Цель настоящей работы состояла в определении возможности определения микротвердости фаз силицированного графита (СГ) непосредственно в капиллярной системе, заполненной кремнием и карбидом кремния. В качестве объектов исследования были выбраны: кремний полупроводниковый монокристаллический, кремний поликристаллический марки КР1, монокристаллический карбид кремния, а также фазы Si и SiC в тонких капиллярах силицированного графита СГП – 0,5.

Образцы для исследований готовили на оборудовании фирмы «Struers», микротвердость определяли на новом твердомере Dura Scan-10/20.

В табл.1 приведены средние значения из 10 измерений по Виккерсу для различных видов образцов кремния, карбида кремния. Во-первых, наблюдается существенная разница в величине микротвердости монокристаллического и поликристаллического кремния, во-вторых – различие в микротвердости монокристаллов карбида кремния с различным типом проводимости (зеленого и желтого цвета), в-третьих – микротвердость кремния в капилляре силицированного графита существенно выше этого показателя для поликристаллического и полупроводникового кремния. Последнее, вероятно, обусловлено образованием твердого раствора углерода в кремнии по аналогии с влиянием концентрации углерода в железе на свойства стали по сравнению с чистым железом.

На рис.1 и 2 показаны отпечатки индентора в капилляре среднезернистого силицированного графита в области кремния (рис.1) и карбида кремния (рис.2).

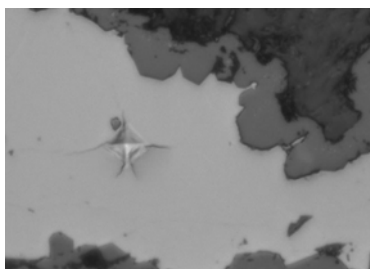


Рис.1. Отпечаток индентора в области кремния внутри капилляра

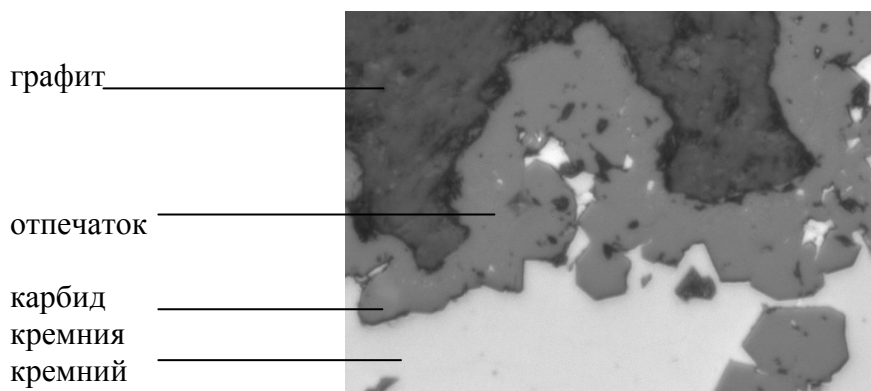


Рис. 2. Отпечаток индентора в слое карбида кремния

Таблица 1

Микротвердость образцов кремния и карбида кремния

Вид образца	Микротвердость, HV	Вид образца	Микротвердость, HV	Вид образца	Микротвердость, HV
Кремний полупроводниковый монокристаллический (пластина)	1158	Карбид кремния (кристалл зеленого цвета)	3656	Кремний в капилляре среднезернистого (СГ)	1352
Кремний поликристаллический КР-1	1036	Карбид кремния (кристалл желтого цвета)	3312	Карбид кремния в капилляре среднезернистого (СГ)	4185

Выводы:

Показана принципиальная возможность применения метода определения микротвердости фаз кремния и карбида кремния внутри капилляра силицированного графита для выбора оптимальных вариантов кристаллической структуры углерода материалов и видов кремния для получения углеродкарбидокремниевых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Головин Ю.А., Дмитриевский А.А., Пушнин И.А., Сучкова Н.Ю. //Физика твердого тела. 2004. Т. 46. Вып. 10. С. 1790 – 1792.
2. Гнап А.К., Пелихатый Н.М., Коваленко Н.И., Рохманов Н.Я. Прохоров Г.В.// Системы обработки информации. 2003. Вып. 4. С.8 – 13.
3. Торехан Г.Е. // Интеллектуальные энергосистемы: труды 5-ой Межд. молод. форума. 2017. г. Томск. Изд-во ТПУ.. Т.2. С.66 – 69.
4. Мальцев И.А., Кульметьева В.Б., Поносова А.А., // Труды 10 МК(углерод: фонд. пробл. науки, материаловедение, технология. Сб. тезисов докл. Москва, г. Троицк.2016. С.266 – 269.
5. www.virial.ru/materials/

ОСОБЕННОСТИ ГИСТЕРЕЗИСА МАГНИТНОЙ ВОСПРИИМЧИВОСТИ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА: СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМ И СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ ПРИ $T < 25$ К

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

¹ Институт физики твердого тела им. Ф. Блоха, Университет Лейпцига, г. Лейпциг, Германия

² ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк, Россия

buga@tisnum.ru

Сверхпроводимость в сильнолегированных бором синтетических алмазах, выращиваемых методами HPHT и CVD, обнаруженная в 2004 г. [1,2] привлекает большое внимание как с точки зрения фундаментальной физики, так и для возможных практических применений. В целом исследования сверхпроводимости в различных углеродных материалах, как например в соединениях фуллеренов с щелочными металлами [3], углеродных нанотрубках [4], микрокристаллах графита [5], наноструктурированном бор-углеродном Q-карбоне [6] и др. представляет собой перспективное поле исследований в связи с различными новыми эффектами и ярко выраженными размерными эффектами. Ранее поиски структур с двумерными проводящими каналами привели к открытию широкого класса высокотемпературных сверхпроводников и обнаружению сверхпроводимости дибрида магния. Легирование алмаза примесными атомами даже с соседними атомными номерами, а именно бором и азотом, вызывает значительные упругие напряжения кристаллической решетки, что при больших концентрациях примеси неизбежно должно приводить к концентрационным фазовым переходам и формированию упруго-концентрационных доменов [7]. Наличие таких квази-двумерных доменов в приповерхностных областях монокристаллов алмаза с высокой концентрацией бора, выращенных методом HPHT, было обнаружено нами экспериментально [8-10]. Недавно опубликованы результаты теоретического моделирования перехода беспримесного алмаза в металлическое и сверхпроводящее состояние в условиях больших комбинированных деформаций сжатия и сдвига [11] с критической температурой в диапазоне 2.4-12.4 К.

В 2019 г. нами было экспериментально исследовано влияние легирования алмаза азотом в концентрации до 100 at. ppm на его магнитные свойства и был впервые обнаружен гистерезис магнитного момента, характерный для сочетания эффектов суперпарамагнетизма и сверхпроводимости при температурах ниже 25 К [12]. Было исследована серия образцов синтетических монокристаллов алмаза, выращенных методом HPHT, с различной концентрацией азота и выявлена корреляция между величиной магнитного момента и концентрацией азотных С-центров (N_s , одиночных атомов замещения) и А-центров (N_{2s} , пары атомов азота в позиции замещения).

Также, нами впервые проведены аналогичные исследования природных монокристаллов алмаза типа IaAB, в которых азот содержится главным образом в виде А-центров и В-центров (N_4V , 4 атома замещения, окружающих вакансию). Несмотря на относительно высокую концентрацию азота (300 - >1200 at. ppm), только в 2-х из 6 исследованных образцов, а именно в тех, где присутствуют и С-центры, наблюдается гистерезис намагниченности при низких температурах, аналогично синтетическим монокристаллам алмаза с существенно меньшей общей концентрацией азота. Можно предположить, что С-центры в алмазе играют основную роль в возникновении необычных низкотемпературных магнитных свойств, однако не менее вероятно, что определенное сочетание С-центров и А-центров является необходимым условием. При этом следует обратить внимание, что определенные деформации кристаллической решетки, описанные в [7], возникающие благодаря азотным примесям, также могут быть причиной металлизации и сверхпроводимости алмаза. Необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования алмазов с различными типами азотных дефектов для точного описания наблюдаемых эффектов. В частности, представляют интерес подобные исследования HPHT и

CVD-алмазов, содержащих массивы азот-вакансионных центров (NV). В перспективе получение сверхпроводящих алмазов с NV-центрами может оказаться полезным для разработки новых типов квантовых оптоэлектронных устройств.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-52-53051 (С.Б.)

ЛИТЕРАТУРА

1. E.A. Ekimov, et al., Nature 428 (2004) 542.
2. Y. Takano, et al. Appl. Phys. Lett. 85, (2004), 2851.
3. Y. Iwasa and T. Takenobu, J. Phys.: Condens. Matter 15 (2003) R495
4. J. Barzola-Quiquia et al., Carbon, 88 (2015) 16
5. P.D. Esquinazi, et al. Quantum Stud.: Math. Found. 5, 41–53 (2018).
6. A. Bhaumik, J. of Appl. Phys. 122, 045301 (2017)
7. А.Г. Хачатурян. Теория фазовых переходов и структура твердых растворов, “Наука”, Москва, 1974, с. 384.
8. V. Blank, et al., EuroPhys. Lett., 108 (2014) 67014.
9. V.D Blank et al., Mat. Res. Exp. 1 (2014) 035905.
10. S. N. Polyakov et al., Nanoscale Res. Lett. (2016) 11:11.
11. C. Liu et al., PRL 124, (2020) 147001
12. J. Barzola-Quiquia et al., Sc. Rep. | (2019) 9:8743

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ ДО 5 Т НА СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА АЗОТ-СОДЕРЖАЩИХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Буга С.Г., Квашнин Г.М., Лупарев Н.В., Кузнецов М.С.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

buga@tisnum.ru

Импедансная спектроскопия применяется для изучения легированных широкозонных полупроводников. В частности, этот метод позволяет определять частотные зависимости комплексной диэлектрической проницаемости ϵ^* и электрической проводимости по переменному высокочастотному току σ_{ac} алмазоподобных пленок [1]. Целью настоящей работы являлось исследование возможности применения метода импедансной спектроскопии для определения влияния магнитного поля до 5 Т на комплексную диэлектрическую проницаемость и комплексную электрическую проводимость азот-содержащих синтетических монокристаллов алмаза.

Азот в алмазе содержится, главным образом, в виде одиночных примесных атомов (С-центр), парных комплексов (А-центр), более сложных комплексов (В-центр), а также азот-вакансионных комплексов (NV-центры). Соответственно, электронные и оптические свойства алмазных кристаллов зависят не только от общей концентрации примесного азота, но и от типов примесных центров и их соотношения. Например, недавно обнаружено, что синтетические монокристаллы алмаза, выращенные при высоком давлении и температуре (метод НРНТ), содержащие азот в виде С-, А- и В-центров, демонстрируют особую зависимость магнитной восприимчивости от величины и направления магнитного поля, указывающую на суперпарамагнетизм и сверхпроводимость при температуре ниже 25К [2]. Однако ввиду относительно низкой концентрации примеси азота, менее 100 at. ppm, сверхпроводящие кластеры также имеют очень низкую концентрацию, переход в сверхпроводящее состояние по постоянному току не наблюдался. Альтернативным методом исследования электронных свойств легированных широкозонных полупроводников и композиционных диэлектриков является метод импедансной спектроскопии, который позволяет выявить особенности комплексной диэлектрической проницаемости и комплексной электрической проводимости в зависимости от частоты ВЧ и СВЧ электромагнитного поля, прикладываемого к исследуемым образцам.

В данной работе исследования электрического импеданса образцов монокристаллов алмаза с различной концентрацией примесей азота до 400 at. ppm проводились в диапазоне частот 3-10 МГц векторным анализатором цепей Agilent E5071C с выходным сопротивлением 50 Ом в режиме на отражение ультракоротких радиоимпульсов амплитудой 1.6 В. Прибор осуществляет измерение комплексного коэффициента отражения S_{11} , на основании которого аппаратно вычисляется электрический импеданс, его реальная и мнимая составляющие. Чувствительность измерения величины S_{11} составляет 10^{-5} %. Зависимость импеданса от температуры в диапазоне 5-300 К и магнитного поля до 5 Т исследовалась с помощью комплекса Quantum Design PPMS EverCool II. Для этого исследуемый образец был соединен с анализатором цепей посредством СВЧ кабелей с волновым сопротивлением 50 Ом. Для обеспечения максимальной чувствительности измерений кабели были соединены с согласованной активной нагрузкой 50 Ом в виде резистора, находящегося вне криостата. Высокоомные исследуемые алмазные образцы, закрепленные в держателе в низкотемпературной зоне криостата, подключались к данной нагрузке параллельно. Электрические контакты к образцам монокристаллов алмаза изготавливались в геометрии конденсатора методом магнетронного напыления тонких слоев молибдена и платины с отжигом для образования карбида молибдена. Образцы имели форму тонких пластин с размерами около $5 \times 5 \times 0.25$ мм³. Концентрация примеси азота в монокристаллах алмаза определялась по ИК-спектрам поглощения.

Зависимость электрической проводимости образцов от частоты в диапазоне 4 – 9 МГц примерно линейно возрастает с частотой при температурах 3 – 20 К (Рис. 1а). Величина

электрического сопротивления слабо зависела от температуры, на частоте 7 МГц для данного конкретного образца она составляла 2,4 – 2,6 кОм в диапазоне температур 3 – 20 К. При этом амплитуда отклонений от линейной зависимости достигает величины порядка 100 Ом (4%). Однако амплитуду шумов при фиксированной частоте и фиксированной температуре удается снизить до величины 3 – 5 мОм, т.е. приблизиться к приборной чувствительности измерений 10^{-5} % относительно величины согласованной нагрузки 50 Ом, путем выбора достаточного времени накопления сигнала и сглаживания посредством усреднения данных для 10 разверток по частоте. Благодаря такой высокой приборной чувствительности удалось измерить отклонения в величине электрического импеданса и его реальной и мнимой компонент: активной и реактивной (емкостной) нагрузки, вызванной воздействием прикладываемого магнитного поля. На Рис. 1б представлено изменение реальной части импеданса под воздействием магнитного поля, в зависимости от температуры образца. Результаты получены путем вычитания калибровочных данных держателя с отсоединенным образцом из данных с присоединенным образцом по эквивалентной схеме параллельного подключения. Таким образом был исключен эффект отрицательного магнитосопротивления в подводящем кабеле, амплитуда которого достигала до 100% величины полезного сигнала, в зависимости от температуры и величины магнитного поля.

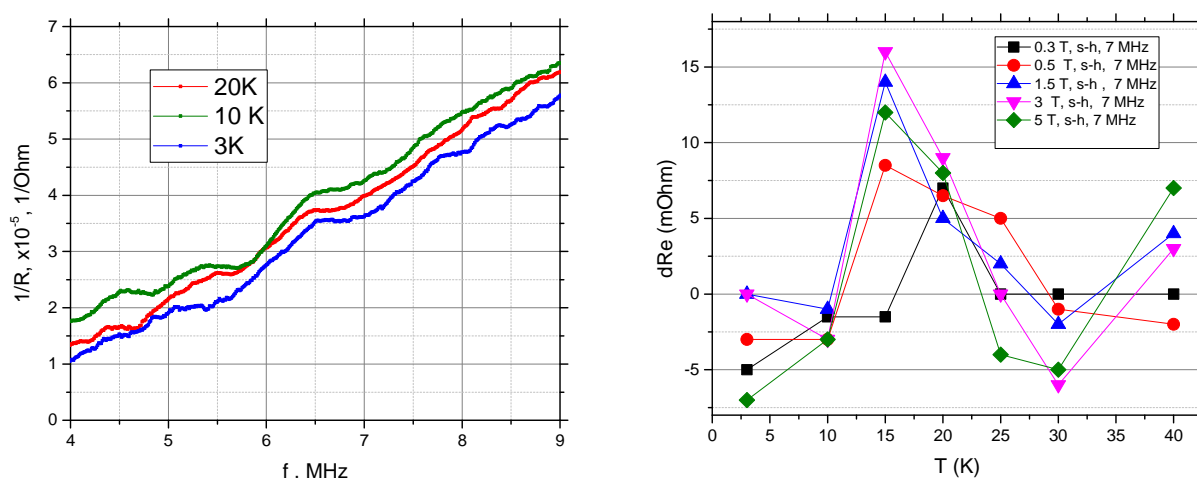


Рис. 1. а) зависимость проводимости $1/R$ образца монокристалла алмаза с содержанием азота 250 at. ppm от частоты; б) зависимость изменения реальной части импеданса dRe на частоте 7 МГц от температуры при различных значениях напряженности магнитного поля.

В области низких температур в диапазоне 30 – 15 К наблюдается увеличение активной части импеданса при увеличении магнитного поля, причем хорошо заметный эффект наблюдается уже при величине поля 0.3 Т, эффект заметно возрастает при 0,5 Т и далее нарастает, но нелинейно при $B = 1.5 - 5.0$ Т. Однако при $T < 10$ К эффект воздействия поля пропадает. Такое поведение электросопротивления характерно для перехода из сверхпроводящего состояния в нормальное, которое наблюдалось ранее по гистерезису намагниченности [2]. При этом измеренная величина критического поля перехода составляет несколько тесла при $T < 10$ К [2]. В случае более высокого значения критического поля в образцах алмаза с более высокой концентрацией азота возможно, что напряженность поля менее 10 Т оказывается недостаточной для разрушения сверхпроводимости при низких температурах.

Таким образом, метод импедансной спектроскопии позволяет исследовать эффект сверхпроводимости и в целом влияние магнитного поля на свойства кристаллов алмазов с различными примесными центрами азота в области СВЧ электрических полей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Saha et al., J. Appl. Phys. 126, 154104 (2019)
2. J. Barzola-Quiquia et al., Scientific Reports | (2019) 9:8743

РАЗРАБОТКА РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

**Будник Д.А.¹, Тарасов К.А.¹, Аберяхимов Х.М.¹, Самойлов В.М.¹,
Конюшенков А.А.¹, Находнова А.В.¹, Мельников В.П.²**

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

² ФИЦ ХФ РАН, г. Москва

denisbud07@gmail.com

В рамках настоящего исследования был изготовлен полимерный композиционный материал (ПКМ), имеющий матрицу на основе полимера, применяемого в медицине, двумерноармированный углеродной тканью, а также наполненный нитевидным наполнителем, обладающим рентгеноконтрастностью (рис.1). Данная технология может применяться для изготовления эндопротезов, которые впоследствии будут использоваться в ветеринарии и медицине.

Изготовленный ПКМ представлен на рис. 1. Из данного ПКМ были вырезаны образцы для испытания на 3-ех точечный изгиб и на растяжение.

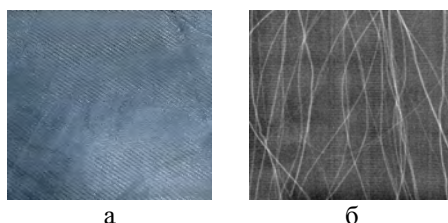


Рис.1 ПКМ для дальнейшей механической обработки (а) и его рентенограмма (б), полученная на установке Filin-239

Фотографии разрушенных образцов после испытаний представлены на рис. 2, результаты испытаний приведены в таблице 1.



Рис.2 Разрушенные образцы после испытания на растяжение (а) и на 3-ех точечный изгиб (б)

Была проведена сравнительная оценка прочности полученного композита с прочностью кортикальных костей собак, человека и распространенных материалов для изготовления имплантатов. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 1

Результаты испытаний на 3-ех точечный изгиб и на растяжение

Испытание на 3-ех точечный изгиб					
Кол-во образцов, шт	Длина, мм	Толщина, мм	Ширина, мм	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости, ГПа
10	170	4	10	200,39	13,93
Испытание на растяжение					
Кол-во образцов, шт	Длина, мм	Толщина, мм	Ширина, мм	Прочность при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
10	150	6,1	10,3	242,97	15,43

Таблица 2

Сравнительная характеристика костной ткани и известных материалов имплантатов [1,2,3]

Наименование	Прочность при растяжении, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа	Модуль упругости при изгибе, ГПа	Плотность, г/см ³
Кортикальная кость человека	55	150	-	12-20	1,6-2
Большая берцовая кость собаки	-	200	-	12-20	1,6-2
Полученный ПКМ	242,97	200,39	15,43	13,93	1,2
Титановый сплав	-	780-1050	-	105	4,4-4,7
Нержавеющая сталь	-	230-1150	-	210	7,9

На данный момент из полученного ПКМ изготовлены образцы в качестве эндопротезов (рис.3) и проводятся дополнительные испытания.



Рис. 3 Образцы изготовленных имплантатов

Выводы

1. Был получен ПКМ, который обладает прочностью костной ткани и выше и схожим модулем упругости, а также данный материал обладает меньшей плотностью, нежели чем распространенные материалы для изготовления имплантатов, что влияет на массу будущего изделия.
2. Была исследована рентгеноконтрастность полученного ПКМ, и было выявлено, он рентгеноконтрастен, что положительно сказывается на отслеживании имплантатов в живом организме.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19159.

ЛИТЕРАТУРА

1. Campbell A., Bureau M., Martin N., et al. Performance of CF/PA 12 composite femoral stems // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2007. N 19. P.683.
2. Механические свойства костной ткани.[электронный ресурс]: [веб-сайт]. - URL: <https://medbe.ru/materials/kostnaya-i-khryashcheyaya-tkan/mekhanicheskie-svoystva-kostnoy-tkani/> (дата обращения 24.05.2020).
3. Методика определения прочности костей животных с использованием испытательных машин. [электронный ресурс]: [веб-сайт]. - URL: <http://www.agrobiology.ru/6-2008sakhno.html> (дата обращения 24.05.2020).

ФОРМИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОВЕРХНОСТИ МУНТ, ДЕКОРИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ Ni В МОСVD ПРОЦЕССЕ

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

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

mr.vilkof@yandex.ru

Модификация поверхности многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) для последующего их использования в качестве армирующей компоненты в композитных материалах [1], самостоятельного функционального материала, катализатора или сенсора является важной задачей. На ряду с таким методом, как функционализация поверхности, например, создание функциональных групп COOH, декорирование поверхности МУНТ металлсодержащими нанопокрывтиями имеет свои перспективы. В первую очередь это связано с тем, что подобный гибридный материал наследует физико-химические свойства наночастиц. При этом в настоящее время имеется тенденция к созданию высокопористых или структурированных материалов с большой удельной площадью поверхности. В настоящей работе продемонстрирована возможность создания гибридного материала, представляющего собой МУНТ, декорированные наночастицами Ni и боковыми отростками МУНТ. Наночастицы никеля на ряду с наночастицами железа используются в качестве каталитических наночастиц при МОСVD синтезе МУНТ, являются ферромагнитными, а также обладают исключительными каталитическими свойствами в процессах дегидрирования углеводородов. Способность никеля адсорбировать хлор рассматривается в последнее время как эффективный метод дехлорирования дизельного топлива. [2] Таким образом, гибридный материал со сложной структурой, которая обеспечивает максимально доступную для взаимодействия поверхность наночастиц Ni, дистанционно разделённых на разветвлённой подложке из МУНТ, может иметь высокую практическую ценность.

Исходные МУНТ (Рис. 1.а) были синтезированы нами методом МОСVD с использованием ферроцена ($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$) в качестве прекурсора, особенности технологии синтеза и условия подробно изложены в [3]. Осаждение Ni на МУНТ проводилось методом МОСVD в вакууме из паров $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Температура испарителя прекурсора ~ 45 °С. Исследование режимов синтеза проводилось в интервале температур от 800 до 900 °С. Стадия нуклеации наночастиц Ni продемонстрирована на рисунке 1.б. Согласно результатам РФА (Рис. 3.б) и электронной микродифракции (Рис. 3.а) основной кристаллической фазой наночастиц является кубическая фаза Ni (COD 96-901-1604). Частицы размером ~ 50 нм инициируют рост вторичных МУНТ в виде боковых отростков (Рис. 1.в). Согласно нанодифракции (Рис. 2.б) ось вторичной УНТ совпадает с кристаллографическим направлением (111) каталитической наночастицы Ni (Рис. 2.а). Результат ВРПЭМ (Рис. 2.в) свидетельствует об инкапсуляции наночастиц структурированным многослойным графеном.

Таким образом, при осаждении методом МОСVD из паров $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ зарождающиеся наночастицы Ni на поверхности МУНТ проявляют свои каталитические свойства, инициируя рост вторичных углеродных нанотрубок на поверхности первичных МУНТ. Подобные результаты были получены впервые методом МОСVD в одну стадию. Вышеописанный метод синтеза позволяет контролировано получать как гибридный материал на основе МУНТ, декорированных наночастицами Ni, так и гибридный материал на основе МУНТ с разветвлёнными боковыми отростками, в зависимости от режима синтеза.

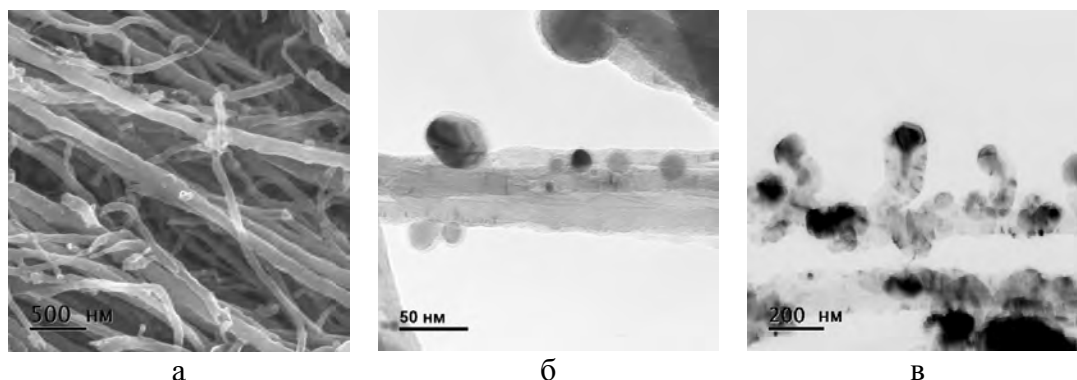


Рис. 1. Снимки СЭМ: исходных МУНТ (а), начальных стадий осаждения Ni (стадия нуклеации) (б); снимок ПЭМ, вторичных отростков МУНТ (в)

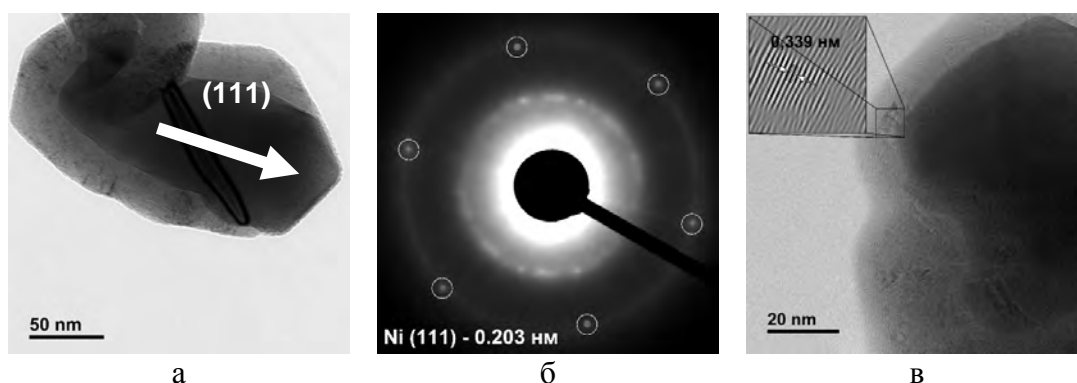


Рис. 2. Снимки электронной микроскопии: ПЭМ, бокового отростка с инкапсулированной частицей Ni (а), нанодифракция от частицы (б), изображенной на рис. 2.а, снимок ВРПЭМ бокового отростка, наночастица инкапсулирована углеродными слоями (в)

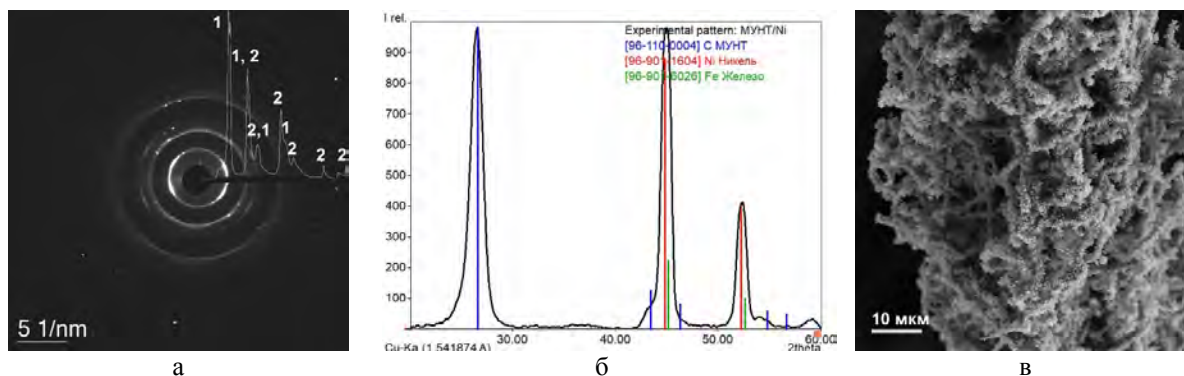


Рис. 3. Снимок электронной микродифракции гибридного материала с профилированием, цифрами 1 отмечены пики, соответствующие МУНТ, 2 – кубического Ni (Fm3m) (а); дифрактограмма РФА с расшифровкой (б); снимок СЭМ образца гибридного материала (общий вид) (в)

ЛИТЕРАТУРА

1. Аборкин А.В., Сайков И.В., Бербенцев В.Д. и др. Применение газовой экструзии для синтеза высокопрочного композита на основе алюминиевого сплава серии 5xxx, упрочненного углеродными наноструктурами // Письма в ЖТФ, том 46, вып. 5, 2020, С. 7 – 10.
2. Chang Hyun Ko. et al. Surface status and size influences of nickel nanoparticles on sulfur compound adsorption // ScienceDirect. V. 5. 2007. P. 5864-5867.
3. Обьедков А. М. и др. Макроцилиндры на основе радиально ориентированных многостенных углеродных // Письма о материалах. Т.2. 2012. С. 152-156.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА WC_{1-x} /МУНТ КАК ПЕРСПЕКТИВНОГО УПРОЧНЯЮЩЕГО КОМПОНЕНТА АЛЮМОМАТРИЧНЫХ КОМПОЗИТОВ

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

Институт металлоорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, г. Нижний Новгород

mr.vilkof@yandex.ru

Непрерывное развитие технологий вызывает необходимость в создании новых конструкционных материалов, обладающих повышенными механико-прочностными характеристиками. При этом такие материалы должны обладать малой плотностью, высокой тепло- и электропроводностью, а также быть стойкими к воздействию высоких температур и агрессивных сред. Всеми вышеперечисленными характеристиками обладают алюминиевые сплавы. Создание на их основе алюмоматричных композитов для упрочнения материала имеет несомненные перспективы. Многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) используются в качестве армирующей компоненты в подобных материалах. Однако, их использование в этом плане требует модификации их поверхности для обеспечения достаточной адгезии материалов. Декорирование МУНТ наночастицами и нанопокрытиями различных металлсодержащих соединений является одним из эффективных методов обеспечения прочной связи между матрицей композита и армирующими его нанотрубками. В настоящей работе докладываются результаты синтеза и исследования морфологии и строения гибридного материала на основе МУНТ, декорированных нанопокрытиями WC_{1-x} , полученного в результате МOCVD осаждения покрытия на МУНТ из паров гексакарбонилвольфрама $W(CO)_6$, а также перспективы его использования в качестве микродобавок в алюминиевые сплавы.

Исходные МУНТ (Рис. 1.а) были синтезированы нами методом МOCVD с использованием ферроцена ($Fe(C_5H_5)_2$) в качестве прекурсора. Особенности технологии синтеза и условия подробно изложены в [1]. Осаждение вольфрамсодержащего покрытия на МУНТ проводилось методом МOCVD в вакууме из паров $W(CO)_6$. Температура испарителя прекурсора ~ 80 °С, температура пиролиза составляла 300 °С. Массовое соотношение $W(CO)_6$:МУНТ варьировалось от 5:1 до 12:1. Время осаждения зависело от навески прекурсора и составляло от 40 до 90 мин.

Полученный гибридный материал представляет собой порошок черного цвета, состоящий из МУНТ, декорированных нанопокрытиями WC_{1-x} различной морфологии, зависящей от начального соотношения прекурсоров. Так, при минимальном соотношении прекурсоров 5:1 на поверхности МУНТ образуются квазисферические наночастицы WC_{1-x} , средний диаметр которых составляет ~ 30 нм (Рис. 1.а). Увеличение соотношения прекурсоров приводит к увеличению количества наночастиц и их средних диаметров. Дальнейшее увеличение приводит к их коагуляции и образованию сплошного покрытия МУНТ (Рис. 1.б). Далее происходит увеличение толщины покрытия. При соотношении 12:1 наблюдаются МУНТ, покрытые слоем WC_{1-x} , толщиной до 300 нм. При этом судя по снимкам СЭМ, покрытие является зернистым.

Исследование методами ВРПЭМ наночастиц WC_{1-x} позволило установить их кластерное строение, о чем свидетельствует результат Фурье обработки изображения частицы (Рис. 2.а).

Основной кристаллической фазой покрытия согласно результатам РФА (Рис. 2.в) и электронной микродифракции является нестехиометричная фаза кубического карбида вольфрама [2]. Данные электронной дифракции в точности соотносятся с результатами РФА. Размеры ОКР, исходя из уширения пиков, составляют порядка 10 нм.

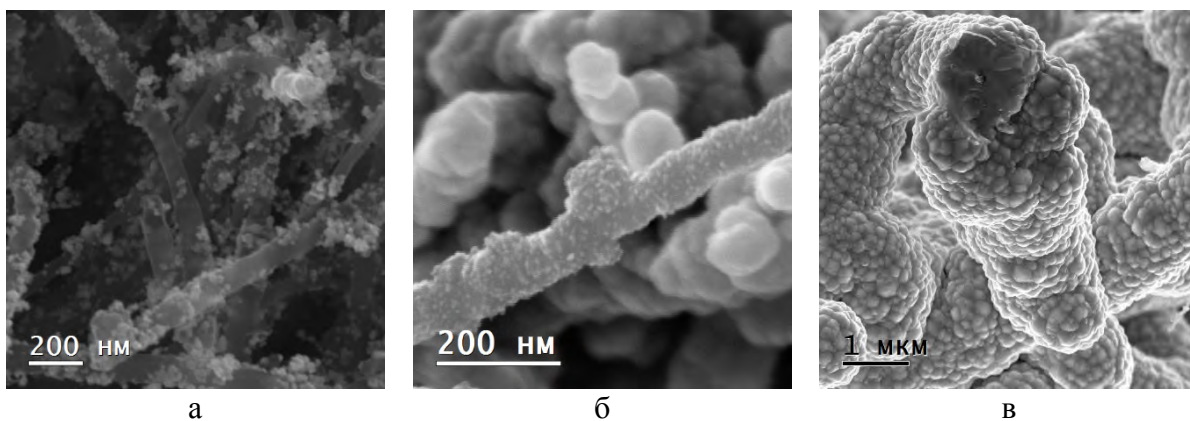


Рис. 1. Изображения СЭМ гибридного материала на основе МУНТ, декорированных наноразмерными покрытиями WC_{1-x} , полученные при различных соотношениях прекурсоров 5:1 (а), 8:1 (б), 12:1 (в)

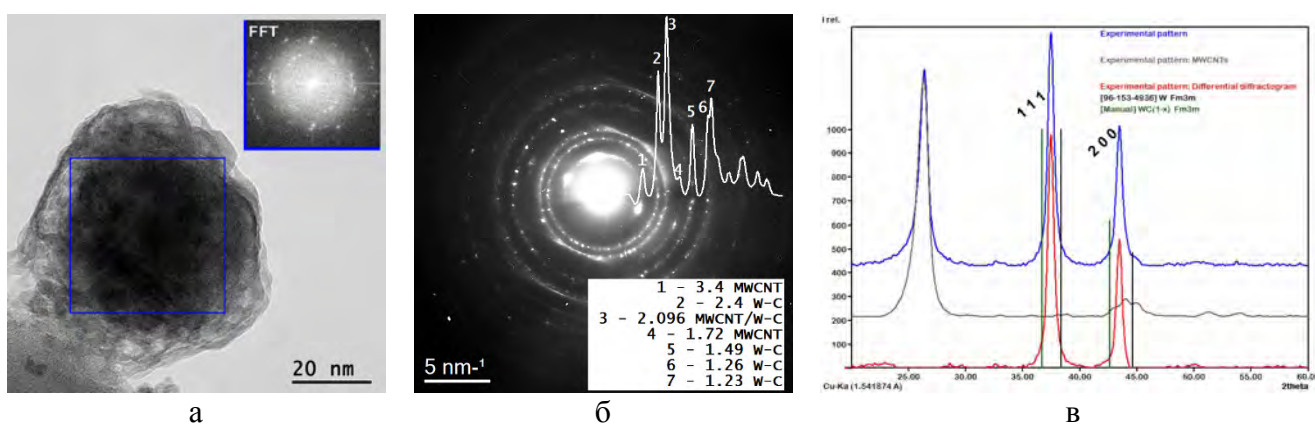


Рис. 2. Изображения ВРПЭМ наночастицы WC_{1-x} , в верхнем правом углу приведен результат FFT от области выделенной квадратом (а), SAED гибридного материала (б), результат РФА с расшифровкой (в)

Результаты использования гибридного материала WC_{1-x} /МУНТ, полученного нами в настоящей работе подробно описаны в [3]. Композитный материал на основе алюминия и микродобавок WC_{1-x} /МУНТ количеством 0.1 масс. % привели к весоному упрочнению композита по сравнению со сплавом без добавок. Временное сопротивление разрушению составило 600 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Обьедков А. М. и др. Макроцилиндры на основе радиально ориентированных многостенных углеродных // Письма о материалах. Т.2. 2012. С. 152-156.
2. Abdullaeva Z, Omurzak E, Iwamoto C, Okudera H, Koinuma M, Takebe S, Sulaimankulova S, Mashimo T, "High temperature stable WC_{1-x} @ C and TiC @ C coreshell nanoparticles by pulsed plasma in liquid", Royal Society of Chemistry Advances 3, 513519 (2013).
3. Аборкин А.В., Сайков И.В., Бербенцев В.Д. и др. Применение газовой экструзии для синтеза высокопрочного композита на основе алюминиевого сплава серии 5xxx, упрочненного углеродными наноструктурами // Письма в ЖТФ, том 46, вып. 5, 2020, С. 7–10.

ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА

Войташ А.А.^{1,2}, Берестнева Ю.В.², Ракша Е.В.¹, Савоськин М.В.¹

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк

² ФНЦ агроэкологии РАН, г. Волгоград

anna.voytash@gmail.com

В работе определены сорбционные показатели терморасширенного графита (ТРГ) при извлечении органических веществ и тяжелых металлов из водных растворов, а также нефтяных углеводородов с поверхности воды. Терморасширенный графит является химически инертным, термостойким, высокопористым материалом с большой удельной поверхностью, что обеспечивают перспективность разработки сорбентов на его основе.

Выбор марки исходного графита, который был использован для синтеза ТРГ, обусловлен его физико-химическими и механическими характеристиками, важнейшими из которых являются зольность, содержание углерода и размер частиц (таблица 1).

Таблица 1

Характеристики исходного графита

Показатель	ГТ-1 (Завальевское месторождение, Украина)	2935 APH (SUPERIOR GRAPHITE Co, США)	ГСМ-1 (Завальевское месторождение, Украина)
Содержание углерода, %	90	100	99,5
Зольность, %, не более	5,0	0,01	0,5
Размер частиц, мкм	500	50	300
Насыпная плотность, г/дм ³	490-500	0,19	570-600

Исследуемые марки графита были использованы при получении соединений соинтеркалирования нитрата графита (ССНГ). Терморасширенный графит получали нагревом полученных ССНГ до 900 °С в режиме термоудара. Количественным показателем способности ССНГ к термическому расширению является коэффициент вспучивания, с которым связано значение удельной поверхности, влияющее на сорбционные свойства материалов. Для дальнейших исследований сорбционных процессов был использован ТРГ, полученный на основе нитрата графита марки ГТ-1, соинтеркалированный этилформиатом и уксусной кислотой, поскольку данное ССНГ обладает наибольшим значением коэффициента вспучивания (380 см³/г), Насыпная плотность ТРГ на его основе составляет 1,5 г/дм³.

Сорбционную емкость ТРГ по отношению к нерастворимым и малорастворимым нефтяным углеводородам определяли гравиметрическим методом. Исследуемый ТРГ обладает большими показателями сорбционной емкости по сравнению с применяемыми аналогами. Эффективность извлечения нефтепродуктов достигает 99 %.

Для оценки сорбционной емкости ТРГ по отношению к растворимым в воде органическим соединениям применяли метод ЯМР спектроскопии. Исходные и равновесные концентрации определяли по величине изменения химического сдвига протонов соответствующего вещества в растворе.

Проведен анализ сорбционной способности ТРГ по отношению к тяжелым металлам. Концентрации сорбируемых катионов в водных растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-33-50154.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПРОЧНЕНИЯ ОБЛУЧЕННЫХ ИОНАМИ ЖЕЛЕЗА ФЕРРИТНО-МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ И СТАЛЕЙ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ ОКСИДАМИ

Гладких Е.В.^{1,2,3}, Кравчук К.С.¹, Усеинов А.С.¹, Никитин А.А.³, Рогожкин С.В.³

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк,

² МФТИ, Московская область, г. Долгопрудный

³ ИТЭФ, г. Москва

ekaterina.gladkikh@phystech.edu

К методам, используемым для получения значений твердости приповерхностных слоев образца прибегают в случае малого объема исследуемого материала, либо испытания тонких покрытий. В частности, при исследовании механических свойств образцов конструкционных сталей, применяющихся в ядерной энергетике, которые были облучены тяжелыми ионами, поскольку глубина подвергнутого изменению слоя составляет не более десятка микрон. Реакторные испытания с облучением нейтронами дают в разы большие величины глубин измененного материала, однако, провоцируют наведенную радиоактивность и являются гораздо более длительными. В большом числе опубликованных работ приводятся данные по облучению ферритно-мартенситных сталей ионами гелия [1]. Применение само-ионов в виду сравнительно низкой стоимости также стало широко распространённым.

В настоящей работе методом динамического инструментального индентирования на приборе НаноСкан-4D исследовали твердость образцов ферритно-мартенситной стали Eurofer97 и дисперсно-упрочненной оксидами (ДУО) ODS Eurofer, облученных ионами Fe^{2+} до флюенса $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при температуре 300 °С. В работе использовали конфокальный оптический 3D-микроскоп Sensofar S Neox для сканирования морфологии поверхности индентированных образцов. Знание об отношении высоты навалов к глубине остаточного отпечатка позволило сделать коррекцию значений твердости.

Оба исследованных облученных материала показали прирост твердости на уровне 20% по сравнению с исходными образцами. Возникшие в ДУО стали изменения в результате облучения повлекли за собой большой рост твердости, что может быть связано с эффектом разбиения крупных частиц оксидов на более мелкие. Изначально включения в этом типе стали имеют размеры от 5 до 80 нм. Наши наблюдения [2] показали, что микроструктура претерпевает значительные изменения после облучения. В приповерхностном слое часто возникают дислокационные петли в большом количестве.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Heintze C. et al. Irradiation hardening of Fe-9Cr-based alloys and ODS Eurofer: Effect of helium implantation and iron-ion irradiation at 300 degrees C including sequence effects // J. Nucl. Mater. (2016). Vol. 470, 258–267.
2. S.Rogozhkin, A.Nikitin, N.Orlov, Evolution of microstructure in advanced ferritic-martensitic steels under irradiation: the origin of low temperature radiation embrittlement // MRS Adv. (2017). Vol. 2, № 21–22, 1143–1155.

ОСОБЕННОСТИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЙЯНИЯ СВЕТА АМОРФНЫМИ УГЛЕРОДАМИ (НА ПРИМЕРЕ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ)

Голубев Е.А.², Шека Е.Ф.¹, Попова Н.А.¹

¹ РУДН, г. Москва

² Институт геологии им. Юшкина ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

yevgenyGolubev74@mail.ru

В докладе представлен новый подход к интерпретации спектров комбинационного рассеяния света (КРС) аморфными углеродами (АУ) с преобладающим sp^2 типом гибридизации [1]. Материалом для исследования послужил специально отобранный набор АУ с наивысшей степенью карбонизации как природных (шунгиты, антракосолиты, антрациты), так и лабораторно-промышленных, дополненный образцами природных моно- и нанокристаллических графитов высокой степени совершенства. Образцы были предварительно структурно и химически тщательно протестированы [2, 3], что позволяет рассматривать образование и строение АУ как формирование особого типа аморфного состояния твердых тел, названного принудительной фрагментацией. Фрагменты представляют собой лепестки графеновой структуры бензоидных пчелиных сот (БПС), стабилизированные по краям гетероэлементами, и являются «основными структурными элементами» (ОСЭ) сложной многоуровневой структуры этих твердых тел. В свете молекулярно-кристаллического дуализма рассматриваемых АУ, линейный размер ОСЭ (L) определяет, к какой из этих двух категорий рассматриваемый АУ должен быть отнесен. Известно, что критический размер (L_{cr}), который определяет зарождение кристаллического характера фононных свойств твердого тела, регламентируется свободным пробегом фононов (L_{ph}). Соответственно, если $L_{cr} > L_{ph}$, такие свойства образца можно рассматривать в рамках кристаллического (твердотельного) приближения. В противном случае рассмотрение должно быть заменено либо молекулярным, либо кластерным. В практике рассмотрения КРС спектров графеновых материалов в первом случае речь идет о широко используемом приближении двойного резонанса (DRRS) [4, 5], во втором – о молекулярном подходе [6].

Размеры ОСЭ всех исследованных аморфных образцов ограничены по размеру в пределах от преимущественно первых нанометров до первых десятков этих единиц. Как и следовало ожидать, их КРС спектры, с единственным исключением (образец с наибольшим L), имеют стандартный широкополосный D-G-2D рисунок, типичный для пространственно протяженных БПС, таких как полициклические ароматические углеводороды того же размера [7, 8]. При этом спектры АУ разительно отличаются от узкополосных спектров кристаллического графена и/или графита, указывая на необходимость использования молекулярного приближения для их интерпретации. В настоящем докладе показано, что молекулярное приближение позволяет установить прямую связь однофононных D-G спектров АУ, а также формы их широкополосных структур, со значительной дисперсией длин связей C=C в сотовой структуре ОСЭ аморфных образцов, обусловленной, в свою очередь, влиянием химических и других факторов, сопровождающих происхождение и/или производство каждого из исследованных аморфиков. Одновременно с этим, это же приближение, впервые примененное к интерпретации двухфононных 2D-спектров АУ, позволило установить особую роль электрического ангармонизма и связать этот эффект с высокой степенью делокализации электронной плотности ОСЭ по атомам их углеродного скелета. Обнаруженное в нашем исследовании изменение характера КРС спектра для образцов АУ с большим L от молекулярного к фононно-квазичастичному позволило оценить длину свободного пробега оптических фононов в графене.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ГФЕН Китая в рамках научного проекта №20-51-53001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sheka, E.F.; Golubev Ye.A. Popova, N.A. Raman scattering by sp^2 amorphous carbons. *arXiv:2002.09913* [cond-mat.mtrl-sci].
2. Golubev, Ye. A.; Rozhkova, N. N.; Kabachkov, E. N.; Shul'ga, Y.M.; Natkaniec-Holderna, K.; Natkaniec, I.; Antonets, I. V.; Makeev, B. A.; Popova, N. A.; Popova, V. A.; Sheka, E. F. sp^2 Amorphous carbons in view of multianalytical consideration: normal, expected and new. *J. Non-Cryst. Solids* 2019, 524, 119608.
3. Sheka, E.F.; Natkaniec, I.; Ipatova, E.U.; Golubev, Ye.A.; Kabachkov, E.N.; Popova, V.A. XPS supported INS and DRIFT spectroscopy of sp^2 amorphous carbons. *arXiv:1911.07600* [cond-mat.mtrl-sci].
4. Tuinstra, F.; Koenig, J. L. Raman spectrum of graphite. *J. Chem. Phys.* 1970, 53, 1126-30.
5. Ferrari, A. C.; Robertson, J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philos. Trans. R. Soc. A: Math. Phys. Eng. Sci.* 2004, 362, 2477-2512.
6. Castiglioni, C.; Negri, F.; Tommasini, M.; Di Donato, E.; Zerbi, G. Raman spectra and structure of carbon-based materials: Electron-phonon coupling, vibrational dynamics and Raman activity. *Carbon* 2006, 100, 381–402.
7. Mapelli, C.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Müllen, K. Common force field for graphite and polycyclic aromatic hydrocarbons. *Phys. Rev. B* 1999, 60, 12710 -12725.
8. Di Donato, E.; Tommasini, M.; Fustella, G.; Brambilla, L.; Castiglioni, C.; Zerbi, G.; Simpson, C. D.; Müllen, K.; Negri, F. Wavelength-dependent Raman activity of D_{2h} symmetry polycyclic aromatic hydrocarbons in the D-band and acoustic phonon regions. *Chem. Phys.* 2004, 301, 81–93.

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ ГЕРМАНИЯ, ОБРАБОТАННОГО В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Кульницкий Б.А., Бланк В.Д.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

gordeeva.ta@phystech.edu

В настоящей работе методами просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010, оборудованном EDS- и EELS-приставками, исследовали структуру порошкового германия, обработанного в планетарной мельнице в присутствии небольших добавок (5-10%) порошка алмаза. Как известно, при нормальных условиях Ge имеет кубическую структуру решетки алмаза с параметром $a = 0.357$ нм. В результате обработки обнаружены двойники и дефекты упаковки в германии по плоскости {111}. Показано, что деформация германия приводит также к политипии. Обнаружена фаза 9R, в которой имеет место следующая последовательность слоев: САВАВСВАСАВА. В некоторых частицах произошел частичный или полный фазовый переход GeI \rightarrow GeIV. Фаза GeIV имеет структуру гексагонального алмаза и параметры $a = 0.394$ нм и $c = 0.655$ нм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-19019.

ОДНОФОТОННЫЕ ИЗЛУЧАТЕЛИ НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ С ПРИМЕСНО-ВАКАНСИОННЫМИ ЦЕНТРАМИ: СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ

Давыдов В.А.

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

vdavydov@hppi.troitsk.ru

Разработка эффективных методов получения наноразмерных квантовых материалов с заданными свойствами, включая флуоресцентные наноалмазы, является одной из наиболее актуальных задач современного материаловедения в связи с появлением ряда многообещающих квантово-физических направлений использования этих материалов. Так, в частности, наноалмазы с NV, SiV, GeV и другими примесно-вакансионными оптическими центрами рассматриваются в настоящее время в качестве наиболее перспективных кандидатов на роль однофотонных эмиттеров для квантовых вычислительных систем, криптографии. При этом, несмотря на известное многообразие существующих в настоящее время методов получения ультрамало- и наноразмерных фракций алмаза, связанных с взрывными технологиями, лазерной абляцией, методами осаждения из газовой фазы (CVD), дроблением природных алмазов или синтетических микрокристаллических алмазов, предварительно полученных с использованием классических вариантов синтеза при высоких давлениях и температурах на базе ростовых систем с металлами-катализаторами, и некоторыми другими, они все еще не позволяют получить флуоресцентные алмазные материалы, комбинации свойств которых полностью бы отвечали требованиям квантово-физических направлений их использования. По этой причине целями настоящей работы было изучение возможности синтеза однофотонных излучателей на основе ультрамало- и наноразмерных алмазов с SiV оптическими центрами посредством индуцируемых высокими давлениями и температурами превращений углеводородных ростовых систем, не содержащих традиционных металлов-катализаторов [1], и исследование свойств алмазных материалов, полученных с помощью предложенного метода.

Синтез флуоресцентных алмазов осуществлялся на аппарате высокого давления типа «Тороид» с использованием ростовых систем на основе смесей нафталина ($C_{10}H_8$), фторированного графита ($CF_{1.1}$) и тетраакис(триметилсилил)силана ($C_{12}H_{36}Si_5$) при давлении 8.0 ГПа, температурах 1300-1400°C и коротких (1-3 сек) временах изотермической выдержки. Полученные материалы, как правило, представляли собой смеси ультрамало-(5/10 нм), нано-(10/100 нм) и субмикронной (100/1000 нм) размерных фракций алмаза. Размерное фракционное разделение алмазов, после первичной химической очистки, осуществлялось путем их ультразвукового диспергирования в воде и последующего постадийного центрифугирования полученных водных дисперсий.

На основании сравнительного анализа изображений одиночных алмазов ультрамало- и наноразмерных фракций, полученных с использованием атомного силового и конфокального микроскопов, было доказано наличие SiV оптических центров в этих алмазах. Анализ статистики фотонов, выполненный на основе измерений автокорреляционной функции фотолюминесценции второго порядка, в свою очередь продемонстрировал наличие алмазов с одиночными SiV центрами в обоих исследованных размерных фракциях [2, 3]. При этом установлено, что доля наноалмазов с одиночными эмиттерами фотонов определяется относительным содержанием Si-легирующего компонента в составе исходной ростовой смеси. Уменьшение содержания кремния в составе в составе исходной ростовой смеси на порядок сопровождалось повышением доли однофотонных эмиттеров в продуктах синтеза приблизительно на 30 %.

На примере наноалмазов с отрицательно заряженными SiV⁻ центрами исследовано влияние состояния поверхности алмаза на уровень спектральной диффузии. Установлено, что обработка наноалмазов водородной плазмой резко повышает уровень стабильности спектральных

характеристик фотолюминесценции примесно-вакансионных центров и количество алмазов с одиночными оптическими центрами [4].

На основе анализа тонкой структуры спектров фотолюминесценции одиночных SiV⁻ центров при низких (8 К) температурах предложена аналитическая модель количественной оценки степени внутренних напряжений наноалмазов [4]. Показано, что ~70% наноалмазов, полученных с использованием нашего метода синтеза, характеризуются низкими и очень низкими степенями внутренних напряжений, присущими лучшим образцам низконапряженных объемных алмазов. Причиной этого является то, что предложенный метод синтеза исключает присутствие в алмазах металлических включений, включений не алмазных форм углерода. Как результат, полученные алмазы имеют существенно меньшую степень внутренних напряжений, чем алмазные материалы, полученные методами CVD или с помощью детонационных технологий. Сочетание низких степеней внутренних напряжений наноалмазов с модификацией их поверхности водородной плазмой обеспечивают возможность получения наноалмазов с рекордно низкими значениями ширины линий фотолюминесценции SiV⁻ центров.

В своей совокупности проведенные исследования представляют еще один шаг на пути создания наноразмерных источников неотличимых фотонов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00936.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.А. Давыдов, А.В. Рахманина, С.Г. Ляпин, И.Д. Ильичев, К.Н. Болдырев, А.А. Ширяев, В.Н. Агафонов. Получение нано- и микроразмерных алмазов с Si-V и N-V люминесцентными центрами при высоких давлениях в системах на основе смесей углеводородных и фторуглеродных соединений. Письма в ЖЭТФ. 2014. Т. 99 (10). С. 673-678.
2. S.V. Bolshedvorskii, A.I. Zeleneev, V.V. Vorobyov, V.V. Soshenko, O.R. Rubinas, L.A. Zhulikov, P.A. Pivovarov, V.N. Sorokin, A.N. Smolyaninov, L.F. Kulikova, A.S. Garanina, S.G. Lyapin, V.N. Agafonov, R.E. Uzbekov, V.A. Davydov, A.V. Akimov. Single Silicon Vacancy Centers in 10 nm Diamonds for Quantum Information Applications. ACS Appl. Nano Mater. 2019. V. 2. P. 4765–4772.
3. S. Häußler, L. Hartung, K.G. Fehler, L. Antoniuk, L.F. Kulikova, V.A. Davydov, V.N. Agafonov, F. Jelezko, A. Kubanek. Preparing single SiV⁻ center in nanodiamonds for external, optical coupling with access to all degrees of freedom. New Journal of Physics. 2019. V. 21. P. 103047.
4. L. J. Rogers, O. Wang, Y. Liu, L. Antoniuk, C. Osterkamp, V.A. Davydov, V.N. Agafonov, A.B. Filipovski, F. Jelezko, A. Kubanek. Single SiV⁻ centers in low-strain nanodiamonds with bulk-like spectral properties and nano-manipulation capabilities. Physical Review Applied. 2019. V.11. P. 024073

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛЕНТ НА ОСНОВЕ СВМПЭ, АРМИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫМ НАНОГРАФЕНОМ

Дайюб Т.З.¹, Максимкин А.В.¹, Калошкин С.Д.¹, Колесников Е.А.¹, Дьячкова Т.П.²

¹ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

² Тамбовский государственный технический университет, г. Тамбов

tarekzd@windowslive.com

Разработка новых высокопрочных материалов на основе полимеров с превосходными механическими и трибологическими свойствами является перспективным направлением современного материаловедения. Сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ) относится к полимерам, в которых ориентация макромолекул кардинальным образом меняет механические и трибологические свойства материала. Однако достижение высоких степеней ориентации макромолекул в СВМПЭ связано с рядом технологических трудностей, в результате имеющейся в полимере высокой плотности макромолекулярных зацеплений и, как следствие, высокого индекса текучести расплава. В процессе ориентирования СВМПЭ зачастую происходят перенапряжения отдельных макромолекул и их разрушение, которые не позволяют достичь предельных степеней ориентирования материала.

Одним из способов модифицирования структуры полимеров, в том числе и для повышения волокнообразующих свойств полимерной матрицы, является использование нанонаполнителей. К одним из наиболее перспективных наполнителей для полимеров относятся углеродные наполнители. Нанографен (НГ) считается чрезвычайно прочным материалом, имеющим предел прочности на растяжение 130 ГПа и модуль упругости порядка 1 ТПа. Кроме того, плоская структура НГ способствует его распределению в полимерной матрице, что упрощает его введение по сравнению с другими углеродными наполнителями. К тому же НГ на поверхности содержит реакционные функциональные группы, которые могут играть важную роль в формировании связей между графеновыми пластинками и полимерной матрицей [1].

В настоящей работе для получения высокоориентированных лент был использован СВМПЭ с молекулярной массой 10^6 г/моль производства «Казаньоргсинтез». В качестве нанонаполнителя был использован нанографен (НГ) производства «Нанотехцентр» (г. Тамбов). НГ имеет следующие характеристики: число графеновых слоев-15-25, толщина нанопластин- 6-8 нм, размер нанопластин в плоскости- 2-10 мкм, (Рис.1а). НГ проявляет агрегацию, вызванную Ван-дер-Ваальсовыми взаимодействиями между его отдельными пластинами, что приводит к снижению удельной поверхности. Поэтому для улучшения взаимодействия между наполнителем и СВМПЭ, НГ был функционализирован полианилином (ПАНИ) с использованием метода окислительной полимеризации анилина под действием персульфата аммония при начальном рН, равном 1, мольном соотношении «анилин:персульфат аммония», равном 1:1,25 ($t = 20^\circ\text{C}$). ПАНИ имеет гранулярную морфологию на модифицированной поверхности НГ (Рис.1б). Присутствие ПАНИ на поверхности НГ подтверждено рамановской спектроскопией (Рис.1в), где пики при 1593, 1504, 1330, 1171, 832, 577 cm^{-1} указывают на присутствие ПАНИ в виде протонированной формы эмералдиновой соли. Наиболее совершенной структурой обладают макромолекулы ПАНИ при массовом содержании модифицирующего слоя на НГ, равном 60 %.

Введение НГ/ПАНИ в СВМПЭ осуществляли с использованием мельницы планетарного типа АПФ-3. Смешение производили в стальных барабанах объемом 900 мл, с использованием стальных шаров (ШХ15) диаметром от 7 до 9,5 мм. Средняя скорость вращения водила составляла 450 об/мин, а общее время перемешивания составляло 60 мин. Для получения гелей СВМПЭ/НГ/ПАНИ на 1 гр. полимера добавляли 2.5 мл растворителя п- ксилола. Экструдирование гелей СВМПЭ с наполнителем производили с использованием плунжерного экструдера UE-MSL при температуре 143 °С. Размер фильеры составлял 10*2 мм, а скорость экструзии была равна 500 мм/мин. Полученные гели сушили при температуре 70 °С в течение 48 часов для удаления

растворителя. Далее производили многоступенчатую термоориентационную вытяжку лент СВМПЭ в диапазоне температур 110-140 °С до получения максимальной степени вытяжки (λ).

ПАНИ обладает свойствами антистатика и, покрывая поверхность НГ, выступает в качестве псевдоконденсатора, что увеличивает однородность распределения НГ/ПАНИ в полимерной матрице и оказывает важную роль на процессы кристаллизации макромолекул полимера [2]. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было установлено, что степень кристалличности ксерогелей СВМПЭ увеличивается на 17 % при добавлении 2 масс.% НГ/ПАНИ. НГ/ПАНИ выступает в роли гетерогенных центров зародышеобразования. При этом формируется надмолекулярная ламеллярная структура с высокой способностью к волокнообразованию, (Рис.2а). Полученная надмолекулярная структура СВМПЭ способствует достижению высокой степени ориентации материала и формированию фибриллярной структуры (Рис.2б). Добавление в полимер НГ/ПАНИ позволило практически в два раза увеличить максимальную степень вытяжки СВМПЭ, что положительно отразилось на механических свойствах. Так, предел прочности на растяжение ориентированных лент СВМПЭ/НГ/ПАНИ увеличился на 45% при введении 2 масс.% НГ/ПАНИ. Модуль упругости увеличился на 32 % при добавлении 1 масс.% НГ/ПАНИ.

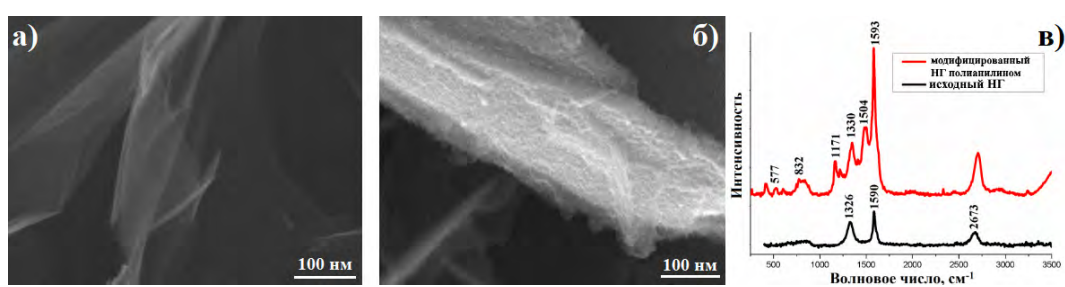


Рис. 1. Сканирующая электронная микроскопия (а) исходного НГ и (б) модифицированного полианилином НГ (v) Рамановские спектры исходного НГ и НГ/ПАНИ

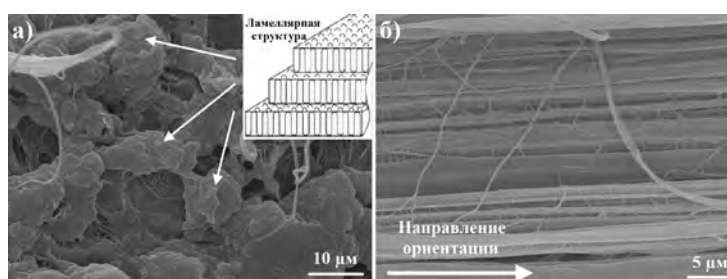


Рис.2. Сканирующая электронная микроскопия, демонстрирующая (а) надмолекулярную структуру ксерогелей СВМПЭ/НГ/ПАНИ и (б) фибриллярную структуру ориентированных лент СВМПЭ/НГ/ПАНИ

Полученные высокоориентированные ленты на основе СВМПЭ имеют легкий вес (плотность $\rho=0,95-0,98$ г/см³), низкий коэффициент трения, высокую износостойкость и высокую прочность, что делает их перспективным материалов для создания подшипников скольжения, различных направляющих и армирующих компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности НИТУ "МИСиС" (проект № К2-2020-020).

ЛИТЕРАТУРА

1. Rissanou, A.N.; Vačová, P.; Harmandaris, V. Investigation of the properties of nanographene in polymer nanocomposites through molecular simulations: dynamics and anisotropic Brownian motion // Phys. Chem. Chem. Phys. 21. 2019. P. 23843-23854.
2. Wang, Q.; Wang, Y.; Meng, Q.; Wang, T.; Guo, W.; You, L.; Wu, G. Preparation of high antistatic HDPE/polyaniline encapsulated graphene nanoplatelet composites by solution blending // RSC Adv. 7. 2017. P. 2796–2803.

ЭЛЕКТРОННАЯ ЗОННАЯ СТРУКТУРА ЛЕГИРОВАННЫХ ФОСФОРОМ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Денисов В.Н.

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

denisovvn@tisnum.ru

Продемонстрированы результаты исследования электронной зонной структуры высококачественных монокристаллических алмазов, легированных фосфором, которые изучались с помощью инфракрасного поглощения, магнитной и электронной парамагнитной резонансной спектроскопии, а также проведены расчеты на основе первых принципов. Показано, что основное донорное состояние фосфора в позиции замещения углерода в решетке алмаза $1s (B_2)$ при симметрии D_{2d} . Все электронные переходы $1s (B_2, E) \rightarrow np_0, np_+$ ($n = 2, 3, 4$) наблюдаются в инфракрасных спектрах поглощения, и для четырех из них обнаружена тонкая дублетная структура с расщеплением $8,5 \text{ см}^{-1}$.

Мы полагаем, что эта дублетная структура обусловлена расщеплением уровня с энергией $1,05 \text{ мэВ}$ ($8,5 \text{ см}^{-1}$) состояния $1s (T_2)$ в конфигурации T_d на основное состояние $1s (B_2)$ и состояния $1s (E)$ в конфигурации D_{2d} , вызванного Ян-Теллеровским искажением.

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

МЕТОДИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВЫСШИХ И ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНОВ ВЫСОКОЙ СТЕПЕНИ ЧИСТОТЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕХАНИЧЕСКОГО ЭКСТРАКТОРА

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

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

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

elesinav83@gmail.com

Почти сразу, после открытия метода получения фуллеренов в 1990 году, были найдены способы получения эндодральных металлофуллеренов (ЭМФ). Если обычные фуллерены уже достаточно хорошо исследованы, то, совсем по-другому, обстоят дела с ЭМФ. Одной из проблем является их выделение из фуллеренового экстракта, т.к. в растворе они присутствуют в виде кластеров, которые состоят из обычных, высших фуллеренов (ВФ) и ЭМФ. Сравнительно недавно появился метод обогащения фуллеренового экстракта содержащимися в нем ЭМФ [1]. Применение данного метода в ручном режиме трудоемко и приводит к большим временным и экологическим потерям, поскольку требует проведения отдельных, довольно продолжительных по времени, процедур фильтрации и промывания в делительной воронке дистиллированной водой.

В данной работе описана методика обогащения фуллеренового экстракта содержащимися в нем ЭМФ, которая принципиально не отличается от представленной в работе [1]. Однако особенность методики состоит в том, что она выполняется в автоматическом режиме и реализована с применением механического экстрактора [2]. Это позволяет существенно повысить производительность и более экологично.

Методом электродугового синтеза [3] была получена сажа, содержащая фуллерены и ЭМФ с У (5 вес.%). На начальном этапе из сажи разработанным нами и апробированным ранее методом выделения в механическом экстракторе [2] с использованием CS₂ был получен фуллереновый экстракт, который исследовался методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), результаты представлены на рис. 1 и в таблице.

На последующих этапах, реализовав известную методику выделения ЭМФ с использованием кислоты Льюиса – TiCl₄ [1] в механическом экстракторе [2], полученные экстракты были разделены на фракции. Для этого, в первую очередь, в фуллереновый экстракт из сажи (Fr 0) добавлялось 0,5 мл кислоты Льюиса (TiCl₄). Этот раствор заливался в экстрактор, где перемешивался и фильтровался через фильтр-гильзу в автоматическом режиме. Далее в экстрактор, в процессе его работы, заливали еще 20 мл чистого CS₂. Первая выделившаяся фракция (Fr 1) была слита в отдельную колбу (обычные фуллерены, перешедшие в раствор CS₂). Далее в экстрактор заливали 15 мл ацетона, в результате чего были убраны органические загрязнения. Комплексы TiCl₄-металлофуллерен разрушались ледяной деионизованной водой, которая сливалась в ту же колбу, что и ацетон, в эту же колбу добавлялся CS₂. Колба встряхивалась, фуллерены растворялись в CS₂, получившийся раствор извлекался методом декантации (Fr 2). В фильтр-гильзе оставался твердый осадок, который высушивался продувкой аргона в течение нескольких минут. Далее через фильтр-гильзу пропускался CS₂ до тех пор, пока не исчезла желтая окраска раствора. В результате был получен раствор (Fr 3). Все фракции были аттестованы методом ВЭЖХ, рис. 1, таблица.

Дальнейшее разделение, очистка, а также аналитические исследования выделенных фракций проводились на высокоэффективном жидкостном хроматографе Agilent 1200 Series с колонками Cosmosil BuckyPrep и Buckyprep-M.

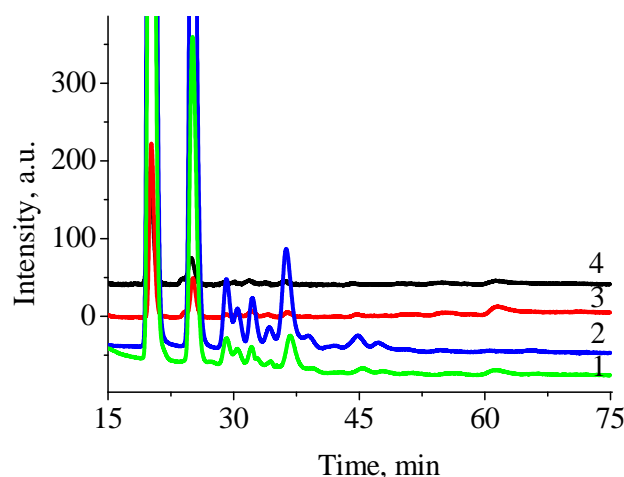


Рис. 1. Хроматограмма: 1 – фуллереновый экстракт из сажи (Fr 0); 2 – фракция (Fr 1); 3 – фракция (Fr 3); 4 – фракция (Fr 2)

Таблица

Относительное содержание различных типов фуллеренов во фракциях

Типы фуллеренов	Fr 0, %*	Fr 1, %*	Fr 2, %*	Fr 3, %*
C60	67,4±0,1	55,6±0,1	63,5±0,1	60,8±0,1
C70	23,2±0,1	31,7±0,1	14,3±0,1	14,6±0,1
C76	2,2±0,1	2,9±0,1	1,9±0,1	1,7±0,1
C78	0,8±0,1	1,8±0,1	2,5±0,1	2,5±0,1
C80	0,2±0,1	0,6±0,1	1,0±0,1	1,3±0,1
C84	3,1±0,1	5,1±0,1	2,4±0,1	3,2±0,1
другие ВФ	1,9±0,1	2,0±0,1	9,5±0,1	6,5±0,1
ВФ + ЭМФ с Y	1,2±0,1	0,3±0,1	4,9±0,1	9,4±0,1

Примечания: * Поскольку экстинкции многих фуллеренов на сегодняшний день остаются неизвестными, то в таблице под процентами мы использовали величину равную отношению площади пика хроматограммы определенного фуллерена к общей площади всех пиков.

Методика с использованием экстрактора избавила нас от отдельных, довольно продолжительных по времени, процедур фильтрации и промывания в делительной воронке дистиллированной водой, а также снизила экологическую нагрузку. Сочетание этой методики с ВЭЖХ позволила выделить ЭМФ высокой степени чистоты.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19080.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akiyama K., Hamano T., Nakanishi Y. et al. Non-HPLC Rapid Separation of Metallofullerenes and Empty Cages with $TiCl_4$ Lewis Acid // Journal of the American Chemical Society. 2012. 134. P. 9762–9767.
2. Elesina V.I., Churilov G.N., Vnukova N.G. et al. Filtration Process Combined with Mechanical Action, as a Method for Efficient Extraction of Endohedral Metallofullerenes from Carbon Soot // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures. 2019. 27(10). P. 803–807.
3. Churilov G.N., Krättschmer W., Osipova I.V. et al. Synthesis of Fullerenes in a High-Frequency Arc Plasma Under Elevated Helium Pressure // Carbon. 2013. 62. P. 389–392.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ И ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ ТКАНЕЙ НА ОСНОВЕ ВИСКОЗЫ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В МЕДИЦИНЕ

Ельчанинова В.А.¹, Осмова М.А.¹, Находнова А.Н.¹, Самойлов В.М.¹, Задириев И.И.²

¹ АО «НИИГрафит», г. Москва

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

Vikal10896@inbox.ru

Углеродные ткани (УТ) на основе вискозного волокна применяют для лечения ожогов и гнойных ран. Лечебное действие УТ обусловлено сорбцией раневых выделений и очищением раны от гноя и бактерий. Исходные УТ гидрофобны и не могут быть применимы для лечения ран[1]. Для придания УТ сорбционных свойств используют электрохимическую (ЭХО), а также плазменную (ПО) обработки [2-3]. Было исследовано влияние ЭХО и ПО на сорбционные свойства УТ. Исследования проводились на образцах УТ на основе вискозы марки ТГН-2, графитированной при 2400 °С. Во время ЭХО УТ помещалась в раствор электролита (H₂O, KJ, NH₄OH, спиртовой раствор йода) и подключалась к источнику питания в качестве анода. Плотность тока составляла 0,33А/м². Во время ПО образцы УТ помещались в плазменную струю, создаваемую индуктивным высокочастотным источником плазмы с воздухом в качестве рабочего газа. Обе обработки осуществлялись с одной стороны. После ЭХО и ПО была снята кинетика сорбции 0.05% раствора хлоргексидина. Измерение сорбции проходило путём вычисления относительного увеличения массы образцов УТ в процессе сорбции раствора хлоргексидина. Кинетика сорбции для образцов УТ, прошедших ЭХО разной длительности, приведена на рис. 1. Значение сорбции, соответствующее насыщению, принято за сорбционную ёмкость (С). На рис. 2 приведена зависимость С от длительности ЭХО. Влияние длительности ЭХО на S_{уд} представлено на рис. 3, а зависимость С от S_{уд} – на рис. 4.

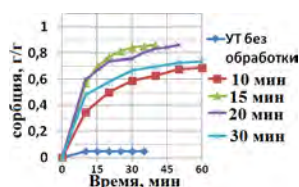


Рис. 1: Кинетика сорбции хлоргексидина образцами УТ после ЭХО

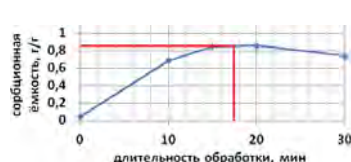


Рис. 2: Зависимость сорбционной ёмкости по хлоргексидину УТ от длительности ЭХО

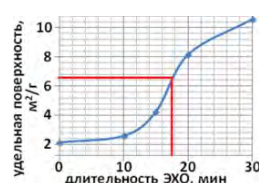


Рис. 3: Влияние длительности ЭХО на S_{уд} УТ

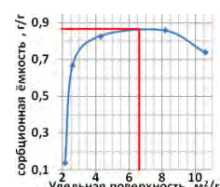


Рис. 4: Зависимость сорбционной ёмкости УТ после ЭХО от S_{уд}

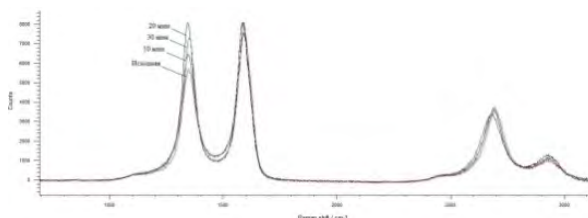


Рис. 5: Рамановские спектры с поверхности УТ

Рамановские спектры регистрировали с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Установлена стойкая корреляция между параметром I_D/I_G и сорбционной ёмкостью УТ по хлоргексидину (рис. 5). Рост I_D/I_G соответствует снижению степени совершенства кристаллической структуры УВ и образованию дефектов, способных повышать сорбционные свойства УТ.

На рисунке 6 представлена динамика сорбции образцов УТ после ПО различной длительности, а на рисунке 7 – зависимость S от длительности ПО.

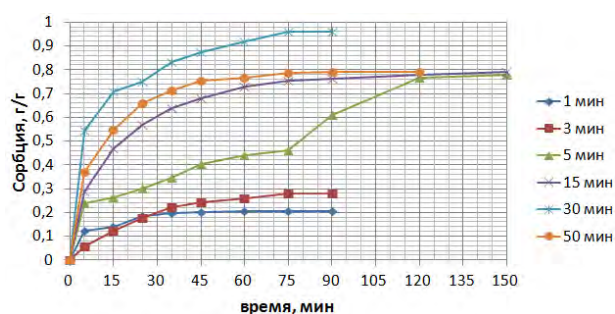


Рис.6: Кинетика сорбции хлоргексидина образцами УТ после ПО



Рис.7: Зависимость сорбционной ёмкости по хлоргексидину УТ от длительности ПО

Выводы

1. При длительности ЭХО ниже 15-20 минут наблюдается рост сорбционных свойств УТ. При дальнейшей обработке сорбционные свойства падают. При этом удельная поверхность продолжает расти.
2. Зависимость $S_{уд}$ от длительности ЭХО имеет точку перегиба, которая соответствует максимуму сорбционных свойств УТ.
3. Рост параметра I_D/I_G соответствует повышению сорбционной ёмкости УТ, что указывает на возможное влияние дефектов кристаллической структуры УВ на сорбционные свойства УТ.
4. Сорбционные свойства УТ определяются сложным механизмом, который может быть связан с наличием капилляров и пор в углеродном волокне ткани, заполнением поверхности полярными функциональными группами и формированием специфических дефектов.
5. ПО также приводит к росту сорбционной ёмкости УТ. При длительности ПО 30 мин достигается максимум сорбционной ёмкости, при дальнейшей обработке она падает.

Работа выполнена при поддержке РФФИ: грант №16-02-00646.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ославский А.И., Смотрин С.М., Меламед В.Д., Гракович П.Н. Сорбционно-дренажное устройство и сорбционно-активная дренажная система для лечения гнойных ран и абсцессов мягких тканей: обоснование применения// Оригинальные исследования / Гнойная хирургия
2. Mohammed Khashman Almutairi, Reham Abdulkhaleq Felemban, Shahad Esmail Pasha, Nuha Talal Abo khashaba, Heba Ibrahim Mubaraki, Rawan Ahmed Yankesa, Alaa Yahya Algamdi, Afnan Mohammed Bakkar, Amal Abdulkarim Aldouwehghri, Mohammed Fareed Sannan, Danah Saeed Basaad, Mohamed Fawzi Almaghmsi, Majid awad Alonazi, Mohammed Musayyab Alruwaili, Hawra Mohammed Alhamad/ The Effect of Different Surface Treatments of Carbon Fibers and Their Impact on Composites// The Egyptian Journal of Hospital Medicine (January 2018) Vol. 70 (8), Page 1275-1281
3. Jang J, Yang H(2000): The effect of surface treatment on the performance improvement of CFs/polybenzoxazine composites. J Mater Sci .,35 :2297–2303.

СОРБЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА, ОКСИДОВ МАРГАНЦА И МОЛИБДЕНА

Земскова Л.А.¹, Шлык Д.Х.¹, Баринов Н.Н.²

¹ Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

² Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, г. Владивосток

zemskova@ich.dvo.ru

Композиты на основе наноструктурированных материалов имеют большой потенциал для удаления различного рода загрязнителей. Эти материалы охватывают широкий круг веществ, из углеродных – графен, углеродные нанотрубки и материалы на их основе. Другую группу представляют наноразмерные металлы и оксиды металлов благодаря их хорошим сорбционным характеристикам и низкой цене в стоимости процесса удаления загрязнителя. Они включают, главным образом, наноразмерное нуль-валентное железо и оксиды металлов (Fe, Al, Mn, Ti, Ce). Большинство из упомянутых выше материалов актуально использовать в виде наночастиц (НЧ). Когда речь идёт о крупномасштабном использовании НЧ в водоподготовке, неизбежно приходится сталкиваться с проблемами, связанными с применением наночастиц, такими как агрегация, трудность отделения, попадание НЧ в экосистемы и неизбежное их воздействие на здоровье человека. Наиболее приемлемый путь использования наночастиц различных веществ – это включение их в какую-либо пористую среду или полимерную матрицу [1]. Активные угли (АУ), в том числе, активированные углеродные волокна (АУВ), являются наиболее подходящей матрицей для иммобилизации НЧ вследствие устойчивости, прочности, развитой пористой структуры, доступной для внесения модификаторов (наполнителей). Выбор оксида металла определяется природой загрязнителя и процессом, который используется для его удаления (для фотокаталитического – TiO_2 ; для процессов, связанных с окислением – оксиды Fe, Mn, Ce).

Нами получены композиты на основе АУВ и хитозан-углеродных материалов, модифицированных оксидами марганца и молибдена. Модификация оксидами марганца выполнена химическим способом путем обработки волокна Актилен (марки Б) растворами солей марганца с разной валентностью с получением образца УВ-Mn-хим.осажд. или путем электрохимического осаждения оксида марганца на электрод из углеродного волокна [2]. Модификация АУВ и хитозан-углеродных материалов молибденом выполнена путем адсорбции молибдена из растворов молибдата натрия [3]. Для характеристики композитов использовались сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеновская фотоэлектронная микроскопия, рентгено-фазовый анализ и адсорбционные методы.

На рис. 1 приведены микрофотографии образцов: а) углеродного волокна, модифицированного оксидом марганца в форме слоистого бернессита, б) углеродного волокна, модифицированного оксидом молибдена и в) углеродного волокна, на которое предварительно осажден хитозан методом ионного гелирования (сульфатом натрия), и затем модифицированного молибденом.

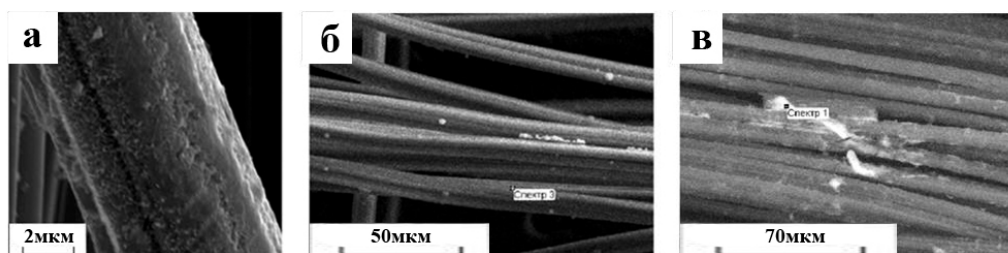


Рис. 1. СЭМ – изображения поверхности образцов углеродных волокнистых композитов:
а) УВ-Mn-хим.осажд.; б) УВ-Mo; в) УВ-хитозан(SO_4)-Mo

Сорбционные свойства композитов исследовали по отношению к As(V) при сорбции в статических и динамических условиях из бидистиллированной и водопроводной воды. Для примера на рис. 2 приведены выходные кривые сорбции As(V) в динамических условиях (колонка диаметром 0,9 см; высотой 5,8 см; со скоростью подачи раствора ~ 1мл/мин) для трёх типов сорбентов.

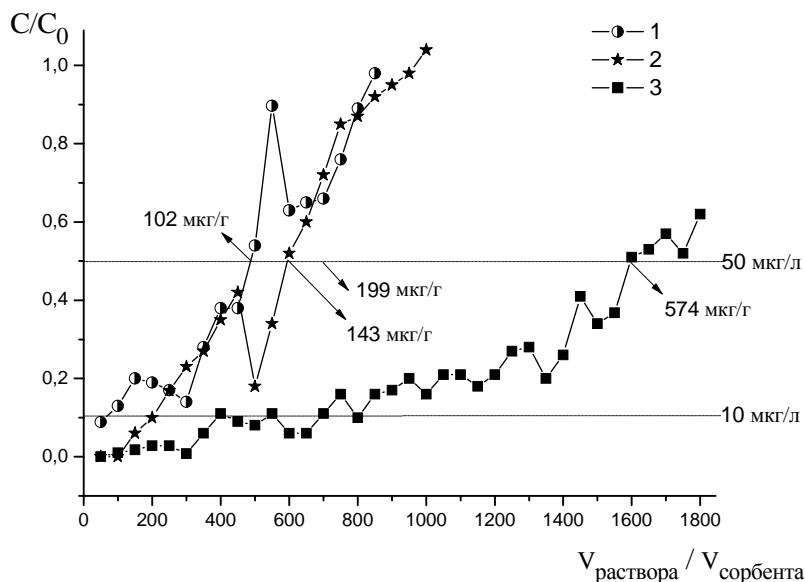


Рис. 2. Выходные кривые сорбции мышьяка из бидистиллированной воды: 1)УВ-Мп-хим.осажд.; 2)УВ-Мо; 3) УВ-хитозан(SO₄)-Мо; C_{As} 100мкг/л; pH ~ 3,0; m_{сорбента} 0,15 г

Показано, что сорбционные свойства композитов определяются природой оксида металла и могут быть объяснены механизмами извлечения токсиканта выбранными оксидами. Известно, что сорбция As(III) и As(V) оксидом марганца (бернесситом) связана с окислением As(III) до As(V) с последующей сорбцией на рёбрах октаэдров MnO₆ с частичным разрушением октаэдров и появлением в растворе ионов марганца [2].

Сорбцию As(V) молибденсодержащими сорбентами объясняют образованием гетерополиядерного арсенат-молибдатного комплекса, прочно удерживаемого как углеродным волокном, так и хитозан-углеродным материалом [3]. Приведённые на рис. 2 выходные кривые подтверждают это. Для Mn-содержащего сорбента характерно, что во фракции раствора после остановки (на ночь) наблюдается выброс мышьяка в раствор, что свидетельствует о слабой связи As(V) и его диффузии из сорбента в раствор. Напротив, в Мо-сорбентах As(V) диффундирует вглубь сорбента и прочно удерживается в нём.

Таким образом, поиск способов увеличения эффективности и селективности углеродных сорбентов необходимо осуществлять в процессе выбора модификатора углеродного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhang Y., Wu B., Xu H. et al. Nanomaterials - enable water and wastewater treatment // NanoImpact. 2016. V. 3-4. P. 22-39.
2. Земскова Л.А., Войт А.В., Баринов Н.Н., Николенко Ю.М., Шлык Д.Х. Композиционные сорбенты на основе синтетического оксида марганца и углеродного волокна // Журнал неорганической химии. 2016. Т. 61. № 12. С. 1628–1634.
3. Земскова Л.А., Шлык Д.Х, Войт А.В., Баринов Н.Н. Композиционные сорбенты на основе хитозана для извлечения мышьяка // Известия АН. Сер. хим. 2019. № 1. С. 9–16.

СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА И ЕГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Зиятдинов А.М., Саенко Н.С.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

ziatdinov@ich.dvo.ru

Экспериментальное обнаружение принципиально новых свойств электронов π -состояний, локализованных на атомно-гладких краях сотовидных углеродных структур [1-7], ориентировало исследователей на поиск способов их переноса на макроуровень, с целью последующего использования в функциональных материалах. Одним из очевидных путей решения этой задачи является формирование в различных матрицах или на различных поверхностях пространственно-протяженных, в том числе перколяционных структур нанографенов с атомно-гладкими краями. Однако в настоящее время такие работы еще неосуществимы из-за отсутствия способов получения нужного для них количества нанографенов с атомно-гладкими краями. Другой перспективный путь решения рассматриваемой задачи – это придание преимущественно атомно-гладкой формы краям нанографенов, уже являющихся элементами пространственно-протяженной структуры, например, перколяционной сетки в наноструктурированном углеродном материале. Очевидно, что работам в указанном направлении должны предшествовать поиск и изучение свойств углеродных материалов, содержащих такие структуры.

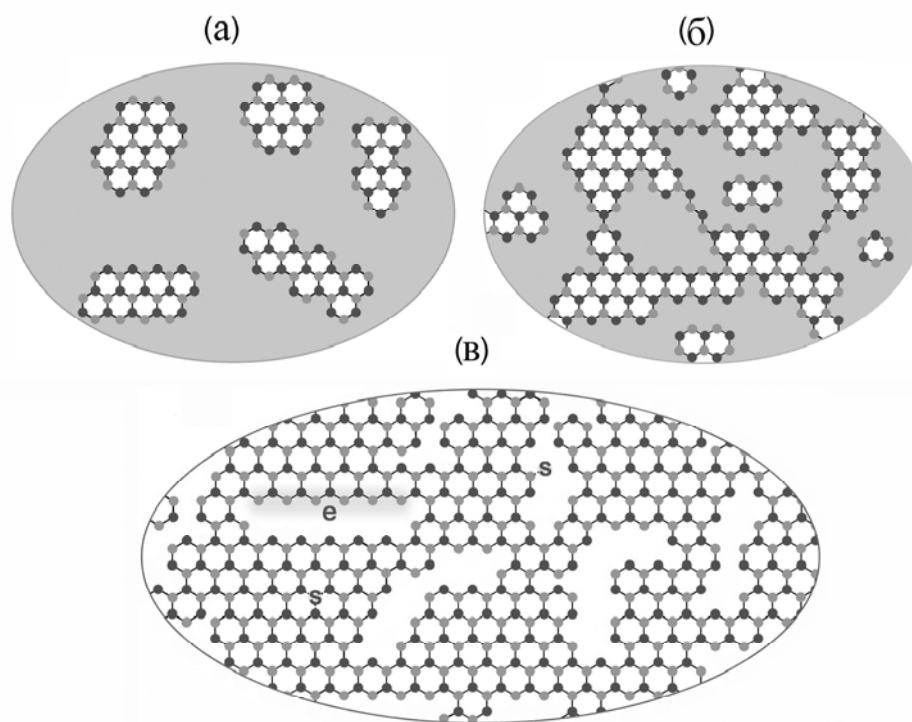


Рис. 1. Схематические изображения “островков” sp^2 -углерода в исходной пленке оксида графена (а), их электрически-связанных перколяционных кластеров в частично восстановленном оксиде графена (б) и нанофрагментированном оксиде графена (в).

Точки и серый фон отвечают атомам углерода в состоянии sp^2 -гибридизации и областям матричного (окисленного) sp^3 -углерода, соответственно. Буквами “s” и “e” обозначены локализованные электроны (спины) и подвижные электроны π -состояний, стабилизированных на зигзагообразном краю одной из многоатомных вакансий углеродной сетки (на краю нанографена), соответственно.

Атомы углерода разных подрешеток графена окрашены в разные оттенки серого.

В данном докладе мы сообщаем об обнаружении различных пространственно протяженных структур наноразмерных π -сопряженных областей и фрагментов углеродного каркаса в пленках оксида графена (ОГ) и его термически восстановленных производных и о результатах их исследований набором физических методов. Одним из основных результатов указанных исследований стало выявление в некоторых из термически восстановленных производных ОГ с наноструктурированным углеродным каркасом двумерных перколяционных сетей электрически-связанных нанографенов с аномально большой плотностью состояний носителей тока вблизи уровня Ферми, что свидетельствует о присутствии в них специфических π -электронных состояний, которые могут быть стабилизированы на зигзагообразных участках линий разрыва углеродной сетки – на зигзагообразных краях нанографенов (Рис. 1). Сделан вывод о потенциальной пригодности найденных производных ОГ для формирования в них перколяционных структур нанографенов с преимущественно зигзагообразными краями.

Авторы признательны к.х.н. Герасименко А.В., к.х.н. Звереву Г.А. и к.х.н. Курявому В.Г. (Институт химии ДВО РАН) за предоставленные спектры рентгеновской дифракции, КР-спектроскопии и СЭМ-изображения изученных образцов, к.ф.-м.н. А.С. Богомякову (Международный томографический центр СО РАН) за данные по магнитной восприимчивости.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Kinikar A., Sai T.P., Bhattacharyya S., Agarwala A. et al. Quantized edge modes in atomic-scale point contacts in graphene // *Nature Nanotech.* 2017. Vol. 12, No. 6. P. 564–568.
2. Magda G., Jin X., Hagymasi I., Vancso P. et al. Room-temperature magnetic order on zigzag edges of narrow graphene nanoribbons // *Nature.* 2014. Vol. 514, No. 7524. P. 608–611.
3. Seitsonen A.P., Saitta A.M., Wassmann T. et al. Structure and stability of graphene nanoribbons in oxygen, carbon dioxide, water, and ammonia // *Phys. Rev. B.* 2010. Vol. 82. Article number: 115425.
4. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K. et al. Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination // *Phys. Rev. B.* 2013. Vol. 87. Article number: 115427.
5. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S. et al. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 5145–5154.
6. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19. P. 26957–26968.
7. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. Graphene oxide and its thermally reduced nanostructured derivatives: synthesis and comprehensive study of properties // *Russian J. Inorganic Chemistry.* 2020. Vol. 65, No. 1. P. 131-144.

ФИЗИКА И ХИМИЯ АТОМНО-ГЛАДКИХ КРАЕВ ГРАФЕНА

Зиятдинов А.М.

Институт химии ДВО РАН, г. Владивосток

ziatdinov@ich.dvo.ru

Графен - это аллотроп углерода с бесконечной двумерной атомно-тонкой сотовидной структурой [1]. В решетке графена $2s$, $2p_x$ и $2p_y$ орбитали от каждого атома углерода гибридизуются в три sp^2 -орбитали, каждая из которых образует σ -связь со смежным атомом. Оставшиеся негибридизованные p_z -орбитали, перпендикулярные решетке графена, образуют сопряженную сеть π -связей, делокализованные электроны которой ответственны за уникальные электронные свойства графена, в частности, за скорость переноса, которая всего в 300 раз меньше скорости света [1, 2]. Реальный графен имеет конечные латеральные размеры, поэтому его свойства зависят от формы и химического состояния краев.

Нарушение ароматичности решетки графена путем создания краев, радикально изменяет его свойства [3]. Край в графене формируется в результате разрыва s -связей между смежными атомами углерода π -сопряженной сетки. В зависимости от ориентации края относительно сотовой структуры возможны две его основные конфигурации: зигзагообразная или креслообразная [4]. Край может развиваться не только вдоль особого кристаллографического направления и потому может иметь более сложную геометрию, с чередующимися зигзагообразными и креслообразными сегментами, которую в литературе называют «хиральной».

Ненасыщенность p_z -орбиталей и разрыв π -сопряжения увеличивают энергию электронов в любой краевой позиции графена, что является причиной их повышенной химической активности и специфических физических свойств [3-5]. В отсутствие реагентов (т.е. в идеальном вакууме) все атомы на краях графена являются двойными радикалами, поскольку они имеют ненасыщенные sp^2 и p_z -орбитали. Однако системы π -сопряжения на краях графена зигзагообразной, креслообразной и хиральной конфигураций существенно отличаются друг от друга, что приводит к отличиям их реакционной активности и электронных характеристик. Свойства графена зависят также от природы химических групп, присоединенных к краевым атомам углерода. В частности, химическая функционализация краев может повысить p - или n -легирование, приводя к изменению электропроводящих свойств графена.

На зигзагообразном краю графена p_z -электроны стабилизированы на каждом краевом атоме, что обеспечивает устойчивую синглетную радикальную конфигурацию краевых атомов, ответственную за т.н. «краевую π -электронную зону» с острым максимумом плотности состояний на уровне Ферми, совпадающем по энергии с точкой Дирака (т.н. топологическая нулевая мода) [3, 6]. Электроны этой зоны обладают особыми квантово-механическими свойствами, потенциально способными инициировать нетривиальные физические явления (магнитное упорядочение, сверхпроводимость, высокотемпературная дробно-квантованная проводимость, спин-зависимый транспорт и др.). При некоторых условиях энергия этих электронов может понизиться за счет плоской реконструкции шестиугольных бензольных колец в пятиугольные и семиугольные структуры [7].

Вблизи креслообразных краев сотовидных углеродных структур нет дисбаланса между двумя π -электронными подрешетками графена, по этой причине около них не существует и краевая π -электронная зона. Однако нанографенам с креслообразными краями также присущи перспективные качества. В частности, они являются полупроводниками [8]. Причем ширина их энергетической щели, порожденной квантовым размерным эффектом, изменяется обратно пропорционально латеральным размерам частицы [8]. На креслообразном краю графена энергия p_z -электронов также может понизиться за счет образования тройных связей между внешними атомами углерода [9]. Химическая функционализация краев графена может радикально изменить их свойства. В частности, при определенной химической модификации креслообразных краев

графена около них также стабилизируется краевая π -электронная зона с нетривиальными квантовыми свойствами [10].

Влияние краев сотовидной углеродной структуры на её электронное строение и свойства ожидаемо растет по мере уменьшения её латеральных размеров [3, 8, 11, 12]. При заданных нанометрических латеральных размерах частицы (нанографена или нанографеновой ленты) наличие и степень проявления её особых квантовых свойств всецело определяются формой и химическим состоянием её краев. Поэтому эксперименты и расчеты, нацеленные на получение новых знаний о физико-химических свойствах краев сотовидных углеродных структур, о характере и степени влияния формы краев и видов их химической функционализации на свойства графена и его производных с нанометрическими латеральными размерами, критически важны как для фундаментальной науки об этих структурах, так и для решения задач их практического применения.

В настоящем докладе делается краткий обзор методов физической и химической функционализации краев сотовидных углеродных структур (графена и нанографенов), специфических квантовых свойств электронов краевых состояний, данных о влиянии краев на электронное строение и свойства рассматриваемых углеродных структур, а также эффективных методов характеристики их краев.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V. et al. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306. P. 666–669.
2. Katsnelson M.I. Graphene: carbon in two dimensions // Mater. Today. 2007. Vol. 10. P. 20–27.
3. Nakada K., Fujita M., Dresselhaus G. & M.S. Edge state in graphene ribbons: nanometer size effect and edge shape dependence // Phys. Rev. B. 1996. Vol. 54. P. 17954–17961.
4. Jia X, Hofmann M., Meunier V., Sumpter B.G. et al. Controlled formation of sharp zigzag and armchair edges in graphitic nanoribbons // Science. 2009. Vol. 323. P. 1701-1705.
5. Okada S. Energetics of nanoscale graphene ribbons: Edge geometries and electronic structures // Phys. Rev. B. 2008. Vol. 77. Article number: 041408.
6. Ziatdinov M., Fujii S., Kusakabe K. et al. Visualization of electronic states on atomically smooth graphitic edges with different types of hydrogen termination // Phys. Rev. B. 2013. Vol. 87. Article number: 115427.
7. Koskinen P., Malola S., Hakkinen H. Self-passivating edge reconstructions of graphene // Phys. Rev. B. 2009. Vol. 80. Article number: 073401.
8. Son Y.-W., Cohen M.L., Louie S.G. Energy gaps in graphene nanoribbons // Phys. Rev. Lett. 2006. Vol. 97. Article number: 216803.
9. He K., Lee G.-D., Robertson A.W. et al. Hydrogen-free graphene edges // Nat. Commun. 2014. Vol. 5. Article number: 3040.
10. Ziatdinov M., Lim H., Fujii S. et al. Chemically induced topological zero mode at graphene armchair edges // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 5145–5154.
11. Ziatdinov A.M., Skrylnik P.G., Saenko N.S. The influence of an adsorbate and edge covalent bonds on topological zero modes in few-layer nanographenes // Phys. Chem. Chem. Phys. 2017. Vol. 19. P. 26957–26968.
12. Ziatdinov A.M., Saenko N.S., Skrylnik P.G. Graphene oxide and its thermally reduced nanostructured derivatives: synthesis and comprehensive study of properties // Russian J. Inorganic Chemistry. 2020. Vol. 65, No. 1. P. 131-144.

ГРАФЕН-СОДЕРЖАЩИЙ АЛЮМИНИЙ-ОКСИДНЫЙ НОСИТЕЛЬ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА СПИРТОВ ИЗ СО И Н₂

Зорин М.Ю.^{1,2}, Трусова Е.А.², Кириченко А.Н.³, Коган В.М.⁴, Вартамян М.А.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева», г. Москва

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

³ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк

⁴ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук, г. Москва

michael.zorinzor@gmail.com

Нанесенные на Al₂O₃ катализаторы без благородных металлов остаются наиболее востребованными для получения спиртов из СО и Н₂. Однако проблема увеличения доли жидкой фракции и доли спиртов C₂₊ в ней по-прежнему остается актуальной. Нанесенный на Al₂O₃ модифицированный MoS₂ является одним из основных промышленных катализаторов, часто модифицированный калием. Это связано с его устойчивостью к отравлению серой, низким коксообразованием и высокой каталитической активностью в синтезе высших спиртов с высокой селективностью по этанолу [1]. Было показано, что на каталитическую активность MoS₂ и селективность процесса влияют дисперсность, ее взаимодействие с носителем и кислотность поверхности носителя [2,3]. Было показано, что углеродное покрытие наночастиц Al₂O₃ может действовать как оболочка нанореактора и быть проницаемым для молекул газовой фазы или паров, что позволяет инициировать различные каталитические реакции внутри нанореактора [4]. Кроме того, углеродное покрытие способно предотвращать спекание наночастиц внутри оболочки при повышении температуры, и, значит, стабилизировать их дисперсность [5].

Нами предложен способ нанесения листов бескислородного графена на порошок гамма-Al₂O₃ с целью получения модифицированного носителя для катализатора синтеза спиртов (K-CoMoS₂) из СО и Н₂. Для нанесения покрытия на частицы порошка была использована суспензия графена в изопропанол, полученная сонохимическим методом из синтетического графита. Разработанный способ позволяет получать, сохранять и наносить бескислородный графен на частицы порошка с сохранением электронных свойств графена в составе композитного порошка. Содержание графена на носителе составляло 1.3 мас.%, по данным элементного анализа. На него наносили модифицированный калием и кобальтом сульфид молибдена. Полученная суспензия графена, покрытый графеном носитель и синтезированный катализатор были охарактеризованы с использованием комплекса инструментальных методов, включающего СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопию, элементный анализ.

На Рис. 1а показана микрофотография порошка готового катализатора, полученная с помощью СЭМ, хорошо видны частицы модифицированного сульфида. Рис. 1б схематично показывает структуру поверхности катализатора: кристаллиты Al₂O₃ покрыты графеновым листом, на который нанесены каталитически-активные частицы, «столбики» K-CoMoS₂. Особенностью структуры синтезированного катализатора заключается в том, что благодаря наличию листа графена между поверхностью носителя и сульфидом молибдена ослаблено их взаимодействие. Возникает вопрос: как это взаимодействие отражается на каталитической активности системы в синтезе спиртов из СО и Н₂?

Тестирование катализатора K-CoMoS₂/графен-Al₂O₃ и сравнение полученных результатов с результатами для аналогичных катализаторов на чистом гамма-Al₂O₃, активированном угле и зауглероженном Al₂O₃ показали, что модифицированный по нашему способу носитель обеспечивает более эффективную работу системы при одинаковом содержании каталитической фазы: выход спиртов C₁-C₄ выше на 26-27%, чем на активированном угле, и в 2-2,5 раза выше, чем на чистом и зауглероженном традиционным образом Al₂O₃. Установлено, что графен-содержащий катализатор практически не подвергается зауглероживанию и не теряет активности в течение длительной работы, что выгодно отличает его от известных каталитических систем, используемых в настоящее время.

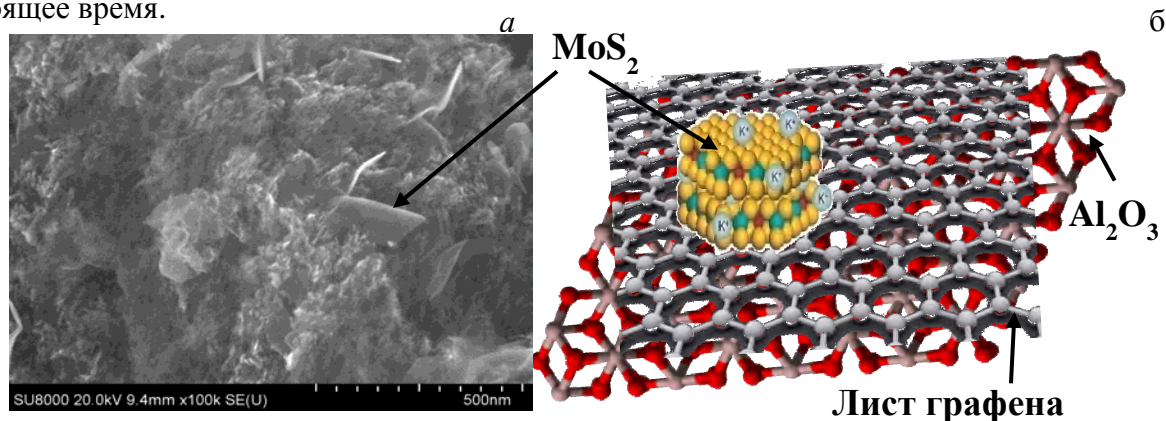


Рис. 1. Микрофотография (СЭМ) поверхности катализатора K-CoMoS₂/графен-Al₂O₃ (а) и схематичное изображение взаимного расположения компонентов нанесенного на модифицированный графеном гамма-Al₂O₃ (б).

Таким образом, разработанный способ получения модифицированного носителя позволяет синтезировать каталитические системы с повышенной активностью в процессах с участием водорода, в частности, в синтезе спиртов C₁-C₄ из CO и H₂. Модификация носителя графеновыми листами без кислород-содержащих функциональных групп изменяет кислотность поверхности носителя, влияет на скорость обменных процессов с участием водорода и предохраняет носитель от зауглероживания.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus, and D. C. Koningsberger, The Sulfidation of γ -Alumina and Titania Supported (Cobalt)Molybdenum Oxide Catalysts Monitored by EXAFS, *J. Catal.*, 171, 115-129 (1997).
2. M. R. Morrill, N. T. Thao, P. K. Agrawal, C. W. Jones, R. J. Davis, H. Shou, D. G. Barton and D. Ferrari, Mixed MgAl Oxide Supported Potassium Promoted Molybdenum Sulfide as a Selective Catalyst for Higher Alcohol Synthesis from Syngas: MoS₂/K₂CO₃ on Mixed Metal Oxides for Higher Alcohol Synthesis. *Catal. Lett.*, 2012, 142, 875-88.
3. M. R. Morrill, N. T. Thao, H. Shou, R. J. Davis, D. G. Barton, D. Ferrari, P. K. Agrawal and C. W. Jones, Origins of Unusual Alcohol Selectivities over Mixed MgAl Oxide-Supported K/MoS₂ Catalysts for Higher Alcohol Synthesis from Syngas, *ACS Catal.*, 2013, 3, 1665-1675. <https://doi.org/10.1021/cs400147d>
4. A.M. Volodin, V.I. Zaikovskii, R.M. Kenzhin, A.F. Bedilo, I.V. Mishakov, A.A. Vedyagin, Synthesis of nanocrystalline calcium aluminate C12A7 under carbon nanoreactor conditions, *Mater. Lett.*, 2017, 189, 210-212.
5. A.M. Volodin, A.F. Bedilo, I.V. Mishakov, V.I. Zaikovskii, A.A. Vedyagin, R.M. Kenzhin, V.O. Stoyanovskii, K.S. Golohvast, Carbon Nanoreactor for the Synthesis of Nanocrystalline High Temperature Oxide Materials, *Nanotechnol. Russ.*, 2014, 9, 700-706. DOI: 10.1134/S1995078014060184.

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА Al_2O_3

Зорин М.Ю.^{1,2}, Трусова Е.А.¹, Титов Д.Д.¹, Кириченко А.Н.³, Вартанян М.А.¹

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

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

³ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк

michael.zorinzor@gmail.com

Гибридные наноструктуры на основе графена и Al_2O_3 представляют большой интерес для разработчиков и исследователей новых материалов для электродов литий-ионных аккумуляторов, электропроводящих покрытий, устройств хранения данных, гибких преобразователей энергии, суперконденсаторов, транзисторов, (фото)катализаторов, солнечных элементов, сенсоров, топливных элементов и электрохромных устройств [1,2]. Однако несколько узких мест препятствуют их повсеместному использованию в качестве функциональных материалов, это – хрупкость, высокая чувствительность к микродефектам, низкие электропроводность и усталостная прочность [3,4]. К сожалению, при спекании композита графен часто агрегируется, и это может привести к появлению микротрещин, пузырьков, разделению или анизотропному распределению [5]. Такие структурные дефекты снижают эксплуатационные свойства композитов, так как они приводят к низкой структурной стабильности, плохой усталостной долговечности, повышению порогового значения электро- и теплопроводности. При синтезе керамических композитов графеновые листы демонстрируют преимущества по сравнению с углеродными нанотрубками, поскольку благодаря 2D-структуре они обеспечивают более высокий контакт между слоями.

В представленной работе мы предлагаем метод моделирования композитной структуры на наноуровне. Путем сочетания золь-гель и сонохимических методов синтезирован гибридный наноструктурированный порошок, механизм формирования которого основан на химическом взаимодействии отслоившихся бескислородных листов графена [6] и частиц свежеприготовленного Al-содержащего золя. Особенностью способа синтеза является то, что кристаллизация Al_2O_3 происходит на листах графена. В результате термообработки смешанного геля происходит формирование композитной структуры, в которой, по данным колебательной спектроскопии (КРС, ИКС, РФЭС), отсутствуют химические связи между оксидом металла и графеном. Фиксация графеновых листов в композитной структуре защищает их от окисления, способствует поддержанию sp^2 -электронной системы и обеспечивает полное сохранение уникальных свойств графена. Линейные размеры его листов в композите не превышают нескольких нанометров, а доля в композите не превышает 1,7 мас.%. Исследовано влияние добавки графена на физико-химические свойства нанопорошка Al_2O_3 , предложен механизм формирования композитной наноструктуры в смешанном коллоиде. Фазовый состав и морфология полученных образцов были охарактеризованы с использованием РФА, ПЭМ и ПЭМ высокого разрешения (ПЭМВР).

Установлено, что в композите листы графена частично защищают кристаллиты $\gamma-Al_2O_3$ от деформации и фазового перехода в области температур до $1130^\circ C$. Доля γ -модификации в композите повышается по сравнению с чистым нано- Al_2O_3 с 1 до 7 мас.%; при этом дисперсность α -модификации повышается практически на порядок, и размер ее кристаллитов составляет ~ 4 нм.

Качественное подтверждение присутствия углерода в композите было получено с использованием ПЭМВР с элементным анализом выделенной области (Рис. 1). На Рис. 1а, показывающем площадь поверхности композита, тонкие листы графена (вероятно, не более 3 слоев) не видны, поскольку они прозрачны для электронного пучка. Однако плотность упаковки

кристаллитов оксида алюминия и их упорядоченное расположение указывают на то, что в композите присутствует специфическая матричная структура; и, как показано на Рис. 1б, только углерод может обеспечить этот эффект.

В Таблице 1 приведены расчетные параметры сжимаемости для порошков композита графен- Al_2O_3 и чистого Al_2O_3 . Тангенс угла линейных участков обеих кривых равен модулю сжимаемости, который для композита выше более чем в 2 раза по сравнению с чистым Al_2O_3 . Предельное значение линейной деформации композита более чем на четверть ниже, чем для чистого Al_2O_3 , при этом коэффициент сжимаемости для композита в 1,85 раза меньше, чем для чистого Al_2O_3 .

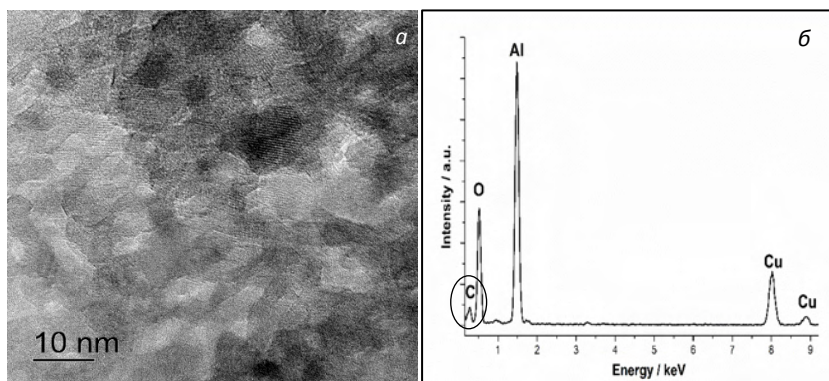


Рис. 1. Микрофотография (ПЭМВР) композита графен- Al_2O_3 (а) и элементный анализ выделенной области (б).

Таблица 1

Параметры сжимаемости нанопорошков графен- Al_2O_3 и Al_2O_3

Порошок	Модуль сжимаемости, МПа	Предельное значение линейной деформации сечения, %	Коэффициент сжимаемости, Па ⁻¹
Графен- Al_2O_3	39.2	20.8	2.21E-05
Al_2O_3	17.8	26.5	4.09E-05

Таким образом, предложенный способ позволяет добиться равномерного распределения графена в объеме композита на основе Al_2O_3 и избежать его агломерации. Установлено, что даже 1,7 мас.% графена вызывает значительные изменения реологических свойств нанопорошка Al_2O_3 и приводит к снижению его сжимаемости. Проведенное нами конструирование морфологии и первые реологические исследования композита позволяют предположить, что такие порошки будут перспективным сырьем для получения керамики с пониженной плотностью и повышенными прочностью и ударной вязкостью.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554_a.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Porwal, S. Grasso, M. J. Reece. Adv. Appl. Cer. 2013, 8, 443-454.
2. E.A. Trusova, K.V. Kotsareva, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, A.A. Ashmarin, I.A. Perezhogin. Diamond & Related Materials. 2018, 85, 23-36.
3. X. Wang, L. Liu, Z. Niu, Mater. Chem. Front. 2019, 3, 1265-1279.
4. E. Cui, J. Zhao, X. Wang, J. Sun, X. Huang, C. Wang, Cer. Int. 2018, 44, 13538-13543.
5. M.C. Hsiao, C.C. Ma, J.C. Chiang, K.K. Ho, T.Y. Chou, X. Xie, C.H. Tsai, L.H. Chang, C.K. Hsieh, Nanoscale, 2013, 5, 5863-5871.
6. E.A. Trusova, K.V. Kotsareva, A.N. Kirichenko, S.S. Abramchuk, I.A. Perezhogin. Adv. Mat. Scie. Eng. 2018, 2018, ID 6026437 (11p).

ПОЛУЧЕНИЕ, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА БОРА И ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНОЙ СМОЛЫ

Каплан И.М.¹, Данилов Е.А.², Лебедева М.В.¹

¹ "РТУ МИРЭА", г. Москва

² АО "НИИГрафит", г. Москва

hwmpokent@yandex.ru

В работе были получены полимерные композиционные материалы на основе нитрида бора и фенолформальдегидной смолы. Использовалась технология, растворения связующего с последующей отгонкой растворителя в совокупности с горячим прессованием. Технология позволила получить образцы ПКМ в широком диапазоне объемного содержания: от 5 до 85% и плотностью от 1,4 до 1,85 г/см³.

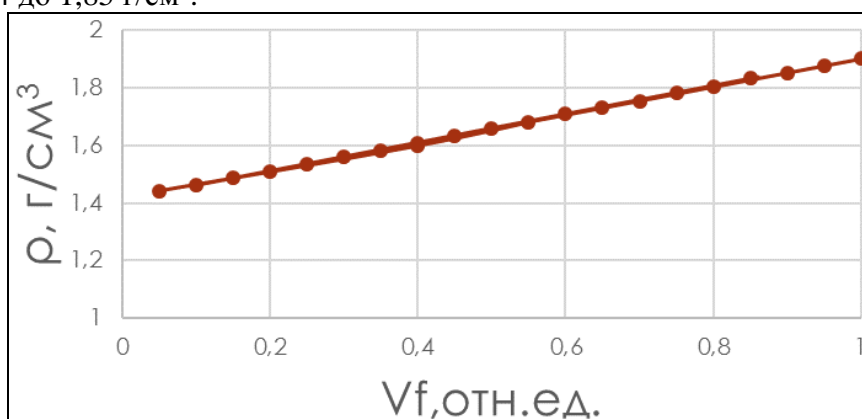


Рис. 1. Зависимость плотности полученных ПКМ от объемного содержания в них наполнителя – нитрида бора

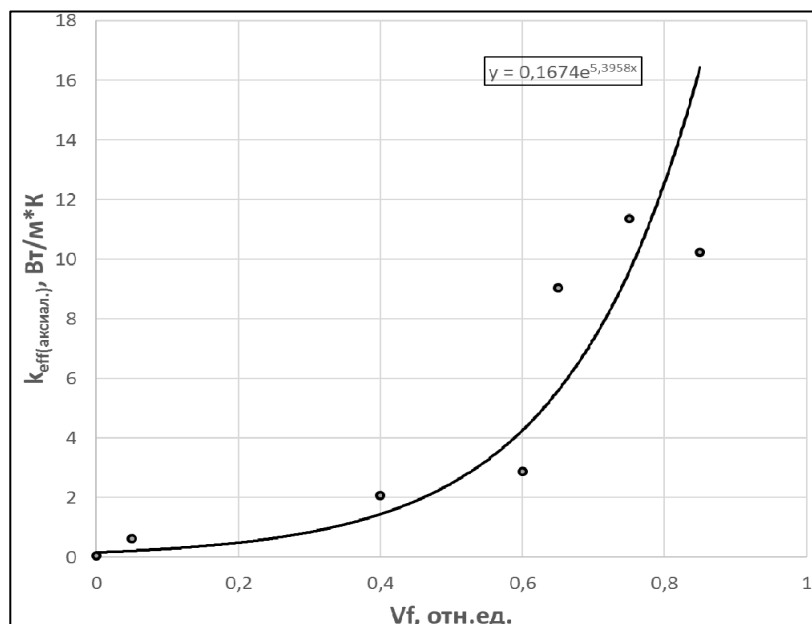


Рис.2 Зависимость аксиальной эффективной теплопроводности от объемного содержания наполнителя

Значения эффективной теплопроводности были рассчитаны по формуле для аксиальной симметрии

$$K_{\text{аксил.}} = \frac{2k_x + k_y}{3}, \quad k_x = k_y \quad (1)$$

Результаты исследований

V_f , отн.ед.	$k_{eff} \parallel$, Вт/м*К	$K_{eff} \perp$, Вт/м*К
0,05	1,20	0,7
0,4	2,54	1,86
0,6	3,25	2,11
0,65	13,10	7,00
0,75	16,90	8,60
0,85	15,10	7,80

Эффективная теплопроводность по двум направлениям была измерена методом стационарного теплового потока. Методика определения коэффициента теплопроводности при температуре от 293К до 303К. МИ 00200851-125-2007.

В ходе моделирования теплопроводности были рассмотрены следующие модели, описывающие изменение теплопроводности в полимерных композитах: модель Максвелла-Эукена, модель Хашина-Штрикмана, а также модель Карусо.

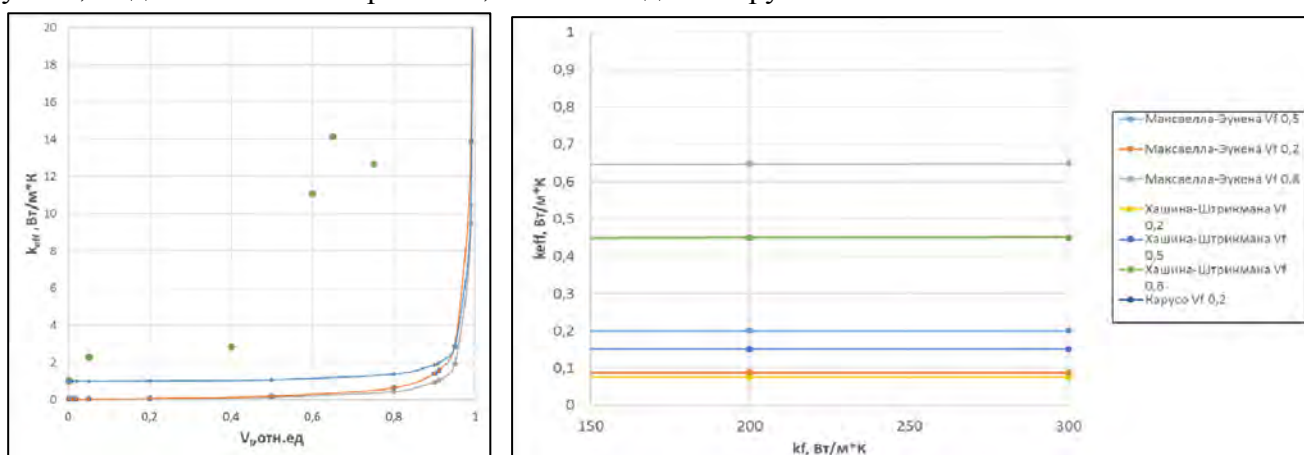


Рис.3 Сравнение эффективной теплопроводности теоретических моделей Хашина-Штрикмана, Максвелла-Эукена и Карусо с полученными экспериментальными данными в зависимости от объемного содержания наполнителя (а), Зависимость эффективного коэффициента теплопроводности от коэффициента теплопроводности наполнителя (б).

Как видно из рисунка 3(а), теоретически рассчитанные значения теплопроводности лежат ниже экспериментально полученных, это связано с тем, что в моделях не учитывается образование каркаса из частиц нитрида бора при высоком содержании наполнителя, наличие которых резко повышает теплопроводность ПКМ. На рисунке 3(б) показано, что во всех рассмотренных моделях нет учета теплопроводности наполнителя, так как при его изменении в 8 раз (от 50 до 400 Вт/м*К не происходит увеличения эффективной теплопроводности композита.

В ходе выполнения данной работы было установлено, что полученные зависимости теплопроводности ПКМ от объемного содержания нитрида бора неадекватно описываются теоретическими моделями, особенно при высоких значениях объемного содержания наполнителя. Необходим поиск более адекватных моделей.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта "Университетский" Централизованного фонда РТУ МИРЭА № НИЧ-45.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никитин, Д.А. Модельные представления о теплопереносе в полимерных нанокompозитах. / Д.А. Никитин. – Материалы, технологии, инструменты. – 2017. – С. 22-38
2. Степанов, В.В. Влияние свойств компонентов на эффективную теплопроводность полимерных композиционных материалов. / В.В. Степанов, Ю.К. Петреня, А.М. Андреев. – Научно-технические ведомости СПбГПУ. Физико-математические науки. – 2018. – С. 85–94.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НОВЫХ ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ БЕСКИСЛОРОДНОГО ГРАФЕНА И ФТАЛОЦИАНИНА АЛЮМИНИЯ

Клименко И.В.¹, Лобанов А.В.^{1,2}, Трусова Е.А.³, Щеголихин А.Н.¹

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

² Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, г. Москва

inna@deom.chph.ras.ru

Гибридные структуры на основе бескислородного графена и фталоцианинов представляют большой интерес для разработчиков и исследователей новых материалов, так как данные системы могут применяться в различных областях науки и техники, в том числе в качестве оптических хемосенсоров, полупроводников, электро- и фотокатализаторов различных химических реакций, электролюминесцентных материалов, фотосенсибилизаторов для фотодинамической терапии онкологических заболеваний и других. Синтез таких структур стал возможен благодаря доступности и перспективности использования графена в сочетании с органическими хромофорами. Благодаря уникальным физико-химическим свойствам графена (высокие электро- и теплопроводность, хорошие механические характеристики, большая удельная поверхность, химическая инертность), гибридные системы на его основе обладают значительной электропроводностью, механической прочностью, а также биосовместимостью и отсутствием токсичности.

В данной работе были синтезированы новые гибридные системы на основе графена, полученного в водно-органической среде при сочетании золь-гель и сонохимического методов [1], и фталоцианина алюминия в N,N-диметилформамиде (ДМФА) и его смеси с водой (ДМФА-вода) [2]. Базовый раствор металлокомплекса фталоцианина (AlClPc, Acros Organics, США) с концентрацией $1.18 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили путем растворения сухой навески AlClPc (0.0152 г) в 20 мл ДМФА и при необходимости разбавляли перед проведением эксперимента (на 8 мл ДМФА или ДМФА-вода брали 0.02 мл базового раствора AlClPc). Гибридные системы получали следующим образом: в 2 мл раствора AlClPc в ДМФА, полученного после разбавления базового раствора металлокомплекса фталоцианина, последовательно, методом титрования, добавляли от 0.1 мл до 1 мл суспензии графена в ДМФА или в его смеси с водой (на 30 мл воды брали 1.5 мл ДМФА) с интервалом в 0.1 мл. Физико-химические свойства полученных систем были исследованы с помощью различных методов: оптическая спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света, ИК-спектроскопия. При изучении исходных образцов суспензий графена методом ПЭМ было подтверждено присутствие графена как в суспензиях с ДМФА, так и его смеси с водой. Наличие графена в обеих суспензиях было подтверждено также методами спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и ИК-спектроскопии. Данные по оптическому поглощению AlClPc в водном растворе ДМФА (раствор фталоцианина без графена) свидетельствуют об агрегационном поведении AlClPc, а именно о резком уменьшении количества мономеров AlClPc в водном растворе ДМФА и значительном увеличении количества Н-агрегатов AlClPc (рис. 1). Кроме того, наличие поглощения в области 700-850 нм и появление небольших пиков в области 705-780 нм свидетельствует об образовании довольно редко наблюдаемых J-агрегатов фталоцианина алюминия в водном растворе ДМФА.

При введении суспензий графен-ДМФА и графен-ДМФА-вода методом титрования в систему AlClPc-ДМФА происходят значительные изменения в электронных спектрах поглощения

(рис. 2). При добавлении в систему АІСІРс-ДМФА суспензии графена в ДМФА (рис. 2а) наблюдается сильное светорассеяние, причем с увеличением концентрации графена в системе оно увеличивается благодаря присутствию в суспензии графен-ДМФА коллоидных частиц графена довольно крупного размера (100 - 200 нм, по данным ПЭМ).

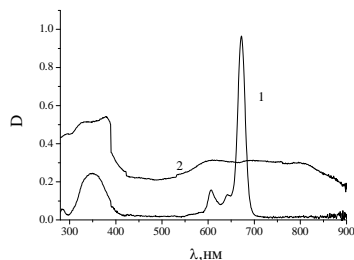


Рис. 1. Спектр оптического поглощения АІСІРс в ДМФА (1) и водном растворе ДМФА (2)

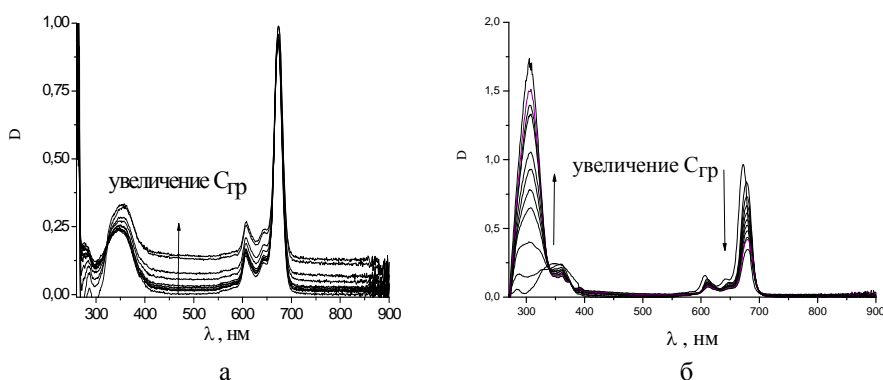


Рис. 2. Спектры оптического поглощения системы АІСІРс-графен-ДМФА (а); спектры оптического поглощения системы АІСІРс-графен-ДМФА-вода (б)

Наиболее значимые изменения происходят при введении в систему суспензии графена в водном растворе ДМФА (рис. 2б). По сравнению с данными на рис. 1 (кривая 2) наблюдается интенсивное поглощение в области 230-350 нм с максимумом при ~302 нм, являющееся комбинацией В-полосы монофталоцианинов и переходов $\pi \rightarrow \pi^*$ в С=С связи графена, отсутствует поглощение из-за рассеяния света и отсутствует поглощение в области 700-850 нм, что является критерием образования аддукта – продукта прямого присоединения молекул АІСІРс к графену.

На основании всех полученных данных доказано, что графен играет роль зарядокompенсирующего лиганда, частично разделяющего макроциклы, и способствует стабилизации фталоцианина алюминия в виде мономеров, обладающих, в отличие от агрегатов, фотохимическими и люминесцентными свойствами.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonocchemistry techniques // *Diamond and Related Materials*. 2018. №85 P. 23–36
2. Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А. и др. Новые гибридные структуры на основе бескислородного графена и фталоцианина алюминия: получение и физико-химические свойства // *Хим. физика*. 2019. №12. С.74-79

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАФЕНА, ПОЛУЧЕННОГО СОНОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ В N,N-ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ И ЕГО СМЕСИ С ВОДОЙ

Клименко И.В.¹, Трусова Е.А.², Щеголихин А.Н.¹, Юрина Л.В.¹, Лобанов А.В.^{1,3}

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

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

³ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, г. Москва

inna@deom.chph.ras.ru

Новые углеродные материалы, такие как нанотрубки, фуллерены, графены благодаря своим выдающимся физико-химическим свойствам вызывают огромный интерес при производстве органических электронных устройств для фотовольтаики, биосенсоров и биосовместимых композитных материалов для биологических и биомедицинских применений. Среди этих типов материалов графен и его производные имеют значительные преимущества, так как отличаются большой удельной поверхностью, высокой подвижностью электронов и значительным коэффициентом оптического пропускания, которые обусловлены однослойной двумерной гомогенной структурой, образованной из sp^2 -гибридизованных атомов углерода, связанных ковалентными связями в правильных гексагонах длиной 0,142 нм. Фундаментальной проблемой является получение чистого бескислородного графена, обладающего уникальными электрическими, механическими, оптическими и тепловыми свойствами. В настоящее время бескислородный графен, содержащий несколько слоев или монослой, может быть получен несколькими способами, например, механическим шелушением, эпитаксиальным ростом с поверхности SiC, химическим осаждением из паровой фазы и т.д.

В данной работе мы демонстрируем новую методику синтеза бескислородного графена, полученного в органической и водно-органической средах с использованием сонохимического метода [1, 2]. Листы графена получали путем ультразвуковой эксфолиации с поверхности порошкообразного синтетического графита в жидкой среде. Исходный порошок графита состоял из частиц с размерами 600-800 мкм и имел чистоту 99,99%; в качестве жидкой среды использовали дважды дистиллированный N,N-диметилформамид (ДМФА) или его смесь с водой при объемном отношении 1/20. Графитовый порошок (0,5 г) смешивали с 30 мл ДМФА или 30 мл раствора ДМФА-вода (деионизированную воду получали в системе Raifil с обратным осмосом). Затем значение pH среды довели до значения 3 добавлением HNO_3 . Ультразвуковую обработку графитового порошка в среде ДМФА-вода или ДМФА проводили на воздухе в ультразвуковой ванне Sonoswiss SW1H мощностью 200W при температуре жидкой фазы около 60°C. Продолжительность ультразвуковой обработки графита составляла 15 минут. Содержание графена в суспензиях составляло 1,3 мас. %.

Полученные суспензии (рис. 1а) были исследованы методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с дифракцией электронов, динамического светорассеяния, комбинационного рассеяния света и спектроскопией характеристических потерь энергии электронами.

На основании полученных данных установлено, что в обоих случаях образуется многослойный графен. Рис. 1б показывает, что в смеси N,N-диметилформамида с водой графен имеет преимущественно 3D-структуру, и размер его частиц составляет 200-300 нм. Дифракция электронов (рис.1б, вставка) соответствует так называемому графеновому кристаллу. В чисто органическом субстрате графен присутствует, главным образом, в виде листов со стороной ~200 нм и толщиной 3-5 нм. На рис. 1в показана толщина листа на изгибе; дифракция электронов,

приведенная во вставке, соответствует многослойному листу графена с переменной толщиной, состоящему из разноориентированных слоев. По данным спектроскопии характеристических потерь энергии электронами, в обоих полученных суспензиях графен не содержит кислородсодержащих функциональных групп.

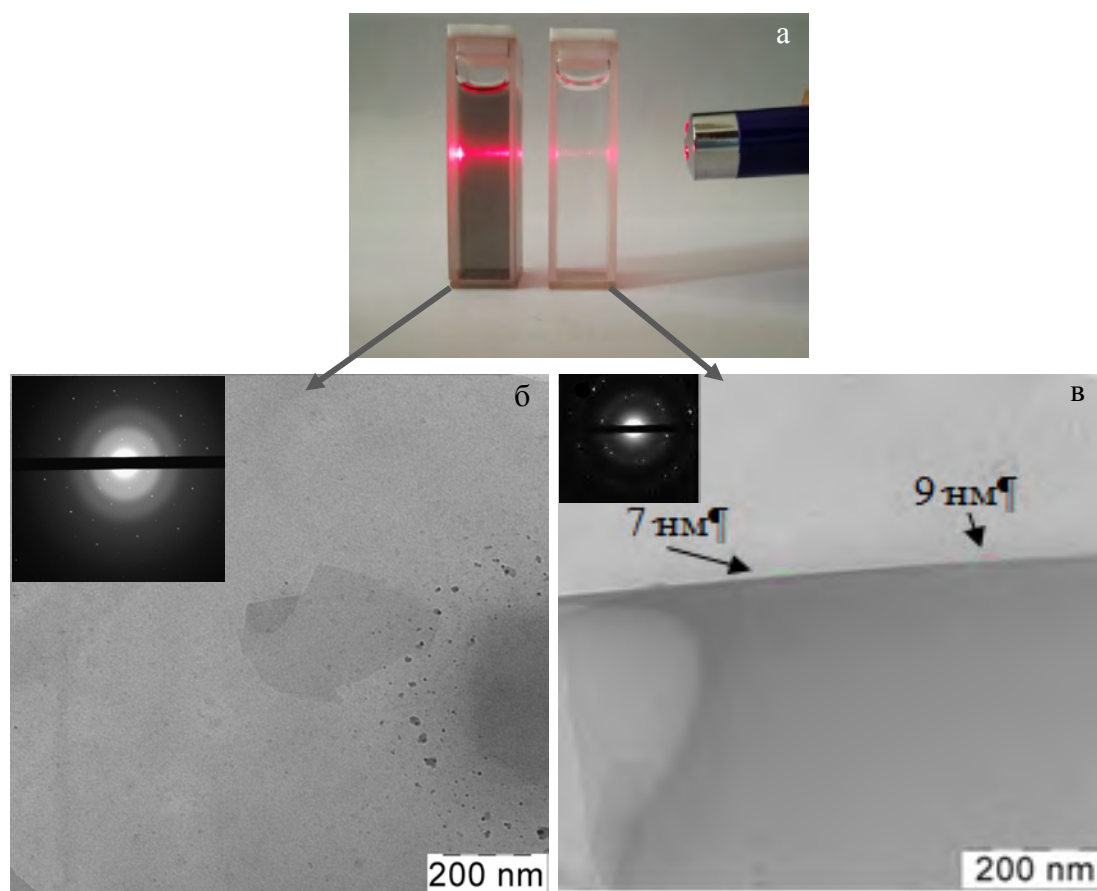


Рис. 1: а - суспензии графена в смеси ДМФА-вода (слева) и ДМФА (справа);
 б – ПЭМ-изображение для суспензии графена в смеси ДМФА-вода;
 в - ПЭМ-изображение для суспензии графена в ДМФА;
 вставки – дифракция электронов для суспензий графена в соответствующих средах

Таким образом, проведенное сравнительное исследование показало, что при ультразвуковой обработке графита состав жидкого субстрата оказывает существенное влияние на морфологию образующихся листов графена.

Исследование выполнено в рамках Государственного задания ИБХФ РАН (№ гос. регистрации 01201253304) и Государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (тема 0082–2018–0006, регистрационный номер № АААА-А18-118020890097-1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Trusova E.A., Kotsareva K.V., Kirichenko A.N., et al. Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N,N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary // Adv. Mater. Sci. Eng. 2018 (2018) article ID 6026437, 11p. DOI: 10.1155/2018/6026437.
2. Клименко И.В., Лобанов А.В., Трусова Е.А. и др. Новые гибридные структуры на основе бескислородного графена и фталоцианина алюминия: получение и физико-химические свойства // Хим. физика. 2019. Т.38. №12. С.74-79

**ФОРМИРОВАНИЕ МАССИВА МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИХ НАНОСТРУКТУР
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИОНИЗАЦИОННОГО ДАТЧИКА ГАЗА**

Климин В.С.

Южный федеральный университет, Таганрог, Россия

arezvan@sfnedu.ru

В данной исследовательской работе рассмотрено формирование массива металл-органических наноструктур на основе углеродных материалов для чувствительных элементов ионизационного датчика газа при помощи плазмохимических методов. Массив выполнен из комбинации никелевых нановискеров и углеродной наноразмерной пленки. Топология поверхности и её характеристики исследовались при помощи методов растровой электронной микроскопии. Для исследований работы устройства в нормальных условиях применялась специализированная испытательная камера при давлении 760 Торр и температуре камеры 300 К.

По результатам экспериментального ряда исследований было получено, что сформированная полезная модель анализатора обладает характеристиками чувствительности к молекулам оксида азота и донорным молекулам аммиака, этанола и парам воды.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-11019 мк.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН ЧАСТИЦАМИ МАГНЕТИТА

Корнилицина Е.В., Астафьева С.А., Лебедева Е.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

kornilicina.lena@mail.ru

В настоящее время электронные технологии развиваются достаточно быстро и требования к высокоскоростным электронным системам и устройствам приводят к улучшению характеристик электронных и телекоммуникационных устройств. Достигнутые успехи повысили уровень качества жизни людей, но также увеличилось испускаемое электромагнитное излучение, что приводит к электромагнитному загрязнению. Вследствие этого возрастающая электронизация отрицательно влияет не только на работу электронных приборов, но и на здоровье человека. Вышеописанная проблема электромагнитного загрязнения, обуславливает актуальность создания радиопоглощающих материалов, способных блокировать излучение с помощью барьеров из проводящих и магнитных материалов, с широкой областью применения.

На данный момент большое количество научных исследований направлено на разработку конструкционных материалов с экранирующей способностью (полиуретановые, эпоксидные системы и т.д.). В рамках нашей работы, в качестве матрицы использовалась эпоксидиановая смола, которая имеет широкий спектр применений, благодаря своим превосходным механическим свойствам, низкой стоимости, хорошей адгезии и химической стойкости. Так как данный материал считается электрическим изолятором и, следовательно, прозрачен для электромагнитных волн, то необходимо ввести проводящие наполнители, такие как углеродные материалы, ферриты и т.д.

Известно, что электромагнитное поле имеет две составляющие: электрическую и магнитную. Для эффективного экранирования необходимо ослабить обе составляющие излучения. В данной работе в качестве электрической составляющей использовали углеродное волокно vCF-163 (Германия), а в качестве магнитной – магнетит (Fe_3O_4). Известно, что при их совместном использовании коэффициент поглощения заметно увеличивается.

Модифицирование углеродного волокна производили в водном коллоиде магнетита с помощью ультразвуковой обработки в течение 1 часа на приборе Sonopuls HD 3200 (Bandelin, Германия) с последующей сушкой при 100°C в течение 24 часов. С помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG (FEI, США) изучена поверхность модифицированных углеродных волокон (рис. 1).

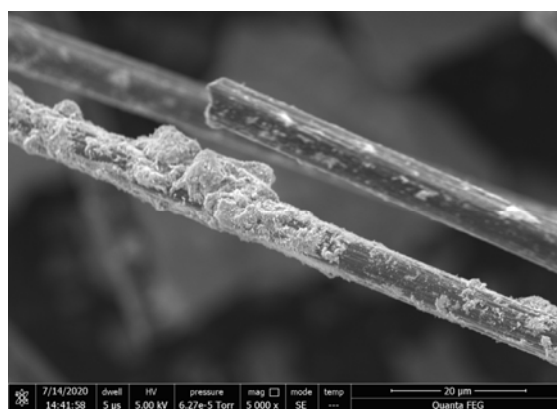


Рис. 1. SEM-изображение модифицированного углеродного волокна магнетитом при 5 кВ с увеличением в 5000 раз

В результате проведенной обработки на поверхности углеродных волокон наблюдаем вкрапления частиц, согласно результатам энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС) их можно отнести по атомному содержанию элементов к магнетиту (табл. 1).

*Таблица 1***Результаты ЭДС**

Элемент	Атомное содержание, %
Fe	44,68
O	55,32

Для достижения наилучшего покрытия поверхности волокна в дальнейшем предполагается проведение многоступенчатого осаждения частиц магнетита на поверхности углеродных волокон.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 19-43-590024 р_а и при финансовой поддержке Правительства Пермского края в рамках научного проекта № С-26/791.

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА УУКМ С ПОВЫШЕННОЙ ДЕФОРМАЦИОННОЙ СТАБИЛЬНОСТЬЮ ДЛЯ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕН ЭКСПЛУАТАЦИИ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ БОЛЕЕ 2300 К

Корчинский Н.А.

АО «НИИграфит», г. Москва

nakorchinsky@rosatom.ru

Расширение областей применения углеродных материалов, повышение требований к материалам, работающим в экстремальных условиях, потребовало создания новых конструкционных материалов, к числу которых относятся прежде всего, углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ).

Целью данной работы является разработка термостабильного УУКМ для длительных времен эксплуатации при температурах более 2000 °С.

На рисунке 1 (а) видно, что примерно при температуре 1500 °С коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР) углеродного композита начинает резко возрастать, хотя сам композит был обработан в электровакуумной печи (ЭВП) при температуре более 2150 °С в течение 60 минут 5 раз. Данное явление напрямую связано со значением температуры эффективной термообработки углеродного волокна ($T_{эф.}$). В материале Десна Т-1 армирующим компонентом являются углеродные жгуты полученные из углеродного волокна УКН-5000. На графике КТЛР УКН-5000 (рисунок 1(б)) наблюдается тот же перегиб кривой что и у Десны Т-1.

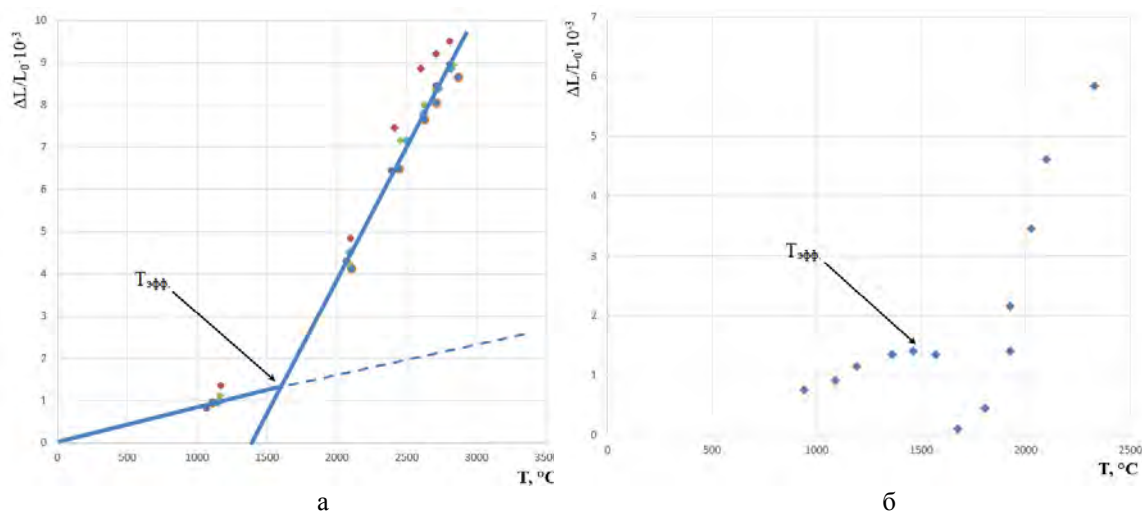


Рис. 1. График КТЛР УУКМ Десна Т-1 в диапазоне температур 20 – 2800 °С (а);
график КТЛР УКН-5000 в диапазоне температур 20 – 2400 °С (б)

Данное явление связано с незаконченностью процессов графитации углеволокнистых материалов из ПАН прекурсора. Необратимое удлинение волокна связано с ростом и выпрямлением нитевидных структурных элементов в направлении оси волокна [1, 2, 3]. Однако изменению своих линейных размеров по достижению температуры выше температуры обработки в ЭВП ($T_{ЭВП} \approx 2150$ °С) УУКМ также обязан своей матрице из-за продолжающихся структурных превращений.

Для достижения уровня КТЛР обозначенном на рисунке 1 пунктирной линией и создания термостабильного УУКМ необходимо:

1. Осуществить подбор сырьевых материалов (углеродных тканей) на основе недефицитного отечественного сырья с эффективной температурой обработки не менее 2400 °С;

2. Отработать технологические подходы к изготовлению 2D армированных образцов УУКМ с внедрением в технологическую схему операции «Сверхвысокотемпературная обработка (СВТО)» при температуре более 2500 °С.

Для проведения работ были выбраны углеродные ткани представленные в таблице ниже. Эффективная температура обработки и параметр I_D/I_G и определялись с помощью Рамановской спектроскопии.

Таблица

Параметр I_D/I_G и $T_{эфф.}$, исследованных образцов углеродных тканей

Наименование образца	I_D/I_G , отн. ед.	$T_{эфф.}$, °С	Количество измерений
UWB-200-3K-Twill2/2-100	2,579	1401	5
УТ-900-3М	0,893	2052	5

В ходе разработки технологического процесса создания термостабильного УУКМ за основу был взят типовой технологический процесс производства заготовки из углерод-углеродного композиционного материала Десна Т-1. Процессы протекающие при карбонизации и графитации матрицы УУКМ трудно поддаются теоретическим расчетам и основополагающими данными являются результаты экспериментов. Начиная с первого цикла ПКД и ВТО предлагается внедрять операции СВТО по следующей схеме:

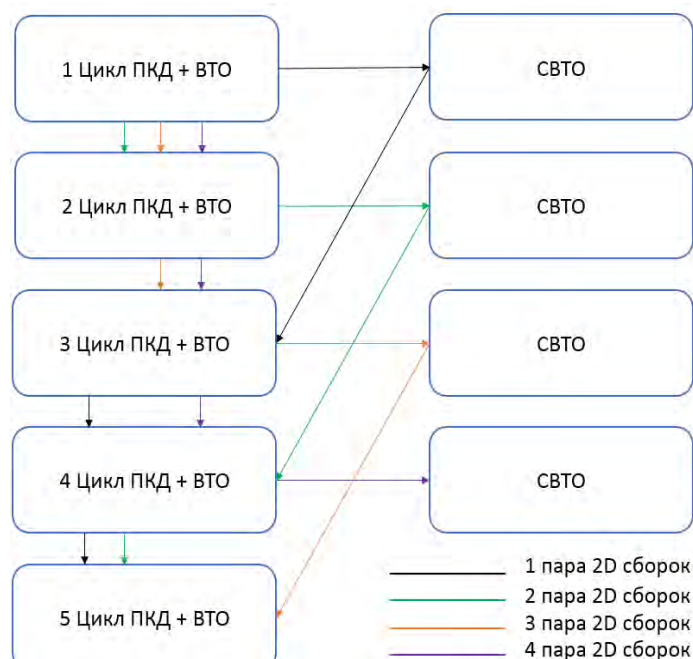


Рис. 2. Блок схема обработки процесса СВТО

ЛИТЕРАТУРА

1. Лукина Э. Ю., Колесников С. А., Печик В. К. Тепловое расширение углерод-углеродных композиционных материалов/ -М., 1977. Неорганические материалы, Том 13, с. 1429-1433.
2. Фиалков А. С. Углерод, межслоевые соединения и композиты на его основе/ -М., 1997, -718 с.
3. Шулепов С. В. Физика углеродных материалов/ -Челябинск: Metallurgy, Челябинское отделение, 1990, -336 с.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПИКОВ ТЕРМОДЕСОРБЦИИ ВОДОРОДА ИЗ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Костикова Е.К.¹, Заика Ю.В.¹, Нечаев Ю.С.²

¹ КарНЦ РАН, г. Петрозаводск

² ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, г. Москва

kostikova@krc.karelia.ru, zaika@krc.karelia.ru, yuri1939@inbox.ru

При численном моделировании спектров термодесорбции (ТДС-спектров) изотопов водорода используются различные математические модели, в частности, упрощенные (но физически обоснованные) модели, отвечающие формальной кинетике для реакций первого или второго порядка [1–4], а также более детализированные модели, отражающие многостадийность переноса (диффузия в объеме, выход на поверхность, рекомбинация, десорбция) [5–7]. Особый интерес представляет анализ многопиковой структуры спектра с целью выявления соответствующих каждому пику причин и «движущих сил» физико-химического характера.

Рассмотрим усредненную модель (для линейного нагрева $T(t) = T_0 + \beta t$, $dT = \beta dt$):

$$\frac{dX}{dT} = -\beta^{-1} K(T) X^\alpha, \quad X(T_0) = 1, \quad \alpha \in [1, 2],$$
$$K(T) = K_0 \exp\{-Q[RT]^{-1}\}, \quad T \in [T_0, T_*].$$

Здесь T_0 — начальная температура (когда десорбция водорода практически отсутствует); T_* — конечная температура (когда поток уже пренебрежимо мал на фоне максимума); безразмерная переменная $X(T)$ имеет смысл доли усредненной по объему образца концентрации \bar{c} от концентрации равномерного начального насыщения c_0 (в силу $t \leftrightarrow T$ $X(T) = \bar{c}/c_0$). Кинетический коэффициент $K(T)$ ($[K] = 1/s$) заранее не связываем явной формулой с коэффициентом диффузии $D(T)$ или коэффициентом рекомбинации $b(T)$. Если предполагается обрабатывать данные с различными условиями равномерного насыщения, то целесообразно явно выделить зависимость от c_0 в форме $K = K_c(T)c_0^{\alpha-1}$.

Параметр $\alpha \in [1, 2]$ позволяет учитывать степень участия в процессе насыщения ассоциативной хемосорбции, растворения в объеме с последующей рекомбинацией атомов водорода в молекулы при термодесорбции. Иными словами, применяем усреднение не только по концентрации, но также по процессам диффузии и рекомбинации. Усредненные по концентрации модели (если нас интересует общий поток без детализации) адекватно описывают основную часть спектра (когда росту $K(T)$ активно «противодействует» уменьшение $X(T)$, что и формирует ТДС-пик). Начальные и конечные участки графика термодесорбции (когда поток относительно мал и измеряется с меньшей точностью) малоинформативны. Если придерживаться целочисленного подхода, то следует полагать $\alpha = 1, 2$.

Рассмотрим также более детализированную модель, явно разделяя объемные и поверхностные процессы (следуя работе [8, с. 177–206; Габис, Компаниец, Курдюмов]). Вакуумную систему считаем достаточно мощной, чтобы пренебречь ресорбцией. Для тонкой пластины толщины ℓ краевая задача ТДС-дегазации примет следующий вид:

$$c_t(t, x) = D(T)c_{xx}(t, x), \quad t \in (0, t_*), \quad x \in (0, \ell),$$
$$c(0, x) = c_0, \quad x \in [0, \ell], \quad c_{0,\ell}(t) = g(T)q(t),$$
$$\dot{q}(t) = -b(T)q^2(t) + D(T)c_x(t, 0), \quad J(T) = b(T)q^2(t).$$

Здесь $c(t, x)$ — концентрация растворенного атомарного водорода; $q(t)$ — поверхностная концентрация; D, b, g — (аррениусовские) коэффициенты диффузии, десорбции, быстрого

растворения (локального квазиравновесия поверхностной и приповерхностной объемной концентрации); $J(T) = J(T(t))$ — плотность десорбции (атомов, рекомбинировавших в молекулы).

Алгоритм решения краевых задач термодесорбции на основе разностных схем (включая учет обратимого захвата диффузанта различного рода ловушками) подробно описан в [9]. Аппроксимации в классе ОДУ представлены в [5,7]. В «синтезированной» модели для усредненной концентрации параметр $\alpha \in [1, 2]$ позволяет учитывать интегрально вклад (доли) диффузионных и поверхностных процессов, характеризует степень доминирования диффузии или десорбции.

В работе представлены аппроксимационные возможности моделей. Исследованы условия симметричности ТДС-пиков (с достаточной для практических применений точностью и в связи с распространенной практикой разложения спектра на сумму гауссианов). Показано, что, по крайней мере двухпиковую структуру, можно получить в диффузионной модели (без учета обратимого захвата диффузанта различного рода ловушками) с динамическими нелинейными граничными условиями на поверхности. «Раздвоение» (бифуркация) спектра появляется при определенном соотношении энергий активации диффузии и десорбции, когда ни один из процессов не является строго лимитирующим и проявляется взаимообусловленность их динамики.

Разработан алгоритм решения обратной задачи параметрической идентификации по экспериментальным данным.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-29-19149 мк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нечаев Ю.С. О природе, кинетике и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами // Успехи физических наук. 2006. Т. 176. №6. С. 581–610.
2. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Pisarev A.A. On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials // Fullerenes, Nanotubes & Carbon Nanostructures. 2020. Vol. 28 Iss. 2. P. 147–149.
3. Nechaev Yu.S., Veziroglu T.N. On the hydrogenation-dehydrogenation of graphene-layer-nanostructures: Relevance to the hydrogen on-board storage problem // Int. J. Phys. Sci., 10, (2015), P. 54–89, <https://doi.org/10.5897/IJPS2014.4212>.
4. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Oechsner A. On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700–1700K. // Journal of Nuclear Materials, 2020 (under consideration).
5. Zaika Yu.V., Kostikova E.K. Computer simulation of hydrogen thermal desorption by ODE-approximation // International Journal of Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. Iss. 1. P. 405–415.
6. Zaika Yu.V., Sidorov N.I., Rodchenkova N.I. Aggregation of experiments for estimation of hydrogen permeability parameters // International Journal of Hydrogen Energy. 2018. Vol. 43, Iss. 17. P. 8333–8341.
7. Zaika Yu.V., Sidorov N.I., Fomkina O.V. Identification of hydrogen permeability parameters of membrane materials in an aggregated experiment // International Journal of Hydrogen Energy. 2020. Vol. 45. Iss. 12. P. 7433–7443.
8. Взаимодействие водорода с металлами / Ред. А.П. Захаров. М.:~Наука, 1987. 296 с.
9. Zaika Yu.V., Kostikova E.K. Computer simulation of hydrogen thermodesorption // Advances in Materials Science and Applications. 2014. Vol. 3, Iss. 3. World Acad. Publishing. P. 120–129.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ НА ЛОКАЛЬНЫЕ МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЖУЩЕЙ КРОМКИ ОБРАБАТЫВАЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Кравчук К.С., Красногоров И.В., Русаков А.А., Усеинов А.С.

ФГБНУ ТИСЧУМ, г. Москва, г. Троицк

kskrav@gmail.com

Локальное упрочнение ответственных участков поверхности, подвергающихся повышенным механическим нагрузкам, является одним из важнейших этапов при производстве инструмента, узлов и деталей машин и механизмов.

Один из наиболее простых способов увеличения прочности является наклёп — пластическая деформация поверхности при температуре ниже температуры рекристаллизации [1]. Разновидностями такой обработки являются дробеструйная обработка, обработка роликами, микрофрезерование, накатка рельефа и др. [2]. Другим распространённым методом поверхностного упрочнения является локальная термическая обработка. В современных технологических процессах для локального нагрева всё чаще применяют лазеры — высокопроизводительный, точный, гибкий и чистый источник тепла. С появлением дешёвых, надёжных и энергоэффективных лазеров их применение в промышленности постоянно растёт [3].

Локальное упрочнение узкой режущей кромки активно применяется в производстве вырубных штампов штанцевальных машин. В данной работе приведены результаты применения автоматизированных алгоритмов картирования твердости и модуля упругости [4] для исследования локальных механических свойств поверхностно упрочненного инструмента методами механического микрофрезерования и локального лазерного нагрева.

Пробоподготовка образцов заключалась в проведении горячей запрессовки образцов вырубных штампов в полимерную фенольную смолу (твёрдость 90 Шор D) на станке MECAPRESS 3 (PRESI, Франция). Образцы заливались перпендикулярно плоскости образца и перпендикулярно режущей кромки. Поверхность образцов обработана на полировально-шлифовальном оборудовании фирмы "Struers" (Швейцария). Форма и шероховатость поверхности после полировки контролировалась по трёхмерным изображениям, полученным на конфокальном оптическом профилометре S neox (Sensofar, Испания). Среднеарифметическая шероховатость поверхности R_a образца не превышает 1 нм, на краях образца имеются завалы — наклон поверхности на несколько градусов.

Измерения твердости и модуля упругости (Юнга) проводились на нанотвердомере «НаноСкан-4D» (ТИСЧУМ, Россия). Измерения проводились методом инструментального индентирования в соответствии с ГОСТ Р 8.748-2011, известном также как метод наноиндентирования [5]. Данный метод основан на вдавливании алмазного пирамидального наконечника в материал с одновременным измерением глубины и силы нагружения. Анализ кривой нагружения-разгружения позволяет вычислить величину твёрдости, модуль упругости материала и ряд других параметров материала.

Проведены серии испытаний индентированием вдоль выбранного направления с постоянным шагом в автоматическом режиме с регистрацией координат. Позиционирование области испытаний проводилось с помощью видеоизображения оптического микроскопа. Системе позиционирования обеспечивает точность установки координат области испытания не хуже 1 мкм. В результате построены диаграммы зависимости распределения механических свойств образца по поверхности вдоль и поперёк режущей кромки. На рисунке 1 приведена микрофотография серии отпечатков после построения профиля твердости вдоль острия штампа. На рисунке 2 приведены соответствующие профили твердости и модуля упругости.

Увеличение координаты означает приближение к краю режущей кромке вырубного штампа. Значение твёрдости увеличивается с $5,5 \pm 0,5$ ГПа в глубине образца до $9,2 \pm 0,7$ ГПа на краю, в

области размером 40 ± 5 мкм. Увеличение твёрдости также явно видно по размеру отпечатков на фотографии (рис. 1): размер отпечатков уменьшается при неизменной силе нагружения. В то же время, наблюдаемое уменьшение значения модуля упругости на 10% является незначительным и может быть связано не столько с изменением свойств материала, сколько с локальным наклоном поверхности в области края образца, связанной с механической полировкой. Расчет значения модуля упругости методом наноиндентирования чрезвычайно чувствителен к наклону кривой нагружения, который, в свою очередь, зависит от угла между осью индентора и плоскостью образца. Проведение измерений поперёк режущей кромки не выявило разницы в твёрдости в центре и на краю образца. Обработка изделия фрезой не приводит к значительному изменению свойств материала на поверхности.

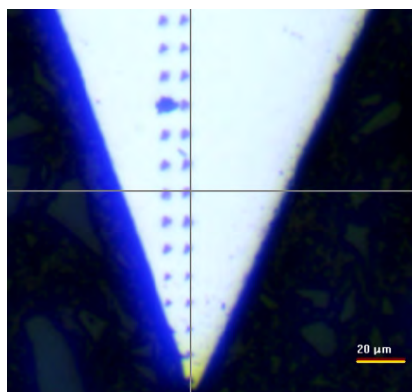


Рис. 1. Оптическая фотография бокового шлейфа с пластическими отпечатками после индентирования

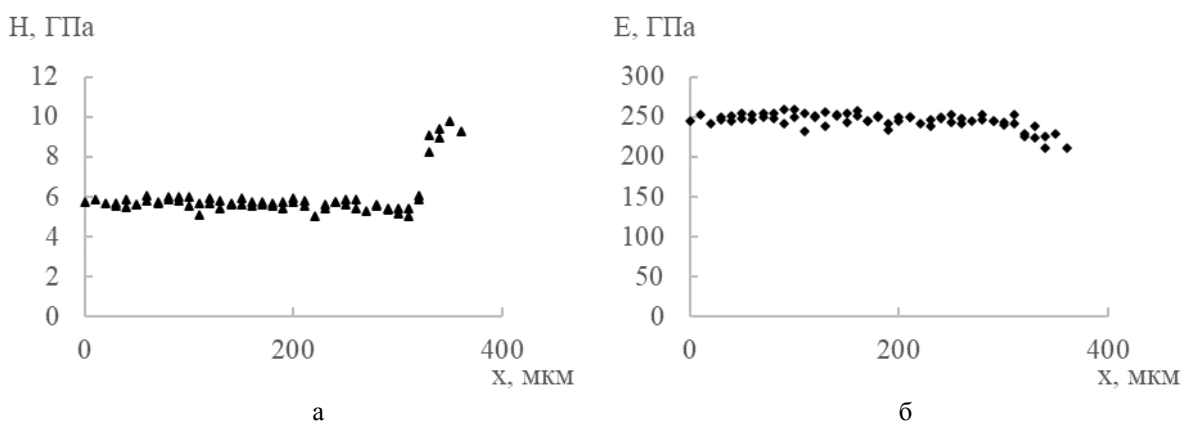


Рис. 2. Распределение механических свойств на острие режущей кромки — твёрдость (а) и модуль упругости (б)

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00558.

ЛИТЕРАТУРА

1. De A.K., Speer J.G., Matlock D.K. et al. Deformation-induced phase transformation and strain hardening in type 304 austenitic stainless steel. // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. 2006. V. 37. N 6. P. 1875–1886.
2. Schulze V., Bleicher F., Groche P. et al. Surface modification by machine hammer peening and burnishing // CIRP Ann. - Manuf. Technol. 2016. V. 65. N 2. P. 809–832.
3. Padmanabham G., Bathe R. Laser Materials Processing for Industrial Applications // Proc. Natl. Acad. Sci. India Sect. A - Phys. Sci. Springer India. 2018. V. 88. N 3. P. 359–374.
4. Усеинов А., Кравчук К., Русаков А. и др. Методы автоматизации измерений механических свойств в нанотвердомерах семейства «НаноСкан» // Наноиндустрия. 2016. № 7. С. 72-78.
5. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства материалов в субмикро- и наномасштабе. Недавние результаты и достижения (Обзор) // Физика твердого тела. 2021. том 63, вып. 1. С. 3-42.

**ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ IV ГРУППЫ:
УГЛЕРОД, КРЕМНИЙ, ГЕРМАНИЙ
ПРИ ОБРАБОТКЕ В ПЛАНЕТАРНОЙ МЕЛЬНИЦЕ**

Кульницкий Б.А., Гордеева Т.А., Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Бланк В.Д.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

boris@tisnum.ru

К процессам, происходящим во время обработки исследуемого материала в мельнице, приковано внимание многих исследователей. Кроме самого измельчения интерес представляют процессы, происходящие в частицах материала: дефектообразование и фазовые превращения. Однако только в небольшом числе опубликованных работ приводятся данные просвечивающей электронной микроскопии, иллюстрирующие возникновение дефектов и фаз высокого давления.

В настоящей работе методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на приборе JEM-2010 исследовалась структура порошков кремния, германия и алмаза, обработанных в планетарной мельнице. В работе использовали планетарную мельницу Fritsch Planetary Micro Mill PULVERISETTE 7 premium line со стальным барабаном и стальными шарами. Все три материала имеют структуру алмаза. Планетарную мельницу можно считать своеобразной камерой высокого давления, где материал может подвергаться термобарической обработке, что приводит к реализации фазовых превращений. Наблюдения показали, что обработка порошков в течение 5 и 20 минут приводит только к частичной фрагментации частиц, тогда как после двухчасовой обработки появляются многочисленные дефекты. В приповерхностном слое часто возникают сильные искажения кристаллической решетки. В результате обработки во всех порошках обнаружены двойники и дефекты упаковки по традиционной для решетки алмаза плоскости {111}. Также в кремнии обнаружены: фаза высокого давления SiIII и частицы, содержащие две фазы, разделенные когерентной границей.

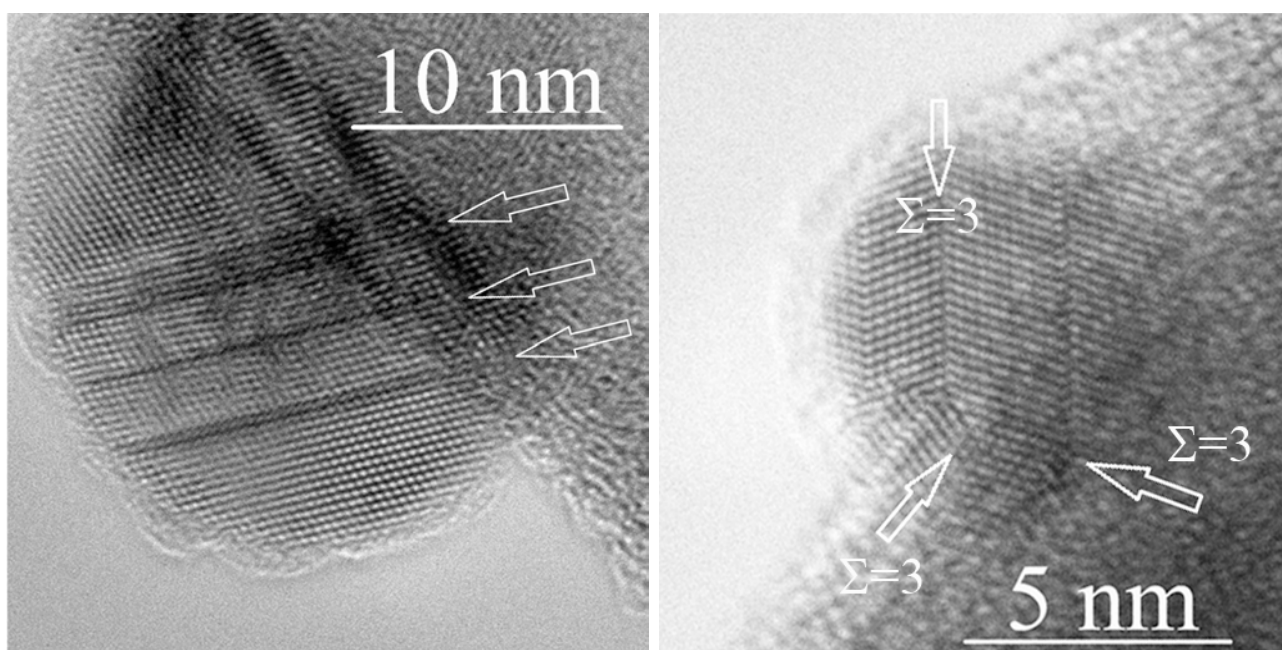


Рис.1. Частицы после деформации в планетарной мельнице:
а) частица Ge, стрелками показаны двойниковые границы;
б) частица алмаза с тремя двойниковыми границами.

Это дало возможность показать, что превращение из фазы SiI в фазу высокого давления SiIII может осуществляться по двум механизмам.

В отличие от кремния [1] в германии были обнаружены только частицы, целиком состоящие из фазы высокого давления GeIII.

Показано, что деформация кремния и германия приводит к политипии. В кремнии и германии обнаружена ромбоэдрическая фаза 9R, в которой имеет место следующая последовательность слоев: САВАВСВСАСАВА.

В частицах алмаза [2] после обработки обнаружены двойники, соответствующие симметрии от первого до четвертого порядка. На рисунке показаны частица германия (а), содержащая двойники, показанные стрелками и частица алмаза (б) с тремя двойниковыми границами.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. В.Kulnitskiy, M.Annenkov, I.Perezhogin, M.Popov, D.Ovsiannikov Mutual transformation between crystalline phases in silicon after treatment in a planetary mill: HRTEM studies // Acta Cryst. 2016. В72, Р. 733–737.
2. Т.Gordeeva, В.Kulnitskiy, D.Ovsiannikov, M.Popov, V.Blank Plastic deformation of diamond by mechanical twinning at temperatures significantly lower than Debye // Chem. Phys. Lett. 2019. 730, Р. 138-140.

НАНОДВОЙНИКИ В СУБФОСФИДЕ БОРА $B_{12}P_2$

Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Бланк В.Д.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

boris@tisnum.ru

Элементарная ячейка $B_{12}P_2$ описывается как ромбоэдрическая с параметрами: $a=0.524$ нм, $\alpha=69.58^\circ$, но ее также можно представить в виде гексагональной решетки с параметрами: $a=0.598$ нм и $c=1.185$ нм. На рис. 1 показан фрагмент $B_{12}P_2$ после обработки деформацией. В левой части рисунка видны полосы. Фрагмент такой полосы обозначен на рисунке. Граничат левая и правая части по плоскости $(0-111)_h$ в гексагональных или $(100)_r$ в ромбоэдрических координатах. Кристаллическая решетка правой части соответствует исходной структуре $B_{12}P_2$, тогда как решетка левой части фрагмента, приведенного на рисунке, не соответствует этой структуре. Левая часть представляет собой нанодвойниковую структуру. Подобную структуру наблюдали для B_6O [1]. Авторы назвали ее нанодвойниковой структурой. Такую же как у нас, нанодвойниковую структуру с двойниковой границей вдоль $\{100\}_r$ наблюдали для B_6O в [2].

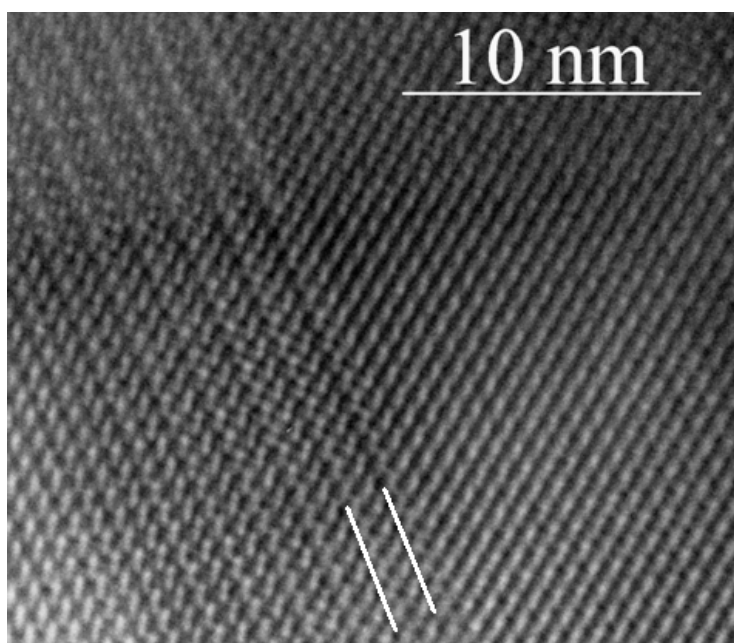


Рис.1. Двухфазная область в $B_{12}P_2$.
Правая часть соответствует исходной структуре $B_{12}P_2$.
Левая часть – нанодвойниковая структура.

Мы проиндцировали кристаллическую решетку левой части рис.1 решеткой, которую можно представить как ромбоэдрическую, одна из сторон которой – удвоена. Так можно объяснить появление дополнительных рефлексов. Формально такая решетка описывается как триклинная с параметрами $a=b=0.524$ нм, $c=1.048$ нм; все три угла равны 69.6° . Плоскость (001) новой триклинной решетки параллельна $(01-11)_h$ или $(100)_r$.

Кроме нанодвойников в настоящей работе было обнаружено обычное двойникование. На рис.2 а,б показана двойниковая структура и соответствующее ей Фурье преобразование (FFT). Двойниковые рефлексы обведены на рис. 2б кружками. Плоскостью двойникования является плоскость $(0003)_h$ или (111) в ромбоэдрических координатах. Такая же плоскость двойникования (0003) была обнаружена в $B_{12}As_2$ [3], хотя эта плоскость характерна не для всех соединений бора. Например, обычное двойникование по плоскости $(10-11)_h$ наблюдали при деформации в B_4C [4].

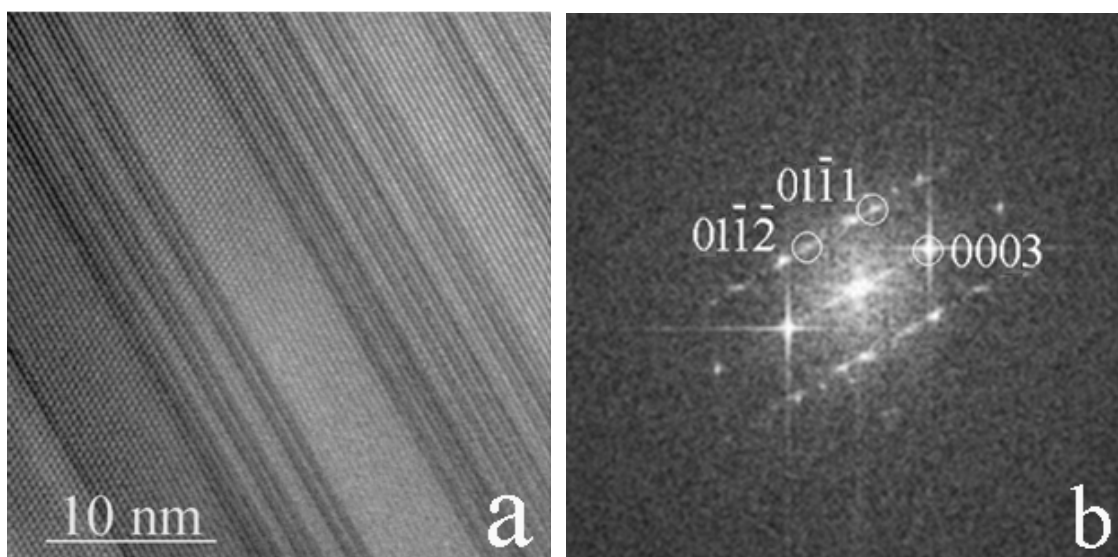


Рис.2. а) Двойники в $B_{12}P_2$ по $(0003)_h$ или по (111) в ромбоэдрических координатах;
 б) соответствующее Фурье преобразование.

Выводы

В результате деформации $B_{12}P_2$ образуются две системы двойников: традиционные двойники по плоскости (0003) и нанодвойники по плоскости $(10-11)$, которые образуются как результат удвоения элементарной ромбоэдрической ячейки в направлении одной из ее осей.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. An Qi, Goddard W.A.III, Boron Suboxide and Boron Subphosphide Crystals: Hard Ceramics that Shear without Brittle Failure, *Chemistry of Materials*, 2015, 1-7.
2. Hubert, H.; *et al.* Icosahedral packing of B_{12} icosahedra in boron suboxide (B_6O), *Nature* 1998, 391, 376–378.
3. Chen H, Wang G., *et al.*, Defect structures in $B_{12}As_2$ epitaxial layers grown on (0001) 6H-SiC, *Journal of Applied Physics* 103, 123508, 2008.
4. Annenkov M., Kulnitskiy B., *et al.*, Boron carbide nanoparticles for high-hardness ceramics: Crystallattice defects after treatment in a planetary ball mill, *Journal of the European Ceramic Society* 37, 2017, 1349–1353.

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПРОПИТКИ КАМЕННОУГОЛЬНЫМИ ПЕКАМИ И КАРБОНИЗАЦИИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Максимова Д.С.¹, Колесников С.А.¹, Антанович А.А.²

¹ АО «НИИГрафит», Москва

² ФГБУН ИФВД РАН, Москва, Троицк

dmaksimova@niigrafit.org

Характеристики каменноугольных пеков достаточно полно исследованы [1, 2, 3]. При разработке режимов получения углерод-углеродных композиционных материалов (УУКМ) на этапе пропитки каркасов каменноугольным пеком были получены экспериментальные зависимости угла смачивания от температуры и времени стабилизации растекания капли на углеродной поверхности. В качестве углеродных поверхностей приняли пиролитический графит (модель поверхности высоко текстурированного углеродного волокна) и высокоплотный графит МПГ (модель поверхности углеродной матрицы УУКМ). Плотность высокотемпературных каменноугольных пеков при комнатной температуре $1,35 \text{ г/см}^3$ уменьшается с повышением температуры практически по линейному закону от 1,2 (при $200 \text{ }^\circ\text{C}$) и до $1,18 \text{ г/см}^3$ (при $360 \text{ }^\circ\text{C}$) [1].

Модель пористой структуры композита принята из схемы, представленной на рисунке 1. Поры наибольших размеров в исходном каркасе из углеродных стержней располагаются в узлах их сложения, как это показано на рисунке 1 (а).

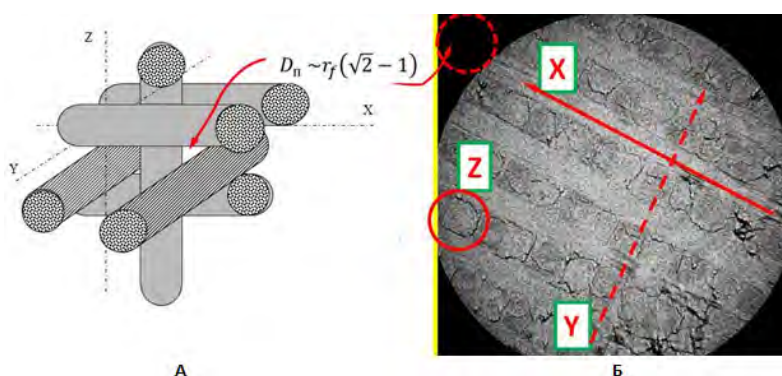


Рис. 1. Схема армирования стержней со структурой 3D (а);
томографический снимок с условной схемой размещения межстержневой поры (капилляра) (б)

Структура пор каркаса УУКМ на последующих стадиях уплотнения представляет собой разветвлённую транспортную систему. В этой системе пор наиболее крупные (межстержневые) проходят на всю толщину заготовки, межнитевые и межфиламентные поры имеют устья для входа импрегната из объёма межстержневых каналов. Глубина этих пор соизмерима с толщиной стержня армирования 1,2 мм. Для оценки были приняты полученные расчетные данные диаметров пор (в стержне, в нити, в исходном капилляре между стержнями, в стержне капилляры между нитями, в нити капилляры между филаментами). На рисунке 2 представлена часть технологических параметров для этапа процесса, при котором может осуществляться пропитка углеродного каркаса пеками.

Как известно, эффективность операции пропитки капиллярных структур реализуется при вязкости не более 200 Па·с. Вязкость каменноугольных пеков изменяется с температурой, как показано в работах [1, 2], и минимальна при $280\text{-}310 \text{ }^\circ\text{C}$. С учётом данных рисунка 2 это требование определяет минимальные уровни температуры процесса и момента повышения давления для инфильтрации расплава пека в объём углеродных каркасов. В таблице сведены результаты априорного расчётного результата пропитки высокотемпературным пеком исходного каркаса из углеродных волокон.

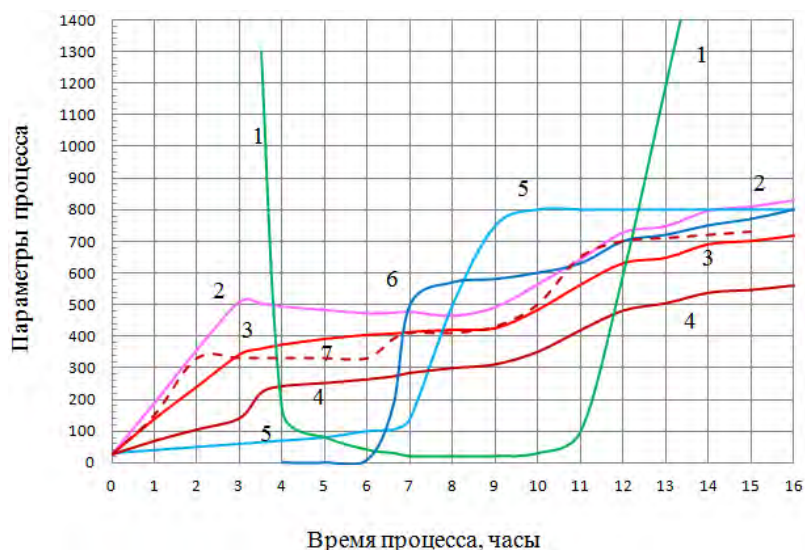


Рис. 2. Принятые параметры процесса. 1 – вязкость высокотемпературного пека, Па·с; 2 – температура нагревателя банки в АД-1000, °С; 3 – температура на стенке банки, °С; 4 – расчетная температура в рабочем контейнере АД-1000, °С; 5 – номинальное давление в АД-1000, атм.; 6 – давление в Г6501, атм; 7 – температура на стенке нагревателя в Г6501, °С

Таблица

Результаты численного анализа глубины пропитки капиллярной пористой структуры углеродного волокнистого каркаса высокотемпературным пеком во время первого процесса уплотнения

Время, час от начала	5	6	6,5	7	8	9	10
Температура, °С (к этому моменту)	270	280	290	300	310	350	420
Давление, МПа	0	10	50	57	59	60	65
Расчётное время интервала, сек	3600	1800	3600	3600	3600	3600	-
Вязкость, Па·с	1200	500	500	350	240	120	-
Поверхностное натяжение, Н/м	80	62	62	45	40	38	-
Глубины пропитки для пор диаметром в мм							
$5,328 \times 10^{-7}$	0,1	0,6	1,8	2,3	2,8	4,1	-
$2,658 \times 10^{-6}$	0,21	2,8	8,9	11	14	20	-
$3,117 \times 10^{-5}$	0,71	33	105	133	165	240	-
$2,423 \times 10^{-4}$	2	257	813	1037	1285	1862	-

Анализ полученного:

1. При отсутствии внешнего давления крупные (межстержневые) поры не заполняются высокотемпературным пеком.
2. Поры между стержнями начнут заполняться только при условии повышения давления.
3. При давлении в 50 МПа «рывком» всё поровое пространство заполнится расплавом пека, только межфиламентные поры заполнятся на толщину стержня.
4. К 9-тому часу все поры заполнятся с высокой степенью гарантии.
5. При повторных процессах уплотнения материала пропитка быстро затормаживается, т.к. крупных пор уже нет.

ЛИТЕРАТУРА

1. Привалов В.Е., Степаненко А.К. Каменноугольный пек. М.: Metallurgy. 1981. 450 с.
2. Назаренко И.А. К вопросу о технологических и теплофизических свойствах пека // Вестник Нац. техн. ун-та "ХПИ": сб. науч. тр. Темат. вып.: Новые решения в современных технологиях. Харьков: НТУ "ХПИ". 2011. № 43. С. 25–31.
3. Хакимов Р.Р., Бервено В.П., Толмачева Т.В. Модификация каменноугольных пеков углеродными нанотрубками // Ползуновский вестник. 2011. № 4. С. 27–34.

РАЗРАБОТКА СВЯЗКИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОГО АЛМАЗНО-МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ИНСТРУМЕНТА МЕТОДОМ СВОБОДНОГО СПЕКАНИЯ

Мартиросян А.М., Агбалян С.Г., Ордян Н.А., Агбалян А.С., Погосян Х.В.

Национальный политехнический университет Армении, г. Ереван

artmart08@mail.ru

Алмазные инструменты на металлических связках используемые в камнеобрабатывающей промышленности в условиях тяжелых режимов обработки обладают неоспоримым преимуществом в сравнении с инструментами на органических, керамических, резиновых и др. связках. Метод порошковой металлургии дает широкие возможности для разработки новых составов связок для изготовления алмазно-металлических инструментов [1]. Ранее разработанная нами технология изготовления алмазных инструментов на металлической связке методом свободного спекания алмазно-металлических прессованных изделий [2] позволяет существенно сократить не только время необходимое для изготовления единицы продукции, но и затраты на использование прессформ для горячей допрессовки из жаропрочных или высокопрочных графитов.

Целью настоящих исследований является разработка нового состава связки с более высокой стойкостью к абразивному износу на базе используемого нами при свободном спекании состава 51%Fe-9%Ni-32%Cu-8%Sn [3], для применения в производстве высокоэффективного алмазно-металлического инструмента.

Задачу повышения долговечности алмазно-металлических инструментов методом свободного спекания предлагаем осуществить за счет введения в состав связки такого материала, который бы обладал высокой твердостью, прочностью и адгезионной способностью к металлам связки [4]. В качестве такого материала была выбрана твердосплавная крошка (далее сокращенно ТК) фракции 60...125 мкм, полученная дроблением бракованных или обработанных изделий различных марок ВК8, ВК6, ВК4.

Исследованиями установлены значения плотности свободно спеченных образцов состава Fe-Ni-Cu-Sn-ТК при 10, 20, 30 масс. % содержаниях твердосплавного наполнителя и различных соотношениях трудно прессуемых порошков группы железа Fe-Ni и пластичных порошков Cu-Sn (рис.1). Образцы готовились по следующей технологической схеме: холодная прессовка навесок под нагрузкой $P=600$ МПа и свободное спекание заготовок в течении $\tau=45$ мин в защитной среде аргона при $T=850^{\circ}\text{C}$.

Было установлено, что образцы состава Fe-Ni-Cu-Sn-ТК с соотношением металлических порошков Fe-Ni и Cu-Sn равным 1:1 обладают достаточной плотностью (80...90%).

Изучены физико-механические характеристики свободно спеченных образцов состава Fe-Ni-Cu-Sn-ТК с различным содержанием твердосплавного наполнителя (рис. 2). На основании анализа полученных результатов пришли к следующему заключению, что высокие значения твердости HRB 98 ед. с достаточной прочностью на срез $\sigma=120$ МПа зафиксированы у образцов состава 34%Fe-6%Ni-32%Cu-8%Sn-20% ТК. С увеличением содержания твердосплавной крошки до 25%, наряду с незначительным ростом твердости наступает недопустимый спад прочности спеченных образцов.

Производственными испытаниями на стойкость к абразивному износу алмазных фрез диаметра $\Phi 10$ и $\Phi 12$, изготовленных на связках 51%Fe-9%Ni-32%Cu-8%Sn и 34%Fe-6%Ni-32%Cu-8%Sn-20% ТК установлено, что эффективность инструментов, полученных разработанным составом металлической связки с добавкой 20% ТК, на 22...25 % выше аналогичного показателя инструмента со связкой, не содержащей твердосплавную добавку.

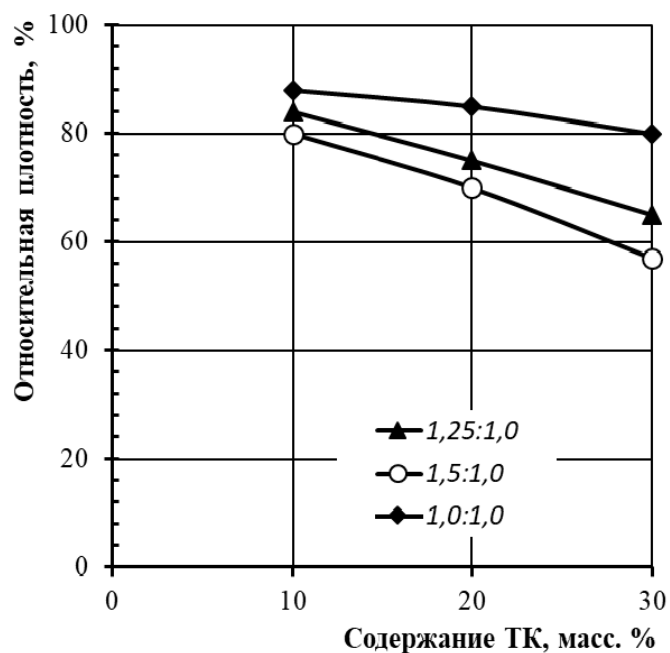


Рис. 1. Зависимости плотности свободно спеченных образцов состава Fe-Ni-Cu-Sn-ТК от содержания ТК при различных соотношениях Fe-Ni и Cu-Sn:
 1) (Fe-Ni) : (Cu-Sn) как 1,5:1,0
 2) (Fe-Ni) : (Cu-Sn) как 1,25:1,0
 3) (Fe-Ni) : (Cu-Sn) как 1,0:1,0

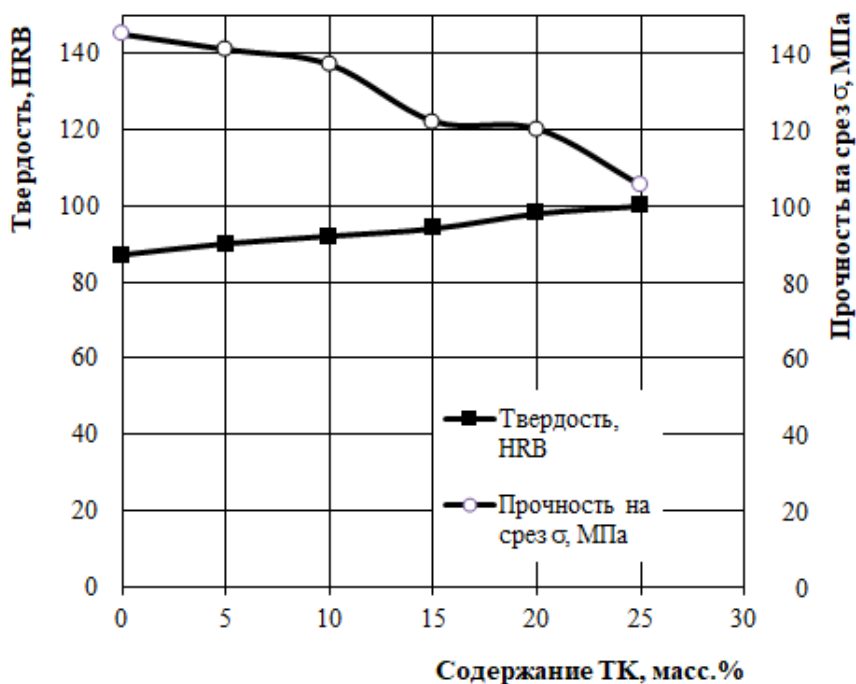


Рис. 2. Зависимости твердости и прочности на срез свободно спеченных образцов состава Fe-Ni-Cu-Sn-ТК с соотношением Fe-Ni к Cu-Sn по массе 1:1 от содержания ТК.

Визуальный осмотр рабочей поверхности алмазной фрезы на связке 34%Fe-6%Ni-32%Cu-8%Sn-20% ТК изготовленной методом свободного спекания выявил высокую степень удержания алмазных зерен в связке в процессе абразивного износа (рис. 3), что также является показателем долговечности инструмента.

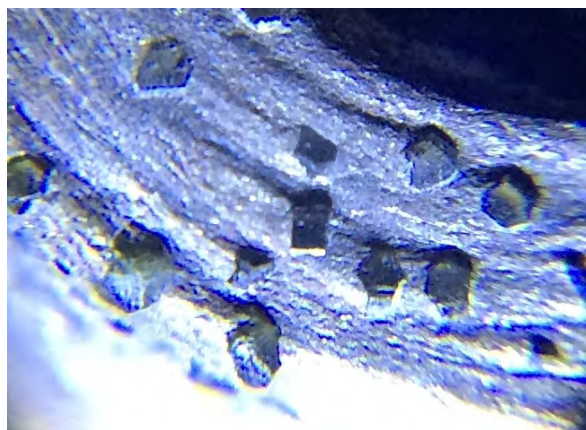


Рис. 3. Рабочая поверхность алмазной фрезы на связке 34%Fe-6%Ni-32%Cu-8%Sn-20% ТК после абразивного износа.

Выводы. Изучена возможность разработки нового состава связки с более высокой стойкостью к абразивному износу. Определено оптимальное соотношение тяжело и легко поддающихся пластическим деформациям элементов связки для получения высокоплотных образцов. Установлено необходимое количество твердосплавной добавки, обеспечивающей оптимальные значения физико-механических характеристик образцов, полученных методом свободного спекания.

На практике подтверждена эффективность использования разработанной связки для изготовления алмазного инструмента методом свободного спекания.

Исследования выполнены при финансовой поддержке ГКН МОН РА в рамках научного проекта 18T-2F096.

ЛИТЕРАТУРА

1. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т.2. Композиционные инструментальные сверхтвердые материалы. / Под ред. Н.В. Новикова. - Киев: Наук. думка, 1986. -264 с.
2. Патент на изобретение АМ 2947А, В24D 3/00, Способ изготовления алмазных инструментов на металлической связке/ А.М. Мартиросян, А.С. Агбалян, А.Н. Казарян, Н.А. Ордян.- Заявл. 09.03.2015, опубл. 25.08.2015. Бюл. №8.
3. Патент на изобретение АМ 3341А, В24D 3/00, Способ изготовления алмазных инструментов на металлической связке/ С. Г. Агбалян, А.М. Мартиросян, Н.А. Ордян, А. С. Агбалян, Х. В. Погосян. - Заявл. 19.07.2019, опубл. 01.11.2019. Бюл. №11/1.
4. Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. -К.: Наук. думка, 1972.-196 с.

ОСАЖДЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК CVD-АЛМАЗА, ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ

**Мартынова Т.В.¹, Полушин Н.И.¹, Лаптев А.И.¹, Спицын Б.В.²,
Алексенко А.Е.², Маслов А.Л.¹**

¹ Научно-исследовательская лаборатория сверхтвердых материалов НИТУ «МИСиС», г. Москва

² Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва

martynova.97@mail.ru

Широким спектром применения алмаз обязан своим уникальным физико-химическим свойствам, которые связаны с особенностями его кристаллической решетки и микродефектами, присутствующими в ней. Так, примеси бора, образующие в алмазе центры типа B^{3+} (рисунок 1), вызывают в алмазе проявление полупроводниковых свойств [1, 2]. В этом случае возникает дырочная полупроводимость р-типа, вызванная наличием в структуре алмаза атомов бора, выполняющих роль акцептора.

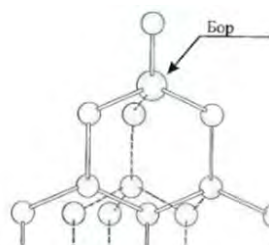


Рис. 1. Модель дефекта типа B^{3+} в алмазе

В природе такие алмазы редки, к тому же распределение бора в них неоднородно, что значительно сужает спектр возможного применения этих кристаллов. Легирование в процессе роста из газовой фазы позволяет получать алмазы со стабильным комплексом свойств. В данной работе была поставлена задача методом осаждения из газовой фазы (CVD) получить тонкие пленки алмаза, легированные бором, и провести их исследование.

Легирование алмаза осуществляется введением в газовую смесь борсодержащего вещества. В промышленном производстве полупроводниковых приборов для этого широко применяется диборан. Ввиду своей токсичности диборан несет риски для жизни и здоровья персонала, занятого в работе с ним, потому в данной работе было решено использовать триэтилборат.

В нормальных условиях триэтилборат является жидкостью, поэтому для введения его в газовую фазу в работе использовалось барботирование смеси борной кислоты и этилового спирта с применением водорода. Пары спирта и триэтилбората переносились с потоком водорода в реактор, где смесь их с метаном и водородом активировалась с образованием углеродных радикалов, которые на подложке кристаллизовались в виде алмаза, а образующаяся параллельно неалмазная фаза стравливалась водородом [3]. В результате экспериментов были получены серии образцов алмаза, легированного бором. Фотография одного из образцов приведена на рисунке 2.

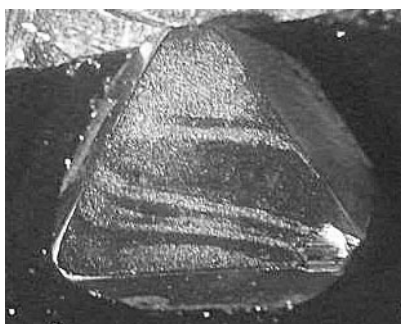


Рис. 2. Образец легированного бором алмаза

Исследования легированных бором поверхностных слоев алмаза проводились на сканирующем электронном микроскопе HITACHI SU5000 с приставками микрорентгеноспектрального EDS анализа X-Max^N и дифракции обратно отраженных электронов (EBSD) и Nordlys Nano фирмы OXFORD INSTRUMENTS. Идентификация фаз проводилась с использованием базы данных Nist Structural Data Base (NSD).

В результате исследований было установлено, что пленки, синтезированные в двух различных сериях, по результатам микрорентгеноспектрального анализа (MPCА) содержали 2,8 и 2,9 % бора, соответственно. Изображение поверхности одного из образцов, полученное на сканирующем электронном микроскопе, представлено на рисунке 3.

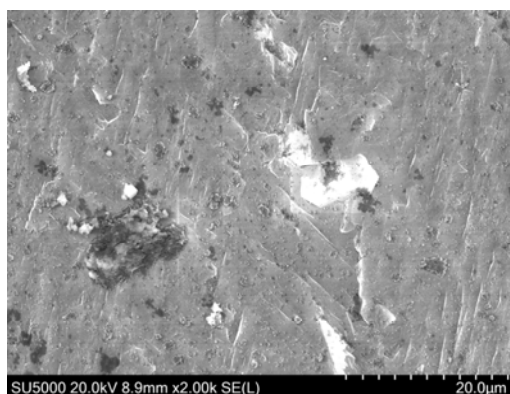


Рис.3. Поверхность легированного алмаза

Из рисунка 3 видно, что на поверхности наблюдаются «волны» роста, а также присутствуют образования неправильной формы. Анализ их при помощи MPCА показал наличие инородного вещества, содержащего углерод, кислород и бор и соответствующего составу триэтилбората. Для предотвращения этого поверхность полученного алмаза следует протравить в потоке атомарного водорода без легирующих или углеродсодержащих веществ.

Таким образом, в результате исследований была разработана технология синтеза легированных CVD монокристаллических алмазов, которая в будущем сможет быть использована для получения из газовой фазы алмазов с заданным содержанием бора, что позволит расширить потенциал научного и практического применения алмазов, легированных бором.

Работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии и аппаратуры для получения сверхчистых монокристаллов алмаза CVD методом и процессов их легирования для использования в фотонике и в микроэлектронике в виде высокотемпературных полупроводников» в рамках Соглашения о предоставлении Субсидии № 075-15-2019-255 от 9 июля 2019 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57818X0266) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov A., Varfolomeev A., Nefedov A. et al. Development of DLC film technology for electronic application // *Diamond and Related Materials*. 2000. V. 9. P. 649 – 653.
2. Jia F., Bai Y., Qu F. Effect of B/C ratio on the physical properties of highly boron-doped diamond films // *Vacuum*. 2010. V. 84. I. 74. P. 930 – 934.
3. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Химическая кристаллизация алмаза и нанесение алмазных покрытий из газовой фазы // *Защита металлов*. 2007. № 5. Т. 43 С. 456 – 474.

ТРАВЛЕНИЕ ДЕФЕКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО CVD-АЛМАЗА

Маслов А.Л., Полушин Н.И., Лаптев А.И., Сорокин М.Н., Мартынова Т.В.

Научно-исследовательская лаборатория сверхтвердых материалов НИТУ «МИСиС», г. Москва

anatmaslov@mail.ru

CVD-процесс выращивания алмаза основан на разложении с помощью СВЧ-плазмы, углеводородов (например, метана) в смеси с водородом и последующем осаждении алмаза на нагретую подложку. Рабочая смесь диссоциирует в вакуумной камере под действием СВЧ-плазмы. Продукты разложения (углеводородные радикалы и атомарный водород) диффундируют к подложке, нагретой до температуры 700 – 1100 °С, на которую осаждается алмаз. Для получения монокристаллического алмаза в качестве подложки используют тонкие (0,3 – 0,5 мм) пластины из монокристаллов алмазов размером от 3×3 мм с ориентировкой [100] и шероховатостью менее 10 нм. Типичное значение скорости осаждения, по литературным данным, составляет 1 – 20 мкм/ч [1].

В результате многочисленных экспериментов по выращиванию алмазов методом CVD на ростовой установке Ardis 300 фирмы ООО «Оптосистемы» было выявлено, что существует значительная зависимость скорости осаждения от условий синтеза: давления в камере, концентрации метана в газовой среде, расхода метана и водорода, мощности CVD-реактора, температуры синтеза и расстояния от растущей поверхности до облака плазмы.

В настоящей работе для выращивания монокристаллического слоя алмаза использовались алмазные монокристаллические пластины размерами 5×5×0,5 мм с содержанием азота, по результатам ИК-Фурье спектроскопии, в количестве 12 ppm. Разориентировка пластин от направления [100] составляла менее 2°, а их шероховатость соответствовала требованиям по выращиванию монокристаллического алмаза.

Скорость выращивания монокристаллического CVD-алмаза менее 20 мкм/ч по экономическим показателям не приемлема. Исходя из этого были подобраны режимы с более высокой скоростью осаждения, однако в данном случае при наличии или образовании в процессе роста дефектов, на растущей поверхности могут появляться новые центры кристаллизации (рисунок 1).

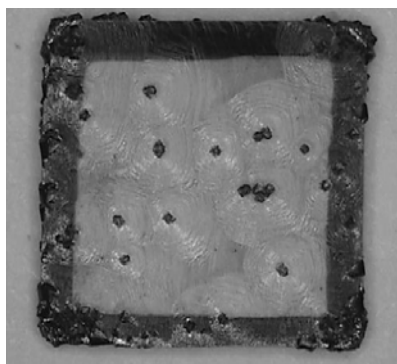


Рисунок 1 – Фотография алмазной пластины, выращенной со скоростью 28 мкм/ч в метан-водородной смеси

В работе было выявлено, что с повышением скорости осаждения монокристаллического CVD алмаза возрастает вероятность образования дефектов и увеличивается их количество на единицу площади. Кроме того, они возникали не только на поверхности, но и на торцах растущего алмаза, где они представляли собой крупнокристаллические алмазные агломераты. Наличие дефектов внутри алмазного монокристалла значительно ухудшает качество изготовленного из него бриллианта. Поэтому для продолжения роста алмаза их необходимо удалять. Для этого

существуют различные способы: срезание дефектной части алмаза лазером, термообработка на воздухе и в защитной атмосфере, травление в плазме и другие методы [2, 3]. В данной работе для устранения дефектов была выбрана термообработка на воздухе с последующим химическим травлением.

После проведения серии экспериментов с варьированием температуры и окислительной среды оптимальной по качеству получаемой поверхности была выбрана схема обработки образца, представленная на рисунке 2.

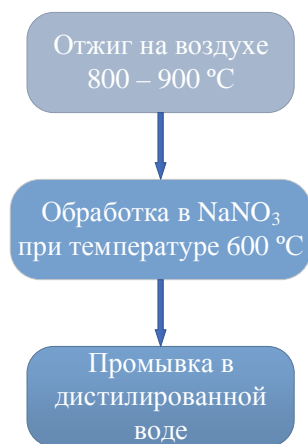


Рисунок 2 – Схема обработки образца

В результате исследований была разработана технология обработки дефектной поверхности монокристаллического CVD-алмаза методом термообработки, которая позволяет продолжить выращивание алмазов высокого качества для последующей огранки их в бриллианты.

Работа выполнена в рамках федерального целевого проекта программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» по теме «Разработка технологии и аппаратуры для получения сверхчистых монокристаллов алмаза CVD методом и процессов их легирования для использования в фотонике и в микроэлектронике в виде высокотемпературных полупроводников» в рамках Соглашения о предоставлении Субсидии № 075-15-2019-255 от 9 июля 2019 г. (Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI57818X0266) при финансовой поддержке прикладных научных исследований Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ральченко В.Г., Конов В.И. CVD-алмазы: применение в электронике // Электроника: Наука, технологии, бизнес. 2007. №4 С. 58 – 67.
2. Голованов А. В., Бормашов В. С., Волков А. П., Тарелкин С. А., Буга С. Г., Бланк В. Д. Реактивное ионное травление поверхности синтетического алмаза // ТРУДЫ МФТИ. 2013. №1. Т. 5. С. 31 – 35.
3. Волков Ю.Я., Стрельницкий В.Е., Ушаков В.А. Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, пленки, применение // Физическая инженерия поверхности. 2013. №1. Т. 11. С. 26 – 45.

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОТОЧНОГО КВАНТОВОГО ГРАВИМЕТРА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХОЛОДНЫХ АТОМОВ И ТЕХНОЛОГИИ АТОМНОГО ЧИПА НА АЛМАЗЕ

Мейстерсон А.А.^{1,2}, Афанасьев А.Е.^{1,2}, Тарелкин С.А.³, Буга С.Г.³, Балыкин В.И.^{1,2}

¹ Институт спектроскопии Российской академии наук, г. Москва, г. Троицк

² Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», г. Москва

³ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

afanasiev@isan.troitsk.ru

Институт спектроскопии РАН (ИСАН) совместно с Технологическим институтом сверхтвёрдых и новых углеродных материалов (ТИСНУМ) проводит исследования, направленные на создание и практическое применение гравиметров и градиентометров с использованием холодных атомов и технологии атомного чипа. В основе предлагаемого подхода лежит использование интерферометрии атомных волн материи [1]. Развитие данного направления позволит создать новый класс измерительных приборов – квантовых сенсоров, которые могут быть использованы как в фундаментальных исследованиях, так и для решения прикладных задач. Среди областей применения можно выделить следующие: 1) исследование возможности детектирования гравитационных волн, 2) подтверждение принципа эквивалентности, 3) уточнение фундаментальных констант, 4) построение карты гравитационного поля Земли; 5) поиск полезных ископаемых и 6) навигация по гравитационному полю.

Достоинствами использования квантовых сенсоров на основе ультрахолодных атомов, по сравнению с классическими, являются: повышенная точность и скорость измерений, малое время подготовки прибора и его компактность. В настоящее время гравиметры и градиометры на основе ультрахолодных атомов используются в экспериментальных исследованиях не только в условиях лаборатории, но и в реальных условиях, включая космическое пространство [2].

В основе большинства современных научных проектов по квантовым сенсорам на основе ультрахолодных атомов лежит технология атомного чипа [3,4]. Данная технология позволяет провести подготовку атомного ансамбля с высокой степенью контроля заданных характеристик, включая охлаждение до состояния Бозе-Эйнштейновской конденсации (БЭК).

Основной задачей на данный момент времени является увеличение точности и стабильности атомных интерферометров, что позволит превзойти показатели классических устройств (которые достигли предела по точности и стабильности) на несколько порядков. Существует несколько подходов для увеличения точности атомных интерферометров: 1) увеличение числа частиц в атомном ансамбле и 2) использование сжатых состояний БЭК.

В основе предлагаемого ИСАН и ТИСНУМ подхода лежит построение атомного чипа на подложке из алмаза. Такой чип, за счёт высокой теплопроводности алмаза, позволит использовать большие токи для формирования атомного потенциалов. Это приведёт к увеличению количества локализованных атомов и, как следствие, к увеличению чувствительности квантового сенсора.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-29-11004 мк.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tino G. M., Kasevich M. A. (ed.). Atom interferometry. IOS Press, 2014. Vol 188.
2. Becker, D., Lachmann, M.D., Seidel, S.T. et al. Space-borne Bose–Einstein condensation for precision interferometry// Nature. 2018. VOL. 562. P. 391.
3. Reichel J., Vuletic V. (ed.). Atom chips. John Wiley & Sons, 2011.
4. Abend S. et al. Atom-chip fountain gravimeter //Physical review letters. 2016. VOL. 117. P. 203003.

**ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,
ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПИРОЛИЗА
ПАРОВ ДИЭТИЛАМИНА И АЦЕТОНИТРИЛА**

Митина А.А.

ФГБУН Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов
Российской академии наук (ИПТМ РАН), г. Черноголовка

alena@iptm.ru

Углеродные нанотрубки (УНТ) являются перспективным материалом для применения в качестве сорбентов. Легирование УНТ азотом может оказывать влияние на их сорбционные характеристики.

В данной работе были синтезированы УНТ с использованием азотсодержащих прекурсоров. В качестве источника углерода использовали диэтиламин и ацетонитрил. Для характеристики структуры и морфологии полученных материалов использовали методы растровой электронной микроскопии (JSM 6490) и спектроскопии комбинационного рассеяния («Senterra» Raman microscope, $\lambda=532$ nm).

Была также изучена возможность использования полученных УНТ в качестве материала для электродов суперконденсаторов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00473 а.

ФОРМИРОВАНИЕ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ФЛОАТ-КАТАЛИЗА

**Мордкович В.З.¹, Кондрашов С.В.², Караева А.Р.¹, Казеннов Н.В.¹, Урванов С.А.¹,
Пушина Е.А.¹, Загора А.Г.², Антюфеева Н.В.²**

¹ Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк

² Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов (ВИАМ), г. Москва

mordkovich@tisnum.ru

Одним из перспективных направлений использования углеродных нанотрубок (УНТ) является их применение в качестве нанонаполнителей конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ). Возможность получать УНТ в виде нетканого полотна (войлока) позволяет добиться их высокой степени наполнения в ПКМ. Одним из масштабируемых способов синтеза таких УНТ является метод флоат-катализа (FC-CVD*), который подразумевает получение УНТ из аэрогеля [1]. В данной работе было проведено исследование процессов отверждения и свойств эпоксинанокомпозигов (ЭНК) с УНТ, полученными FC-CVD способом.

УНТ были получены FC-CVD способом, описанном в [2]. В качестве связующего для ПКМ использовали эпоксидный олигомер ЭД-20, отвержденный 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС). Процесс изготовления ПКМ состоял из: предварительного получения дисперсии УНТ в ацетоне, смешения полученной дисперсии с эпоксидной композицией ЭД-20/ДАДФС, сушки образцов от ацетона, отверждения под давлением по выбранной температурной программе. Выбор режима отверждения образцов производили на основании исследования процесса гелеобразования методом динамического механического анализа (ДМА). Было изготовлено четыре вида образцов, маркировка, особенности и различия полученных образцов представлены в таблице 1. Важно отметить, что соотношение компонентов эпоксидной композиции в ЭНК-1(стех) было стехиометрическим. При изготовлении образца ЭНК-1 на стадии смешения с эпоксидной композицией было добавлено избыточное количество отвердителя, причем масса избытка была равна массе исходных УНТ. При изготовлении образца ЭНК-2 наполнитель из УНТ дополнительно предварительно диспергировали в ацетоне в присутствии отвердителя ДАДФС, количество которого было равно массе УНТ.

Образцы полученных нанокмпозитов исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термомеханического анализа (ТМА), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ). Удельную проводимость образцов отвержденных нанокмпозитов определяли по методу Ван-дер-Пау. Исследование методом ДСК (табл.1) показало, что использование в составе нанокмпозита эпоксидной композиции стехиометрического состава (ЭНК-1 (стех)) приводит к уменьшению скорости реакции отверждения, при этом удельный тепловой эффект уменьшается почти в два раза. Увеличение количества отвердителя в системе (образцы ЭНК-1, ЭНК-2) приводит к ускорению реакции отверждения, а величины теплового эффекта отверждения исходной композиции и нанокмпозитов сравниваются. Исследование методом ТМА показало, что величина модуля упругости нанокмпозитов при комнатной температуре на 20-40% превышает величину модуля упругости исходной эпоксидной композиции. Значения температур стеклования нанокмпозитов и исходной композиции практически совпадают и составляют от 170 до 180°С. Удельная проводимость отвержденного композита составляет 4 С/см, что гораздо выше величины, обычной для углепластиков.

* Chemical vapor deposition

Характеристики отверждения исходной композиции и эпоксинаноккомпозитов

№	Маркировка образца	Расшифровка	Температура максимума теплового эффекта, °С	Удельный тепловой эффект, Дж/г
1	ЭС	Исходная композиция ЭД-20/ДАДФС	224,5	307
2	ЭНК-1 (стех)	Наноккомпозит, стехиометрический состав ЭД-20/ДАДФС	231	120
3	ЭНК-1	Наноккомпозит, избыток отвердителя ДАДФС	214	293
4	ЭНК-2	Наноккомпозит, избыток отвердителя ДАДФС	217	317

Применение метода РЭМ позволило определить, что свойствами интерфейса полимер-нанотрубка можно управлять в случае длинных УНТ, полученных методом флоат-катализа (рис.1). Так, образец ЭНК-1 (рис.1, а) содержит волокнообразные структуры, которые, вероятно, состоят из сростков длинных УНТ, полученных способом FC-CVD. В то же время микроструктура ЭНК-2 (рис.1, б) не содержит сростков УНТ. Нанотрубки покрыты слоем эпоксидной композиции, что характерно для УНТ, изготовленных способом FC-CVD, после их функционализации в кислоте [3]. Это, в свою очередь, позволяет получать высоконаполненные композиции с хорошей текучестью и формовать ПКМ с ярко выраженной волокнистой структурой.

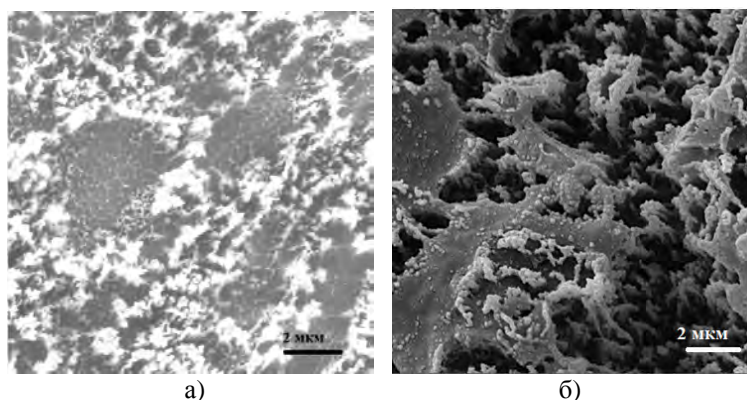


Рисунок 1 – Фрактограммы образцов ЭНК-1(а), ЭНК-2(б).

Таким образом, в работе показано, что поведение УНТ, полученных методом флоат-катализа, существенно отличается в ходе отверждения эпоксидной композиции и формирования эпоксинаноккомпозита от поведения УНТ, полученных более распространенным методом CVD. На основе этих результатов можно прогнозировать получение эпоксинаноккомпозитов с выдающимися механическими и теплофизическими свойствами. В частности, уже полученные в настоящей работе неотвержденные композиции могут быть использованы для изготовления электропроводящих стекло- и углепластиков и функциональных покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Li Y.-L., Kinloch I. A., Windle A. H. Direct Spinning of Carbon Nanotube Fibers from Chemical Vapor Deposition Synthesis // *Science*, 2004, v. 304, No. 5668, P. 276-278.
2. Karaeva A. R., Kazennov N. V., Zhukova E. A., Mordkovich V. Z. Carbon nanotubes by continuous growth, pulling and harvesting into big spools // *J. Materials Today*, 2018, v. 5, No. 12, P. 25951-25955.
3. Trang Th.Q., Fan Z., Mikhalchan A., Liu P., Duong H. M. Post-Treatments for Multifunctional Property Enhancement of Carbon Nanotube Fibers from the Floating Catalyst Method // *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, v. 8, No. 12, P. 7948-7956.

УСИЛИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ОКСИДА ГРАФЕНА, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОГО АМИНОСИЛАНом, НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЭПОКСИДНЫХ КОМПОЗИТОВ

Мостовой А.С., Яковлев А.В., Целуйкин В.Н., Неверная О.Г., Туманова Д.Б.

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

Mostovoy19@rambler.ru

При введении наноматериалов в эпоксидные композиции прочность композитов увеличивается незначительно, а в ряде случаев даже уменьшается. Это связано с малой величиной адгезии между наноматериалами и полимерной матрицей и с тем, что зачастую для наноматериалов энергетически более выгодно агломерироваться друг с другом [1].

В связи с этим целью данной работы является повышение физико-механических свойств эпоксидных композитов с применением электрохимически синтезированного оксида графена (ЭХОГ), функционализированного аminosиланом.

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав [2], состоящий из 100 масс.ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 масс.ч. – пластификатора-антипирена трихлорпропилфосфата (ТХПФ) и 15 масс.ч. отвердителя – ПЭПА.

Выбор ТХПФ обусловлен наличием в его составе ингибиторов горения – фосфора (9,4%) и хлора (32,4%). При термодеструкции композита наличие фосфора обеспечивает повышение выхода карбонизованных структур, которые являются физическим барьером для взаимодиффузии окислителя и горючих газов в зону горения, а также образующийся при пиролизе композиций хлор, попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения, что в целом снижает горючесть эпоксидного композита [2].

Для обеспечения химического взаимодействия ЭХОГ с полимерной матрицей и повышения физико-механических характеристик эпоксидных композитов на его основе проводилась обработка поверхности аппретирующей добавкой γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9).

Обработка АГМ-9 обеспечила расслоение и разламыванию частиц ЭХОГ с большим латеральным размером. Фракционный состав частиц ЭХОГ, модифицированных АГМ-9 характеризуется унимодальным распределением частиц и представлен частицами от 0,5 до 95 мкм, с преобладанием частиц с размерами 20-25 мкм.

Организация химического взаимодействия на границе ЭХОГ/полимерная матрица, за счет обработки поверхности ЭХОГ АГМ-9, приводит к повышению физико-механических свойств эпоксидных композитов: на 45% возрастает изгибающее напряжение и на 40% повышается модуль упругости при изгибе, на 45% возрастают модуль упругости при растяжении, на 133% возрастает ударная вязкость, в сравнении с пластифицированным эпоксидным композитом, не содержащим ЭХОГ, рис.1.

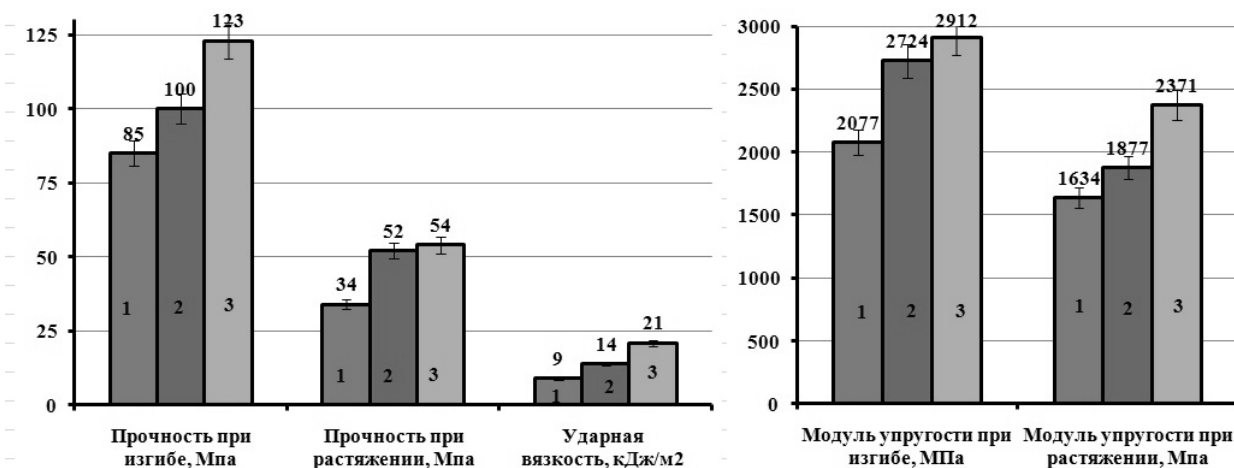


Рис. 1. Физико-механические характеристики эпоксидных композитов:

- 1 – 100ЭД-20+40ТХПФ+15ПЭПА;
 2 – 100ЭД-20+40ТХПФ+0.1ЭХОГ+15ПЭПА;
 3 – 100ЭД-20+40ТХЭФ+0.1ЭХОГ_(АГМ-9)+15ПЭПА

В результате проведенных исследований доказана эффективность модификации поверхности h-BN γ -аминопропилтриэтоксисиланом и образование прочных химических связей на границе полимерная матрица/наполнитель, что обеспечило повышение физико-механических характеристик эпоксидных композитов.

Таким образом, разработанные материалы могут быть использованы для герметизации изделий электронной техники, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судо- и автомобилестроении.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Kharitonov A.P., Tkachev A.G., Blohin A.N., Dyachkova T.P., Kobzev D.E., Maksimkin A.V., Mostovoi A.S., Alekseiko L.N. Reinforcement of Bisphenol-F epoxy resin composites with fluorinated carbon nanotubes // Composites Science and Technology. 2016. № 134. P. 161-167.
2. Мостовой А.С., Нуртазина А.С., Кадыкова Ю.А., Бекешев А.З. Высокоэффективные пластификаторы-антипирены для эпоксидных полимеров // Перспективные материалы. 2019. № 2. С. 36-43.

ИССЛЕДОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ НЕЙТРОННЫМИ МЕТОДАМИ

Незванов А.Ю.

Объединённый институт ядерных исследований, г. Дубна

nezvanov@jinr.ru

Нейтроны являются мощным инструментом для изучения свойств материи. Высокая чувствительность к легким элементам и магнитным структурам позволяет использовать их в дополнении, в частности, к синхротронному излучению.

Представлены возможности нейтронных методов исследования свойств алмазных нанопорошков. Результаты структурных исследований продемонстрированы для образцов с различными распределениями наноалмазов по размерам и их агломерацией в сухих порошках.

Проведённый элементный анализ позволил оценить количественное содержание металлических примесей, водорода и других элементов с точностью 5–20 %.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19039.

ИССЛЕДОВАНИЕ ИННОВАЦИОННЫХ СПОСОБОВ ОГРАНКИ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

Ножкина А.В.^{1,2}, Костиков В.И.², Власов И.И.^{1,2}, Катаева Э.Р.^{1,2}

¹ АО «ВНИИАЛМАЗ», Москва

² НИТУ «МИСИС», Москва

nojkina@inbox.ru

В настоящее время активно развивается синтез крупных монокристаллических алмазов главным образом типа Па и меньших объемов типа Ib. Применение таких алмазов может быть эффективным как в ювелирной промышленности для получения ограненных вставок из синтетических алмазов типа Па по качеству сопоставимых с качеством бриллиантов, так и для применения в других отраслях промышленности для изготовления многочисленных видов монокристалльных алмазных инструментов, в электронике, в качестве оптических приборов и теплоотводов. Объемы их производства могут быть сопоставимы и даже превышать объемы добычи природных алмазов, уступая по стоимости природным алмазам. В связи с этим весьма актуальной является задача обработки синтетических алмазов для получения указанной продукции, эффективной в применении. В связи с этим весьма актуальными являются вопросы с инновационной обработкой алмазов.

В настоящей работе представлены исследования процесса механической обработки алмаза с применением химически активных по отношению к алмазу сред на частицах алмазных порошков, применяемых в процессе огранки. В отечественной промышленности известно применение алмазных микропорошков с покрытиями на основе химически активных металлов для огранки алмазов. Применение в покрытиях металлов-катализаторов графитизации алмаза позволяет получить достаточно большую скорость и качество поверхности. Исследование обработки монокристалла алмаза показало, что каталитическими способностями различных актив по отношению к алмазу сред можно управлять путем подбора оптимальных сред. В работе представлены результаты исследования влияния инновационных микропорошков с покрытием на обработку синтетических монокристаллов алмазов типов Па, Ib и Ib. Представлены экспериментальные данные по составу и свойствам алмазных микропорошков с инновационным покрытием на основе композиционных материалов, содержащих оксиды, силициды, карбиды и никель.

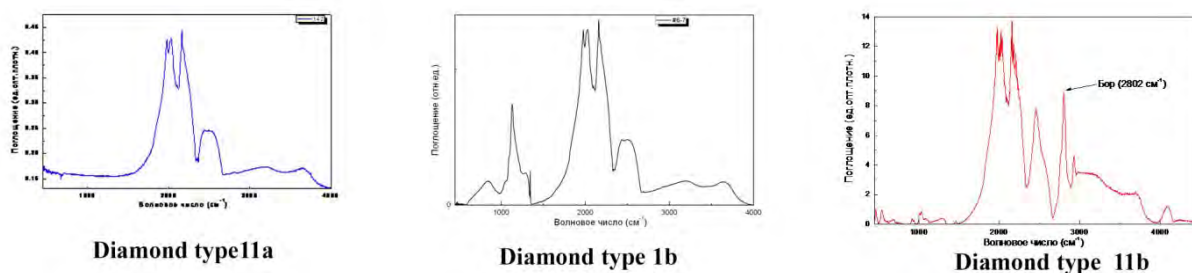


Рис. 1. ИК-спектроскопия исследуемых синтетических кристаллов алмаза типов Па, Ib и Ib

Исследуемое покрытие имеет сложный фазовый состав, включающий:

- модификации карбида кремния;
- никель, присутствующий в виде тонкой прослойки;
- двухкомпонентные сплавы никеля: с кремнием, оловом и углеродом.

Установленные нами ранее зависимости скорости графитизации алмаза от природы химически активной по отношению к алмазу среды позволили разработать новый способ обработки кристаллов алмаза покрытыми алмазными микропорошками с дополнительным

применением в процессе огранки кислородосодержащих соединений для реализации научного положения о повышении каталитической активности металла в присутствии кислорода, изложенного в работе [1]. Для этой цели на ограночный диск, шаржированный алмазными порошками с покрытием KM20, содержащим карбид кремния, который находится на поверхности алмазного порошка с покрытием и защищает его от графитизации, наносили кислородосодержащее соединение, позволяющее осуществлять процесс огранки кристаллов алмаза с помощью алмазных микропорошков с покрытием в присутствии кислородосодержащей среды, поставляющей кислород в зону обработки. Результаты экспериментальных исследований изложены в таблице 1.

Таблица 1

Средние скорости механической обработки монокристалла синтетического алмаза типа Ib с применением непокрытых алмазных микропорошков, микропорошков с покрытием и химически активной к алмазу среды

Абразивный материал	Масса, карат	Время обработки, минуты	Скорость обработки, кар/мин
Непокрытые алмазные порошки ACM 10/7	0,0044	2	0,0022
Алмазные порошки с покрытием ACM 10/7 KM20	0,0100	2	0,0050
Алмазные порошки с покрытием ACM 10/7 KM20 в присутствии химически активной к алмазу среды	0,0140	2	0,0070

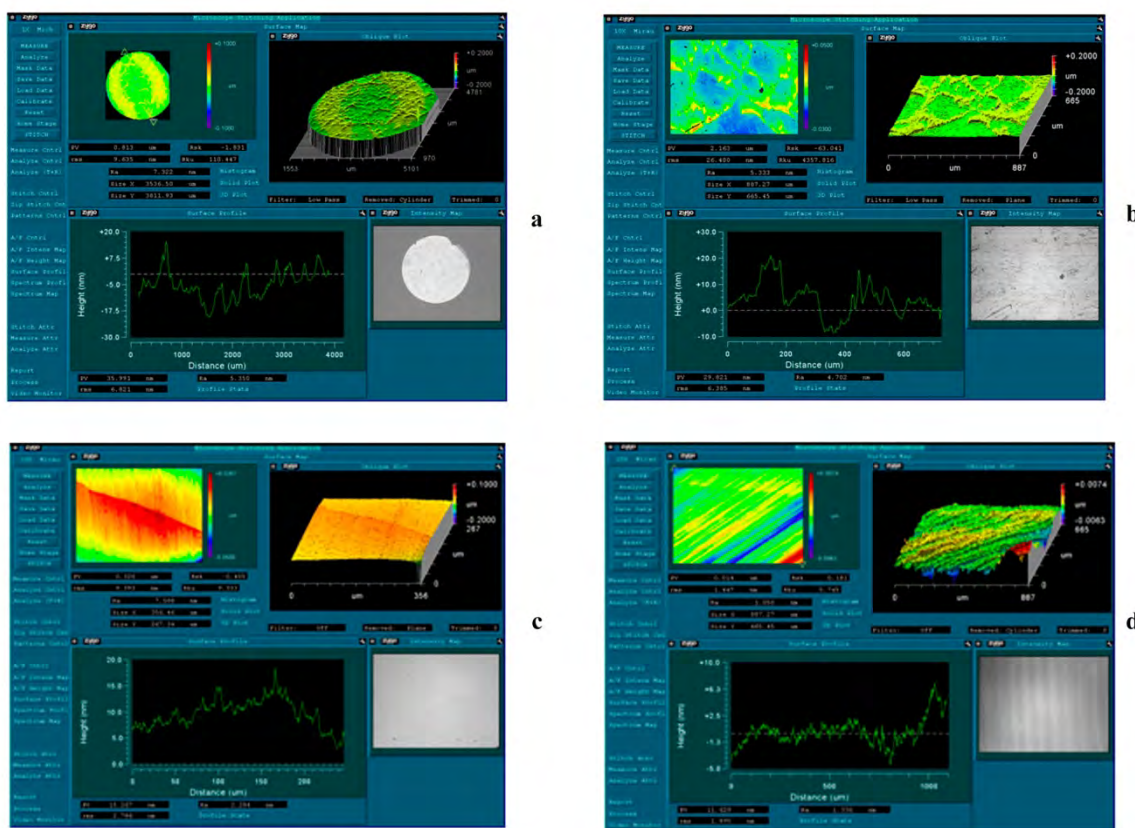


Рис. 3. Шероховатость полированной поверхности синтетических алмазов различных типов: a, b, c – Ib, d – Па:

$R_a = 7,322$ Нм, полировка микропорошками без покрытия (a);

$R_a = 5,350$ Нм, полировка микропорошками с покрытием (b);

$R_a = 2,2$ Нм, полировка с использованием наноалмазных порошков (c);

$R_a = 1,04$ Нм на полированной поверхности синтетического алмаза типа Па (d)

Выводы

Изготовление ограненных ювелирных вставок из синтетических алмазов путем механической обработки с использованием микропорошков с инновационным химически активным покрытием по отношению к алмазу позволяет удвоить производительность процесса обработки по сравнению с непокрытыми алмазами и увеличивает срок службы ограночного диска путем защиты зерен алмазного порошка от графитизации.

Применение исследуемых алмазных порошков с инновационным покрытием позволяет также уменьшить шероховатость обработанной поверхности.

Дополнительное использование наноалмазов при механической обработке с покрытыми микропорошками снижает шероховатость обрабатываемой поверхности до показателя 2,2 нм на алмазе типа Ib и 1,04 нм на алмазе типа IIa.

Проведенные эксперименты показали повышение скорости обработки кристалла синтетического алмаза в присутствии кислородосодержащей среды в среднем в 1,4 раза. Таким образом, присутствие химически активного по отношению к алмазу металла и кислорода позволяет реализовать идею о возможности управления скоростью графитизации алмаза при использовании совместного действия металла и кислорода.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 14-12-01329).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ножкина А.В. Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами. В сб. «Вячеслав Петрович Елютин: ученый, педагог, государственный деятель (1907–1993)» / под ред. Ю.С. Карабасова. М.: МИСиС: Руда и металлы. 2005. 237 с.
2. Отопков П.П., Ножкина А.В., Костиков В.И. и др. Исследование контактного взаимодействия алмаза с покрытием. Труды ВНИИАЛМАЗа. 1977. № 5. С. 44–51. Ножкина А.В. Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит. Труды ВНИИАЛМАЗа. 1982. № 4.
3. Irwin G.R. Handbuch der Physik. Berlin: Springer. 1958. Vol. VI. 642 p.
4. Evans T., Phaal C. Graphitization of diamond // Proc. R. Soc. A. 1962. V. 207.
5. Bundy F.P., Bovenkerk H.P., Strong H.M., Wentorf R.H. (Jr.) J. Chem. Phys. 1961. V. 35(2).P. 383–391.

ОБЛАСТЬ ФОРМИРОВАНИЯ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ НИТРИДА БОРА НА ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Овсянников Д.А., Попов М.Ю., Пережогин И.А., Трифонова Л.А., Бланк В.Д.

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

dao@tisnum.ru

В данной работе был проведён ряд экспериментов, где исходный нитрид бора подвергался воздействию высокими давлениями (до 70 ГПа) и сдвиговыми деформациями (до 360°) при (300 К) в сдвиговой камере с алмазными наковальнями (СКАН).

Образцы исследовались методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов. Результаты показали, что на фазовой диаграмме нитрида бора существует диапазон давления (7 – 30 ГПа), где, вопреки традиционным представлениям, невозможно формирование кубической фазы нитрида бора (при 300 К) аналогично тому, как это было показано для областей формирования алмаза на фазовой диаграмме углерода. Вместо этого в данной области наблюдается формирование деформированных, искривленных и онионоподобных структур из гексагональной фазы нитрида бора, так же, как происходит формирование луковичных структур углерода в соответствующем диапазоне давлений. При этом при давлениях 3 – 7 ГПа и давлениях более 30 ГПа наблюдалось формирование наночастиц сфалеритной фазы нитрида бора.

ВЫСОКОПРОЧНАЯ СТРУКТУРНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДА И КАРБИДА БОРА ДЛЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ

**Овсянников Д.А.¹, Попов М.Ю.^{1,2}, Перфилов С.А.¹,
Кульницкий Б.А.^{1,2}, Пережогин И.А.^{1,4}, Тюкалова Е.В.^{1,2},
Прохоров В.М.^{1,2}, Масленников И.И.^{1,2}, Бланк В.Д.^{1,2}**

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

² Московский физико-технический институт, г. Москва

³ Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва

dao@tisnum.ru

Карбид бора (B_4C) обладает высокими механическими характеристиками, прежде всего твердостью, износостойкостью, высокими модулями упругости. Кроме того, относительно низкая плотность в сочетании с высокими механическими характеристиками обуславливают широкое использование этого материала. Керамика на основе B_4C применяется в качестве режущего инструмента, шлифовальных порошков, износостойких покрытий. Основным методом получения керамики на основе B_4C является горячее прессование или спекание в искровой плазме при температуре около 2300 К. Однако, несмотря на высокие твердость и износостойкость, B_4C обладает невысокой прочностью и трещиностойкостью. Для увеличения прочностных характеристик керамики на основе B_4C при спекании материала используются различные виды добавок, повышающих пластичность и трещиностойкость материала. Недавнее открытие каталитического синтеза 3D-полимеризованного фуллерита предоставляет широкие возможности использования фуллерена для получения нового класса углеродных материалов. Керамика на основе углерода является одновременно легкой, прочной и температуростойкой. Таким образом, актуальным является создание керамики на основе B_4C и углеродного материала в качестве связки. Примером может служить работа, где была получена высокотвердая керамика на основе зерен B_4C и углеродной фазы (производных фуллерита) в качестве связующей композиции. Под производными фуллерита в работе подразумевается материал, полученный из фуллерена в условиях высоких давлений и температур в присутствии катализатора CS_2 . В работе было показано, что при синтезе керамического материала B_4C с фуллереном в соотношении 50/50 vol.% синтезируемый материал обладает высокой степенью однородности и характеризуется отсутствием трещин или объемных дефектов. В данной работе была повышена температура синтеза материала на основе B_4C - C_{60} в присутствии катализатора CS_2 , и, как следствие, были получены новые структуры производных фуллерита, что привело к изменению механических характеристик керамики.

Работа выполнена при поддержке РФФИ грант № 18-29-19019.

ИЗОХРОННЫЙ ОТЖИГ АМОРФИЗИРОВАННОГО ВЫСОКОДОЗНЫМ ИОННЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Овчинников М.А.^{1,3}, Борисов А.М.¹, Казаков В.А.², Машкова Е.С.³

¹ Московский авиационный институт, г. Москва

² ГНЦ - ФГУП «Исследовательский центр имени М.В. Келдыша», г. Москва

³ Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына
МГУ имени М.В. Ломоносова, г. Москва

ov.mikhail@gmail.com

Известно, что рекристаллизация при отжиге алмаза после ионной имплантации при температурах $<60^{\circ}\text{C}$ происходит лишь при низких флуенсах облучения, не приводящих к концентрации вакансий больше 10^{22} см^{-3} [1]. К практически исходной структуре приводит изохронный отжиг имплантированного алмаза с конечной температурой $T_{\text{то}}=1200^{\circ}\text{C}$. При больших флуенсах облучения разупорядоченный облученный слой алмаза при отжиге испытывает необратимый переход в графитоподобные структуры. Процессы графитации тонких слоев в алмазе при ионном облучении представляют интерес для создания проводников на поверхности алмаза и различных алмазграфитовых гетероструктур [2,3]. В настоящей работе изучали изохронный отжиг поликристаллического алмаза после высокодозного ($>10^{18}$ ион/см²) облучения ионами углерода, азота и аргона.

Мишенями служили пластинки поликристаллического алмаза толщиной 450 мкм, получаемые плазмохимическим методом на установке ARDIS-100. Облучение проводили ионами C^+ , Ar^+ , N_2^+ с энергией 30 кэВ по нормали к поверхности образцов на масс-монокроматоре НИИЯФ МГУ по методике [4,5]. Плотность ионного тока составляла 0.3 - 0.4 мА/см², сечение пучка - 0.3 см². Для нагрева мишени использовали плоский танталовый нагреватель. Этот же держатель использовали для термообработки в вакууме облученных мишеней. Циклы нагрева и охлаждения при изохронном отжиге с последовательным увеличением температуры термообработки от комнатной до 700°C составляли не менее 1 часа. Температуру мишени измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, спай которой укрепляли на облучаемой стороне мишени вне зоны облучения. Исследования структуры поверхности образцов до и после облучения проводили на микрорамановском спектрометре Horiba Yvon T64000 при комнатной температуре с лазерным изучением с длиной волны 514,5 нм. Электрические измерения проводили 4-х зондовым методом при комнатной температуре с последующим определением слоевого сопротивления.

Зависимости удельного сопротивления ρ от температуры облучения T_0 и термообработки $T_{\text{то}}$ в работах [4,5] представлены в логарифмической шкале из-за большего на несколько порядков величины изменения ρ . Такое представление затрудняет анализ закономерностей формирования проводящих слоев с высокой проводимостью. Соответствующий анализ модифицированных слоев с низким сопротивлением позволяет провести перестройку графиков в зависимости проводимости σ облученных слоев от температуры T_0 и $T_{\text{то}}$ в линейной шкале, рис.1. На рисунке пунктиром отмечен также интервал значений проводимости, характерный для препрегов искусственных графитов в процессе графитации при $T_{\text{то}} > 1000^{\circ}\text{C}$. Видно, что сопоставимая с графитированными углеродными материалами проводимость облученного слоя алмаза начинается уже при $T_{\text{то}} > 300^{\circ}\text{C}$. Возрастающий характер зависимостей $\sigma(T_{\text{то}})$ позволяет предположить, что увеличение $T_{\text{то}} > 700^{\circ}\text{C}$ будет приводить к еще большему увеличению проводимости облученного слоя. Следует при этом отметить, что при $T_{\text{то}} \geq 1300^{\circ}\text{C}$ начинается превращение алмаза в графит. Более эффективно графитация происходит при «горячем» облучении. Данные взяты из работы [4] и перестроены в зависимости проводимости σ от температуры облучения T_0 . Резкое увеличение проводимости начинается при T_0 около 150°C , затем, после прохождения максимума, наблюдается

уменьшение проводимости, небольшое для облучения азотом и практически до нуля при облучении ионами углерода.

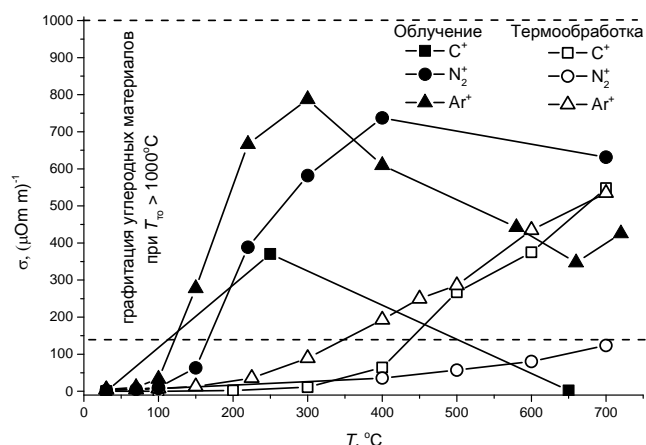


Рис. 1. Зависимости проводимости σ облученных слоев от температуры $T_{\text{то}}$ и T_0

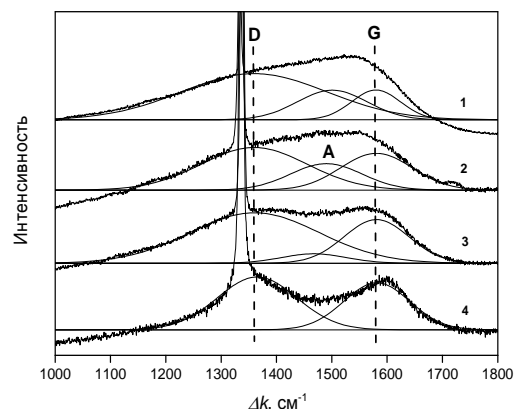


Рис. 2. Спектры КР алмаза, измеренные после облучения 30 кэВ Ar^+ при температуре $T_0 = 50^\circ\text{C}$ (1), затем после термообработки при $T_{\text{то}} = 320^\circ\text{C}$ (2), при $T_{\text{то}} = 700^\circ\text{C}$ (3) и при $T_0 = 720^\circ\text{C}$ (4)

Ионно-индуцированный проводящий слой проявляется в спектрах КР в виде широкой полосы с пологими максимумами в области смещений $1000 - 1700 \text{ cm}^{-1}$, рис.2. Пик алмаза при 1333 cm^{-1} обусловлен частичной прозрачностью модифицированного слоя. Из рис.2 видно, что визуально различимые D- и G- полосы графита наблюдаются только после термообработки при $T_{\text{то}} = 700^\circ\text{C}$, когда проводимость облученного слоя соответствует графитам. В двух других случаях с незначительной проводимостью поверхностного слоя гауссова аппроксимация спектров КР требует введения наряду с D- и G- полосами, отражающими наличие графита, полосы аморфного углерода в области смещений $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$ [6]. Сравнение спектров КР для случаев термообработки показывает, что интенсивность аморфной полосы тем выше, чем меньше проводимость углеродного слоя. Такая же корреляция между относительной интенсивностью аморфной полосы в спектрах КР и проводимостью углеродного слоя наблюдалась не только при термообработке, но и при облучении алмаза ионами аргона при температурах 220, 400 и 720°C и ионами азота при температурах 100 и 700°C [4].

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalish R. Doping diamond by ion-implantation // *Semiconductors and Semimetals*. 2003. V.76. P.145-181.
2. Philipp P, Bischoff L., Treske U., et al. The origin of conductivity in ion-irradiated diamond-like carbon – Phase transformation and atomic ordering // *Carbon*. 2014. V.80. P.677-690.
3. Rubanov S., Suvorova A., Popov V.P., et al. Fabrication of Graphitic Layers in Diamond Using FIB Implantation and High Pressure High Temperature Annealing // *Diamond & Related Materials*. 2016. V.63. P.143-147.
4. Borisov A.M., Kazakov V.A., Mashkova E.S., Ovchinnikov M.A. The regularities of high-fluence ion-induced graphitization of diamond // *Vacuum*. 2018. V.148. P.195-200.
5. Борисов А.М., Казаков В.А., Машкова Е.С., и др. Динамический отжиг ионно-индуцированных радиационных нарушений при повышенной температуре облучаемого алмаза // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. 2019. № 4. С. 44–52
6. Ferrari A.C., Robertson J. Resonant Raman Spectroscopy of disordered, amorphous, and diamondlike carbon // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 61. P. 14095.

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМА НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СВЯЗОК Sn-Cu-Co-W С АЛМАЗОМ

Озолин А.В., Соколов Е.Г.

Кубанский государственный технологический университет, г. Краснодар

ozolinml@yandex.ru

В строительной индустрии и машиностроении широко применяются алмазно-абразивные инструменты с металлическими связками. Эксплуатационные свойства таких инструментов в значительной мере зависят от прочности удержания алмазов в связке.

Современные исследования показывают, что наночастицы, при введении в алмазно-металлический композит, влияют на межфазное взаимодействие. Согласно работам школы акад. РАН И.Ф. Образцова и других исследователей [1], наноразмерные частицы, находящиеся в матрице композиционного материала, существенно влияют на свойства межфазного слоя. Так, в работе [2] установлено, что наноразмерные частицы карбида вольфрама влияют на взаимодействие микропорошков кобальта и железа с зернами алмаза, разобщая эти частицы и, тем самым, блокируя каталитическую графитизацию алмазов. В работе [3] показано, что модифицирование металлической связки Next100 наночастицами карбида вольфрама способствует более прочному закреплению в связке кристаллов нитрида бора.

Целью настоящей работы является изучение влияния наночастиц вольфрама на взаимодействие металлических связок Sn-Cu-Co-W с алмазом.

Для приготовления связок смешивали порошки технически чистых металлов в следующем соотношении, % (масс.): 20 Sn, 43 Cu, 30 Co и 7 W. Использовали вольфрам марки W16,5 (ТУ 48-19-417-8), который измельчали на центробежной шаровой мельнице. Часть образцов готовили с неизмельченным вольфрамом (размер частиц 19–24 мкм), часть с измельченным (размер частиц 25 нм–0,8 мкм). В смеси добавляли алмазы SDB1065 (зернистость 250–315 мкм) в количестве 25 % от объема металлических порошков. Образцы диаметром 25, высотой 10 мм уплотняли статическим прессованием и спекали в вакууме при 820°C с выдержкой 20 мин. Спеченные образцы подвергали испытанию на статическое сжатие. Твердость связок измеряли по методу Роквелла, шкала «В». Структуру изломов образцов, а также распределение в них элементов изучали методами сканирующей электронной микроскопии и микрорентгеноспектрального анализа с помощью электронного микроскопа EVO HD 15 (Zeiss).

При указанном соотношении компонентов спеченные связки состоят из следующих фаз: частицы кобальта и вольфрама, твердый раствор олова в меди (Cu), интерметаллид Cu_3Sn [4]. Спекание связок происходило с образованием значительного количества жидкой фазы, которая при последующем охлаждении кристаллизовалась в виде твердого раствора (Cu) и интерметаллида Cu_3Sn . Частицы кобальта и вольфрама при спекании находились в твердом состоянии. После спекания наночастицы вольфрама распределены преимущественно в медно-оловянных фазах, некоторая часть их находится внутри частиц кобальта.

Изучение внешней поверхности спеченных образцов показало, что связки, содержащие измельченный вольфрам, лучше смачивают и охватывают зерна алмаза. Наночастицы вольфрама, распределенные в жидкой фазе, обладают повышенной поверхностной энергией, что обеспечивает более интенсивное химическое взаимодействие жидкой фазы с поверхностью алмаза.

Твердость связки, содержащей неизмельченный вольфрам, составляет 96–98 HRB. Связка с измельченным вольфрамом имеет более высокую твердость 103–105 HRB, что, по-видимому, объясняется дисперсионным упрочнением по модели Орована. При статическом сжатии образцы хрупко разрушались, скалываясь по наклонным и продольным плоскостям. Предел прочности при сжатии образцов с неизмельченным вольфрамом – 206 МПа, с измельченным 243 МПа.

На рис. 1 показаны изломы алмазосодержащих композитов, содержащих неизмельченный и измельченный вольфрам. В обоих случаях на поверхности алмазов присутствуют частицы

металлической связки, что свидетельствует о прочном ее соединении с алмазом. Разрушение происходило не только по границе алмаз-связка, но и по самой связке.

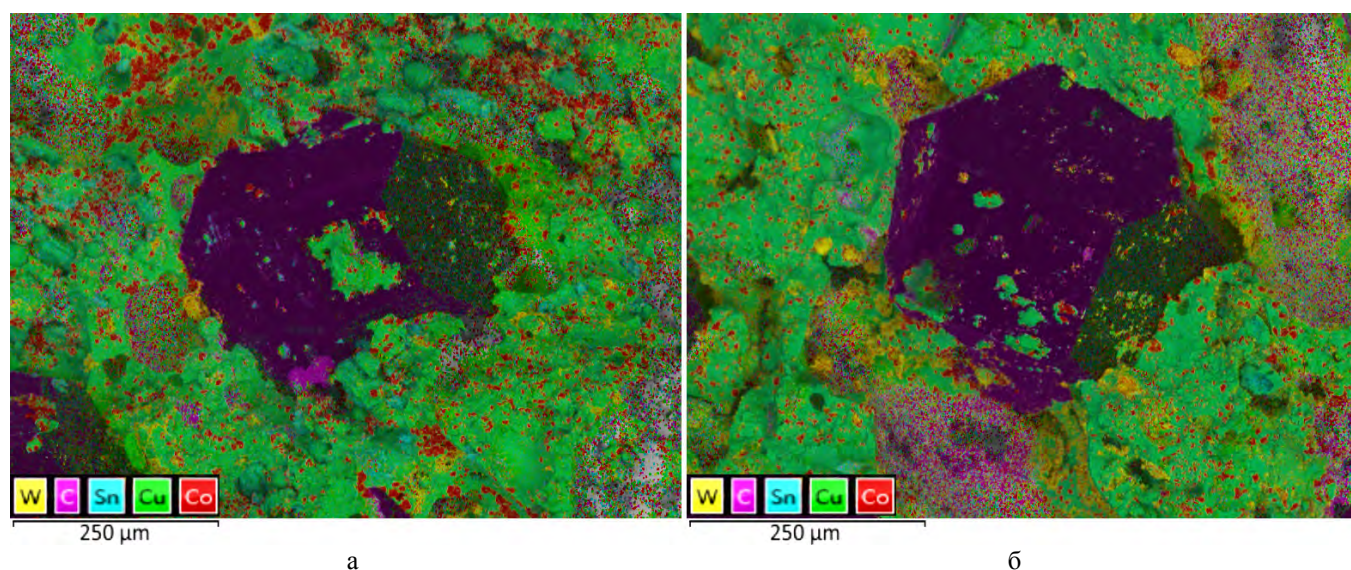


Рис. 1. Карты распределения элементов на изломах композитов, содержащих вольфрам с размером частиц (а) 19–24 мкм и (б) 25 нм–0,8 мкм

На рис. 1,а остатки связки на алмазных зернах представляют собой медно-оловянные фазы (окрашены в зеленый цвет) и отдельные частицы кобальта (красный цвет). На рис. 1,б остатки связки имеют аналогичный состав, но наблюдаются также мелкодисперсные частицы вольфрама, припекшиеся к поверхности алмаза. Видно, что в материалах отличается размер частиц кобальта: в материале с неизмельченным вольфрамом он составляет 9–15 мкм, с измельченным – 3–10 мкм. При спекании наночастицы вольфрама препятствуют перекристаллизации кобальта через жидкую фазу и росту кобальтовых частиц [5]. Благодаря дисперсности и равномерному распределению адгезионно-активных частиц вольфрама и кобальта достигается большая площадь их контакта с поверхностью алмаза.

Таким образом, введение в композит наночастиц вольфрама способствует дисперсионному упрочнению металлической связки и повышению прочности ее соединения с алмазом.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Фонда содействия инновациям в рамках научного проекта № 14547ГУ/2019.

ЛИТЕРАТУРА

1. Образцов И.Ф., Лурье С.А., Белов Б.А. и др. Основы теории межфазного слоя // Механика композ. материалов и конструкций. 2004. Т. 10, №4. С. 596–612.
2. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N. et al. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy // Diamond Relat. Mater. 2013. V. 38. P. 59–62.
3. Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А. и др. Разработка нового поколения режущего инструмента из сверхтвердых материалов с наномодифицированной связкой для обработки стали и чугуна // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. № 1. С. 64–75.
4. Sokolov E.G., Ozolin A.V., Arefieva S.A. The effect of tungsten nanoparticles on the hardness of sintered Sn–Cu–Co–W alloys // Materials Science Forum. 2020. V. 992. P. 511–516.
5. Sokolov E.G. et al. Cobalt mass transfer through the liquid phase in sintering of Sn–Cu–Co and Sn–Cu–Co–W powder materials // JP Journal of Heat and Mass Transfer. 2019. V. 16. Is. 2. P. 297–305.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕКТРОСКОПИИ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ В КАЧЕСТВЕ МЕТОДА АТТЕСТАЦИИ РАВНОМЕРНОСТИ ПРОГРЕВА УВ

Осмова М.А., Самойлов В.М., Находнова А.Н., Вербец Д.Б., Степарёва Н.Н.

АО «НИИГрафит», г. Москва

maria.osmova@gmail.com

Аннотация.

Исследовано влияние скорости протяжки при графитации при температуре 3000°C на кристаллическую структуру и свойства высокомодульных углеродных волокон (УВ) на основе полиакрилонитрила (ПАН). Установлено влияние скорости протяжки на степень равномерности прогрева УВ, являющуюся фактором, определяющим его структуру и физико-механические свойства. Показано, при фиксированной температуре графитации 3000°C, увеличение скорости протяжки от 10 до 300 м/ч, приводит к снижению как прочности, так и модуля упругости получаемых УВ. Изучение кристаллической структуры полученных УВ проводили методами рентгеноструктурного анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Целью данной работы являлась оценка информативности метода КР спектроскопии при аттестации степени равномерности прогрева филаментов УВ.

Материалы и методы.

В качестве исследуемого образца использовали стандартное высокопрочное УВ марки Т-700. Сопоставление проводилось между исходным УВ и УВ, прошедшими термообработку при фиксированной температуре нагревателя 3000°C и скоростях протяжки 10, 48 и 300 м/ч. Время пребывания жгута в температурной зоне нагревателя составляло 67, 14 и 2 сек. соответственно.

Рамановские спектры УВ снимали с поверхности образцов поперечных шлифов филаментов УВ (рис. 1). Спектры регистрировали в широком спектральном диапазоне 700 – 3000 см⁻¹ с помощью конфокального рамановского микроспектрометра Renishaw inVia Reflex. Размеры пятна лазера составляют 0,5 мкм, мощность лазерного излучения 1 мВт. Возбуждающее излучение твердотельного Nd:YAG-лазера с диодной накачкой имело длину волны 532 нм.

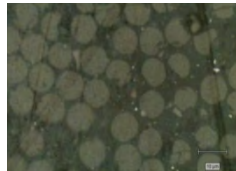


Рисунок 1. Снимок поперечного шлифа филамента УВ методом оптической микроскопии.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на образцах измельченного волокна УВ на рентгеновской установке ДИФРЕЙ-401 с острофокусной рентгеновской трубкой с кобальтовым (Co) анодом, с изогнутым координатно-чувствительным детектором и с одновременной регистрацией дифракционной картины в большом интервале углов. Для дифракционных исследований использовали K_α-серию рентгеновского излучения, для фильтрации K_β-серии непосредственно перед окном детектора устанавливается селективно поглощающий β-фильтр (Fe). Абсолютная погрешность при измерении угловых положений дифракционных максимумов не превышала ± 0,03 град.

Результаты и обсуждение.

Результаты исследования методом КР спектроскопии представлены на рис. 2. Путем сопоставления чувствительности различных параметров КР спектроскопии к кристаллической структуре УВ установлено, что параметр I_D/I_G является оптимальным параметром КР спектроскопии для определения неоднородности структуры УВ. Видно, что кристаллическая структура исходного УВ более упорядочена, чем термообработанного УВ. Оболочка филамента термообработанного УВ более структурирована, чем его середина. Из соотношения Туинстры-Кёнига (1) были рассчитаны значения размеров кристаллитов L_a . При термообработке наблюдается общая тенденция роста размера кристаллитов, при этом скорость роста кристаллитов

на периферии в 5,3 раз выше, чем в центре. Методом КР спектроскопии установлено: увеличение скорости протяжки не оказывает значительного влияния на значения параметра I_D/I_G на краю филаментов, но приводит к снижению I_D/I_G на 0,41 отн. ед. в области ядра. Так, УВ с большей скоростью протяжки обладает увеличенной степенью разориентации кристаллитов относительно оси волокна, что свидетельствует о росте неравномерности прогрева филаментов УВ с увеличением скорости протяжки.

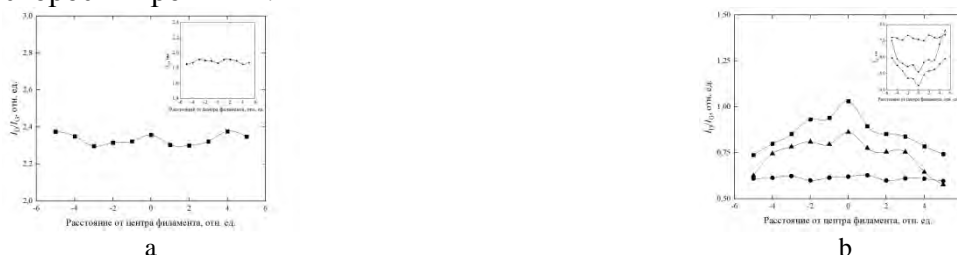


Рисунок 2. Значения параметра I_D/I_G измеренные на поверхностях поперечных шлифов УВ на основе ПАН. а: ■ – исходное волокно. б: волокно, прошедшее графитацию (3000 °С) при скоростях протяжки, м/ч – 10 (●), 48 (▲), 300 (■). На врезках – значения диаметра кристаллитов L_a рассчитанные из соответствующих значений параметра I_D/I_G .

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad (1)$$

На рис. 3 приведены результаты определения прочности и модуля упругости УВ, прошедших термообработку с различными скоростями протяжки. Очевидно, что, несмотря на высокую температуру обработки, с увеличением скорости нагрева, прочность и модуль Юнга УВ снижаются от 5,5 до 2,8 ГПа и от 434 до 193 ГПа, соответственно, что свидетельствует о чувствительности КР спектроскопии к микроструктуре УВ, определяющей его механические свойства.

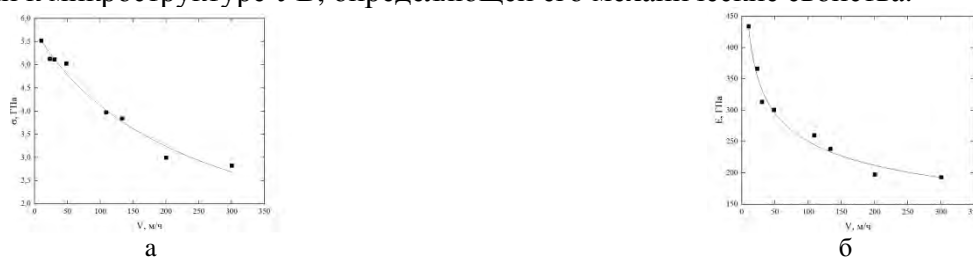


Рисунок 3. Зависимости прочности при разрыве (а) и модуля упругости (б) УВ на основе ПАН от скорости протяжки при графитации (3000 °С).

Для образцов, прошедших графитацию со скоростью протяжки 10 м/ч и 300 м/ч, был проведен углублённый анализ формы линий дифракционного максимума (002) путём вычитания фона, результаты представлены на рис. 4. Для образца, прошедшего термообработку со скоростью 10 м/ч вычитание фона практически не изменяет форму линии дифракционного максимума (002). Однако для образца УВ, прошедшего термообработку со скоростью 300 м/ч, вычитание фона указывает на явное присутствие в этих образцах по меньшей мере двух структурных составляющих, отличающихся по степени графитации, что свидетельствует о неоднородности прогрева филаментов волокна по сечению при повышенных скоростях нагрева.

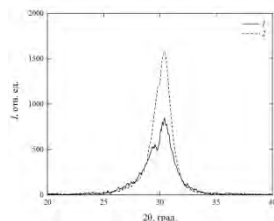


Рисунок 4. Форма дифракционных максимумов (002) УВ на основе ПАН со скоростями протяжки при графитации (3000 °С) 300 м/ч (1) и 10 м/ч (2) без учета фона.

Вывод. Установлено, КР спектроскопия является чувствительной к микроструктуре УВ и информативной в определении степени совершенства кристаллической структуры термообработанного УВ, что делает ее оптимальным экспрессным методом аттестации равномерности прогрева филаментов УВ.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИАМЕТРА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ИХ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ОТКЛИК

Осотова О.И., Ильина М.В., Гурьянов А.В., Рудык Н.Н., Ильин О.И.

Южный Федеральный Университет, Институт Нанотехнологий, Электроники и Приборостроения,
г. Таганрог

osotova@sfnedu.ru

В последнее время все большее внимание уделяется развитию портативных устройств, что, в свою очередь, поднимает вопрос необходимости разработки компактных источников электрической энергии, за счет которой будут работать эти устройства. Одним из таких источников является пьезоэлектрический наногенератор, который преобразовывает внешнее механическое воздействие в электрический ток [1]. Перспективным материалом для создания таких наногенераторов являются углеродные нанотрубки (УНТ), обладающие превосходными механическими параметрами и значительными пьезоэлектрическими свойствами [2, 3].

Целью данной работы является исследование зависимости величины пьезоэлектрического отклика ориентированных углеродных нанотрубок от их диаметра.

В качестве исследуемых образцов использовались массивы УНТ, выращенные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы на подслое TiN толщиной 100нм. Параметры исследуемых массивов определялись при помощи растрового электронного микроскопа (РЭМ) Nova Nanolab 600. Величина диаметра УНТ в массиве изменялась от 35 до 65 нм при средней высоте массивов 20 мкм. РЭМ изображения массивов ориентированных УНТ представлены на рисунке 1.

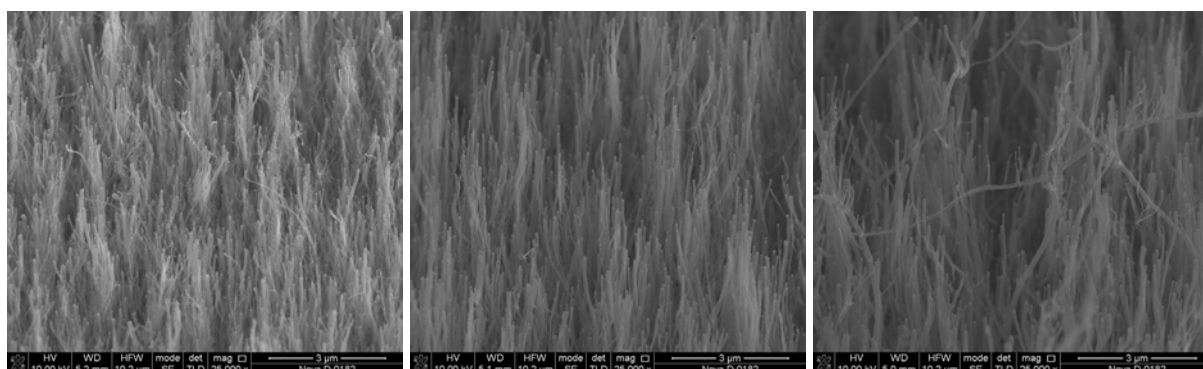


Рис. 1. РЭМ изображения массивов ориентированных УНТ

Предварительно отсканированные в полуконтактном режиме атомно-силового микроскопа (АСМ) массивы ориентированных УНТ исследовались с использованием ранее разработанной методики на основе силовой спектроскопии АСМ. Генерация пьезоэлектрического тока происходила путем механической деформации ориентированных УНТ зондом АСМ. В роли зонда АСМ использовался кантилевер марки НА_NC/Pt. Величина пьезоэлектрического тока фиксировалась с применением встроенного осциллографа АСМ.

Полученная зависимость величины пьезоэлектрического отклика от диаметра ориентированных УНТ представлена на рисунке 2.

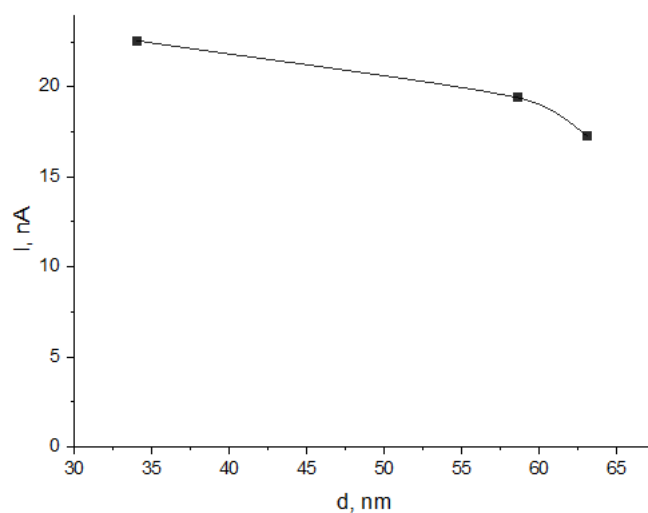


Рисунок 2. Зависимость величины пьезоэлектрического отклика УНТ от ее диаметра

Анализ полученных результатов показал, что при увеличении диаметра ориентированных УНТ от 35 до 65 нм величина пьезоэлектрического отклика уменьшается от 22,6 до 17,3 нА. Такая зависимость может быть связана с тем, что увеличение диаметра УНТ приводит к увеличению ее жесткости и снижению чувствительности к внешним механическим воздействиям. В результате, величина деформации и пьезоэлектрического отклика УНТ уменьшается с ростом диаметра при фиксированной внешней силе.

Таким образом, в данной работе были проведены исследования зависимости величины пьезоэлектрического отклика ориентированных УНТ от их диаметра. Установлено, что при увеличении диаметра УНТ величина генерируемого тока уменьшается, что необходимо учитывать при разработке энергоэффективных наногенераторов. Полученные результаты могут быть использованы для создания перспективных элементов нанопьезотроники на основе ориентированных углеродных нанотрубок. Результаты получены с использованием оборудования Научно-Образовательного Центра и Центра Коллективного Пользования «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-37-70034.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu Y. and Wang Z.L. 2014 Nano Energy 14, 3–14
2. П'ина М.В, П'ин О.И., Blinov Yu.F., Konshin. A.A., Konoplev B.G. and Ageev O.A. 2018 Materials 11, 638
3. Авдеев С.П., Авилов В.И., Агеев В.О. Нанотехнологии в микроэлектронике / Под ред. О.А. Агеева, Б.Г. Коноплёва. М.: Наука, 2019. 511 с. ISBN 978-5-02-040201-0

НУКЛЕАЦИЯ ФУЛЛЕРЕНА ЛУКОВИЧНОГО ТИПА: МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИОННЫХ МЕТОДОВ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Остроумова Г.М.^{1,2}, Орехов Н.Д.^{1,2}, Стегайлов В.В.^{1,2}

¹ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

² Объединенный институт высоких температур, г. Москва

g.gulnaz@phystech.edu

Свойства таких углеродных наноструктур, как графены, фуллерены, нанотрубки, привлекают внимание исследователей уже несколько десятков лет. Применимость данных соединений в промышленных областях (энергетика, электроника, авиация и т.д.) огромна благодаря интересным свойствам материалов (повышенные прочность, износостойкость, тепло- и электропроводность и т.д.). Формирование углеродных наноструктур из однородной газовой фазы является сложной задачей. Исследование механизмов и поиск параметров позволят упростить получение подобных соединений. К настоящему времени значительные вычислительные усилия были предприняты для того, чтобы пролить свет на ранние стадии процесса нуклеации в газофазных углеродных системах при высоких температурах. В данной работе рассматривается процесс сверхбыстрого охлаждения чистого углеродного газа, приводящий к образованию фуллера с вложенной структурой.

Для изучения процесса нуклеации в данной работе используются методы молекулярной динамики, т.к. образование углеродных наночастиц - важный вид сложных неравновесных процессов, требующих точного атомистического теоретического осмысления. Помимо этого, исследование нуклеации требует точной модели, которая способна описать образование и разрыв химических связей, а также различные варианты гибридизаций (sp , sp^2 , sp^3). В данной работе детальное теоретическое исследование процесса нуклеации углеродных структур проводится методами молекулярной динамики с использованием реакционного межатомного потенциала ReaxFF (Reactive Force Field) [1], который способен описывать изменение типа химической связи.

Мы используем параметризацию [2] потенциала ReaxFF для исследования процесса нуклеации в углеродно-газовой смеси, т.к. авторами было показано, что именно эта модель способна наиболее корректно описывать конденсированный углерод. Известно, что такие параметры синтеза, как температура, давление, плотность газа и присутствие катализаторов самым критичным образом влияют не только на геометрию, но и на образование структуры в целом. Для получения углеродных структур проводилось сверхбыстрое охлаждение газовой фазы с 6000 К до 2500 К в течение 2,5 нс со скоростью охлаждения $10^{10} - 10^{11}$ К/сек, что характерно для экспериментов с дуговым разрядом и лазерным нагревом, где углеродный материал испытывает довольно резкий градиент температуры. Плотность углеродного газа составляет 0.08 г/см³, объем ячейки моделирования $70 \times 70 \times 70$ Å³. Вычисления проводятся с помощью программного пакета LAMMPS.

Мы обнаружили, что при сверхбыстром охлаждении углеродного атомарного газа от 6000 К до 2500 К образуется фуллерен вложенного («луковичного») типа, и на основе анализа гибридизации атомов и уровня графитизации выделяем различия в структурной эволюции системы.

В процессе нуклеации мы выделили 3 стадии образования наночастицы (рис. 1): 1) полимерный неплотный гель, 2) аморфная капля и 3) графитизированная частица луковичного типа [3].

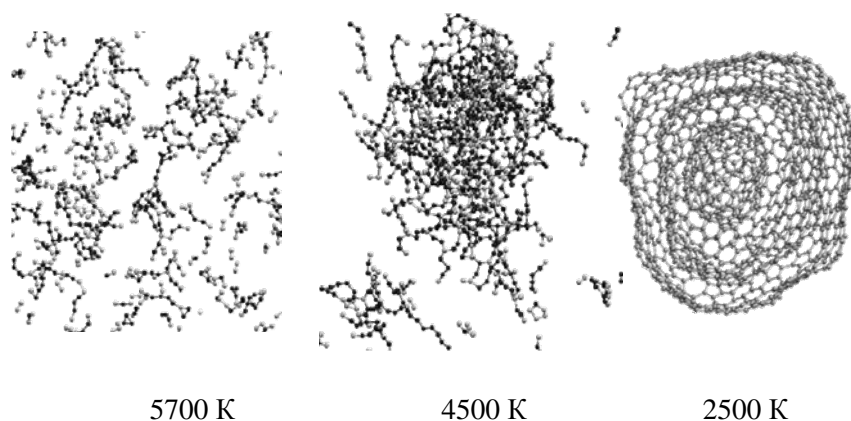


Рис.1 Стадии формирования фуллера «луковичного» типа
в процессе охлаждения углеродного газа от 6000 К до 2500 К

Большой интерес для анализа представляет трансформация аморфной капли в фуллерен. Было показано, что переход жидкость-твердое тело происходит в узком диапазоне температур. Анализ гибридизации и графитизации показал, что основные микроскопические механизмы, происходящие при образовании частицы, связан с перераспределением двугранных углов и изменениями плотности.

Задачи решались с помощью методов компьютерного моделирования на суперкомпьютерных кластерах Desmos и Fisher (ОИВТ РАН).

Исследование выполнено при финансовой поддержке правительства РФ (№. 074-02-2018-286), президентский грант № -5922.2018.8.

ЛИТЕРАТУРА

1. Van Duin A.C.T., Dasgupta S., Lorant F., Goddard III W.A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons// The Journal of Physical Chemistry A. 2001. V. 105 (41). P. 9396–9409.
2. Srinivasan S.G., van Duin A.C.T., Ganesh P. Development of a ReaxFF potential for carbon condensed phases and its application to the thermal fragmentation of a large fullerene// The Journal of Physical Chemistry A. 2015. V. 119 (4). P. 571–580.
3. Ostroumova G.M., Orekhov N.D., Stegailov V.V. Reactive molecular-dynamics study of onion-like carbon nanoparticle formation // Diamond and Related Materials. 2019. V.94. P. 14-20.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ С БИМОДАЛЬНОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Парницкий А.М.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

europacorp@tut.by

В настоящее время к инструментальным материалам на основе алмазов предъявляются повышенные требования по широкому спектру, свойств (твердость, теплопроводность, термостойкость, трещиностойкость). Получение беспористых поликристаллических материалов на основе микропорошка алмаза возможно при использовании высоких давлений (свыше 8,0 ГПа) и температур (свыше 2000 °С), что зачастую экономически неоправданно из-за высокой стоимости оснастки. Снижение технологических параметров термобарического спекания и формирование мелкодисперсной структуры спеченных композитов является важной научно-технической задачей. Управление процессами формирования структуры поликристаллов позволяет создавать материалы с заданным уровнем дисперсности структуры и требуемым сочетанием физико-механических свойств [1].

Целью данной работы являлась разработка метода получения поликристаллического сверхтвердого материала (ПСТМ) на основе модифицированных карбидообразующими элементами микро- и нанопорошков алмаза, исследование их структурного состояния и свойств.

В качестве исходных материалов использовались микропорошок алмазов статического синтеза АСМ с размером частиц в диапазоне 10-14 мкм (ГОСТ 9206-80) и порошок наноалмазов детонационного синтеза (ультрадисперсный алмаз (УДА) с размером частиц 4-10 нм (ТУ РБ 28619110.001-95). Модифицирование поверхности алмазных порошков карбидообразующими элементами (кремний, бор) осуществлялось путем их высокотемпературного отжига в защитной атмосфере с осаждением активирующих добавок из газовой фазы в ходе газотранспортных реакций.

Поликристаллические сверхтвердые материалы на основе модифицированных микро- и нанопорошков алмаза получали методом термобарического спекания на гидравлическом прессе модели ДО-138Б в аппаратах высокого давления в следующем диапазоне технологических параметров: давление – 5,0-8,0 ГПа, температура – 1500-2200 °С, продолжительность спекания – 10-60 с.

Структурно-фазовое состояние ПСТМ исследовалось методами атомно-силовой, сканирующей и оптической микроскопии, а также методами рентгеноструктурного анализа. Оценка качества получаемых ПСТМ осуществлялась на основе результатов определения по общепринятым методикам комплекса их свойств (плотность, микротвердость, трещиностойкость).

В процессе спекания под давлением осажденные на поверхности алмазных микро- и наночастиц кремний и бор взаимодействует с углеродом с образованием карбидов, которые являются высокотвердыми тугоплавкими химическими соединениями и могут служить связующим для алмазного композита. Использование модифицированных порошков УДА позволяет добиться равномерного распределения образовавшихся тугоплавких карбидов в спеченном материале. Кроме того, вследствие своих каталитических свойств бор также, как и металлы-катализаторы, снижает P, T -условия фазового превращения графит-алмаз, но при этом термостойкость таких поликристаллов существенно выше.

Анализ данных по влиянию концентрации УДА(В) и режимов спекания (T, P, t) на свойства композита (твердость, трещиностойкость) показал, что наиболее высокий уровень оцениваемых характеристик отмечен у образцов, полученных при $T = 1900$ °С, $P = 6,5$ ГПа, $t = 15$ с, при концентрации порошка УДА(В) 20 масс.%. (твердость $HV = 62,0$ ГПа, коэффициент трещиностойкости $K_{Ic} = 9,2$ МПа·м^{1/2}).

На рисунке 1 представлена морфология поверхности ПСТМ на основе микропорошка АСМ 14/10 и ПСТМ состава АСМ(Si) + УДА(В) после термобарической обработки по режиму $T = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 6,5\text{ ГПа}$, $t = 15\text{ с}$. Из анализа приведенных структур можно заключить, что добавление УДА(В) к модифицированному кремнием микропорошку алмаза способствует формированию однородной беспористой структуры материала с наличием плотных межзеренных границ. Помимо этого, спеченный композиционный материал на основе шихты АСМ(Si) + УДА(В) характеризуется более высокой трещиностойкостью и твердостью (табл. 1).

Таблица 1

**Свойства поликристаллического сверхтвердого материала
на основе алмазных микропорошков**

Состав шихты	Плотность ρ , г/см ³	Коэффициент трещиностойкости K_{Ic} , МПа·м ^{1/2}	Твердость HV , ГПа
Алмазный ПСТМ без модифицирования и добавки УДА(В)			
АСМ 14/10	3,23	6,5	37
Алмазный ПСТМ с модифицированием и добавкой УДА(В)			
АСМ 14/10(Si) + УДА(В)	3,44	9,2	62

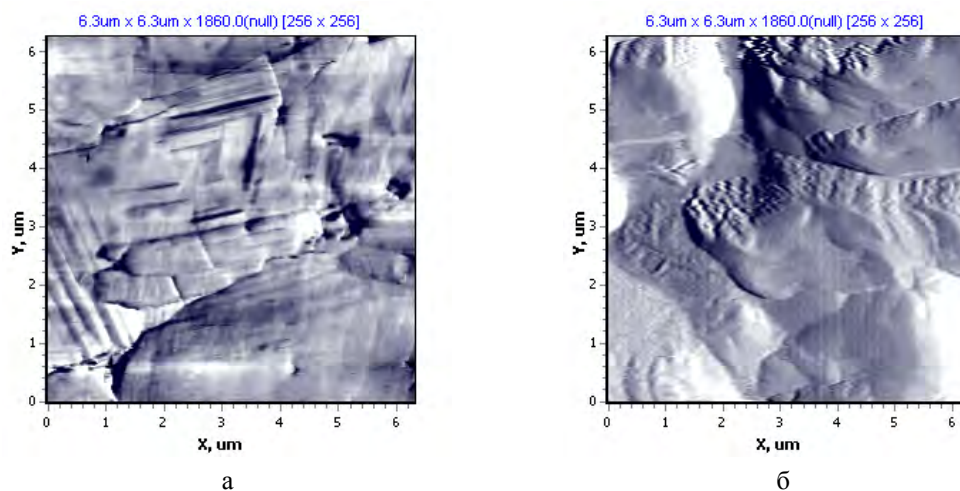


Рис. 1. Морфология поверхности ПСТМ различного состава: АСМ (а); АСМ (Si) + УДА(В) (б) после термобарической обработки ($T = 1900\text{ }^\circ\text{C}$, $P = 6,5\text{ ГПа}$, $t = 15\text{ с}$)

Таким образом, показано, что введение в состав исходной шихты, содержащей частицы микропорошков алмаза, добавки в виде нанопорошков алмаза, а также модифицирование микро- и нанопорошков алмаза карбидообразующими элементами (кремний, бор), позволяют снизить технологические режимы спекания (температура, давление, продолжительность) и сформировать бимодальную структуру ПСТМ с повышенными физико-механическими характеристиками (твердость, трещиностойкость). Одной из возможных областей применения разработанных ПСТМ является инструмент для правки абразивных кругов (карандаши, иглы).

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / Под ред. П.А. Витязя. - Минск, Беларуская навука, 2003. 335 с.

ФОРМИРОВАНИЕ ЛУКОВИЧНЫХ СТРУКТУР НИТРИДА БОРА В УСЛОВИЯХ СДВИГОВЫХ ДЕФОРМАЦИЙ И ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ ПРИ КОМНАТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

Пережогин И.А.^{1,2,3}, Кульницкий Б.А.^{1,3}, Горбушко Л.А.^{1,3},
Овсянников Д.А.¹, Попов М.Ю.^{1,3,4}, Бланк В.Д.^{1,3,4}

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

² Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, г. Москва

³ Московский физико-технический институт, г. Москва

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

Аннотация

В настоящей работе был проведён ряд экспериментов, где исходный нитрид бора в ряде экспериментов был подвергнут воздействию высоких давлений (вплоть до 70 ГПа) и сдвиговых деформаций (вплоть до 360°) при комнатной температуре в сдвиговой камере с алмазными наковальнями (СКАН).

После обработки материал был исследован методами просвечивающей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и спектроскопии потерь энергии электронов. Было установлено, что существует диапазон давления (его границы приближенно определены как 7 – 30 ГПа), где, вопреки традиционным представлениям, невозможно формирование кубической фазы нитрида бора (при комнатной температуре). Вместо этого в данной области наблюдается формирование деформированных, искривленных и онионоподобных структур из гексагональной (графитоподобной) фазы нитрида бора. Аналогичные исследования углерода позволили ранее определить подобный диапазон давлений на фазовой диаграмме углерода, где не происходит формирование алмаза [1], но имеет место формирование луковичных структур углерода. При этом, в экспериментах с нитридом бора при давлениях 3 – 7 ГПа и давлениях более 30 ГПа мы наблюдали формирование наночастиц сфалеритной фазы нитрида бора. Проведено сравнение спектров характеристических потерь энергии электронов полученных образцов (фаз нитрида бора) с уже известными из литературы данными, которое подтвердило выводы, полученные на основе микрофотографий.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] V. D. Blank, V. D. Churkin, B. A. Kulnitskiy, I. A. Perezhgin, A. N. Kirichenko, V. N. Denisov, S. V. Erohin, P. B. Sorokin, M. Yu. Popov. Phase diagram of carbon and the factors limiting the quantity and size of natural diamonds. // Nanotechnology, 2018, v. 29, p. 115603 (8 pages).

ИССЛЕДОВАНИЕ АНИЗОТРОПИИ УПРУГИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДАМИ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

Петронюк Ю.С.^{1,2}, Левин В.М.¹

¹ Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва

² Научно-исследовательский центр уникального приборостроения РАН, Москва

jps7@mail.ru

Структура углерода интригует кристаллографов в течение десятилетий. В значительной степени это связано с тем, что углероду свойственно принимать как аморфную форму, так и высокоориентированное кристаллическое состояние. Те удивительные вариации свойств, которые сопровождают вариации его структуры, позволили с непременным успехом использовать углерод в многочисленных, кажущихся противоречащими друг другу, приложениях – например, как графитовая смазка или высокопрочный компонент в материалах для высокотемпературных применений. В аморфном состоянии, сажа применяется как тепловая изоляция или наполнитель для резины. Аэрокосмические применения основаны на высокой анизотропии теплопроводности квазикристаллического пиролитического углерода, чтобы перераспределить тепло и защитить сопла ракет от чрезмерного нагрева. Кроме того, высокопрочные углеродные волокна успешно применяются в качестве армирующих элементов композита при изготовлении элементов и несущих конструкций воздушных судов. Благодаря высоким механическим характеристикам, технологичности, а также химической и биологической инертности наноструктурированный пироуглерод использовался в медицине для конструирования кардиопротезов. Свойства углерода тесно связаны с его структурной организацией и варьируются в широком диапазоне. Анализ этой взаимосвязи вызывает научный интерес и вероятно, позволит получить мощный инструмент для моделирования структуры и свойств новых современных углеродных материалов.

В течении продолжительного времени методы акустической микроскопии применялись для изучения упругих характеристик изотропных материалов и объектов. Методы с успехом использовались для изучения исходных состояний и фаз высокого давления фуллеритов C₆₀ и C₇₀ [1,2], объемных металлических стекол [3], полимерных смесей [4]. Было показано, что высокочастотный фокусированный ультразвук является мощным измерительным инструментом для изучения малоразмерных образцов (пленки, волокна и т.д.) и микроструктурированных, неоднородных, многофазных и градиентных материалов. Кроме того, применение высокочастотной ультразвуковой эхо-импульсной техники оказывается весьма эффективным для характеристики упругой анизотропии. В данной работе приводятся результаты экспериментального исследования анизотропии упругих свойств ряда углеродных материалов - пиролитический графит, наноструктурированный пироуглерод [6] и композит, армированный углеродными волокнами.

Пиролитический наноуглерод обладает необычной совокупностью высоких упругих, пластических и прочностных характеристик, обусловленных его особенной структурной организацией. Предрасположенность к образованию областей текстурированности приводит к анизотропии упругих свойств и варьируется от изотропии до слабой ортотропии (рис.1) [7]. Для практического применения пиролитического наноуглерода, например в кардиопротезировании, наличие анизотропии и текстурированных областей оказывается критическим и может приводить к преждевременному разрушению изделий. В этой связи, развитие микроакустических методов для характеристики анизотропии пиролитического нанографита оказывается тем более актуальным. Результаты экспериментального изучения упругих свойств и микроструктуры пиролитического наноуглерода, представлены в докладе.

Углепластик – это легкий композитный материал, который характеризуется высокой прочностью, благодаря армированию полимерной матрицы углеродными волокнами. Волокна, по

существо, представляют собой протяженные графитовые плоскости, завернутые в виде многослойной трубочки с луковичной, радиальной или радиально-изотропной структурой. Высокая прочность волокон обусловлена прочными ковалентными sp^2 связями между углеродными атомами внутри графеновой плоскости. Однако поперек слоев углеродных волокон упругие и механические свойства в значительной степени определяются свойствами полимерной матрицы. В целом такой материал оказывается существенно анизотропным, что необходимо учитывать при разработке элементов несущих конструкции из такого материала [8]. В докладе приведены результаты исследования упругих свойств двунаправленного армированного углеродными волокнами ламината.

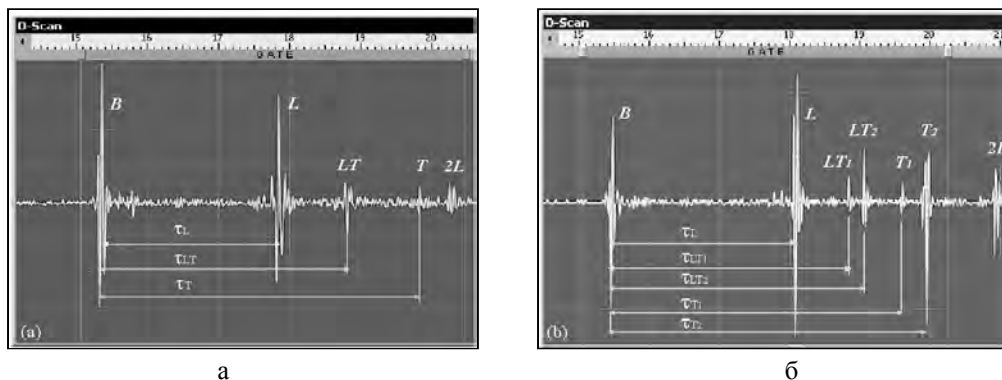


Рис. 1. Исследование анизотропии пиролитического наноуглерода: изотропия упругих свойств вдоль направления формирования осадка из газовой фазы (а); слабая ортотропия упругих свойств вдоль осаждаемых слоев (б)

Таблица

Результаты исследования анизотропии упругих свойств ламината из углепластика методом акустической микроскопии, погрешность измерения не более 3%

Образец	Направление измерения скорости	Скорость продольных упругих волн, м/с
Эпоксидная матрица	в любом направлении	2700
Слой волокон	поперек слоя волокон	3200
Слой волокон в связующем	поперек слоя волокон	3070
Композит из слоев волокон с чередующимся направлением укладки	поперек слоев волокон	3100
	внутри слоев поперек волокон	6900 - 7100
	внутри слоев вдоль волокон	9000 - 9800

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-17039.

ЛИТЕРАТУРА

1. Levin V.M., Blank V.D., Prokhorov V.M., et al. Elastic properties of solid C60: measurements and relationship with nanostructure // J. Phys. Chem. Sol. 2000. V.61 (7), P. 1017-1024.
2. Berezina S., Blank, V. Levin V., et al. Observation of ultrasound velocity gradient in fullerene ceramics by acoustic microscopy // Ultrasonics. 2000. V.38 (1-8). P. 327-330.
3. Levin V.M., Petronjuk J.S., Wang L., et al. Elastic properties and microstructure of metallic glasses $Pd_{39}Ni_{10}Cu_{10}P_{21}$ studied by microacoustical technique // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2003. V. 754.
4. Petronyuk Y.S., Priadilova O.V., Levin N.M., et al. Investigation of structure and properties of immisible polymer blend by acoustic microscopy techniques // Acoustical Imaging. 2004. V.27. Ed. by W. Arnold, Kluwer Academic/Plenum Publishers, Dordrecht & New York, P. 193-198.
5. Oberlin A. Pyrocarbons – review. Carbon, 2002, v.40, pp.7-24.
6. Petronyuk Y.S., Levin V.M., Zygan V.N. Microacoustical NDE of pyrocarbon materials for cardiovascular prosthetic application // Annals of Transplantation (Supp.). 2004. V.9 (1a), P.113-115.
7. Петронюк Ю.С., Левин В.М., Наблюдение анизотропии в оптически изотропном пиролитическом наноуглероде микроакустическими методами // Кристаллография. 2005. Т.50. №3. С. 544-549.
8. Petronyuk Y.S., Levin V.M., Liu Songping, Zhang Qianlin Measuring elastic properties and anisotropy of microstructural units of laminate composite materials by microacoustical technique // Materials Science and Engineering: A. 2005. V.412 (1-2). P.93-96.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОРАЗМЕРНОГО УГЛЕРОДА НА МЕЖФАЗНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ АММОНИЕВАЯ СОЛЬ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ – ЖИДКОФАЗНЫЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ

Петюшик Е.Е.¹, Кривonos О.К.¹, Ильющенко А.Ф.^{1,2}, Семашко В.В.², Микулич Д.А.²

¹ Государственное научно-производственное объединение порошковой металлургии,
г. Минск, Беларусь

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

Krivosok_ok@tut.by

Введение. Изделия из энергонасыщенных гетерогенных композиционных материалов (далее - ЭГКМ) с учетом специфики их применения должны обладать рядом физико-механических свойств [1]. Как правило, ЭГКМ получают смешиванием полидисперсных фракций аммониевой соли хлорной кислоты (далее - АР) и других добавок, составляющих твердую фазу в среде жидкофазного полимерного связующего. При этом доля АР в ЭГКМ составляет от 65 до 80 мас. %, а полимерного связующего – до 20 мас. % [2].

Наряду с основными компонентами в состав ЭГКМ вводят различные добавки, катализаторы и стабилизаторы горения, антиоксиданты и др. Так, для предотвращения преждевременного старения в состав ЭГКМ в незначительных количествах добавляют углерод [2], а в отдельных случаях для повышения энергетических характеристик – детонационный алмаз или алмазосодержащую шихту, полученную детонационным синтезом [3]. Установлено, что вводимый углерод, в зависимости от его свойств и способа введения, влияет на характеристики ЭГКМ, можно предположить, что и на процессы, происходящие на границе контакта фаз в образуемой композиции [2 - 4].

Цель и задачи исследования. С учетом изложенного сформулирована цель исследования, заключающаяся в определении степени влияния наличия наноразмерного углерода и его характеристик на физико-механические свойства ЭГКМ. Для достижения цели определены задачи исследования, заключающиеся в:

- исследовании поверхностных явлений, происходящих на границе раздела фаз, образуемой в процессе смешивания полидисперсных частиц АР, модифицированных наноразмерным углеродом, в среде жидкофазного полимерного связующего;
- определении степени влияния смачиваемости поверхности частиц АР полимерным связующим на физико-механические свойства ЭГКМ;
- разработке способов оценки исследуемых явлений и интерпретации полученных значений.

Методики и материалы исследований. Для проведения исследования за основу принят состав ЭГКМ, описанный в работе [1], в котором системообразующую матрицу, за счет которой формируются основные физико-механические свойства материала, составляют частицы крупной фракции АР, упакованные в гексагональной плотной кладке, и связанные между собой полимерным связующим. После формования и полимеризации связующего ЭГКМ приобретает требуемые прочность на растяжение и относительное удлинение.

В качестве добавки в ЭГКМ рассматривались 4 типа полидисперсного углерода – два типа шихты, полученной детонационным синтезом (с содержанием алмазов до 54 мас. % и до 5 – 7 мас. %), технический углерод и коллоидный графит. В целях максимального сосредоточения этих добавок непосредственно на границе фаз их введение в состав ЭГКМ осуществлялось методом адгезионного осаждения непосредственно на поверхность частиц крупной фракции АР, описанным в работе [4].

В основу исследования положена гипотеза о зависимости физико-механических свойств ЭГКМ от адгезионных процессов, происходящих на границе фаз компонентов при их смешивании и последующей полимеризации. При этом, из-за незначительных различий в физических свойствах вводимой добавки в работе усреднено значение адгезионного взаимодействия между

рассматриваемыми поверхностями. В качестве основного исследуемого свойства рассматривается смачиваемость жидкофазным связующим поверхности крупной фракции частиц АР. Ввиду незначительной толщины плакирующего слоя (260 нм), образуемого жидкофазным компонентом на поверхности крупной фракции частиц АР, и их диаметра (до 240 мкм) в работе не рассматривались когезионные процессы.

Результаты исследований и их обсуждение. Для проведения исследования изготавливались по два образца каждого состава ЭГКМ с выбранными добавками. В качестве контрольного образца изготавливался ЭГКМ без углеродной добавки. Исследование проводили в два этапа. На первом этапе исследовалось влияние углеродной добавки, осажденной на поверхность частиц АР, на смачивание этой поверхности жидкофазным связующим. Исследование проводили методом лежащей капли в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 23904-79 «Пайка. Метод определения смачивания материала припоями». Порядок подготовки образцов и методика проведения измерений описана в работе [5]. Результаты измерений образцов представлены на рисунке.

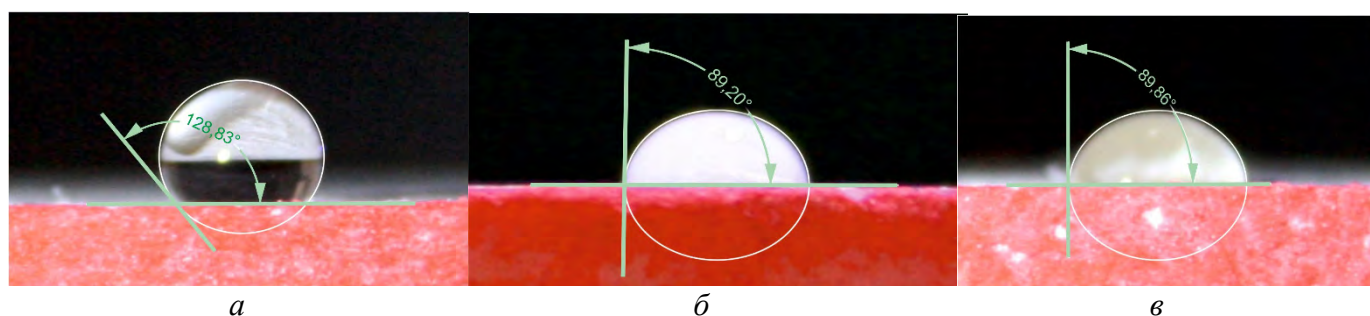


Рис. Значения краевого угла смачивания; а) контрольный образец; б) образец, модифицированный алмазосодержащей шихтой (первого и второго типа); в) образец, модифицированный коллоидным графитом

На первом этапе исследования установлено, что модифицирование частиц АР наноразмерным углеродом способствует увеличению их площади поверхности смачивания жидкофазным связующим. При этом наличие алмазов в составе шихты не влияет на значение краевого угла смачивания. Незначительно отличается величина краевого угла смачивания у АР, модифицированного коллоидным графитом. Можно предположить, что причиной этому может быть различия в размерах частиц алмазосодержащей шихты (40 – 60 нм) и коллоидного графита (240 – 360 нм). Это предположение требует проведения дополнительного исследования.

На втором этапе исследовалась зависимость прочности на растяжение и относительного удлинения изделий из ЭГКМ от результатов смачиваемости, полученных на первом этапе. Прочность образцов, изготовленных из отобранных проб, исследовалась в соответствии с ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012) «Пластмассы. Метод испытания на растяжение», для чего изготавливалось по 4 образца для каждой композиции отобранного материала. В ходе испытаний установлено, что образцы, полученные из АР, модифицированного отобранными типами наноразмерного углерода, имеют прочность на растяжение и относительное удлинение, соответствующее установленным требованиям ($\sigma_p = 4-10$ Мпа и $\epsilon \geq 11\%$; соответственно). Значения контрольного образца составили $\sigma_p = 3,8$ Мпа и $\epsilon = 8,3\%$; что ниже установленных требований.

Выводы. В работе подтверждена необходимость введения в состав ЭГКМ наноразмерного углерода, способствующего, за счет нанесения его на поверхность частиц крупной фракции АР, увеличению адгезионной прочности. Установлена обратная зависимость между краевым углом смачивания поверхности частиц АР жидкофазным связующим и физико-механическими характеристиками изделия из ЭГКМ. Полученные результаты исследований легли в основу разработки технологии изготовления ЭГКМ, а также подготовки его компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кривонос О.К. и др. Выбор критериев оценки качества смешивания компонентов энергонасыщенного гетерогенного композиционного материала. Порошковая металлургия:

- Респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: НАН Беларуси, 2019. – Вып. 42. – С. 194 – 199.
2. Дементьева Д.И. и др. Введение в технологию энергонасыщенных материалов: учебное пособие. Б.: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2009. – 254 с.
 3. Горбачев А.В., Горбачев О.В. Инженерные методы расчета энергомассовых характеристик и формирования оптимальных составов безметаллических твердых ракетных топлив и взрывчатых веществ. М.: ООО «Сам Полиграфист». 2017. 548 с.
 4. Микулич Д.А., Ильющенко А.Ф., Кривонос О.К. Проблемы введения полидисперсного наноразмерного углерода в высоковязкую дисперсную среду. Материалы II Международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов. – Троицк, 2019. – С. 199 – 202.
 5. Кривонос О.К. и др. Полимерные связующие в энергонасыщенных гетерогенных композиционных материалах. Критерии выбора. Порошковая металлургия: Респ. межвед. сб. науч. трудов / редкол.: А.Ф. Ильющенко [и др.]. – Минск: НАН Беларуси, 2018. – Вып. 41. – С. 200 – 207.

**ДЕФОРМАЦИОННАЯ ПРИРОДА СТУПЕНЧАТОГО СДВИГА
ФОНОННОЙ ЛИНИИ КРС 1332 cm^{-1} В 2D ОСТРОВКАХ НА {111} ГРАНЯХ
ЛЕГИРОВАННЫХ БОРОМ АЛМАЗОВ**

Поляков С.Н.

Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва

spolyakov@phys.msu.ru

Методами рентгеновской дифрактометрии, комбинационного рассеяние света (КРС) и фазового контраста в атомно-силовой микроскопии проведены исследования легированных бором алмазов. Показано, что наблюдаемый в спектрах КРС ступенчатый сдвиг фононной линии от 1328 до 1300 cm^{-1} с шагом $\sim 5 \text{ cm}^{-1}$ с поверхности граней {111} легированных бором алмазов, а также появление дополнительных рентгеновских отражений на углах $2\theta=41.468^\circ$, 42.084° и 42.413° связан с образованием 2D слоистой островковой структуры. Островки на поверхности граней состоят из чередующихся атомно-тонких слоев бор-углерод, когерентно встроенных в решетку алмаза с периодами, кратными длине большой диагонали кубической решетки ($\sim 6\text{\AA}$), что и приводит к скачкообразному изменению напряжений в них. Определены численные значения остаточных напряжений в поперечном и продольном направлениях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-02-00415.

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ ИМПРЕГНИРУЮЩЕГО РАСТВОРА И УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ КАРБОНИЗАЦИИ НА СТРУКТУРУ УГЛЕРОДНЫХ ПЕН, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ

Пономарева Д.В.¹, Тимошук Е.И.¹, Самойлов В.М.¹, Широков Р.Е.¹,
Тахтин В.Ю.¹, Гудков М.В.², Находнова А.В.¹

¹ АО «НИИГрафит», Москва

² ФИЦ ХФ РАН

dponomareva@niigrafit.org

На сегодняшний день углеродные пены (УП) признаны перспективными материалами для высокотемпературных областей применения благодаря комплексу уникальных свойств, таких как:

- термостойкость в инертной среде при температуре до 3000 °С без плавления, размягчения;
- высокая стойкость к термоударам;
- низкий удельный вес, коэффициент термического расширения и теплопроводность.

УП с открытой пористостью применяются в автомобильной промышленности [1], энергетической промышленности (электроды), медицине (имплантанты) [2], нефтехимии (носители катализатора) [3,4], аэрокосмической промышленности (экраны тепловой защиты и электромагнитного излучения) [5- 7] и т.д.

Интенсивное развитие авиационной и ракетно-космической техники, предназначенной для движения как в атмосфере, так и вне атмосферы, со скоростями, значительно выше скорости звука, поставило новые научно-технические задачи, среди которых: создание узлов конструкции и самих конструкций, предназначенных для работы в условиях интенсивного нагрева, в связи с чем возникает потребность в материалах, сохраняющих работоспособность в экстремальных условиях и циклических воздействиях [8].

Физико-механические и теплофизические свойства УП могут варьироваться в рамках одной технологии, при этом для получения оптимальной совокупности свойств УП необходимо сохранить структуру исходного темплата [9], т.к. открытая пористость и заполненность ее газовой средой создает наилучшие условия для использования данного материала в качестве теплозащиты. Кроме того, важное значение имеет целостность и толщина стенок и перемычек углеродной ячейки.

Изучение структуры карбонизованных образцов, полученных по методу темплатной карбонизации, показало, что при низких концентрациях импрегнирующего раствора толщины слоя раствора фенолформальдегидного связующего (ФФС) недостаточно для сохранения структуры УП, что приводит к деформации ячеек и увеличению дефектности. На рисунке 1 представлено сравнение

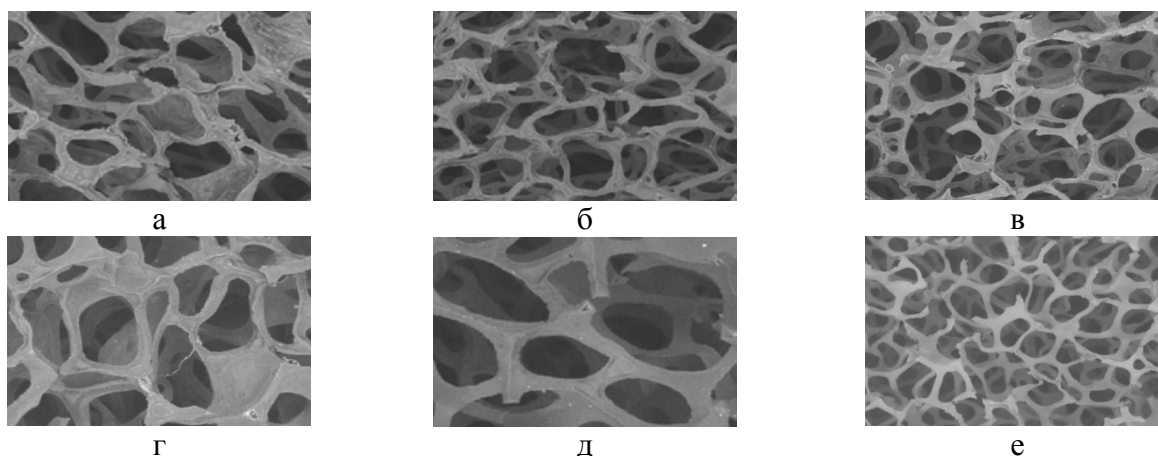


Рисунок 1 - СЭМ изображения карбонизованных образцов УП на основе полимерного темплата, пропитанного растворами ФФС с концентрациями: а) 2,5%, б) 5%, в) 7,5%, г) 10%, д) 12,5%, е) 45%

структуры карбонизованных образцов УП, полученных на основе полимерного темплата, пропитанного растворами ФФС с концентрациями от 2,5 до 45% масс. с использованием СЭМ микроскопии.

Кроме того, важное влияние на структуру карбонизованных образцов оказывает среда, в которой проводится термообработка. На рисунке 2 представлена структура образцов, прошедших карбонизацию в восстановительной и инертной среде. Было установлено, что при проведении процесса в восстановительной среде структура получаемого образца искажается, геометрия ячеек исходного темплата не сохраняется, имеется большое количество дефектов и деформаций стенок и перемычек в объеме образца, что, по-видимому, связано с окислением полимерного темплата до начала карбонизации фенолформальдегидного связующего, при этом данный эффект возможно нивелировать за счет проведения термообработки в инертной среде (рис. 2 б).



Рисунок 2 - СЭМ изображения карбонизованных образцов УП на основе полимерного темплата, пропитанных раствором ФФС, при различных условиях карбонизации: а) в восстановительной среде, б) в инертной среде

Таким образом, для сохранения структуры полимера предшественника, имеющего открытую ячеистую структуру, необходимо образование достаточного слоя импрегнирующего раствора на стенках ячейки и проведение карбонизации в инертной среде, препятствующей окислению поверхности полимерного темплата.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-19-19159.

ЛИТЕРАТУРА

1. Duston C., Watts R., Seghi S., Carney B. Strength enhancement and application development of carbon foam for thermal management systems Режим доступа: www.dtic.mil/get-tr-doc/pdf?AD=ADA457609, свободный.
2. Pec M.K. et al. Reticulated vitreous carbon: a useful material for cell adhesion and tissue invasion // *Eur Cells Mater.* 2010. 20. pp. 282-94.
3. Ma S. et al. Carbon foam decorated with silver nanoparticles for electrochemical CO₂ conversion // *Energy Technology.* – 2011.
4. Liua J. Nitrogen-Doped Carbon Foam as a Highly Durable Metal-Free Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution // *Electrochimica Acta.* 2016. pp. 554-561.
5. Fang Z, CaO X, Li C, Zhang H, Zhang J, Zhang H. Investigation of carbon foams as microwave absorber: numerical prediction and experimental validation // *Carbon.* 2006. 44(15):3348-78
6. Fang Z, Li C, Sun J, Zhang H, Zhang J. The electromagnetic characteristics of carbon foams // *Carbon.* 2007; 5(15):2873-9.
7. McComas, D.J. Solar Probe Plus: Report of the Science and Technology Definition Team, pre-publication version // 2008. p 167.
8. В.С. Авдучевский, Б.М. Галицейский, Г.А. Глебов и др. Основы теплопередачи в авиационной и ракетно-космической технике: Учебник для вузов. М., 1975. 520 с.
9. Harikrishnan G., Patro T.U., Khakhar D.V. Reticulated vitreous carbon from polyurethane foam-clay composites // *Carbon.* 2007. 45. pp. 531–535.

НОВАЯ ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА В ОБЛАСТИ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР 25-130 ГПа И 300-2400 К

Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Кульницкий Б.А., Пережогин И.А., Кириченко А.Н.,
Денисов В.Н., Ерохин С.В., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

mikhail.popov@tisnum.ru

В настоящей работе проведен ряд экспериментов по превращениям графита и алмаза в условиях высокого давления до 130 ГПа, показывающих нестабильность алмаза в диапазоне давлений 55-115 ГПа. Полученные результаты опровергают распространенное представление о возможности образования алмаза при любых давлениях от 2,2 до 1000 ГПа. В работе, в частности, исследовались образцы графита, подвергнутые давлению и сдвиговой деформации в диапазоне от 25 ГПа до 130 ГПа методами спектроскопии комбинационного рассеяния света и просвечивающей электронной микроскопии. Экспериментально доказано, что в диапазоне давлений от 55 до 115 ГПа формирование алмаза прекращается, а уже сформировавшиеся алмазы переходят в углеродные фуллереноподобные луковичные структуры при температурах 300-2400 К (Рисунок 1). Согласно нашим модельным данным, образующиеся в области нестабильности алмаза луковичные структуры имеют плотность выше, чем у алмаза.

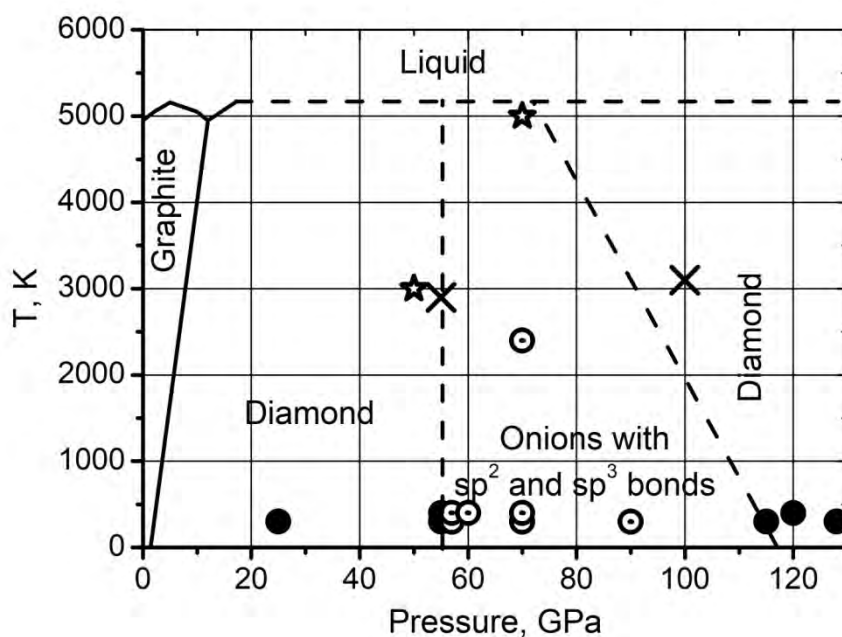


Рисунок 1. Новая фазовая диаграмма углерода, включающая область углеродных луковичных структур фуллеренового типа.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 18-29-19019 и 18-29-19080.

ЭФФЕКТ ВОЗРАСТАНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ ДО 600 ГПа ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОАЛМАЗА ДО 2-5 НМ

Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Хабибрахманов А.И., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

mikhail.popov@tisnum.ru

На основе экспериментальных и теоретических исследований был определен модуль объемного сжатия наноалмаза 2-5 нм, составивший 607 ГПа, который значительно превышает значение для кристалла алмаза с размером больше 25 нм (443 ГПа) и приближается к значениям, характерным для ультратвердого фуллерита (600-1000 ГПа). Объемный модуль был измерен методом пьезоспектроскопии с использованием камеры с наковальнями из синтетического алмаза с высоким (60%) содержанием изотопа ^{13}C . Частота комбинационного рассеяния (КРС) такого алмаза составляет 1306 см^{-1} и не мешает регистрации пика КРС на 1325 см^{-1} наноалмаза 2-5 нм. Модуль объемного сжатия рассчитан по зависимости от давления до 68 ГПа смещения двух полос КРС, как показано нами ранее, относящихся к наноалмазу 2-5 нм и расположенных на 1325 см^{-1} и 1600 см^{-1} (последняя полоса не относится к sp^2 связям). Моделирование наноалмаза 1,2-5,9 нм подтверждает экспериментальные результаты, а также предсказывает повышение объемного модуля упругости при уменьшении размеров наночастиц. Анализ моделируемых структур позволяет предположить возможное объяснение наблюдаемого эффекта за счет увеличения вклада поверхностно сжатых связей при уменьшении размеров наночастиц.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 18-29-19019 и 18-29-19080.

ПРЕКУРСОРЫ ДЛЯ СИНТЕЗА УГЛЕГРАФИТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА

Попова А.Н., Созинов С.А., Сотникова Л.В., Вальнюкова А.С., Хицова Л.М., Исмагилов З.Р.

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

h991@yandex.ru

Рост мировой потребности в новых функциональных материалах, в особенности, углеродных материалах, при условии усиления мер для защиты окружающей среды требует решения задачи поиска путей более глубокой переработки добываемых полезных ископаемых в продукцию с высокой добавленной стоимостью [1]. В связи с этим развитие новых способов переработки продуктов угле- и нефтедобывающих производств, являющихся наиболее очевидными загрязнителями окружающей среды, выходит на передний план.

Настоящая работа посвящена поиску новых прекурсоров для синтеза углеграфитовых материалов из компонентов каменноугольного пека (КУП). Фракционирование сложного состава пека на отдельные более узкие фракции позволило выделить и исследовать физико-химические свойства групп веществ с уникальными свойствами, применение которых в качестве прекурсоров позволяет разработать более экологичные методы переработки КУП и одновременно расширить данные о роли различных компонентов пека в процессах структурирования при карбонизации. В целях исследования проведено исследование состава и структуры порошков β - и $\alpha 2$ -фракции среднетемпературного КУП комплексом физико-химических методов анализа, включающим элементный анализ, электронную микроскопию, инфракрасную спектроскопию, электронно-парамагнитный резонанс, рентгеновскую дифрактометрию, дериватографический анализ, хроматографию и масс-спектрометрию.

Наиболее информативные данные о реакционной способности компонентов пека можно получить, сравнивая процесс карбонизации КУП и его фракций с помощью комплексного термического анализ. Из данных, ТГ- и ДТГ-кривых разложения КУП и $\alpha 2$ - и β -фракций, представленных на рис. 1 видно, что характер термического разложения различных фракций пека значительно отличается. Потеря массы исследуемого образца КУП начинается примерно при 200°C с повышением температуры она возрастает, достигая максимума при 340°C, затем снижается и при 560°C и более высокой температуре остается незначительной. Процессы деструкции выше 340°C сопровождаются образованием продуктов поликонденсации на основе активных радикалов многокольчатых ароматических соединений и продуктов их уплотнения с образованием твёрдого остатка. Коксовый остаток образца пека 41%. В процессе термолиза β -фракции наблюдаются три максимума. Первый максимум 104°C связан с выделением фракции из состава КУП и соответствует испарению растворителя (толуол) захваченного флокулирующим в гексане осадком, остальные два отражают процесс конверсии асфальтенов в интервале от 260°C до 550°C. Интенсивное коксообразование и газовыделение начинается при 500°C. Коксовый остаток 60%. При карбонизации $\alpha 2$ -фракции заметны три основных процесса потери массы. Первый пик при 340°C, далее потеря массы, связанная с процессом деструкции, происходит при 580°C и 750°C. Выход твердого остатка $\alpha 2$ -фракции 86%. Максимум скорости разложения на кривой ДТА пека имеет сложную форму, можно видеть порядка четырех различных процессов, сопровождающихся выделением большого количества летучих продуктов. Часть аналогичных, протекающих практически одновременно процессов присутствуют и на кривой ДТА β -фракции. Термохимические процессы с компонентами $\alpha 2$ -фракции происходят последовательно при этом только ~15% массы превращаются в летучие продукты. Поэтому исследование продуктов превращения $\alpha 2$ -фракции на отдельных стадиях термохимического процесса может дать более точные сведения о структурных изменениях её компонентов.

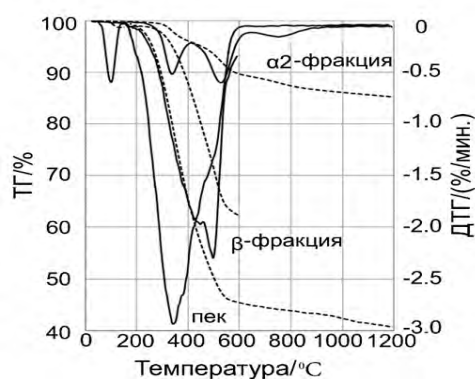


Рис. 1. ТГ-(-----) и ДТГ-кривые (____) разложения КУП и его α 2- и β - фракций

По данным хромато-масс-спектрометрии летучих продуктов термолитза β - и α 2-фракций было установлено, что основным источником ПАУ являются термические процессы происходящие с компонентами β -фракции [2]. β -вещества КУП могут быть выделены в виде мелкодисперсного сыпучего порошка коричневого цвета с температурой плавления в интервале температур 150-300°C, см рис. 2(а). Высокая однородность частиц β -фракции, стабильность в интервале температур до 100°C, высокая ароматичность по данным ЯМР и ИК-спектроскопии позволяют надеяться на их использование в качестве селективного сорбента для ароматических соединений.

Исследование коксовых остатков α 2-фракции в ходе термического превращения показало, что в интервале температур от 300 до 900°C из α 2-веществ формируется плотная структура, с содержанием углерода от 90 до 93%. Дальнейшее нагревание до 1200°C приводит к росту содержания углерода до 97% при этом структура расщепляется на отдельные слои (см. рис.2 (б)). Кроме того, α 2-вещества из раствора в хиолине могут быть распределены по подложке в виде пленки, которая выдерживает нагревание до ~500°C без нарушения структуры. Т.о., вещества α 2-фракции перспективны как более экологически чистый прекурсор для получения углеродных материалов.

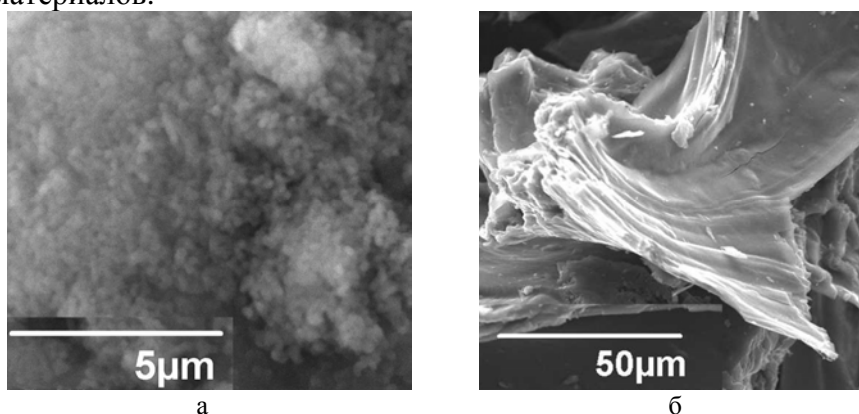


Рис. 2. Электронная микрофотография частиц β -фракции КУП (а); фрагмент структуры коксового остатка α 2-фракции полученного при 1200°C (б).

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Кемеровской области в рамках научного проекта № 20-43-420014. Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского регионального центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яновский А.Б., Исмагилов З.Р., Конторович А.Э., Мочальников С.В. Углекимия - это будущее // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 3. С. 277-283.
2. Созинов С.А., Сотникова Л.В., Попова А.Н., Хицова Л.М., Лыршиков С.Ю., Ефимова О.С., Малышева В.Ю., Русаков Д.М. Исследование функционально-группового состава и структуры гексан-нерастворимых асфальтенов каменноугольного пека // Кокс и химия. 2020. № 1. С. 29-37.

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА И УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН НА ИХ ОСНОВЕ

**Попова Н.А.¹, Мадоян А.М.¹, Жигалова Е.А.¹, Жигалов Д.В.¹, Молоткова Н.Н.²,
Лобанов Д.А.¹, Степанов Г.В.¹, Стороженко П.А.¹**

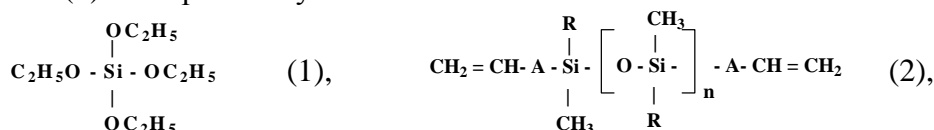
¹ ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений», г. Москва

² АО Институт пластмасс им. Г.С.Петрова, г. Москва

popova-n@yandex.ru

Последние годы все активнее проводятся исследования, связанные с возможностью увеличения прочности полиакрилонитрильных (ПАН) прекурсоров и конечных углеродных волокон (УВ) путем создания новых химических структур, а также путем использования различных присадок, в том числе кремнийорганической природы. В частности, опубликованы данные, что добавление к раствору ПАН небольших количеств тетраэтоксисилана (ТЭОС) приводит к улучшению технологических параметров ПАН волокон [1]. В то же время, авторами [2] доказано, что примеси кремния в углеродных волокнах, образующиеся в результате применения аппрета, вызывают снижение механической прочности УВ.

В представленной работе исследовалась возможность улучшения механических характеристик волокон ПАН и УВ за счет химической прививки ТЭОС (1) или винил- и аллилсилоксанов (2) к макромолекулам ПАН.



R = CH₃, A = (-) или (-CH₂-), n=1-100.

Присутствие кремнийсодержащих фрагментов, образующихся в структуре ПАН в результате проведенной реакции, было подтверждено методами элементного анализа, ИК-Фурье и КР-спектроскопии [3,4]. Оценка волоконообразующей способности модифицированных ПАН (ПАН-Si) на лабораторной формовочной установке показала, что сформированные подвижные силоксановые группы способствуют улучшению формовости прядильных растворов, приготовленных из ПАН-Si. На рисунке 1 приведено изменение прочности полимерных ПАН-Si волокон, волокон после прохождения стадии окисления, а также УВ после карбонизации при температуре 1500°C. Было установлено, что кремнийсодержащие ПАН проявляют повышенную способность к устойчивому формованию, способны формировать более тонкие и прочные волокна, причем наиболее заметный эффект наблюдался при взаимодействии с 0,5 % ТЭОС (рис.1а). Такая же закономерность наблюдалась у волокон, прошедших стадию термоокислительной стабилизации (рис.1б). Было, также, показано, что после завершения процесса карбонизации при 1500°C, волокна, полученные из модифицированных ПАН-Si имеют прочность, более, чем в 1,5 раза выше, чем прочность немодифицированных волокон, отформованных и карбонизованных в аналогичных условиях (рис.1в).

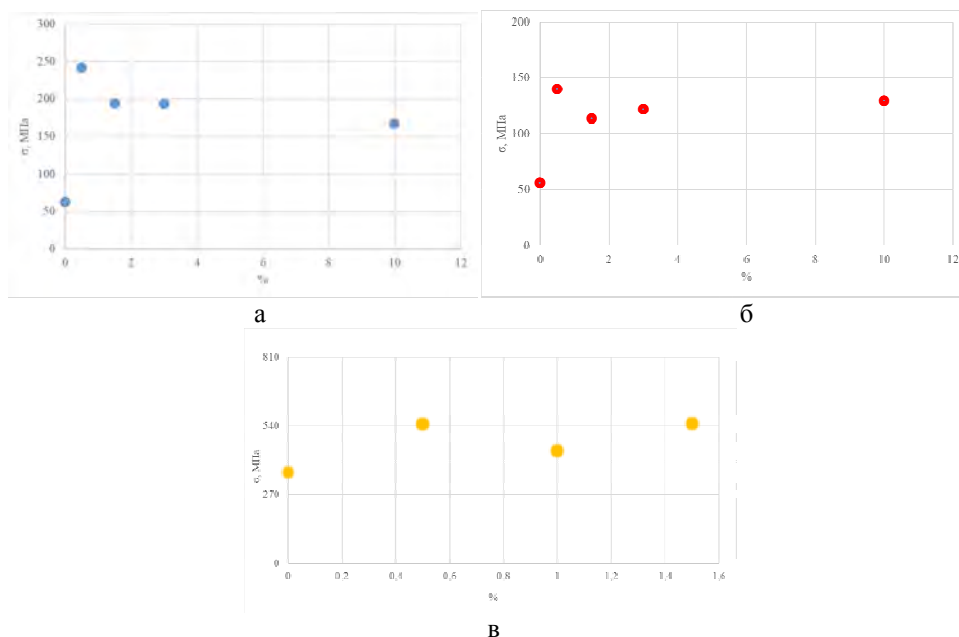


Рис. 1. Зависимость прочности волокон ПАН-Si (а), волокон ПАН-Si после окисления (б) и UV из ПАН-Si после карбонизации при 1500⁰С (в) от количества ТЭОС (%)

При использовании в качестве модифицирующих компонентов винил- и аллил-замещенных силоксанов - дивинилтетраметилдисилоксана (ДВТМДС) и диаллилтетраметилдисилоксана (ДАТМДС) мы наблюдали еще более заметное увеличение прочностных характеристик на всех стадиях трансформации полимерного волокна в UV (рис. 2), причем наиболее заметное увеличение прочности волокон наблюдалось при использовании ДАТМДС в количестве 1,5%.

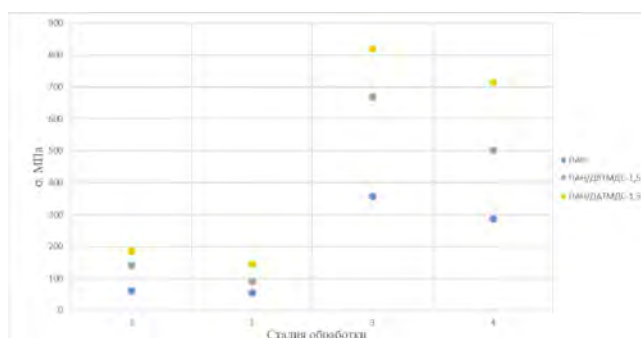


Рис 2. Изменение прочности волокон в процессе трансформации ПАН и ПАН-Si в UV: 1- исходное полимерное волокно, 2 – окисленное волокно, 3 – UV после пиролиза при 1100⁰С, 4 - UV после пиролиза при 1500⁰С

ЛИТЕРАТУРА

1. Mataram A., Ismail A., “Characterization and mechanical properties of polyacrylonitrile/silica composite fibers prepared via dry-jet wet spinning process”, Mater.Lett., 2010. 64, P.1875-1878.
2. Вербец Д.Б., Бучнев Л.М., Самойлов В.М., Бубненко И.А., Степарёва Н.Н., Николаева А.В. Труды XI Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, технология», 29 мая-1 июня 2018, Троицк, Россия, сборник тезисов, с.97-101.
3. Попова Н.А., Степанов Г.В., Драчев А.И. Способ получения термопластичных полимеров, модифицированных кремнием // Патент РФ 2639865. 2017.
4. Мадоян А.М., 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. Труды II международной конференции молодых ученых, работающих в области углеродных материалов, 29 - 31 мая 2019, Троицк, Россия, сборник тезисов, с.181-183. http://www.ruscarbon.org/2019_index.html

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОПРОВОДИМОСТИ ЛЕГИРОВАННОГО АЛМАЗА В ИК ДИАПАЗОНЕ

Приходько Д.Д.^{2,3}, Павлов С.Г.¹, Тарелкин С.А.², Носухин С.А.²,
Терентьев С.А.², Хьюберс Г.-В.^{1,4}, Бланк В.Д.^{2,3}

¹ Институт оптических сенсорных систем, Германский центр авиации и космонавтики, г. Берлин

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

³ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

⁴ Физический факультет, Университет имени Гумбольдта, г. Берлин

dmprikhodko@gmail.com

Исследование спектров фотопроводимости выполняет сразу 2 задачи в изучении оптических свойств легированного бором алмаза. Во-первых, спектроскопия фотопроводимости более чувствительна к переходам в состояния, лежащие вблизи валентной зоны, и может позволить более точно определить свойства этих состояний. Во-вторых, при калибровке мощности излучения можно напрямую получить детекторный отклик материала в зависимости от длины волны излучения, и таким образом оценить применимость данного материала в качестве детектора излучения. Алмазный детектор ИК диапазона потенциально будет работоспособен в длинах волн 2.5 – 4.1 мкм, что хорошо совпадает с атмосферным окном прозрачности 3 – 5 мкм. Кроме того, высокая радиационная стойкость алмаза открывает возможности использования алмазных детекторов для *in situ* контроля пучков большой плотности мощности в лазерах на свободных электронах или в синхротронных ускорителях. Высокая подвижность носителей заряда в алмазе позволяет рассчитывать на высокое быстродействие ИК детекторов на основе легированного бором алмаза.

Для экспериментального исследования спектров фотопроводимости был использован Фурье спектрометр Bruker Vertex 80v, в котором вместо детектора излучения используется алмазный образец с металлическими контактами. В ходе эксперимента использовался проточный гелиевых криостат, позволяющий достигать температур до 5 К.

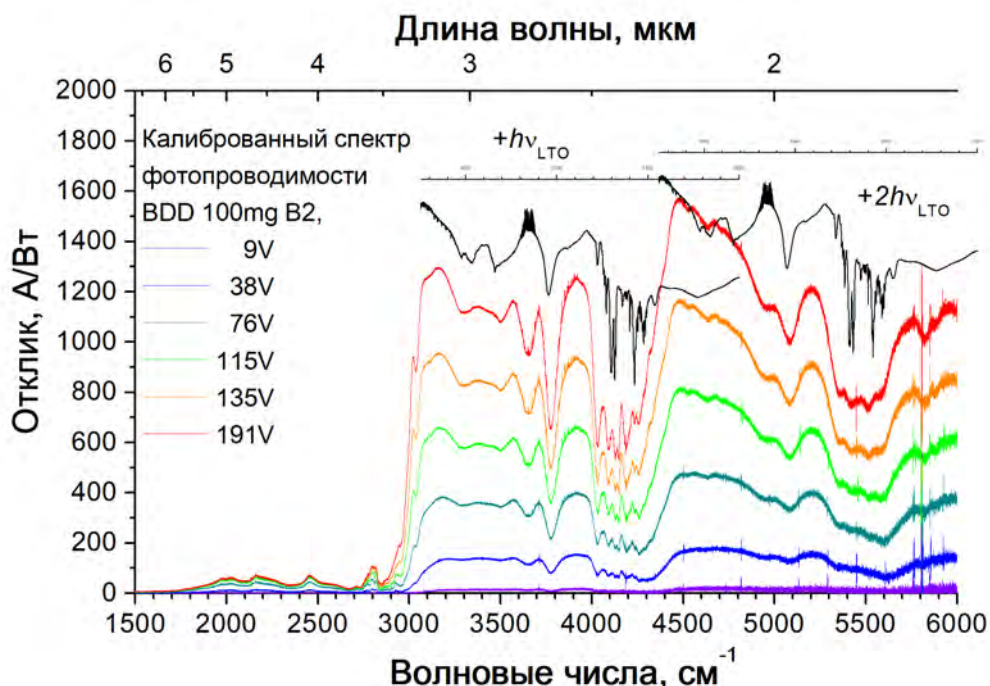


Рис. 1. Спектры фотопроводимости образца 100mgB2 (латеральная геометрия) в широком диапазоне энергий (а) и в области внутрицентровых переходов бора (б) при 5 К и разных напряжениях. Калибровка мощности источника излучения спектрометра позволила рассчитать абсолютную величину отклика. Черной линией обозначен спектр поглощения данного образца для сравнения (спектр смещен, вертикальная шкала не совпадает)

На рис. 1 представлены спектры фотопроводимости легированного бором алмаза в зависимости от приложенного напряжения. В спектрах наблюдается значительный рост фототока при достижении энергии ионизации бора ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$). Высокие значения детекторного отклика достигаются в диапазоне от 3.5 до 1.7 мкм. В области спектра выше 3000 см^{-1} наблюдаются фоновые реплики спектра поглощения бора. За данные особенности спектра отвечает процесс поглощения фотона энергии E , при котором происходит рождение оптического фонона (или двух) с энергией $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ и резонансный переход в боре с энергией $(E - 1332) \text{ см}^{-1}$. Такой процесс не приводит к образованию свободного носителя заряда, и, соответственно, понижает фототок на резонансных длинах волн.

С другой стороны, образец 07mgV_2 с вертикальной геометрией контакта хорошо показал себя в эксперименте по детектированию ИК излучения с высоким быстродействием. Для данного эксперимента использовался импульсный ИК лазер с продолжительностью микроимпульса $\sim 2,6 \text{ нс}$, а также быстродействующая электроника. Результаты представлены на рис. 2. В эксперименте показано быстродействие алмазного ИК детектора на частотах до 1 ГГц.

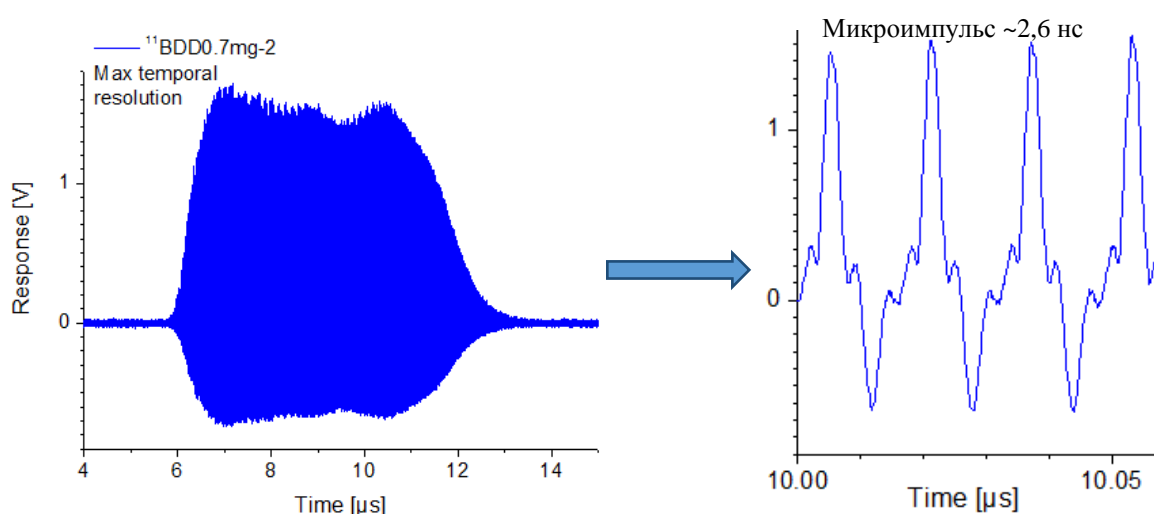


Рис. 2. Отклик образца 07mgV_2 под ИК излучением импульсного лазера.

Скорости отклика хватает для того, чтобы разрешить микроимпульс лазера продолжительностью $\sim 2,6 \text{ нс}$

В ходе данной работы проведены исследования фотопроводимости легированного бором алмаза. Были получены величины детекторного отклика легированного бором алмаза в широком спектральном диапазоне и с разной геометрией электрических контактов. Показана эффективность алмазного детектора в диапазоне от 1,6 мкм до 3,5 мкм. Экспериментально продемонстрировано высокое быстродействие алмазного детектора – достигнута частота отклика 1 ГГц.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90189.

БИНАРНЫЕ И ТРОЙНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ СОИНТЕРКАЛИРОВАНИЯ НИТРАТА ГРАФИТА КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ

**Ракша Е.В.¹, Давыдова А.А.¹, Волкова Г.К.², Глазунова В.А.²,
Бурховецкий В.В.², Берестнева Ю.В.³, Савоськин М.В.¹**

¹ Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко, г. Донецк

² Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, г. Донецк

³ ФНЦ агроэкологии РАН, г. Волгоград

elenaraksha411@gmail.com

Одним из перспективных методов получения дисперсий углеродных наночастиц (графенов и наносcrollов) является расслоение графита и его соединений интеркалирования в жидких средах при содействии ультразвука. В работе осуществлен синтез и исследованы свойства ряда новых бинарных и тройных соединений соинтеркалирования нитрата графита с органическими соединениями (ССНГ). Соединения интеркалирования графита с азотной кислотой имеют специфическую слоистую структуру: квази-жидкие двумерные слои интеркаланта не связаны с графитовой матрицей ковалентными связями и поэтому обладают высокой лабильностью. Образование соинтеркалатов нитрата графита с органическими соединениями (уксусная и муравьиная кислоты, их сложные эфиры, нитрилы) способствует стабилизации слоистой структуры соинтеркалатов с одной стороны, и ведет к ослаблению связи между соседними углеродными слоями, с другой. Это открывает перспективы использования ССНГ в качестве предшественников углеродных наночастиц.

Морфология поверхности частиц исходного графита, а также полученных ССНГ исследована методом сканирующей электронной микроскопией. Все образцы обладают слоистой структурой. Структурные изменения графита при его взаимодействии с азотной кислотой и последующей обработкой органическими соинтеркалантами исследованы методом рентгенофазового анализа. Индексирование дифрактограмм бинарных и тройных ССНГ выявило наличие в исследуемых соинтеркалатах соединений II и IV стадий интеркалирования. Высота заполненного интеркалантами слоя (d_i , Å) составляет соответственно 6,016 – 6,678 Å и 7,133 – 7,813 Å для II и IV стадий интеркалирования, что значительно превышает межплоскостное расстояние в исходном графите.

Полученный ряд бинарных и тройных ССНГ характеризуется достаточно высокими значениями коэффициента термического расширения (K_V) – от 125 до 380 см³/г. Причем, для тройных ССНГ, как правило, значение K_V превышает величины для соответствующих бинарных ССНГ, что косвенно указывает на повышение мольной доли соинтеркалатов в межслоевом пространстве. Для серии бинарных и тройных ССНГ наблюдается линейная корреляция между значением K_V и величиной сродства к протону (РА) соинтеркаланта. Данный факт согласуется с возможной дополнительной сольватацией нитрат-анионов в межслоевом пространстве графита протонированными соинтеркалантами за счет образования сетки водородных связей. Также величина K_V хорошо коррелирует с высотой заполненного интеркалантами слоя для соединений IV стадии интеркалирования. Рис. 1 демонстрирует полученные линейные зависимости. Экспериментальные значения сродства к протону органических соинтеркалатов взяты из базы данных Национального института стандартизации и технологии (США) – NIST Chemistry Webbook.

Анализ дисперсий, полученных при ультразвуковой обработке ССНГ в этиловом спирте методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показал, что таким образом могут быть получены углеродные наночастицы различной морфологии [1-4]. Планарные размеры отдельных малослойных графеновых частиц, полученных при расслоении ССНГ на основе этилформиата, уксусной кислоты а также их смеси, достигают нескольких микрометров (Рис. 2 – а-в). Помимо малослойных графенов, в дисперсии присутствуют наносcrollы (Рис. 2 – а)

различных размеров. Увеличение мощности УЗ-обработки ведет к уменьшению планарных размеров графеноподобных частиц и образованию в системе большего числа наносcrollов.

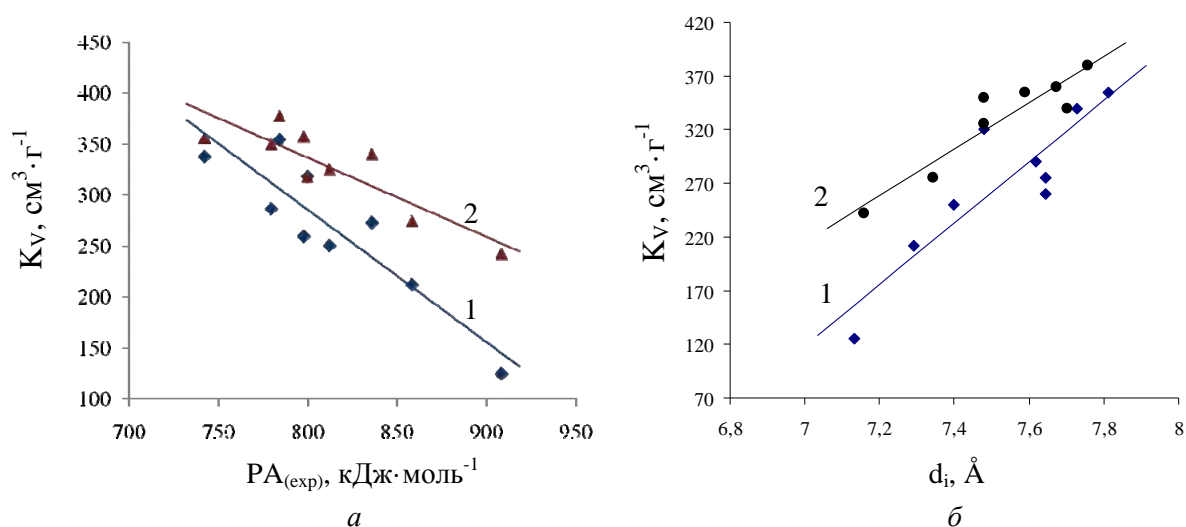


Рис. 1. Зависимость коэффициента вспучивания бинарных (1) и тройных (2) ССНГ от величины средства к протону (РА) соинтеркаланта (а) и высоты заполненного интеркалантами слоя (б)

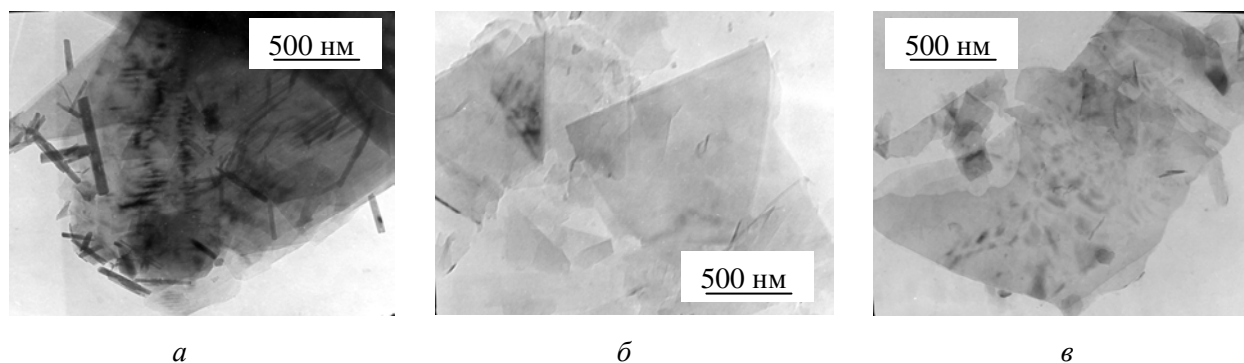


Рис. 2. Типичные ПЭМ-микрофотографии частиц, полученных при расслоении в среде этилового спирта свежеприготовленных ССНГ: на основе уксусной кислоты (а), этилформиата (б), уксусной кислоты и этилформиата (в)

ЛИТЕРАТУРА

1. Ракша Е.В., Берестнева Ю.В., Вишневикий В. Ю. и др. Углеродные наночастицы на основе новых тройных соединений соинтеркалирования графита // Химическая физика и мезоскопия. – 2017. – Т. 19, № 3. – С. 448 – 453.
2. Savoskin M.V., Vdovichenko A.N., Raksha E.V. et al. Graphite nitrate cointercalation compounds as promising sources of carbon nanomaterials // Proceed. of the 2017 Intern. Conf. «Physics, mechanics of new materials and their applications». New York: Nova Science Publishers Inc. 2018. P. 7 – 13.
3. Raksha E.V., Berestneva Yu.V., Padun O.M. et al. Carbon nanoparticles based on graphite nitrate cointercalation compounds // Innovations in chemical physics and mesoscopy. Nanoscience and nanoengineering. Novel applications. Oakville: Apple Academic Press Inc. 2019. P. 297 – 300.
4. Давыдова А.А., Ракша Е.В., Глазунова В.А. и др. Синтез соединений соинтеркалирования нитрата графита с диоксаном и этилформиатом и получение углеродных наночастиц на их основе // Вестн. ТвГУ. Серия : Химия. - 2019. - Т. 37, № 3. - С. 113 – 123.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НАНОФОТОНИКИ НА ОСНОВЕ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Резван А.А., Климин В.С., Коц И.Н.

Южный федеральный университет, г. Таганрог

arezvan@sfnedu.ru

Повышенный интерес к изучению углеродных наноструктур (УНС) показал, что требуются не только усовершенствование существующих методик получения таких структур, но также поиск новых физических и химических подходов при создании. Тем самым существует возможность применения для создания УНС такого материала, как карбид кремния (SiC). SiC является перспективным материалом микро- и наноэлектроники, и находит свое применение в различных её проявлениях, начиная от объемных МЭМС структур и заканчивая транзисторными элементами. Приборный выход изделий на основе SiC во многом зависит от применяемой стороны Si или C с их отличительными физико-электрическими параметрами. Для каждой из сторон существуют различные технологические методы формирования структур, однако многие из них либо вносят существенные повреждения в структурные слои, либо требуют наличия дополнительных диэлектрических слоев для защиты влияния подложки на рост рабочих элементов на SiC. В связи с чем актуальна разработка технологии формирования наноразмерных эмиссионных структур на основе SiC методами фокусированных ионных пучков и атомарного плазменного травления, характерной особенностью которой было бы низкое влияние наличия объемных и структурных дефектов в приповерхностной области подложки.

В основе проведенных исследований лежат подложки SiC, поверхность которых была подвержена стандартными процессами химической очистки. Первоначально, на поверхности подложек, при помощи наноразмерного профилирования на основе фокусированных ионных пучков, был сформирован каркас будущей наноразмерной структуры полевого эмиттера на основе SiC. Для этого образцы помещались в вакуумную камеру модуля ФИП Nova NanoLab 600 и ориентировались таким образом, чтобы поток ускоренных ионов попадал на подложку в направлении нормали. Рабочий вакуум при проведении воздействия пучков поддерживался на уровне $1 \div 2 \times 10^{-4}$ Па.

Следующим шагом было формирование углеродного наноразмерного слоя на поверхности массива для снижения показателей работы выхода электронов и начала эмиссии электронов. Данный процесс выполнялся на основе методики атомного слоевого травления во фторидной плазме. В качестве фторсодержащего газа использовался SF₆, благодаря применению которого была получена возможность травления приповерхностного слоя SiC. При этом их кристаллической решётки производилось удаление только Si и образование на поверхности образцов тонкого углеродного слоя.

По окончанию экспериментальной серии исследований был сформирован массив автоэмиссионных структур на поверхности подложки SiC, как показано на рисунке 1. Были определены зависимости значения тока эмиссии от геометрических параметров формируемых структур: топологии острия и глубины его залегания. Также рассмотрена зависимость тока и плотности тока эмиссии от изменения подаваемого напряжения и формируемого электрического поля применяемого для исследования зонда.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-3512.2019.8. Исследования проведены в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

НАНОЭЛЕКТРОННЫЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ К ГАЗАМ И ГАЗОВЫМ СМЕСЯМ ЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУР

Резван А.А., Климин В.С., Зубова Т.А.

Южный федеральный университет, г. Таганрог

arezvan@sfnedu.ru

С развитием технологий и ряда отраслей промышленности, не теряет свою актуальность поиск новых путей формирования устройств микро- и наносенсорики, способных интегрироваться в современные комплексы мониторинга окружающей среды. Наноразмерные углеродные структуры, на данный момент, являются одними из перспективных материалов нанoeлектроники. Они обладают уникальными физическими и электронными свойствами, что дает существенно преимущество по сравнению с полупроводниковыми аналогами. В связи с чем актуально рассмотрение применения углеродных наноструктур для изготовления чувствительного элемента сенсора газов.

Данная исследовательская работа направлена на изучение параметров формирования чувствительного элемента на основе вертикально ориентированных углеродных наноструктур методом плазмохимического осаждения из газовой фазы. Основу экспериментального макета составляла подложка кремния, поверхность которой была обработана жидкостной полировкой. На поверхности методом плазмохимического осаждения был получен слой диэлектрика – пленка Si_3N_4 , разделяющая подложку и проводящий слой чувствительного элемента. Далее был сформирован слой металлического проводника никеля, который также выступал в роли формообразующего жертвенного слоя для будущей углеродной наноструктуры. Данный процесс был выполнен при помощи метода магнетронного распыления. Далее, при помощи комбинации методов нанолитографии и плазмохимического травления, поверхность слоя никеля была модифицирована и преобразована в массив вертикально ориентированных наноразмерных вискерсов. В качестве углеродной наноструктуры при помощи метода плазмохимического осаждения из газовой фазы была получена многослойная пленка графена. В качестве реакционного газа использовался ацетилен.

По окончании экспериментальных исследований было установлено, что полученная ячейка обладает относительно близкими параметрами с углеродными нанотрубками. Так, согласно проведенным экспериментальным оценкам для CH_4 , CO_2 , CO , при рабочей температуре 300 К и концентрации 0,01 моль/литр, чувствительность составила 63, 135, 5468 соответственно, время срабатывания 0,1 сек; время восстановления 1,0 сек.

Работа выполнена при поддержке Гранта Президента Российской Федерации № МК-3512.2019.8. Исследования проведены в научно-образовательном центре «Нанотехнологии» Южного федерального университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Климин В.С., Резван А.А., Зубова Т.А. Энергоэффективный газоанализатор для мониторинга экологического состояния окружающей среды с чувствительным элементом на основе углеродных наноструктур // Известия ЮФУ. Технические науки, Южный федеральный университет. 2018. №6(200). С.138–145.
2. Jeong H E, Lee S H, Kim P and Suh K Y // Colloid Surface. – 2008. – Vol. 313-314, No. 1. – P. 359.
3. Qu L and Dai L Polymer-masking for controlled functionalization of carbon nanotubes // Advanced Materials. – 2007. – Vol. 19, No. 1. – P. 3844.

ВЛИЯНИЕ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ ГРАФИТО- И АЛМАЗОПОДОБНЫХ СТРУКТУР

Рудь А.Д.³, Кириченко А.Н.¹, Корниенко Н.Е.²

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

² Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев

³ Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины, г. Киев

rud@imp.kiev.ua

В явлении фазовых переходов (ФП) ключевую роль играют два новые нелинейно-квантовые явления [1,2]: 1) концентрация энергии (КЭ) в области высших колебательных состояний (ВКС) в результате нелинейно-волнового взаимодействия колебательных мод (КМ) и 2) сильное колебательно-электронное взаимодействие, когда селективное возбуждение ВКС приводит к изменению электронного состояния вещества. В наноструктурах (НС) ФП реализуются в интервале температур ΔT и обычно наблюдается несколько дискретных этапов (ДЭ) ФП [3,4]. Проблема влияния лазерного излучения на структуру вещества и ФП важна в связи с тем, что термическое возбуждение при температуре плавления kT_m обычно соответствует ИК диапазону. Например, для графита $kT_m = 3400 \text{ см}^{-1}$ и непрерывное лазерное излучение в видимой, ближней ИК или УФ области, в том числе используемое для возбуждения спектров КР, в меньшей или большей степени с ростом мощности P_L влияет на перекачку тепловой энергии в ВКС и динамику структурных превращений.

Для изучения влияния лазерного излучения на структуру и свойства детонационных наноалмазов (НА) (3-5 нм) они облучались непрерывным излучением 532 нм 300 сек при изменении мощности P_L от 0,07 мВт до 20 мВт. При этом в спектрах КР обнаружены немонотонные зависимости интенсивностей D и G полос алмазо- и графитоподобных структур от P_L с двумя максимумами I_{\max} при 0,6-0,7 мВт и 18,5 мВт, что показано на рис.1а. В этих максимумах полосы D и G усиливаются в 2-4 раза. При термическом отжиге им соответствуют максимумы I_{\max} около 1000°C и в интервале $1500\text{-}2000^\circ\text{C}$ [4]. Существенно, что максимумы I_{\max} достигаются и при чисто лазерном воздействии, когда обычное тепловое протекание явления ФП НА-лукообразный углерод (ЛОУ), заменяется не обычное с возможно меньшими затратами энергии. При совместном термическом и лазерном воздействии ДЭ ФП проявляются при меньших температурах с ростом энергии лазерных фотонов E_L . На вставке рис.1а показано изменение частот G и D полос. Частота G полосы сначала с ростом P_L повышается до 1595 см^{-1} , а далее уменьшается на 7 см^{-1} . А полоса D НА после вариаций $1327\text{-}1332 \text{ см}^{-1}$ трансформируется в гибридную полосу $\sim 1346 \text{ см}^{-1}$, а далее остается только полоса G(k) графитоподобной структуры ЛОУ, соответствующая фононным состояниям в области больших волновых векторов \mathbf{k} , частота которой постепенно возрастает на 27 см^{-1} . Таким образом, при термическом и лазерном отжиге НА ширина фононной зоны графитоподобной структуры $\Delta v_G = v(G) - v(G(\mathbf{k}))$ заметно уменьшается. Укажем, что при тепловом воздействии больше смещается G полоса, а при лазерном – полоса $G(\mathbf{k}) \approx D$. Этот факт может объяснить повышение частоты D полосы в спектрах КР с ростом E_L . Эти результаты доказывают существенное влияние маломощного непрерывного лазерного излучения на изменение структуры вещества и ФП. Укажем, что в литературе есть много работ, в которых не учитываются изменения вещества, а предлагаются различные кинематические схемы (типа двойного резонанса) для объяснения сдвига частот.

На рис.1б показаны температурные зависимости полуширин $\delta v(T)$ полос D, G и их низкочастотных сателлитов $D(\mathbf{k})$, $G(\mathbf{k}')$ ($\mathbf{k}' \approx \mathbf{k}/2$), которые позволяют понять причины и внутренние механизмы ФП. В интервале $1000\text{-}1200^\circ\text{C}$ полуширины δv всех полос аномально возрастают - для полос D и $D(\mathbf{k})$ и значения δv возрастают более чем в 15 и 19 раз. Рост величин δv обусловлен ускорением процессов колебательной релаксации в результате нелинейно-волновой трансформации возбуждений НА $D(\mathbf{k})$ и D в КМ меньших частот. В результате усиления колебательной

нелинейности перед ФП резко усиливается нелинейное взаимодействие термически заселенных КМ с возбуждением ВКС и КЭ на них. Это подтверждается наблюдением полос отрицательной полярности $2D=2626 \text{ см}^{-1}$ в спектрах КР (обращенное КР, см вставку справа на рис.1b). Малая полуширина линии $2D \delta\nu \approx 6 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с полушириной полос D НА $\sim 20\text{-}30 \text{ см}^{-1}$ доказывает КЭ при ФП. Возрастание нелинейности перед ФП сопровождается усилением широкополосного фона в спектрах КР, который при 940°C в 40 раз превышает интенсивности D,G полос.

Очень хорошо влияние лазерного излучения, используемого для возбуждения спектров КР, на графито- и алмазоподобные структуры и их колебательные спектры мы демонстрируем на рис.1с. Здесь показаны результаты численного анализа множества спектров КР различных ЛОУ, получаемых при мощных электрических разрядах в жидких углеводородах (C_6H_6 , C_6H_{12} , $\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ и др.) [5], при использовании трех длин волн лазерного излучения $\lambda_L = 514,5$; 325 и 257 нм. Нами обнаружена перестройка частот колебательных полос при $\lambda_L = \text{const}$. Главное, что рис.1с показывает сближение частот полос G и D, $G(k')$ при использовании УФ излучения. Это обусловлено сужением ширины фононной зоны $\Delta\nu_G$ графитоподобной структуры ЛОУ в результате действия высокоэнергетического излучения ($E_L=4,82 \text{ эВ}$). Вторым важным фактором, показывающим влияние лазерного излучения на структуру ЛОУ, есть существенное ослабление перекрывающихся полос $D \approx G(k)$ для УФ излучений 325 и 257 нм по сравнению с 514,5 нм. Мы впервые связали изменения частот колебаний и сильное уменьшение интенсивности полос D,G(k) представляя на рис.1с изменения частот в зависимости от отношения интенсивностей $\xi = I(D)/I(G)$. Для электроразрядных ЛОУ характерно наличие алмазоподобного ядра [6], что подтверждается наличием полос D(k) в области $1140\text{-}1320 \text{ см}^{-1}$. Повышение частоты полосы D(k) при постоянном $\lambda_L = 514,5 \text{ нм}$ и уменьшении $\xi = I(D)/I(G)$ связано с уменьшением ширины $\Delta\nu_D = \nu(D) - \nu(D(k))$ алмазоподобной фононной зоны от значения $\sim 200 \text{ см}^{-1}$ до 75 см^{-1} . Однако при возбуждении 325 нм величина $\Delta\nu_D$ снова возрастает до $200\text{-}225 \text{ см}^{-1}$, а при $\lambda_L = 257 \text{ нм}$ величина $\Delta\nu_D$ снова уменьшается до значения $\sim 160 \text{ см}^{-1}$. В целом рис.1с демонстрирует уменьшение ширин фононных зон графито- $\Delta\nu_G$ и алмазоподобных $\Delta\nu_D$ структур под влиянием лазерного излучения.

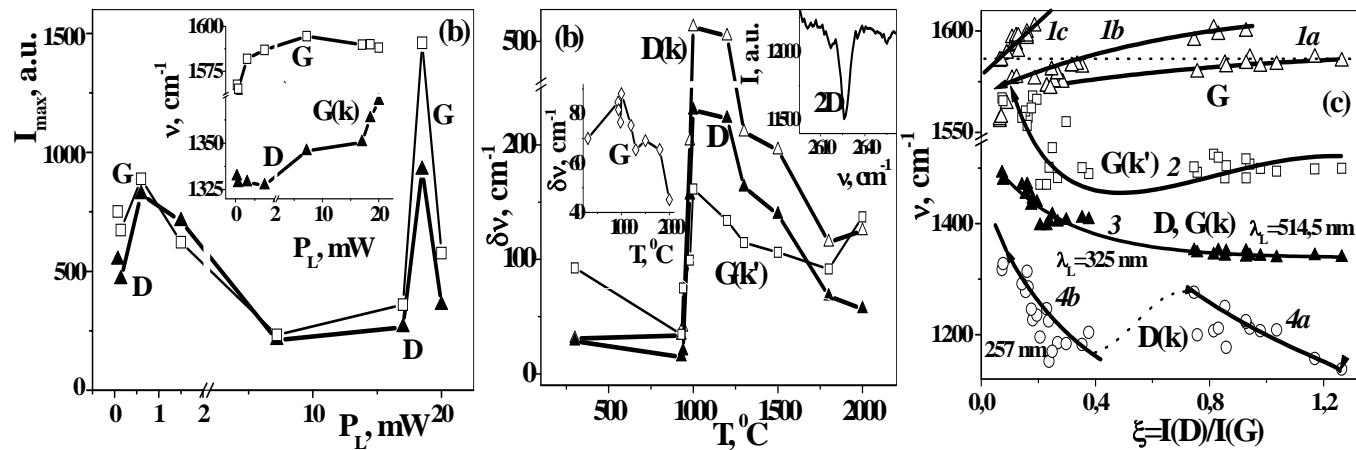


Рис.1. Зависимости пиковых интенсивностей полос D и G и их частот (вставка) в спектрах КР НА и графитоподобных оболочек от мощности P_L лазерного излучения $\lambda_L=532 \text{ нм}$ (а) и температурные зависимости полуширин $\delta\nu$ полос D, D(k) и $G(k')$, G (вставка) (b) при возбуждении $\lambda_L=514,5 \text{ нм}$, а также зависимости частот линий G (1a,1b,1c), $G(k')$ (2), D, G(k) (3) и D(k) (4a,4b), для множества образцов электроразрядных ЛОУ при возбуждении 514,5; 325 и 257 нм от отношения ξ максимумов D и G полос

ЛИТЕРАТУРА

1. Корниенко Н.Е.// Укр.физ.ж., 2002, т. 47, № 5, С. 435-440.
2. Корниенко Н.Е.// Вестник Киевского универ., сер.: физ.-мат. науки, 2004, № 4, С.466-476;
3. Kornienko M.E, Sheiko N.L., Kornienko O.M. et al.// Ukr. J. Phys., 2013, V. 58, No. 2. P.151-162.
4. Корниенко Н.Е., Кириченко А.Н.// Изв. вузов, Химия и химич. технол., 2016, Т.59, № 9, С.50-56.
5. Рудь А.Д., Кускова Н.И., Бакларь В.Ю.и др.//Изв.РАН, сер.физич., 2011, Т.75, N11, С.1526–1532.
6. Корниенко Н.Е., Рудь А.Д., Кириченко А.Н.// Изв. вузов. Химия и химическая технология, 2015, Т.58, № 5. С.25-29.

АППРОКСИМАЦИЯ ПРОФИЛЕЙ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКИ ВОССТАНОВЛЕННОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Саенко Н.С., Сарицкий Д.А., Зиятдинов А.М.

Институт химии ДВО РАН, Владивосток

saenko@ich.dvo.ru

Оксид графена (ОГ) это общее название перспективного класса углеродных соединений, структуру которых можно представить, как сотовидную углеродную сетку с присоединенными по краям и во внутренних областях кислородсодержащими функциональными группами [1]. Структура и свойства ОГ и его термически восстановленных производных чувствительны к выбранным методам соответственно синтеза и режима восстановления [2]. Целью данной работы является развитие методики получения данных о строении наноразмерных блоков (доменов) термически восстановленных образцов ОГ путем моделирования их рентгеновских дифрактограмм.

Использованный в работе ОГ был приготовлен по модифицированной методике Хаммерса [3], с учетом нашего предыдущего опыта по синтезу кислородсодержащих соединений графита [4, 5]. Восстановление пленок ОГ осуществлялось путем их отжига в атмосфере аргона при некоторой фиксированной температуре (T_{ann}). Рентгеновские дифрактограммы пленок термически восстановленного ОГ были записаны на приборе D8 ADVANCE ("Bruker", ФРГ) в установке Брэгга-Брентано с источником $\text{CuK}\alpha$ излучения ($\lambda = 0.15417$ нм).

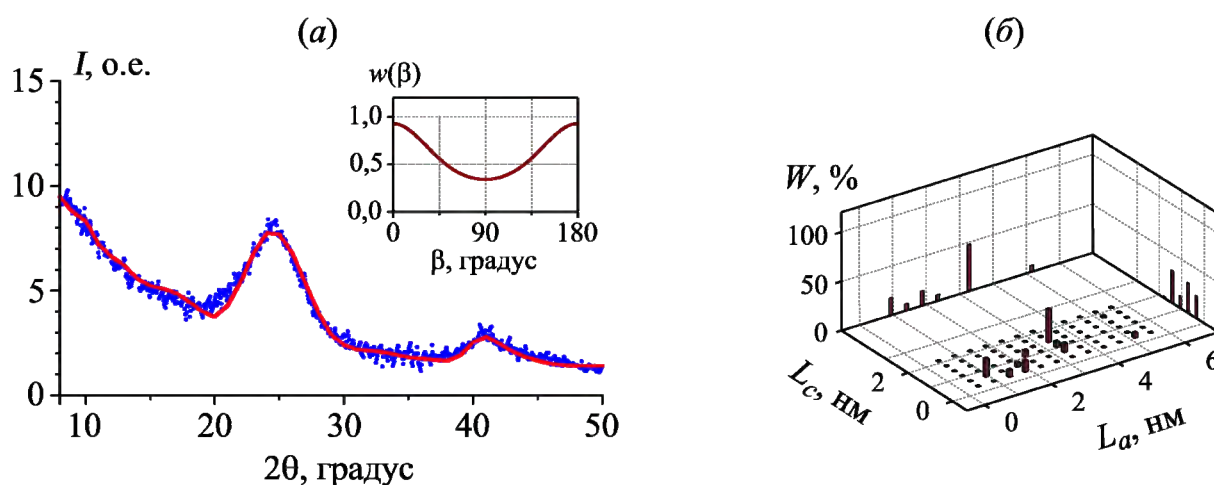


Рис. 1. (а) экспериментальный профиль рентгеновской дифракции ОГ, отожженного при 1000°C в инертной среде (точки) и его аппроксимация линейной комбинацией теоретических дифрактограмм модельных квазидвумерных порошков нанографитов с ориентационным разупорядочением (красная линия); во врезке представлена кривая ориентационного распределения нанографитов при $k=0.5$, отвечающая найденной аппроксимации.

(б) гистограмма относительных вкладов теоретических дифрактограмм квазидвумерных порошков различных модельных нанографитов в аппроксимацию.

Аппроксимация рентгеновских дифрактограмм пленок термически восстановленных производных ОГ проводилась путем поиска линейной комбинации теоретических профилей квазидвумерных порошков нескольких слоистых нанографенов (нанографитов) с турбостратной упаковкой слоев, которая описывает экспериментальную дифрактограмму образца с наименьшим значением R -фактора (фактора достоверности). При этом, полагалось, что каждый такой квазидвумерный порошок состоит из одинаковых частиц, ориентационное распределение которых подчиняется определенному закону. Межатомные расстояния в частицах рассматриваемых гипотетических порошков определялись на основе эмпирических зависимостей. Для построения

их теоретических дифрактограмм были проведены расчеты функции интерференции различных систем, в которых ориентация частицы задается только полярным углом Эйлера β :

$$w(\beta) = \exp(k \cos(2\beta)) \left(\int_0^\pi \exp(k \cos(2\beta)) \sin \beta \, d\beta \right)^{-1}, \quad (1)$$

где $w(\beta)$ – плотность вероятности обнаружить в системе наночастицу, повернутую на угол β , $1/k$ – параметр (аналог дисперсии нормального распределения), характеризующий разброс значений угла β вблизи 0° . При $k = 0$ все наночастицы в системе хаотично разориентированы (трехмерный порошок); чем больше значение k , тем выше плотность вероятности обнаружить частицу, нанографеновые слои которой параллельны горизонтальной плоскости.

В работе рассматриваются результаты аппроксимации вышеописанным способом рентгеновских дифрактограмм пленок ОГ, восстановленных при различных $T_{\text{анн}}$. Предложена также модель, объясняющая обнаруженные изменения структурных параметров изученных образцов от $T_{\text{анн}}$. На рис. 1, в качестве иллюстрации, представлены результат аппроксимации рентгеновской дифрактограммы пленки ОГ, восстановленной при 1000°C , и отвечающая ей гистограмма относительных вкладов квазидвумерных порошков модельных нанографитов различных размеров.

В работе предложен и апробирован новый метод моделирования рентгеновских дифрактограмм пленок термически восстановленных наноструктурированных производных ОГ с помощью линейной комбинации теоретических профилей квазидвумерных порошков нескольких слоев нанографенов (нанографитов), позволяющий определять относительное содержание нанографитов с различными средними размерами и числом слоев, а также их ориентационное распределение в образце.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России (государственное задание № 265-2019-0001).

ЛИТЕРАТУРА

1. Dimeev A.M., Eigler S. Graphene oxide: fundamentals and applications. Chichester, West Sussex (U.K.): J. Wiley & Sons, Inc. 2017. 464 p.
2. Singh R.K., Kumar R., Singh D.P. Graphene oxide: strategies for synthesis, reduction and frontier applications. RSC Advances. 2016. V. 69. N. 6. P. 64993–65011.
3. Hirata M., Gotou T., Horiuchi S., Fujiwara M., Ohba M. Thin-Film Particles of Graphite Oxide 1: High Yield Synthesis and Flexibility of the Particles. Carbon. 2004. V. 42. N. 14. P. 2929-2937.
4. Ziatdinov A.M., Zelenskii Yu.V., Uminskii A.A., Ippolitov E.G. Russ. Synthesis and investigation of intercalated oxygen-containing graphite compounds. J. Inorg. Chem. 1985. V. 30. N. 7. P. 1658-1664.
5. Ziatdinov A.M., Mishchenko N.M., Nikolenko Yu.M. Phase transitions and incommensurate states in GIC C_5nHNO_3 . Synth. Met. 1993. V. 59. N. 2. P. 253-258.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТА НИКЕЛЬ-ГРАФЕН МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

Сафина Л.Р.¹, Баимова Ю.А.²

¹ Уфимский государственный нефтяной технический университет, г. Уфа

² Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа

saflia@mail.ru

Изучение взаимодействия наночастиц никеля и углеродных структур методами моделирования вызывает большой интерес научного сообщества [1, 2]. Такие гибридные структуры могут быть использованы в качестве смазок, устройств хранения энергии или водорода, в катализе и др. В работе методом молекулярной динамики исследуется формирование композита никель-графен при разных повышенных температурах. Численные эксперименты проводились в свободно распространяемом пакете молекулярно-динамического (МД) моделирования LAMMPS.

С целью описания и исследования наноструктур методом МД необходимо задавать потенциалы межатомного взаимодействия для всех частиц. Одним из простых и при этом эффективных потенциалов межатомного взаимодействия является потенциал Морзе. Он используется для описания взаимодействия Ni-C и Ni-Ni, параметры которых предложены в [1, 3]. Для описания взаимодействия C-C использовали потенциал AIREBO. В качестве заполнителя был выбран Ni в виде наночастицы, состоящей из 47 атомов, который хорошо взаимодействует с графеном [4, 5]. Ранее было показано, что такой оптимальный размер наночастицы приводит к образованию композита [6]. Наночастицы Ni оборачивали чешуйкой графена, вырезанной из короткой углеродной нанотрубки. Трехмерная структура создавалась повторением 4×4×4 структурных единиц вдоль направлений x , y и z соответственно. Чешуйки, заполненные наночастицами, были ориентированы в пространстве случайным образом. Во всех случаях использовались периодические граничные условия вдоль направлений x , y и z . На рис. 1 представлена начальная структура, из которой под давлением при разных повышенных температурах будет сформирован композит графен-никель для дальнейших исследований. Гидростатическое сжатие проводится при 1000, 1200 и 1500 К.

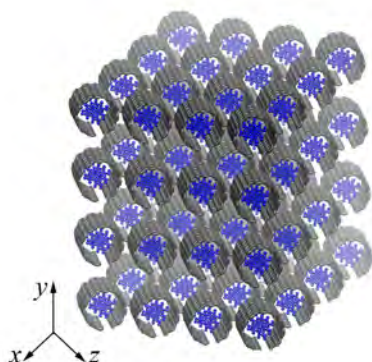


Рис. 1. Исходная структура графен-никель. Серым показаны атомы углерода, синим – атомы частиц

Для оценки прочности полученного композита структуру после гидростатического сжатия подвергают растяжению вдоль направления x (рис. 2а). На рис. 2б представлены кривые давление-деформация при растяжении для структур гидростатически сжатых при 1000, 1200 и 1500 К. Как видно из рисунков и кривых, повышение температуры хорошо влияет на процесс формирования композита никель-графен. При температуре 1500 К наблюдается самое высокое значение приложенного давления для растяжения, при такой температуре начинают появляться новые прочные ковалентные связи между чешуйками графена. Анализ ближайших соседей подтвердил,

что вместе с повышением температуры растет и количество атомов углерода изменяющие свою гибридизацию с sp^2 на sp^3 .

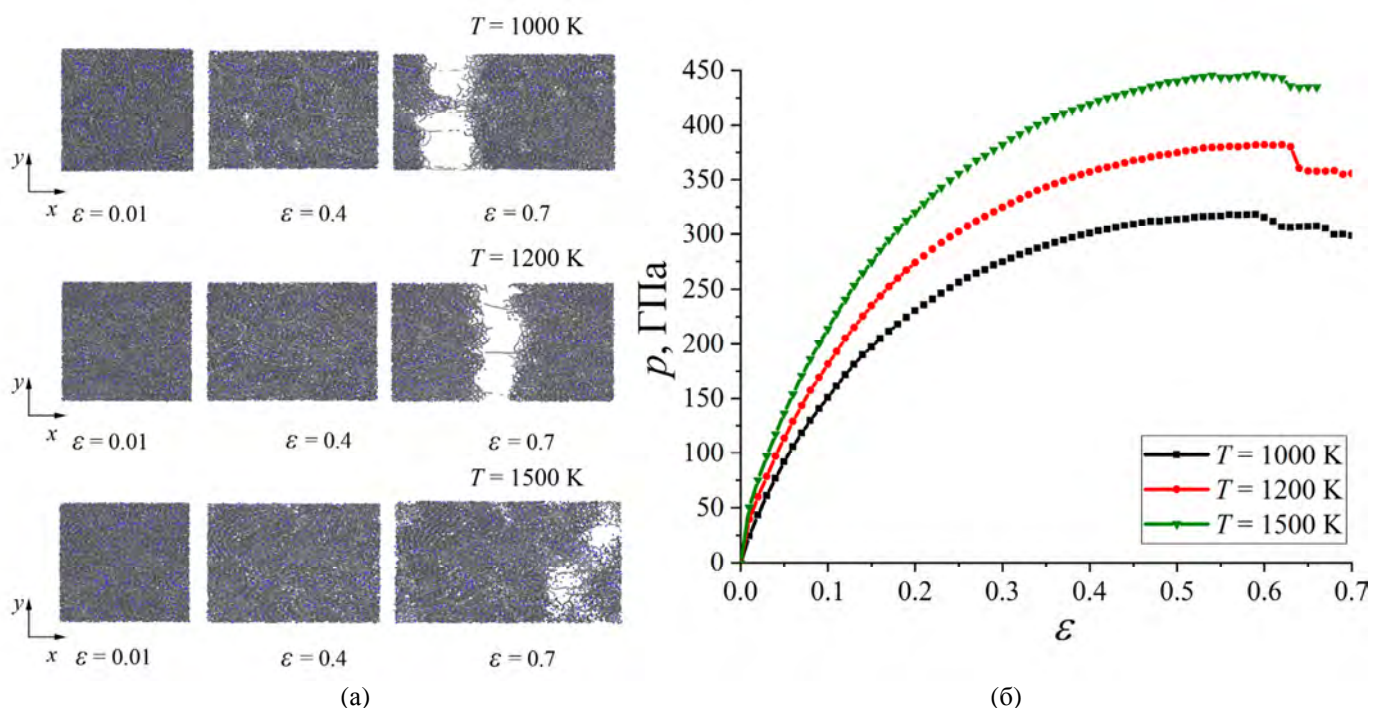


Рис. 2. Структура композита при растяжении для разных степеней деформации после гидростатического сжатия при 1000, 1200 и 1500 К (а);

кривые давление-деформация при растяжении после гидростатического сжатия при 1000, 1200 и 1500 К (б)

Методом МД были исследованы особенности формирования композита никель-графен. Обнаружено, что гидростатическое сжатие при температурах близких к 1500 К, может привести к ковалентному связыванию графеновых чешуек и образованию связей между отдельными структурными элементами. Настоящая работа показала, что гидростатическое сжатие при повышенных температурах является одним из эффективных способов изготовления нанокompозитов.

Исследование выполнено в рамках гос. задания ИПСМ РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Katin K.P., Prudkovskiy V.S., Maslov M.M. Molecular dynamics simulation of nickel-coated graphene bending // *Micro and Nano Letters*. 2018. V. 13. P. 160-164.
2. Xu J., Sakanoi R., Higuchi Y., et al. Molecular dynamics simulation of Ni nanoparticles sintering process in Ni/YSZ multi-nanoparticle system // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117 P. 9663–9672.
3. Girifalco L.A., Weizer V.G. Application of the Morse potential function to cubic metals // *Physical Review*. 1959. V.114. P. 687–690.
4. Сафина Л.Р., Баимова Ю.А. Выбор потенциала межатомного взаимодействия для моделирования системы никель-углерод // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. Том 16. №1. 2019. 30-36 с.
5. Safina L.R., Baimova J.A., Mulyukov R.R. Nickel nanoparticles inside carbon nanostructures: atomistic simulation // *Mechanics of Advanced Materials and Modern Processes*. 2019. P. 1-11.
6. Krylova K. A., Safina L. R. Hydrostatic compression as the way of property improvement of crumpled graphene: atomistic simulation // *Journal of Physics: Conference Series*. 2020. V. 1435. P. 012064.

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ДЛЯ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИМПАКТНЫХ АЛМАЗОВ

**Сенють В.Т.², Витязь П.А.¹, Жорник В.И.², Афанасьев В.П.³,
Похиленко Н.П.³, Валькович И.В.²**

¹ Президиум НАН Беларуси, г. Минск

² Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск

³ Институт геологии и минералогии СО РАН, г. Новосибирск

vitiaz@presidium.bas-net.by

Существует ряд методов получения композиционных материалов (КМ) для магнитно-абразивных порошков (МАП), в которых абразивными компонентами могут быть алмаз, карбиды и нитриды кремния и бора, электрокорунд, тугоплавкие соединения переходных металлов и др. Наиболее перспективным абразивным компонентом считается алмаз, обладающий высокой твердостью, износостойкостью, теплопроводностью, что обуславливает возможность изготовления острых кромок лезвийных и самозатачивающихся абразивных инструментов, позволяющих обеспечить высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы алмазного инструмента [1].

Применение в МАП наноалмазов или субмикро- и микропорошков алмаза с наноструктурой обеспечивает их улучшенные физико-механические (твердость, трещиностойкость, износостойкость) и эксплуатационные (алмазоудержание, абразивная способность, качество обработки) показатели, что важно при эксплуатации инструмента в условиях высокопроизводительной обработки различных труднообрабатываемых материалов, используемых в машиностроении, геологоразведке, энергетике.

Импактные алмазы, а точнее алмаз-лонсдейлитовый абразив (АЛА) Попигайского месторождения, – новый вид минерального сырья, не представленный на рынке и потому пока никак не используемый. Между тем, АЛА обладает выдающимися технологическими свойствами, в первую очередь, высокой абразивной способностью, в 1,5–2 раза превосходящей абразивную способность природных технических и синтетических алмазов [2, 3]. Данное качество обусловлено особенностью структуры АЛА, представляющего собой наноструктурированный композит на основе алмазной и лонсдейлитовой фаз. Благодаря наноразмерной поликристаллической структуре АЛА имеют преимущество перед обычными алмазами, частицы которых представляют собой монокристаллы. Поэтому АЛА перспективны для изготовления алмазного инструмента, а также для модифицирования различных материалов (в т.ч. карбидокремниевой керамики, получения сверхтвёрдых наноструктурных поликристаллов на основе алмаза и плотных фаз нитрида бора, других тугоплавких соединений).

Перспективным является также использование импактных алмазов в качестве полировального материала в процессах формирования нанорельефа прецизионных поверхностей хрупких неметаллических материалов, что позволит значительно повысить производительность обработки и качество деталей электронной, оптической и лазерной техники [4].

При получении алмазно-абразивного инструмента на металлической (железной) основе для улучшения алмазоудержания в состав связки вводят адгезионно-активные элементы (хром, титан, ванадий и др.), которые в процессе спекания проникают в дефекты на поверхности абразивных зерен, взаимодействуют с поверхностью алмаза с образованием соответствующих карбидов, создают переходный диффузионный слой между основой и металлом покрытия алмазных зерен [5]. В данной работе перед спеканием импактных алмазов проводили их модифицирование, заключающееся в осаждении активирующей добавки в виде покрытия на поверхность алмазного порошка [6]. В качестве поверхностно-активного модификатора использовали титан, который хорошо смачивает поверхность алмаза и способствует лучшему удержанию алмазных зерен в связке. Модифицирующий отжиг порошков импактного алмаза с порошком титана проводили в

контейнере из нержавеющей стали в восстановительной атмосфере, содержащей метастабильные хлориды титана в температурном интервале 800–950 °С.

Для спекания алмазно-абразивного наноструктурного материала применяли также адгезионно-активную добавку состава Fe–20%Ti, полученную методом механического сплавления компонентов (механосинтез), в ходе которого формируется композиционная связка на основе твердого раствора титана в железе и интерметаллидов [7].

Спекание материала проводили при давлениях 1,5–4,5 ГПа в аппарате высокого давления типа «трапеция» в диапазоне температур 1250–1450 °С. В результате термобарического спекания были получены компактные цилиндрические образцы диаметром 10 и высотой 8 мм. Микротвердость металлической матрицы, измеренная при нагрузке 100 г, в полученном материале составила 4,7–8 ГПа, микротвердость отдельных зерен АЛМ находится в пределах 17,5–30 ГПа. Пористость полученных материалов не превысила 1 %, термостойкость составила 1260–1270 °С.

Анализ микротвердости и термостойкости полученных образцов материала позволяет сделать вывод, что достигнутый уровень физико-механических параметров алмазного нанокompозита позволяет использовать его в абразивном инструменте для финишной обработки высокотвердых материалов.

На рис. 1 а, б приведена структура (а- съемка АСМ и б- съемка СЭМ) спеченного композиционного наноструктурного материала импактный алмаз-механокомпозит Fe-20% Ti.

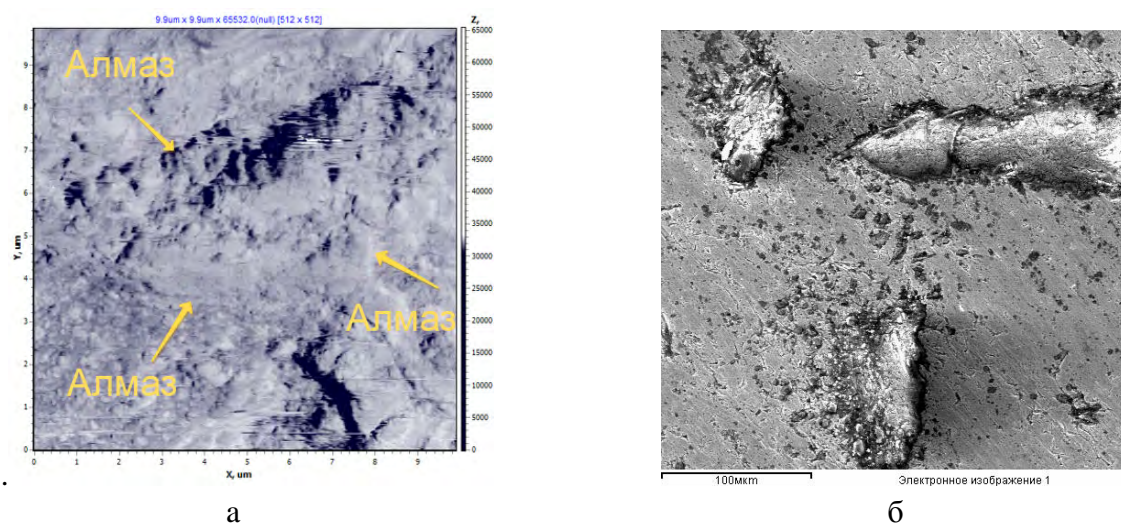


Рис. 1 – АСМ-топография излома (а) и структура шлифа поверхности (б) материала импактный алмаз 50% об. –связка (Fe-20%Ti) 50% об. Давление спекания 2,5 ГПа

На рис. 1 б видно, что наряду с крупными алмазными зернами в матрице наблюдаются мелкие (1-10 мкм) частицы алмаза, образовавшиеся в результате дробления под давлением исходных частиц импактных алмазов. Формирование дисперсно-упрочненной структуры способствует повышению износостойкости материала по сравнению с алмазными композитами, полученными по традиционной технологии.

Постоянно возрастающие требования к качеству обработки с доведением параметров шероховатости поверхности в пределах 11... 13 ($R_a = 0,012 - 0,050$ мкм) и даже 14 ($R_a < 0,01$ мкм) классов шероховатости вызывают необходимость использовать алмазные КМ в виде магнитно-абразивных порошков (МАП) дисперсностью 1-150 мкм при размере абразивного компонента на уровне 0,1–0,5 мкм.

Эффективным способом получения МАП является интенсивная механическая обработка, проводимая в высокоэнергетических планетарных шаровых мельницах. Основными преимуществами этого способа является не только возможность формирования порошков с большой контактной поверхностью, но и интенсификация различных физико-химических процессов в материалах, что способствует изменению их структурно-фазового состояния. Регулирование степени диспергирования абразивного компонента в данных условиях может

способствовать снижению уровня значений параметров шероховатости обрабатываемой поверхности [8].

На рис. 2. представлен внешний вид порошкового механокомпозита на основе порошка ПЖРВ фракции 315/100 и импактного алмаза 63/40 после механоактивации в атриторе.

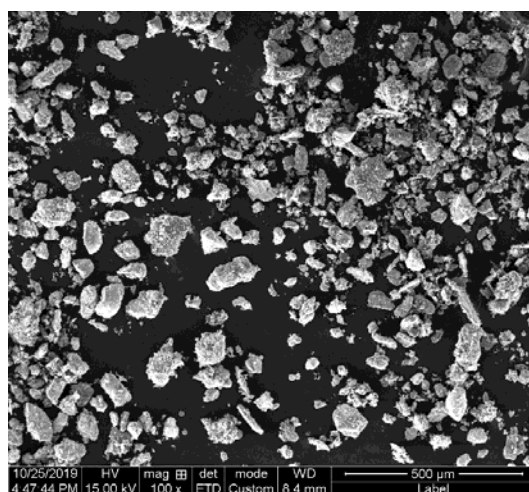


Рис. 2 –Порошковый композит на основе порошка ПЖРВ фракции 315/100 и импактного алмаза 63/40, полученный методом механосинтеза

Использование разработанного механокомпозита позволяет повысить в 1,5–1,7 раза скорость съема обрабатываемого материала на основе циркониевого сплава и на 30 % сократить продолжительность обработки до шероховатости поверхности изделия $R_a = 0,1$ мкм по сравнению с МАП, содержащими алмаз АСМ 28/20.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под. ред. Н.В. Новикова и С.А. Клименко. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Машиностроение, 2014. 608 с.
2. Афанасьев В. П., Похиленко Н. П. Попигайские импактные алмазы: новое российское сырье для существующих и будущих технологий // Инноватика и экспертиза. Вып. 1(10). 2013. С. 8–15.
3. Афанасьев В.П., Похиленко Н.П. Минералогические и технологические свойства импактных алмазов Попигайской астроблемы /Десятая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» 2016. Москва, Троицк. С. 42.
4. Витязь П.А, Сенють В.Т., Жорник В.И. и др. Синтез наноструктурного алмаз-лонсдейлитного инструментального композита для абразивной обработки // Актуальные вопросы машиноведения: Сборник научных трудов ОИМ НАН Беларуси. 2019. Вып. 8. С. 352–356.
5. Верещагин В.А., Журавлев В.В. Композиционные алмазосодержащие материалы и покрытия. Мн.: Навука и тэхніка. 1991. 208 с.
6. Витязь П.А., Сенють В.Т., Жорник В.И. и др. Структурные особенности алмазных порошков после поверхностного модифицирования активаторами спекания // Вестник Витебского государственного технологического университета. 2016. № 1(30). С. 62–73.
7. Ковалева С.А., Витязь П.А., Анчаров А. И. и др. Применение атомно-силовой микроскопии для изучения структуры и морфологии механокомпозитов и металлических цементов на их основе // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. Вып. 6. С. 603–610.
8. Витязь П.А., Жорник В.И., Ковалева С.А. и др. Способ получения композиционного магнитно-абразивного порошка. Патент ЕА 032945В1. Дата публикации патента 30.08.2019.

СИНТЕЗ ФТОРУГЛЕРОДНОЙ НАНОПЛЁНКИ НА ТИТАНЕ С ПОМОЩЬЮ ИЗЛУЧЕНИЯ МОЩНОГО KrF–ЛАЗЕРА

Сергеев П.Б.¹, Кириченко А.Н.², Кравчук К.С.², Морозов Н.В.¹, Хмельницкий Р.А.¹

¹ ФГБУН Физический институт им.П.Н.Лебедева РАН, г. Москва, г. Троицк

² ФГБНУ “Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов”,
г. Москва, г. Троицк

sergeevpb@lebedev.ru

Фторуглеродные (C:F) материалы обладают известными уникальными физико-химическими характеристиками, что и определяет их широкое применение, в том числе в качестве защитных пленок и покрытий [1-2]. Открытие графена с его разновидностями, в частности, фторографена [3], привлекло внимание и к ним, и к более толстым их собратьям – наноплёнкам и нанопокрытиям. Свойства последних сильно зависят от материала и структуры поверхности подложки, а также условий синтеза. По сути, каждый новый способ получения нанопленок и покрытий дает новые характеристики и исходным веществам, и поверхности подложек. Эта новизна и определяет незатухающую актуальность поиска новых способов синтеза нанопокрытий, в том числе и из фторуглеродных материалов.

Целью данной работы было выявление возможности создания фторуглеродных наноплёночных покрытий на титане с помощью излучения мощного эксимерного электронно-пучкового KrF–лазера (KrF–ЭПЛ). Длина волны его лазерного излучения (ЛИ) равна 248 нм. Используемая лазерная установка ЭЛА [4-5] генерировала импульсы ЛИ с длительностью около 80 нс и энергией до 10 Дж. Синтезировать C:F наноплёнку предполагалось за счет осаждения продуктов из фторуглеродной лазерной плазмы, создаваемой у поверхности металла. Первая удачная схема реализации этой идеи и будет представлена ниже. Титан был выбран в качестве основы в силу потенциальной перспективности нового покрытия именно для этого, широко используемого в современной технике материала. В опытах использовались титановая (BT1-0) фольга толщиной 50 мкм и пластины толщиной 0,5 мм.

Для эффективного использования лазерного излучения в предполагаемой схеме требуется осуществить его максимальный подвод к границе раздела из металла и превращаемого в плазму фторуглеродного материала. Это возможно и оптимально, если последний будет максимально прозрачен для ЛИ. В расчете на применение прорабатываемой технологии было важно, чтобы и наносить такой покров было просто. С учетом данных требований в качестве покровного материала оптимальным оказалось фторуглеродное масло (ФМ).

Примененное масло изготавливалось в начале 80-х годов прошлого века для использования в форвакуумных насосах. Это очень прозрачная жидкость с плотностью 2,2 г/см³. Её коэффициент поглощения на 248 нм равнялся 390 см⁻¹. Простой ватной палочкой на поверхность титановых образцов легко наносилась пленка из ФМ толщиной ~10 мкм. Такая пленка может пропускать до 60% падающего лазерного излучения. Коэффициент отражения титана на 248 нм составляет около 12%. С учетом этих параметров, в идеале, на поверхности титановых подложек с тонким слоем ФМ может поглощаться до 50% падающего ЛИ. Плотность энергии ЛИ за импульс (флюенс – F) в проведенных экспериментах не превышала 10 Дж/см², а облучаемое пятно имело диаметр 9 мм. Эксперименты по лазерному синтезу нанопленок проводились и в разных режимах по количеству импульсов: от 1 до 4.

На воздухе порог плавления поверхности титановых пластин за импульс KrF–ЭПЛ установки ЭЛА был на уровне 1,6 Дж/см². Порог появления визуально наблюдаемых покрытий на титановых образцах после отжига минимально тонкого слоя ФМ однократным импульсом лазерного излучения находился в области 4–5 Дж/см². Эта величина является функцией толщины слоя ФМ, которая в данных экспериментах не контролировалась.

На рисунке 1 представлено изображение со сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) скола синтезированной нанопленки, наблюдавшегося вблизи среза титановой фольги. Эта наноплёнка была получена после 4 импульсов ЛИ с флюенсами около $7,5 \text{ Дж/см}^2$.

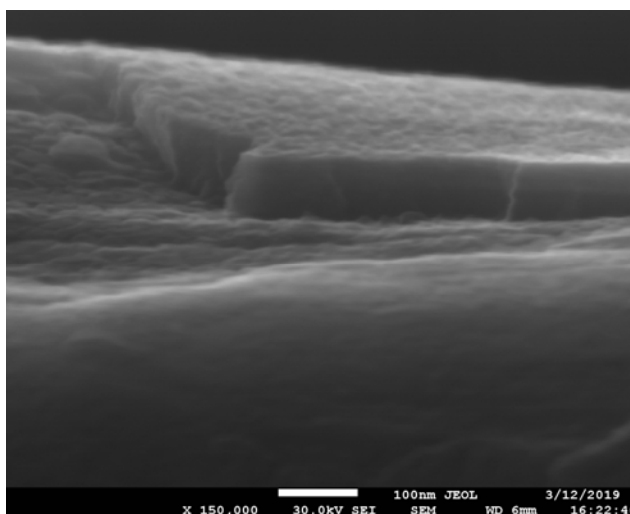


Рис.1. СЭМ изображение скола С:Ф наноплёнки вблизи среза титановой фольги

На этом рисунке, как и на других подобных, видно, что плёнка однородна по толщине и по площади и имеет толщину около 50 нм. Сравнение элементного состава поверхности титановой фольги в областях с синтезированной плёнкой и прилегающей к ней методом рентгенофлуоресцентного анализа контрастно показывает фторуглеродный (С:Ф) состав наноплёнки с соотношением этих элементов как 2/1. Отметим, что среди регистрируемых в данных измерениях химических элементов отсутствовал азот. Это свидетельство надежной защиты области синтеза С:Ф наноплёнки от воздуха облаком из паров ФМ не только во время синтеза, но и в процессе её остывания.

На нескольких образцах С:Ф наноплёнок были измерены распределения нанотвёрдости по толщине на нанотвердомере “НаноСкан-4D” (Россия). Оказалось, что в пределах ошибок измерения их твёрдость практически совпадала с твёрдостью титановой фольги и составляла примерно 4,5 ГПа. У образцов фольги, облученных ЛИ на воздухе (без ФМ) эта величина была примерно на 1 ГПа выше.

Поверхности титановых образцов с фторуглеродными наноплёнками изучались методом комбинационного рассеяния света (КРС) на спектрометре Renishaw inVia Raman microscope (производство Renishaw, Великобритания) с возбуждающим лазером на длине волны 532 нм. В спектрах КРС С:Ф наноплёнок наблюдались сильные и широкие полосы с максимумами в области 1350 и 1580 см^{-1} примерно одинаковой интенсивности, широкая полоса на 630 см^{-1} , а также ряд слабых полос в области $200\text{--}400 \text{ см}^{-1}$.

Таким образом, в работе доказана возможность с помощью мощного ЛИ превращать ФМ в высокопрочное С:Ф наноплёночное покрытие на титане. Процесс проводится на воздухе, что удобно в технологическом плане и позволяет производить пошаговую обработку поверхностей деталей, по сути, с неограниченной площадью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баскин З.Л. и др. Росс. хим. журнал. 2008. Т.52, № 3. С. 13–23.
2. Бейдер Э.Я. и др. Росс. хим. журнал. 2008. Т.52, № 3. С. 30–44.
3. Nair R.R. et al. Small. 2010. V. 6. P. 2877–2884.
4. Sergeev P.B. Journal of Soviet Laser Research. 1993, V.14, N.4, P. 237-285.
5. Сергеев П.Б., Морозов Н.В., Кириченко А.Н. Квантовая электроника. 2018. Т.48, №2. С. 136.

РАЗРАБОТКА МЕТОДОЛОГИИ ПОДГОТОВКИ НОВЫХ ВИДОВ УГЛЕРОДНЫХ ПОРОШКОВ ДЛЯ АНОДОВ ЛИТИЙ-ИОННЫХ АККУМУЛЯТОРОВ

Сидорова Е.В.¹, Бейлина Н.Ю.^{1,2}, Петров А.В.¹, Стариченко Н.С.¹

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

² МТУ МИРЭА, г. Москва

beilinan@mail.ru

Наряду с технологическими факторами для развития технологий в области химических источников тока очень важно наличие сырьевой базы. До настоящего времени в России наблюдается недостаток сырьевых материалов, которые можно потенциально использовать для получения углеродных анодных материалов для химических источников тока. По сути, из-за отсутствия в стране производства малосернистого игольчатого кокса долгое время единственным отечественным сырьевым материалом для получения анодных материалов является природный графит Тайгинского месторождения (Челябинская область).

В то же время, в последние годы наметилась тенденция расширения сырьевой базы – строится горно-обогатительный комбинат мощностью 40 тыс. тонн в год на месторождении природного графита «Союзное» (ООО «Дальграфит»), планируется в ближайшие 2-3 года запуск производства игольчатого кокса мощностью 39 тыс. тонн в год на Омском нефтеперерабатывающем заводе (ПАО «Газпромнефть-ОНПЗ»), также планируется проектирование и строительство производства игольчатого кокса в Ленинградской области (ООО «Сланцы», переработка сланцевого сырья) и в Башкирии (АО «СХЗ», нефтяное сырье).

Для реализации актуальной задачи разработки технологии получения анодных материалов для химических источников тока, в частности для литий-ионных аккумуляторов, на базе отечественных сырьевых материалов, необходим системный подход к оценке качества сырьевых материалов различной природы, в том числе на основе нефтяного и смоляного игольчатых коксов, а также природного графита с месторождения «Союзное».

Предметом настоящего исследования стала разработка лабораторной технологии получения углеродных анодных материалов из коксов различной природы, в том числе из нового нефтяного игольчатого кокса производства опытной партии АО «Газпромнефть-ОНПЗ».

В качестве объектов исследования использовали весь спектр доступных сегодня на российском рынке коксов: смоляной изотропный из окисленных остатков сланцевой смолы; смоляной рядовой из остатка атмосферной дистилляции, пековый из каменноугольного пека промышленный образец, нефтяной игольчатый; кокс пековый, отобранный после процесса пропитки и карбонизации под давлением (отход производства УУКМ). Кокс пековый игольчатый (Япония) использовали как образец для сравнения. Действительная плотность коксов варьировалась в пределах 2,03-2,14 г/см³, зольность 0,15-0,7 %, выход летучих 1,1-6,1 %, показатель микроструктуры изменялся в пределах Бср. =2,3-5,7.

Первой стадией формирования структуры анодного материала является термическая обработка в различных временных режимах для получения структуры, максимально приближенной к кристаллической структуре графита. В интервалах 1000-1300 °С с шагом 100 °С и 2400-2800 °С с шагом 200 °С исследовали потерю массы, изменение плотности, зольности и содержания серы. Показано, что при температурах прокаливания до 1300 °С происходит стабилизация микроструктуры кокса, а в интервале 2400-2800 °С монотонно снижается зольность, содержание серы, а действительная плотность возрастает до 2,19 г/см³ при 2600 °С для пекового игольчатого кокса, но при 2800 °С снижается до 2,16 г/см³.

Вторая стадия подготовки анодного материала состоит в определении времени измельчения для получения оптимального гранулометрического состава для прокаленных и графитированных образцов с размером частиц до 10 мкм и удельной поверхностью 6-7 м²/г для прокаленных и 3-6 м²/г у графитированных коксов. Полученные параметры соответствуют требованиям потребителей анодных материалов. Например Швейцарская фирма «IMERYS CARBON» использует промышленный материал KS6 как анодный материал в настоящее время с зольностью 0,06 %, влажностью 0,5 %, L_c - 60 нм, d₀₀₂ -0,336 нм, грансоставом d₅₀-3,4 мкм. Такие параметры были достигнуты нами при получении образцов по лабораторной технологии из пекового и нефтяного игольчатых коксов, обработанных при 2600 -2800 °С.

По результатам проведенных исследований был разработан лабораторный технологический регламент изготовления образцов углеродных материалов анодного материала на основе коксов различной природы.

Исследование разрядных характеристик анодов из подготовленных описанным выше методом образцов коксов проводили в трехэлектродной полипропиленовой ячейке, с помощью компьютеризированного потенциостата IPC-ProM. Ячейку подключали по известной трехэлектродной схеме, разряд реализовывали плотностью тока 15 мкА/см². Для изготовления электрода сравнения использовали металлический литий марки ЛЭ-1. Электрод сравнения размещался в специальном канале ячейки и имел электрический контакт с рабочим и вспомогательным электродами посредством жидкого электролита, представляющего собой раствор соли лития в пропиленкарбонате. Electrodes были разделены между собой посредством твердополимерного электролита представляющего собой пленку модифицированного полисульфона толщиной 10 мкм, содержащую 20 масс.% LiClO₄. Сборку ячейки проводили в перчаточном боксе БПП1-ОС в атмосфере осушенного аргона. После сборки осуществляли выдержку ячейки не менее 24 ч.

Аноды готовили по оригинальным методикам Московского энергетического института «МЭИ». Итоговый состав состоит из 90 масс. % углеродного материала (кокс 1000°С; кокс 1300°С; кокс 2400°С; кокс 2800 °С) и 10% связующего поливинилиденфторид (ПВДФ).

Циклирование проводилось в гальваностатическом режиме 0,2С на расчетную удельную ёмкость 372 мА×ч/г. То есть, время разряда в представленных графиках коррелируется с удельной ёмкостью. Фактическую удельную ёмкость электрода рассчитывали, разделив время разряда на расчётное время разряда (5 ч.) и умножив на расчётную удельную ёмкость (372 мА×ч/г) в свою очередь удельную ёмкость анодного материала можно получить, разделив полученную величину на 0,9.

Зарядные характеристики представляют собой снижение потенциала от 1,5В до 10мВ, разрядный рост потенциала от 10мВ до 1,5В при прохождении постоянного тока. Основным критерием качества отрицательного электрода является его удельная ёмкость, отдавать которую он должен при как можно меньшем потенциале, но как можно дольше по времени.

Из полученных характеристик легко заметить, что наибольшей ёмкости при наименьшем потенциале достигают электроды на основе кокса, обработанного при 2800°С (208 мА×ч/г для электрода в целом и 231 мА×ч/г в пересчёте на активный материал), что соответствует уровню мировых образцов.

Таким образом, использование разработанной методологии лабораторно-технологического опробования и исследования материалов различной природы и способов получения, позволяет проводить подготовку анодных материалов для источников тока с требуемыми характеристиками, включая разрядно-зарядные характеристики. Подготовка материалов включает аналитический контроль материала, его прокаливание и высокотемпературную термическую обработку, дробление, размол, рассев материала до достижения требуемой плотности и структурных параметров, обеспечивающих необходимую удельную емкость электрода.

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ НАНОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ АДсорбЕНТЫ ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ СИСТЕМ ХРАНЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ГАЗОВ

Соловцова О.В., Чугаев С.С., Меньщиков И.Е.,
Пулин А.Л., Школин А.В., Фомкин А.А.

ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, г. Москва

o.solovtsova@phyche.ac.ru

Активированные угли – перспективные адсорбционные материалы для аккумулирования природного газа. Однако в исходном рассыпном виде данные углеродные адсорбенты имеют относительно невысокую насыпную плотность. Одним из способов повышения эффективности адсорбционных систем является увеличение насыпной плотности адсорбционных материалов путем их технологического формования со связующим под давлением. Это позволяет значительно повысить количество аккумулируемого газа [1] и, как следствие, сделать системы АПГ более конкурентоспособными по сравнению с традиционными системами КПГ и СПГ.

В данной работе проведено формование углеродных адсорбентов на основе скорлупы кокосового ореха АУ-1 и торфа СКТ-6А с эмульсией латекса и раствором натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ) в качестве связующих при различных давлениях прессования (25, 50 и 100 МПа). Исследовано влияние типа связующего и давления формования на насыпную плотность изготовленных уплотненных образцов адсорбционных материалов. На основании полученных результатов для задачи аккумулирования природного газа выбраны формованные адсорбенты с максимальной насыпной плотностью, которая соответствует давлению прессования равному 100 МПа. Для выбранных уплотненных образцов адсорбционных материалов исследовано влияние типа связующего на их структурно-энергетические характеристики (СЭХ).

Показано, что чем выше давление формования, тем выше насыпная плотность получаемых образцов. При одинаковых давлениях прессования насыпная плотность образцов, изготовленных из активного угля АУ-1, выше, чем из СКТ-6А. Образцы, в которых в качестве связующего использовалась эмульсия латекса показали более высокую насыпную плотность, чем образцы с раствором натриевой соли КМЦ в качестве связующего.

Исследование СЭХ формованных образцов показало, что использование связующего приводит к частичной деградации пористой структуры адсорбентов. При этом деградация пористой структуры образцов с раствором натриевой соли КМЦ в качестве связующего выше, чем у образцов с эмульсией латекса. Структурно-энергетические характеристики образцов адсорбентов АУ-1 и СКТ-6А в исходном и уплотненном с различными связующими виде представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Структурно-энергетические характеристики образцов адсорбентов АУ-1 и СКТ-6А
в исходном и уплотненном с различными связующими виде**

№	Адсорбент	W_0 , см ³ /г	E_0 , кДж/моль	x_0 , нм	d , г/см ³	$S_{ВЕТ}$, м ² /г
1	АУ-1 (исходный)	0,57	6,95	0,57	0,380	1580
2	АУ-1 (латекс)	0,46	7,24	0,55	0,671	1298
3	АУ-1 (КМЦ)	0,44	7,70	0,51	0,646	1280
4	СКТ-6А (исходный)	0,61	6,58	0,61	0,360	1606
5	СКТ-6А (латекс)	0,54	6,34	0,64	0,579	1351
6	СКТ-6А (КМЦ)	0,51	6,80	0,59	0,535	1324

На основе теории объемного заполнения микропор М.М. Дубинина (ТОЗМ) [2] рассчитаны и построены изотермы адсорбции метана на данных углеродных адсорбентах при температуре 273 К и давлениях до 100 бар, а также зависимости активной удельной объемной емкости по метану от давления.

Наибольшие значения расчетной активной удельной объемной емкости показали уплотненные образцы с эмульсией латекса в качестве связующего. Это можно объяснить тем, что данные образцы обладают более высокой насыпной плотностью и меньшей деградацией пористой структуры по сравнению с образцами, в которых в качестве связующего использовался раствор натриевой соли КМЦ.

Экспериментально измерена активная удельная объемная емкость по метану адсорбционных систем на основе уплотненных активных углей АУ-1 и СКТ-6А с различными связующими при давлениях 35 и 100 бар и температуре 273 К. Расчетные и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости по метану на уплотненных образцах адсорбентов АУ-1 и СКТ-6А с различными связующими при температуре 273 К и давлениях 35 и 100 бар представлены в таблице 2.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения активной удельной объемной емкости по метану на уплотненных образцах адсорбентов АУ-1 и СКТ-6А с различными связующими при температуре 273 К

№	Адсорбент	Расчет		Эксперимент	
		Давление, бар			
		35	100	35	100
1	АУ-1 (латекс)	121 (138)	178 (189)	117	183
2	АУ-1 (КМЦ)	112 (132)	168 (189)	120	179
3	СКТ-6А (латекс)	124 (133)	192 (201)	110	177
4	СКТ-6А (КМЦ)	113 (125)	180 (191)	117	178

Примечание. В скобках указана расчетная полная удельная объемная емкость по метану для данных адсорбентов.

Экспериментальные данные хорошо согласуются с расчетными величинами, что говорит о целесообразности применения ТОЗМ для предварительных расчетов параметров адсорбционных систем аккумулирования природного газа.

Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 01201353185.

ЛИТЕРАТУРА

1. Strizhenov E.M., Zherdev A.A., Petrochenko R.V. et al. // Chemical and Petroleum Engineering. 2017. V. 52. P. 838-845.
2. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: Изд-во ВАХЗ, 1972. 127 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ-СКАНДИЯ – ПЕРСПЕКТИВНОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ АЛМАЗНОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

**Сорокин Б.П.^{1,2}, Квашнин Г.М.¹, Асафьев Н.О.², Лупарев Н.В.¹, Щербаков Д.А.²,
Сорокин П.Б.^{1,2}, Жуков В.В.², Аксёненко В.В.**

¹ Технологический институт сверхтвёрдых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк
² Московский физико-технический институт (ГУ), г. Долгопрудный

bpsorokin1953@yandex.ru

Нитрид алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ (ASN) – перспективный пьезоэлектрический материал для композитных акустоэлектронных устройств и сенсоров на алмазных подложках, имеющий более сильный пьезоэлектрический эффект по сравнению с нитридом алюминия. Поскольку структура и физические свойства ASN зависят от содержания Sc, были выполнены синтез и исследование пьезоэлектрических плёнок твёрдого раствора замещения $Al_{1-x}Sc_xN$ ($x = 0 \div 0,375$), включая рентгеновский дифракционный анализ (РДА) фазового состава, растровую электронную микроскопию и изучение акустических свойств многообертоновых СВЧ резонаторов на алмазных подложках с плёнками ASN различных составов. На рис. 1 приведены данные РДА контрольного образца ASN/Mo/Si. Получено, что поликристаллическая плёнка имеет осесимметричную текстуру с относительно малым значением полной ширины на половине высоты рефлекса (0002) – $0,237^\circ$ и параметры гексагональной решётки $c = 4,979$ и $a = 3,2282 \text{ \AA}$ ($c/a = 1,52$), что соответствовало содержанию Sc ~31%.

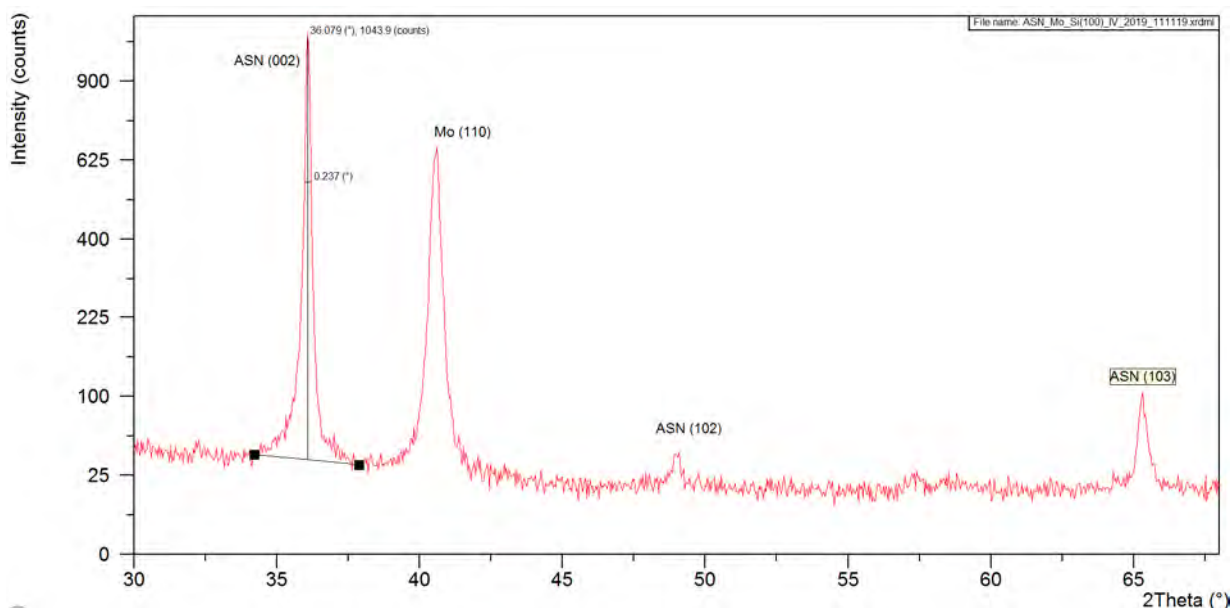


Рис. 1. Результаты рентгеновского дифракционного анализа контрольного образца ASN/Mo/Si

Исследование частотных зависимостей акустических свойств многообертоновых СВЧ резонаторов на алмазных подложках со структурой “Me1/ASN/Me2/(100) алмаз” и плёнками ASN различных составов позволило получить данные о добротности и параметре качества резонаторов, а также о коэффициенте электромеханической связи плёнок (КЭМС) ASN (рис. 2). Можно заключить, что возбуждение композитных акустических резонаторов на алмазных подложках с применением нитрида алюминия-скандия эффективно в области частот 0.5 – 20 ГГц, при этом эффективный КЭМС ASN возрастает с ростом концентрации Sc.

Теоретические *ab initio* исследования были направлены на получение равновесной кристаллической структуры твёрдых растворов замещения $Al_{1-x}Sc_xN$, моделирование их

электронной структуры, вычисление упругих и пьезоэлектрических свойств. В частности, было проведено моделирование последовательной трансформации структуры вюрцита в структуру каменной соли при увеличении концентрации скандия. Как видно из рис. 3, если в случае монокристалла AlN энергетически выгодной является фаза вюрцита, то при увеличении концентрации Sc разница энергий между фазами снижается, при этом сохраняется энергетический барьер перехода. Для случая $x = 0,43$ разница энергия между фазой вюрцита и фазой каменной соли становится минимальной, однако присутствие барьера предполагает возможность неполной трансформации твёрдого раствора ASN в фазу каменной соли. С дальнейшим увеличением концентрации Sc фаза каменной соли становится энергетически выгодной, и барьер перехода падает до нуля. Это приводит к полному переходу твёрдого раствора в centrosymmetric фазу каменной соли с потерей пьезоэлектрических свойств.

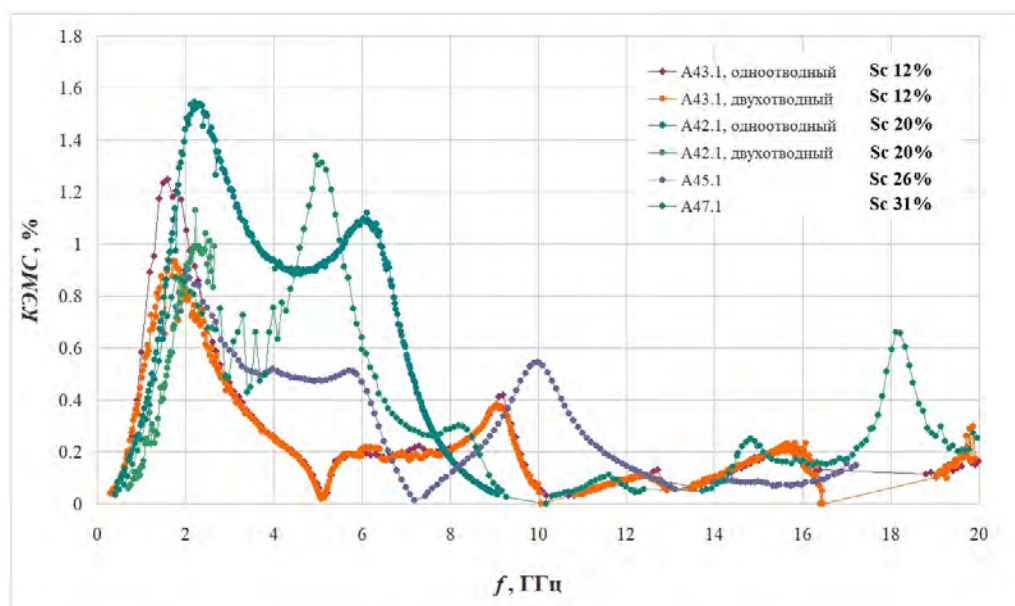


Рис. 2. Частотные зависимости эффективного коэффициента электромеханической связи плёнок нитрида алюминия-скандия с содержанием Sc 12, 20, 31 и 37,5%. Измерения выполнены с помощью композитных СВЧ резонаторов на алмазных подложках, возбужденных на продольных акустических волнах. Апертура 10 000 мкм²

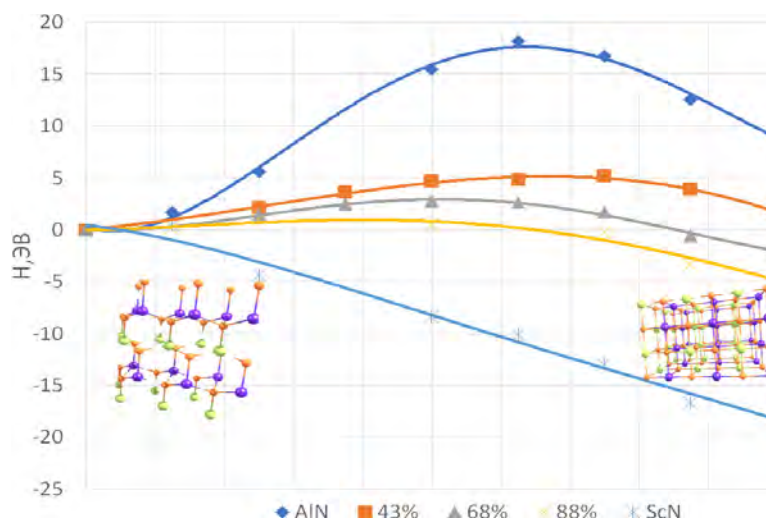


Рис. 3. Изменение энергии структуры $Al_{1-x}Sc_xN$ при последовательном переходе из фазы вюрцита в фазу каменной соли для случая структур AlN и ScN (ромбы и звезды), а также для случая твёрдого раствора $Al_{1-x}Sc_xN$ с концентрацией Sc 43, 68 и 88% (обозначены квадратами, треугольниками и крестами, соответственно)

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-10293).

ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ СВЧ АКУСТИЧЕСКИХ РЕЗОНАТОРОВ И СЕНСОРОВ НА ПОДЛОЖКАХ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

**Сорокин Б.П.^{1,2}, Квашнин Г.М.¹, Асафьев Н.О.², Лупарев Н.В.¹,
Щербаков Д.А.², Кравчук К.С.¹**

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

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

bpsorokin1953@yandex.ru

Исследованы акустические свойства композитных акустических СВЧ резонаторов на алмазных подложках с применением эффективного пьезоэлектрического материала нитрида алюминия-скандия $Al_{1-x}Sc_xN$ (ASN). Получены результаты по частотным зависимостям нагруженных добротностей Q , параметров качества $Q \cdot f$ и эффективных коэффициентов электромеханической связи (КЭМС). КЭМС у резонаторов с плёнками ASN имеет большую величину, чем при использовании AlN, и растёт в исследованном диапазоне изменения концентрации Sc (0 – 37,5%). Исследовано влияние апертуры тонкоплёночного пьезоэлектрического преобразователя (ТПП) на эффективность применения резонаторов в избранных диапазонах частот. Чем выше операционная частота, тем меньше должна быть площадь апертуры ТПП. На рис. 1 показана частотная зависимость добротности резонаторов с апертурой $\sim 10^4$ μm^2 в сравнении для различных серий экспериментальных образцов. Появление минимумов и максимумов связано с особенностями возбуждения ТПП на частотах, соответствующих $\sim n\lambda/4$ (λ – длина продольной объёмной акустической волны в пьезоэлектрике), при этом вследствие различной толщины пьезоэлектрических плёнок у различных резонаторов экстремумы будут возникать на разных частотах.

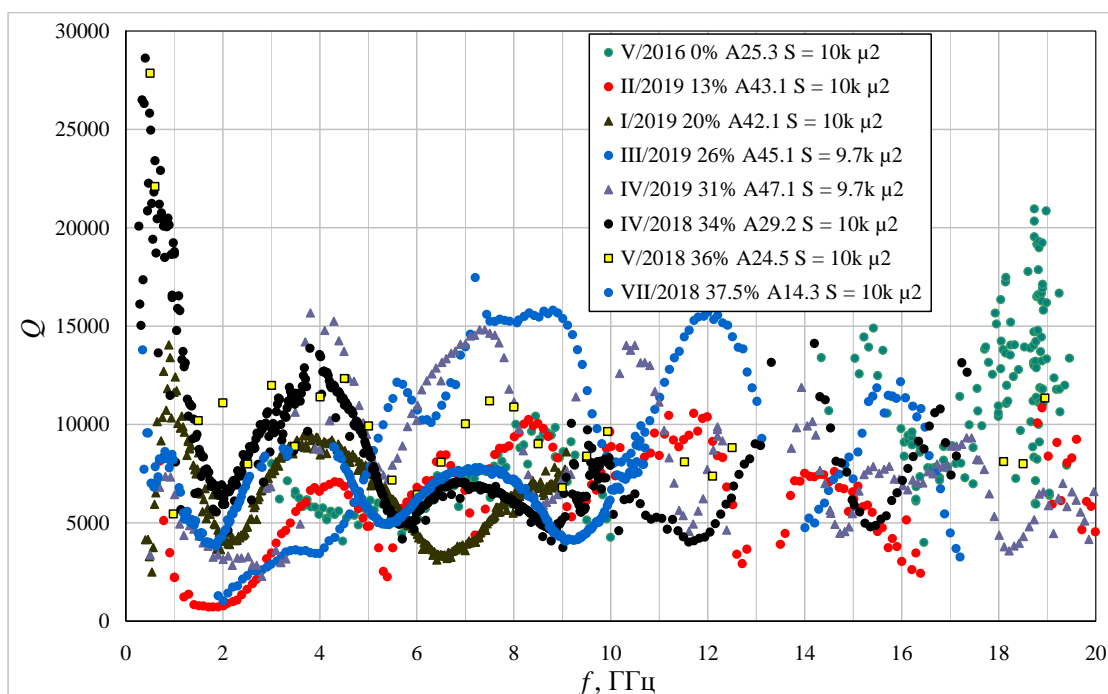


Рис. 1. Частотная зависимость добротности резонаторов с апертурой $\sim 10^4$ μm^2 в сравнении для различных серий экспериментальных образцов со структурой “Al/ASN/Mo/(100) алмаз” в диапазоне изменения концентрации Sc от 0 до 37,5%.

Можно заключить, что возбуждение композитных акустических резонаторов на алмазных подложках с применением нитрида алюминия-скандия эффективно в области частот 0,5 – 20 ГГц с сохранением высоких значений добротности $\sim 12\,000$ – $15\,000$.

Разработан перспективный акустоэлектронный сенсор, который позволил поднять чувствительность к нанесению тонких плёнок до субнанометрового масштаба (рис. X). Известно, что чувствительность таких сенсоров пропорциональна операционной частоте. Многообертонный резонатор на объёмных акустических волнах (ОАВ) имеет исключительно широкий диапазон частот с сохранением достаточно высокой добротности обертонов на СВЧ. Сенсор на слоистой структуре “Me1/ASN/Me2/(100) алмаз/Me” показал толщинную чувствительность, близкую к теоретически возможной. Исследования проводили, напыляя плёнки Me = Al, Mo, Sc, Pt методом магнетронного напыления. Так, используя сенсор со структурой “Pt/ASN/Pt/(100) алмаз/Pt” (концентрация Sc 12 %), измеряли сдвиги резонансных частот обертонов при напылении плёнок Pt с толщинами от 0 до 160 нм (рис. XX). Было получено, что даже при использовании обертонов вблизи 19 ГГц их добротность оставалась достаточно высокой ~5000, что давало возможность получения воспроизводимых результатов. Контроль толщины осуществляли методом зондовой микроскопии. Однако в области субнанометровых толщин такой метод уже не обеспечивает достаточную точность. Тем не менее, были получены уверенно воспроизводимые тренды кривых, с помощью которых можно оценить минимальную толщину плёнки Pt – 0.5 нм. Замена AlN на ASN привела к повышению отношения сигнал/шум, при этом диапазон операционных частот составил 1,5 – 20 ГГц. Разработанные прототипы обладают важными преимуществами по сравнению с акустоэлектронными сенсорами других типов, а именно: СВЧ операционные частоты; химическая и биологическая инертность рабочей поверхности алмаза; устойчивость к температурным нагрузкам; возможность многократного применения.

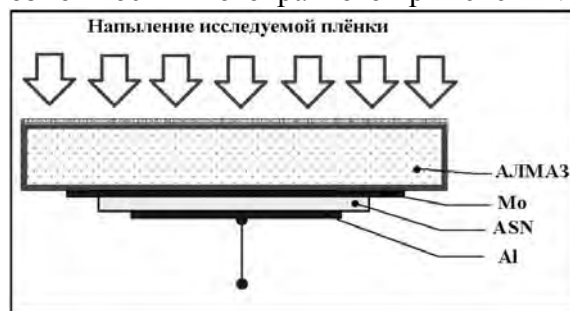


Рис. X. Применение многообертонного ОАВ-резонатора со структурой “Al/ASN/Mo/(100) алмаз/Me” как сенсора напыления сверхтонких плёнок

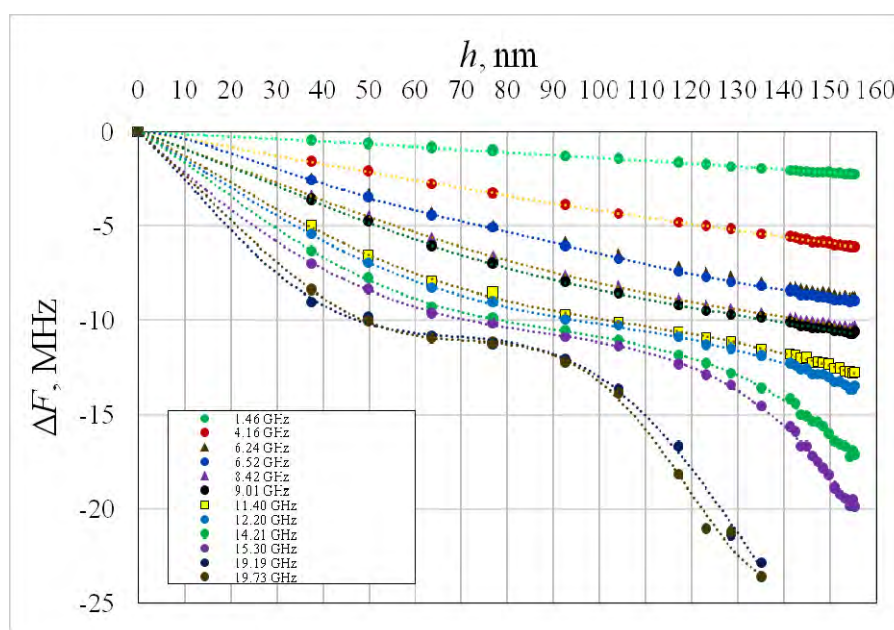


Рис. XX. Смещения частот обертонов акустоэлектронного сенсора со структурой “Pt/ASN/Pt/(100) алмаз/Pt”

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-12-10293).

ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР С ПОВЫШЕННОЙ МЕХАНИЧЕСКОЙ ЖЁСТКОСТЬЮ

Сорокин П.Б., Хабибрахманов А.И., Попов М.Ю., Бланк В.Д.

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

PBSorokin@tisnum.ru

В последние 20 лет наблюдался бурный рост экспериментальных исследований нанополикристаллического алмаза, направленных на получение материала, превосходящего алмаз по своей жесткости. В качестве структурных блоков нанополикристаллов можно выделить наноалмазы – изолированные кластеры алмаза размером в несколько нанометров, чья механическая жёсткость может превышать жёсткость кристалла. До недавнего времени механические свойства самих наноалмазов оставались неисследованными, хотя их структурные, электронные и магнитные свойства привлекают к себе заметный интерес и активно изучаются уже не одно десятилетие.

В представленном докладе обсуждены наши последние работы касающиеся исследования механической жёсткости отдельных кластеров алмаза. Первая часть доклада посвящена последним экспериментальным свидетельствам о сверхжесткости наноалмазов [1], обсуждено возможное происхождение особых механических свойств полученного материала. Затем будут представлены результаты теоретического исследования наноалмазов [2]. Обсуждена проблема корректного определения модуля упругости наноструктур, связанная с неоднозначностью объема на атомном масштабе. Поскольку нет никаких физических соображений, позволяющих выбрать более правильное среди возможных определений толщины (объема) на наноуровне, то принципиально нельзя определить и правильное значение модуля упругости. Поэтому в исследовании используется в качестве меры несжимаемости наноструктур среднюю жесткость связей k_0 . Эта величина имеет размерность Н·м⁻¹ и, в отличие от B_0 , не страдает от неопределенности объема, а является однозначной характеристикой, которая позволяет сравнивать ковалентные наноструктуры по жесткости как между собой, так и с объемными кристаллами.

Будет представлен результат, что нанокластеры алмаза по своей механической жесткости могут превосходить монокристалл алмаза. Получено, что жесткость нанокластеров алмаза падает с увеличением размера, в то время как для фуллеренов наблюдается обратная тенденция, связанная с приближением свойств фуллеренов к свойствам графена при увеличении размера молекул. Будет обсужден метод, позволяющий оценить k_0 напрямую из равновесной атомной геометрии структуры. Будут представлены соотношения, позволяющие при необходимости пересчитать k_0 в объемный модуль упругости B_0 для заданного определения объема наноструктуры.

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ 18-29-19019.

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Popov, V. Churkin, D. Ovsyannikov, A. Khabibrakhmanov, A. Kirichenko, E. Skryleva, Y. Parkhomenko, M. Kuznetsov, S. Nosukhin, P. Sorokin, S. Terentiev, and V. Blank, *Diamond and Related Materials* 96, 52 (2019).
2. A. Khabibrakhmanov and P. Sorokin, *Carbon* 160, 228 (2020).

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК С КАТАЛИЗАТОРОМ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Степанов Г.В.

АО «ГНИИХТЭОС», Москва, Россия

gstepanov@mail.ru

В настоящее время разработано много методов синтеза нанотрубок, микротрубок, волокнистого углерода. Основным методом был синтез на инертном носителе с нанесенным катализатором. Недостатком является низкая производительность и трудоемкий процесс отмывки нанотрубок от носителя в кислотных ваннах. Наиболее прогрессивным является метод синтеза нанотрубок в газовой фазе с катализатором, находящимся в газовой фазе.

Нами разработан способ синтеза из углеродсодержащего газа и летучих карбонилы металлов, находящихся в газовой фазе. Метод является высокопроизводительным и не требует кислотной отмывки в большинстве случаев вследствие микроскопических количеств металла в составе нанотрубок. В данном методе можно использовать широкий класс углеродсодержащих соединений начиная от пропан-бутановых смесей кончая высокомолекулярными соединениями как нафталин и антрацен переходящих в газовую фазу при повышенных температурах без разложения.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-53-12039.

СИНТЕЗ И СТРУКТУРА КРЕМНИЙ-ЗАМЕЩЕННЫХ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФИТОВЫХ ФРАГМЕНТОВ

Столбов Д.Н.^{1,2}, Черняк С.А.¹, Максимов С.В.¹, Маслаков К.И.¹, Савилов С.В.¹

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

² ИвГУ, НИИ Наноматериалов, г. Иваново

stolbovdn@gmail.com

Современные углеродные наноматериалы (УНМ) находят свое применение во всех сферах человеческой деятельности благодаря возможности тонкой настройки свойств в зависимости от поставленных целей. В современной классификации УНМ можно разделить на трехмерные (графит), двухмерные (графен), одномерные (углеродные нанотрубки) и нуль-мерные (квантовые точки).

Особый интерес в настоящее время связан с исследованиями графена и ему подобных материалов. Одним из уникальных свойств таких структур является возможность химической модификации свойств в широких пределах. Известно, что замещение части углеродных атомов гетероатомами позволяет вирировать его физические и химические характеристики, а также дефектность и текстуру.

Имеется множество сообщений о замещении атомами азота и бора в УНМ [1]. Вместе с тем, практически отсутствуют работы, в которых осуществляется замещение на атомы кремния. Теоретические исследования демонстрируют значительные изменения, вносимые атомами кремния в структуру графеноподобных материалов. Благодаря разным размерам и электроотрицательности атомов кремния и углерода происходит искривление и образование дополнительных дефектов (рис.1), а также изменяется проводимость материала. Подобные изменения делают кремний-замещенные материалы кандидатами для использования в качестве различных сенсоров, безметаллических катализаторов и устройств хранения энергии.



Рис.1 Атом кремния (желтый) встроенный в графен [2]

Данная работа посвящена синтезу кремний-замещенных малослойных графитовых фрагментов (МГФ) с различным содержанием кремния темплатно-пиролитическим способом. МГФ представляют собой промежуточную структуру между графитом и графеном состоящей из 5-10 слоев размером менее 50 нм [3]. Для их синтеза над темплатом MgO впервые проводили пиролиз смеси прекурсоров – гексана и тетраметилсилана. Объемную долю тетраметилсилана в смеси вирировали от 5 до 20 %. Полученные SiМГФ отмывали в соляной кислоте от темплата магния и исследовали методами низкотемпературной адсорбции азота, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопией, а так же рентгенофотоэлектронной спектроскопией. На рисунке 2 представлена микрофотография полученных SiМГФ. Видно, что частицы имеют прямоугольную форму исходного темплата и загнутые края.

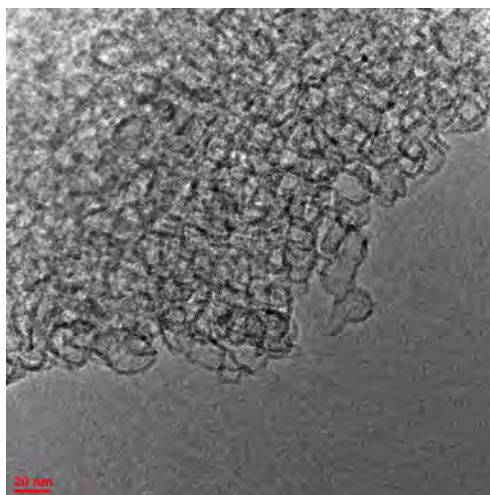


Рис.2 Микрофотография ПЭМ SiMGF

Содержание кремния в образцах по данным РФЭС варьировалось от 1,8 ат % до 3,1 ат %. При увеличении доли тетраметилсилана в образце наблюдается увеличение доли связей C-Si, что говорит об увеличении доли встраиваемых атомов. Удельная площадь поверхности при этом уменьшается за счет увеличения количества функциональных групп на поверхности. Полученные материалы могут применяться как катализаторы различных процессов, а также, ввиду искажения графеновых слоёв, – в качестве электродов для литий-ионных батарей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента МК-2144.2020.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Chernyak Sergei A., Ivanov Anton S., Arkhipova Ekaterina A., Shumyantsev Alexey V., Strokova Natalia E., Maslakov Konstantin I., Savilov Serguei V., Lunin Valery V. Mechanism and kinetics of decomposition of N-containing functional groups in few-layer graphene nanoflakes. Appl. Surf. Sci. 484 (2019) p.228-236.
2. Xiangkai Kong. Metal-free Si-doped graphene: A new and enhanced anode material for Li ion battery. J. Alloys Compd. 687 (2016) p.534-540.
3. Chernyak Sergei A., Ivanov Anton S., Stolbov Dmitrii N., Egorova Tolganay B., Maslakov Konstantin I., Shen Zexiang, Lunin Valery V., Savilov Serguei V. N-doping and oxidation of carbon nanotubes and jellyfish-like graphene nanoflakes through the prism of Raman spectroscopy. 488 (2019) p.51-60.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОТРАНСПОРТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ДВУХСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ НАНОЛЕНТ С АДсорБИРОВАННЫМИ АТОМАМИ ВОДОРОДА

Судоргин С.А.¹, Лебедев Н.Г.²

¹ Волгоградский государственный аграрный университет, г. Волгоград

² Волгоградский государственный университет, г. Волгоград

sergsud@mail.ru

Разработана методика расчета дифференциальной термоэдс и коэффициента диффузии электронов двухслойных графеновых нанолент с адсорбированными на их поверхности атомами водорода.

Одновалентный атом водорода, адсорбированный на поверхности двухслойных графеновых нанолент можно рассматривать в качестве примеси. В периодической модели Андерсона состояние электронов кристалла, содержащего примеси, в π -электронном приближении и приближении ближайших соседей описывается эффективным гамильтонианом [1]:

$$H = \sum_{j,\Delta,\sigma} t_{\Delta} (c_{j\sigma}^+ c_{j+\Delta\sigma} + c_{j+\Delta\sigma}^+ c_{j\sigma}) + \sum_{l,\sigma} \varepsilon_{l\sigma} n_{l\sigma}^d + \sum_l U n_{l\uparrow}^d n_{l\downarrow}^d + \sum_{l,j,\sigma} (V_{lj} c_{j\sigma}^+ d_{l\sigma} + V_{lj}^* d_{l\sigma}^+ c_{j\sigma}) \quad (1)$$

где t_{Δ} – интеграл перескока электронов между соседними узлами решетки кристалла; U – константа кулоновского отталкивания электронов примеси; $c_{j\sigma}$ и $c_{j\sigma}^+$ – ферми-операторы уничтожения и рождения электронов кристалла на узле j со спином σ ; $d_{l\sigma}$ и $d_{l\sigma}^+$ – ферми-операторы уничтожения и рождения электронов на примеси l со спином σ ; $n_{l\sigma}^d$ – оператор числа электронов на примеси l со спином σ ; $\varepsilon_{l\sigma}$ – энергия электрона на примеси l со спином σ ; V_{lj} – матричный элемент гибридизации состояний электронов примеси l и атома j кристалла.

Зонная структура двухслойных графеновых лент с адсорбированными атомами водорода имеет вид [2]:

$$E_p^{\pm\pm}(U) = \pm \sqrt{E_a^2(\mathbf{k}) + \gamma^2/2 + U^4/4 \pm \sqrt{\gamma^4/4 + (\gamma^2 + U^2)E_a^2(\mathbf{k})}} \quad (2)$$

где $\gamma = -0.4$ эВ – интеграл перескока между слоями ленты; $E_a(\mathbf{k})$ – дисперсионное соотношение для однослойной графеновой ленты с адсорбированными атомами водорода, определяемое формулой [3]:

$$E_a(\mathbf{k}) = \frac{1}{2} \left[E(\mathbf{p}) + \varepsilon_{l\sigma} \pm \left((E(\mathbf{p}) - \varepsilon_{l\sigma})^2 + 4 \frac{N_{imp}}{N} |V|^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3)$$

где N – число атомов углерода в решетке, определяющее размеры кристалла; N_{imp} – число адсорбированных атомов водорода на поверхности графена; V – потенциал гибридизации; $\varepsilon_{l\sigma} = -5.72$ эВ – энергия электрона примеси; $E(\mathbf{p})$ – зонная структура идеальной однослойной графеновой ленты, определяемая дисперсионным соотношением [4]:

$$E(p) = \pm t_0 \sqrt{1 \pm 4 \cos(ap_x) \cos\left(\frac{\pi s}{n}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{\pi s}{n}\right)} \quad (4)$$

где $\mathbf{p} = (p_x, s)$ – квазиимпульс электронов графеновой ленты, p_x – продольная компонента квазиимпульса, $s = 1, 2, \dots, n$ – нумерует квантование компоненты импульса по ширине наноленты. Геометрическая структура нанолент макроскопически вытянута вдоль их длины, имея при этом ширину атомных размеров, что обуславливает ограниченное количество разрешенных

электронных состояний по ширине ленты и большое их число вдоль длины ленты.

При однородном распределении температуры $T(r) = const$ в линейном приближении по величине градиента концентрации электронов получены соотношения для транспортных коэффициентов двухслойных графеновых нанолент: удельной электропроводности и диффузии электронов. Выявлен нелинейный характер зависимости транспортных коэффициентов для данных углеродных наноструктур от напряженности постоянного внешнего электрического поля.

Транспортные коэффициенты двухслойных графеновых лент с адсорбированными атомами водорода во внешнем постоянном электрическом поле исследованы при следующих параметрах системы: температура $T \approx 300$ К, время релаксации $\tau \approx 10^{-12}$ с в соответствии с данными [2].

В общем случае зависимость электропроводности от величины напряженности электрического поля имеет характерный для полупроводниковых структур вид: стремится к насыщению и монотонно уменьшается с увеличением напряженности, что вызвано увеличением заполнения электронами всех возможных состояний зоны проводимости. Такая зависимость электропроводности от напряженности внешнего электрического поля является типичной для полупроводниковых структур с периодическим и ограниченным законом дисперсии

Исследовано влияние одноатомной адсорбции водорода на удельную проводимость, коэффициент диффузии электронов в двухслойных графеновых лентах. Проанализировано изменение транспортных характеристик двухслойных лент в зависимости от концентрации адсорбированных атомов и температуры. Исследованы зависимости удельной электропроводности, коэффициента диффузии электронов и дифференциальной термоэдс от величины электростатического потенциала между слоями биграфеновой ленты. Произведено сравнение результатов для лент без дефектов с аналогичными зависимостями при различной концентрации адсорбированных атомов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-42-343001.

ЛИТЕРАТУРА

1. Anderson P.W. // Phys. Rev. 1961. V. 124. P. 41.
2. Guinea F., Castro Neto A.H., Peres N.M.R. // Phys. Rev. B., 2006. V. 73. P. 245426.
3. Пак А.В., Лебедев Н.Г. // Химическая физика, 2012. Т. 31. № 3, С. 82.
4. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2010. 488 с.

ОКИСЛЕНИЕ 3D-КАРКАСОВ УНТ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

Суслова Е.В., Епишев В.В., Савилов С.В.

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

suslova@kge.msu.ru

Большое разнообразие свойств и структур углеродных наноматериалов (УНМ) открывает широкие возможности их применения в самых различных устройствах и приложениях. Однако для их применения часто требуется компактизация или гранулирование. Для этого к УНМ добавляют связующие агенты, ковалентно «сшивают» отдельные частицы [1] или консолидируют методом искрового плазменного спекания (ИПС, ИП-спекание) [2]. В зависимости от условий ИП-спекания и природы УНМ происходит компактизация материалов с сохранением исходной структуры [2], либо переходы одной аллотропной модификации углерода в другую [3]. Вопрос о механизме спекания УНМ и возможности формирования новых С-С связей между отдельными частицами УНМ до сих пор остается открытым [2, 4].

Часто для практического применения необходимо модифицировать поверхность УНМ кислородсодержащими группами, чтобы обеспечить её гидрофильность. Окисление УНМ осуществляют в растворах азотной кислоты, H_2O_2 , O_3 , либо же в газовой фазе парами HNO_3 , CO_2 , обработкой в кислородной плазме и т.д. Окисление в газовой фазе может рассматриваться, как практически наиболее удобный метод, т.к. в этом случае не требуется стадии фильтрации, промывания и высушивания продуктов [5].

Цель настоящей работы – получение спеченных каркасов углеродных нанотрубок (УНТ), малослойных графеновых фрагментов (МГФ) или их ковалентно сшитых композитов методом ИПС и их последующее окисление без разрушения структуры консолидатов.

УНТ и МГФ получали пиролитическим разложением гексана в токе N_2 при $750\text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора или темплата $Co, Mo/MgO$ соответственно с последующим удалением оксидов раствором HCl . Морфология исходных УНТ и МГФ представлена на рис. 1. Ковалентно сшитые УНТ и УНТ-МГФ композиты получали при кислотном гидролизе 3-аминопропилтриэтоксисилана в присутствии окисленных УНТ и/или МГФ [1]. ИП-спекание осуществляли на установке Labox-625 (Sinterland, Japan) в течение 5 мин при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ и аксиальном давлении 30 МПа. Последующее окисление консолидированных таблеток проводили парами кипящей HNO_3 в течение 3 и 6 ч [5, 6]. Все образцы охарактеризованы методами Рамановской спектроскопии, СЭМ, ПЭМ, РФЭС.

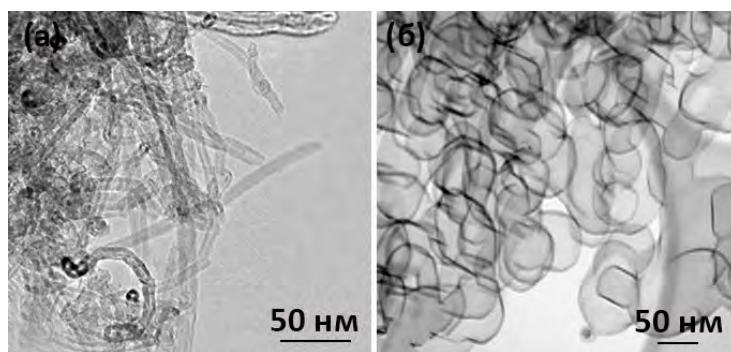


Рис. 1. Фотографии ПЭМ исходных УНТ (а) и МГФ (б)

После ИП-спекания УНТ не меняли своей морфологии, сохраняя тубулярную структуру [2], а МГФ, как сами по себе, так и в виде композитов ковалентно сшитых УНТ-МГФ, превращались в смесь графеновых листов и луковичных углеродных структур (ЛУС) различной морфологии – сферической с размером углеродных кластеров 2-5 нм и полигональной с размером 10-20 нм (рис. 2) [6].

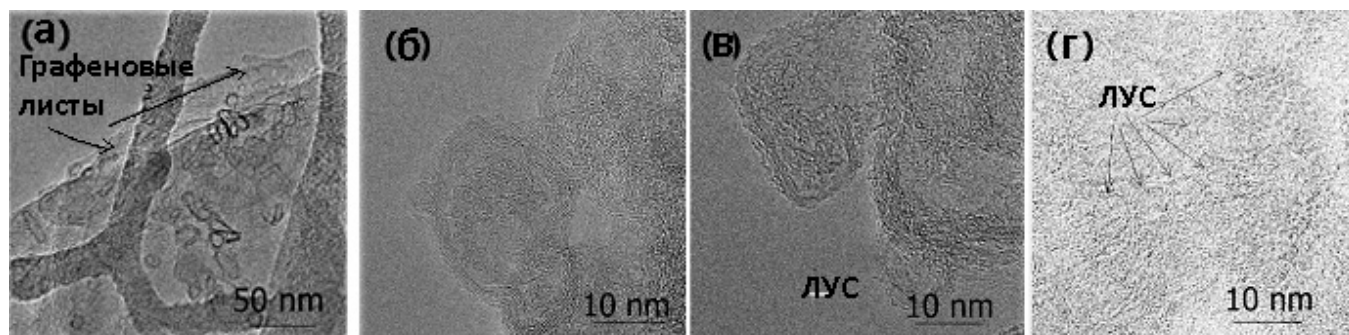


Рис. 2. Фотографии ПЭМ частиц МГФ после ИП-спекания. В образце появляются (а) графеновые листы, (б) полигональные частицы ЛУС, (в) сферические частицы ЛУС, (г) кластеры ЛУС размером 2-5 нм

Несмотря на то, что метод ИПС предполагает получение консолидатов с плотностями, значения которых приближены или равны теоретически рассчитанным, объемные плотности образцов были низкими и составили 0.97 для УНТ [2], 0.42 – для МГФ [6] и 0.81 г·см^{-3} – для ковалентно сшитых УНТ и МГФ.

При газофазном окислении HNO_3 в течение 3 ч спеченных таблеток УНТ, МГФ или их ковалентных сшивок не наблюдалось деструкции или крошения таблеток, после 6 ч обработки происходило незначительное растрескивание поверхности. Содержание кислорода на поверхности УНМ в зависимости от типа УНМ и времени окислительной обработки представлено в табл. 1.

Таблица 1

Атомное содержание кислорода на поверхности окисленных УНМ, определенное методом РФЭС

Углеродный наноматериал после ИПС	Содержание кислорода, ат. %	
	Время окисления, 3 ч	Время окисления, 6 ч
УНТ	11.3	14.9
МГФ	17.8	28.8
Ковалентно сшитые УНТ	8.4	15.3
Ковалентно сшитый УНТ-МГФ композит	14.3	16.1

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта # 18-13-00217.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cao M., Du C., Guo H., Li X., Song S., HandanTezeld F., Li B. Paving thermally conductive highway by 3d interconnected framework of carbon nanotube and graphene oxide in poly(vinylidene fluoride) // *Composites A*. 2018. Vol. 115. P. 331.
2. Suslova E., Savilov S., Egorov A., Shumyantsev A., Lunin V. Carbon nanotube frameworks by spark plasma sintering // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2020. Vol. 293. P. 109807.
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. Int.* 2015. Vol. 41. P. 12459.
4. Suslova E.V., Chernyak S.A., Maksimov S.V., Savilov S.V. Thermophysical features of carbon nanotubes frameworks formation by spark plasma sintering // *Carbon*. 2020. Vol. 168. P. 597.
5. Xia W., Jin C., Kundu S., Muhler M. A highly efficient gas-phase route for the oxygen functionalization of carbon nanotubes based on nitric acid vapor // *Carbon*. 2009. Vol. 47. P. 919.
6. Suslova E.V., Epishev V.V., Maslakov K.I., Maksimov S.V., Savilov S.V. Transformation of graphene nanoflakes into onion-like carbon during spark plasma sintering // *Appl. Surf. Sci.* 2020. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.147724>.

ПРОСТРАНСТВЕННО КОНТРОЛИРУЕМОЕ СОЗДАНИЕ ОДИНОЧНЫХ NV ЦЕНТРОВ В НРНТ АЛМАЗЕ ТИПА IIa

Трофимов С.Д.^{1,2}, **Тарелкин С.А.**^{1,2,3}, **Большедворский С.В.**^{1,4}, **Бормашов В.С.**⁵,
Трошиев С.Ю.^{2,5}, **Голованов А.В.**², **Лупарев Н.В.**², **Приходько Д.Д.**^{1,2}, **Болдырев К.Н.**⁶,
Терентьев С.А.², **Акимов А.А.**⁴, **Каргин Н.И.**⁷, **Кукин Н.С.**⁷, **Гусев А.С.**⁷,
Шемухин А.А.⁸, **Балакшин Ю.В.**⁸, **Буга С.Г.**², **Бланк В.Д.**²

¹ Московский физико-технический институт, г. Долгопрудный

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

³ НИТУ «Московский государственный институт стали и сплавов», г. Москва

⁴ Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН, г. Москва

⁵ Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений, г. Москва

⁶ Институт спектроскопии РАН, г. Москва, г. Троицк

⁷ НИЯУ «Московский инженерно-физический институт», г. Москва

⁸ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына, г. Москва

sergey.d.trofimov@phystech.edu

Центры окраски в алмазе представляют собой комбинации дефектов кристаллической решетки алмаза, в основном примесных атомов и вакансий. Азотно-вакансионный (NV) центр стал первым исследованным одиночным центром люминесценции [1]. NV центр состоит из атома азота в положении замещения и вакансии в одной из четырех соседних позиций. Оптически возбужденные отрицательно заряженные NV⁻ центры (далее именуемые просто NV центры) люминесцируют в диапазоне 600-800 нм с бесфонной линией (ZPL) на 637 нм и имеют спин-зависимую люминесценцию и длительное время когерентности. Одиночные NV центры рассматриваются как логические элементы для квантового процессора (квантовые регистры) или однофотонные источники для квантовой криптографии [2]. Кроме того, NV центры могут быть использованы в качестве наноразмерных детекторов магнитного поля с высоким пространственным разрешением [3].

В течение предыдущих двадцати лет NV центры интенсивно изучались во всем мире, но проблема технологически простого создания одиночных центров с хорошей пространственной локализацией не была полностью решена. Кроме того, исследования свойств NV центров проводились в основном в алмазах типа Ib, выращенных при высокой температуре и давлении (НРНТ), которые имеют сравнительно высокие концентрации азота (1– 50 ppm), и в алмазах высокой чистоты, выращенных путем химического осаждения из газовой фазы (CVD) с низкой концентрацией азота (0,5–500 ppb), но повышенной концентрацией кристаллических дефектов.

В данной работе представлен метод контролируемого создания одиночных NV центров в пластине из высококачественного НРНТ IIa алмаза выращенного по методу температурного градиента с низким содержанием азота в ростовой смеси за счет добавления геттеров.

Концентрация остаточного азота в образце составляла 10^{16} – 10^{17} см⁻³ (50–500 ppb) в зависимости от сектора роста. NV центры были созданы с помощью ионной имплантации (⁴He⁺ с энергией 50 кэВ и дозой 10^{10} ионов/см²) через никелевые маски с отверстиями. После имплантации образец был отожжен в вакууме при температуре 700 °С.

Было установлено, что в ростовом секторе {111} НРНТ алмаза обычно образуются кластеры NV центров, в то время как в секторе {001} образуются одиночные NV центры (см. Рис. 1). Число центров было определено с помощью автокорреляционной функции второго порядка (интенсивности).

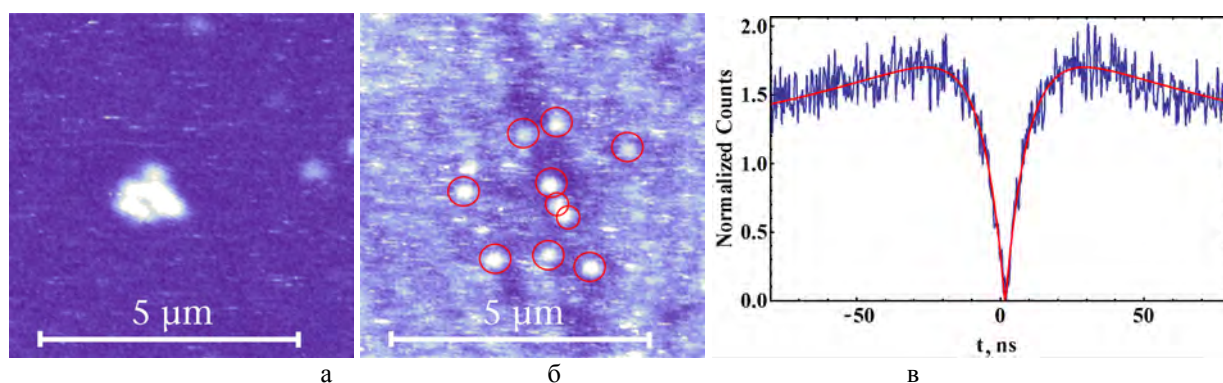


Рис. 1. Карта люминесценции зоны имплантации диаметром 0,5 мкм в ростовом секторе {111} (а); карта люминесценции зоны имплантации диаметром 3,5 мкм в ростовом секторе {001}. Одиночные NV центры обведены красным (б); автокорреляционная функция от одного из одиночных NV центров на Рис. 1 б) (в)

Чтобы оценить время неоднородной спиновой релаксации (T_2^*) NV центров, была использована методика оптически детектируемого магнитного резонанса (ODMR) для одиночных NV центров. T_2^* NV центров составило ~ 300 нс для обоих ростовых секторов. Полученные времена $T_2^* \sim 300$ нс близки к значениям, измеренным с использованием метода ширины линии ODMR для НРНТ (имплантация $^4\text{He}^+$) [4] и CVD-алмазов (электронное облучение) с содержанием азота < 1 ppm [5].

Однако в CVD-алмазе с увеличенным содержанием ^{12}C с близким содержанием азота (1 ppm) T_2^* может быть в пять раз выше как при имплантации $^4\text{He}^+$ [6], так и при электронном облучении [7]. Это говорит о том, что времена T_2^* , полученные в этой работе, могут быть выше при использовании обогащенного ^{12}C НРНТ алмаза.

Таким образом, мы считаем, что чистый ростовой сектор {001} НРНТ-кристалла типа Па является хорошим материалом для создания одиночных NV-центров для приложений в квантовой фотонике.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gruber A., Dräbenstedt A., Tietz C. et al. Scanning Confocal Optical Microscopy and Magnetic Resonance on Single Defect Centers // *Science*. 1997. V. 276. N 5321. P. 2012-2014.
2. Childress L., Hanson R. Diamond NV centers for quantum computing and quantum networks // *MRS Bull.* 2013. V. 38. N 2. P. 134-138.
3. Bernardi E., Nelz R., Sonusen S., Neu E. Nanoscale Sensing Using Point Defects in Single-Crystal Diamond: Recent Progress on Nitrogen Vacancy Center-Based Sensors // *Crystals* 2017. V. 7. N 5. P. 124.
4. Acosta V.M., Bauch E., Ledbetter M.P. et al. Diamonds with a high density of nitrogen-vacancy centers for magnetometry applications // *Phys. Rev. B* 2009. V. 80. N 11. P. 115202.
5. Huang Z., Li W.-D., Santori C. et al. Diamond nitrogen-vacancy centers created by scanning focused helium ion beam and annealing // *Appl. Phys. Lett.* 2013. V. 103. N 8. P. 081906.
6. Grezes C., Julsgaard B., Kubo Y. et al. Storage and retrieval of microwave fields at the single-photon level in a spin ensemble // *Phys. Rev. A*. 2015. V. 92. N 2. P. 020301.
7. Kleinsasser E.E., Stanfield M.M., Banks J.K.Q. et al. High density nitrogen-vacancy sensing surface created via He^+ ion implantation of ^{12}C diamond // *Appl. Phys. Lett.* 2016. V. 108. N 20. P. 202401.

ЭВОЛЮЦИЯ ВАКАНСИОННЫХ КОМПЛЕКСОВ В СИНТЕТИЧЕСКОМ АЛМАЗЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОБЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ И ОТЖИГА

**Трощев С.Ю., Тарелкин С.А., Трофимов С.Д., Дроздова Т.Е.,
Галкин А.С., Приходько Д.Д., Буга С.Г.**

ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

sergey.troschiev@gmail.com

Отрицательно заряженный азот-вакансионный комплекс в алмазе (NV-центр) в настоящее время является одним из наиболее перспективных источников одиночных фотонов для квантовой криптографии, а также уникальной квантовой системой, которая при комнатной температуре позволяет устанавливать двустороннюю связь между квантовым миром и макромиром за счет оптической «записи» и «считывания» его состояния [1]. Одиночные NV-центры являются одними из основных кандидатов на роль кубитов для квантового компьютера. Плотные массивы NV-центров представляют собой чувствительную область для квантовых сенсоров (гироскопов и магнитометров), обладающих непревзойденной точностью [2].

В настоящее время актуальна задача формирования множества NV-центров в одной монокристаллической алмазной подложке для разработки квантовых устройств на их основе: упорядоченных матриц одиночных центров или максимально плотных массивов. Контролируемое формирование NV-центров в монокристалле алмаза может осуществляться в ходе объединения атома азота и вакансии, находящихся в кристаллической решетке алмаза, в NV-центр. На практике этот метод заключается в воздействии высокоэнергетического ионизирующего излучения (ионов или электронов) на алмаз для формирования исходных дефектных центров (см., например, работу [3]). Одиночная вакансия в алмазе является дефектом кристаллической решетки и носит название GR-центр (от англ. general radiation), так как формируется под действием ионизирующего излучения при воздействии высокоэнергетической частицы на атом углерода, при котором этот атом выбивается из узла кристаллической решетки. Для объединения примесного атома азота (он может находиться как в позиции замещения, так и в междоузлии) образец нагревают до высокой температуры (более 600 °С), при которой вакансии обретают подвижность и могут приблизиться к атому азота.

Большинство исследовательских групп в мире формируют NV-центры в алмазных пленках, выращенных методом CVD, так как эти пленки обладают высокой химической чистотой. Из-за неравновесного процесса роста CVD-пленки характеризуются внутренними механическими напряжениями, что негативно влияет на фотонные свойства образующихся NV-центров.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование формирования массивов NV-центров в монокристаллических пластинах Ib алмаза, выращенных методом температурного градиента при высоком давлении и высокой температуре (НРПТ) в ФГБНУ ТИСНУМ. Концентрация азота в таких кристаллах составляет $10^{16} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ (50 ppb – 5 ppm) в зависимости от ростового сектора. Именно этот азот принимает участие в формировании NV-центров.

Качественные НРПТ монокристаллы алмаза не имеют вакансий. Для создания вакансий в настоящей работе использовался импульсный линейный ускоритель электронов на энергию 1 МэВ с мощностью пучка до 25 кВт НИИЯФ МГУ им. Ломоносова. Было выполнено облучение образцов с энергией 1 МэВ и дозой 15 Град ($6,25 \cdot 10^{17}$ электронов на 1 см^2).

После облучения последовательно выполнялись шаги, состоящие из следующие операции:

- измерение спектра поглощения в видимом диапазоне при температуре жидкого азота 77 К (Bruker VERTEX 80v) для оценки концентрации оптически активных центров;
- измерение спектра поглощения в УФ диапазоне (Cary 4000) для оценки концентрации азота в образце;
- картографирование спектра люминесценции (Renishaw inVia);

- отжиг в течение одного часа при пошагово повышающейся на 100 °С температуре от 800 (первый шаг) до 1500 °С (последний шаг) в вакууме для эволюции дефектно-примесного состава образца.

Расчет концентраций оптически активных центров проводился в соответствии с методикой, описанной в работах [4,5].

Перед отжигом концентрация GR-центров в ростовых секторах {111} и {100} алмазе составила около 1,5 ppm. После каждого отжига их концентрация снижалась. После отжига при 1000 °С концентрация GR-центров стала ниже порога детектирования (< 1 ppb). Наличие оптически активного азота оценивалось на качественном уровне по максимуму поглощения на длине волны 270 нм. Поглощение наблюдалось вплоть до отжига при 1400 °С и исчезло после отжига при 1500 °С. Можно сделать вывод о том, что концентрация созданных вакансий оказалась недостаточна для взаимодействия со всем имеющимся в образце азотом и образования NV-центров.

Исчезновение азота связано с формированием НЗ-центров в алмазе. Максимум поглощения 503 нм, обусловленный поглощением света НЗ-центрами, наблюдался после отжига при 1100 °С и выше. Концентрация НЗ-центров после отжига при 1500 °С составила 140 ppb.

Люминесценция и поглощение NV⁻ (638 нм) и NV⁰ (575 нм) наблюдались в ростовом секторе {111} уже после отжига при 800 °С и оставались неизменными до 1500 °С. Измеренная концентрация NV⁻ составила порядка 20 ppb. В ростовом секторе {100} азот-вакансионные комплексы не были выявлены методом спектроскопии поглощения видимого излучения. На рисунке 1 приведена карта соотношения интенсивности люминесценции NV⁰/NV⁻. Видно, что в ростовом секторе {100} (в центре образца) соотношение выше, то есть вероятность образования NV-центра в нейтральном зарядовом состоянии значительно выше, чем в предпочтительном для задач квантовой сенсорики и криптографии отрицательном.

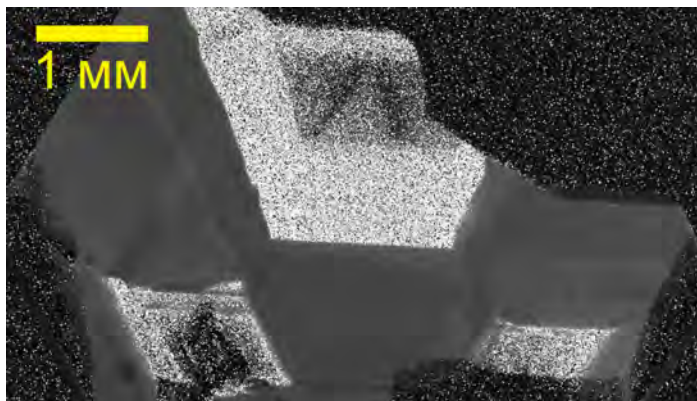


Рис. 1. Карта соотношения интенсивности люминесценции NV⁰/NV⁻. Максимальная яркость соответствует соотношению, равному 16

Проведенное исследование показывает, что для создания плотных массивов NV-центров в монокристаллах НРНТ алмаза необходимо использовать ростовой сектор {111}, содержащий достаточно много азота, и выполнять имплантацию с достаточно высокой дозой для того, чтобы концентрация вакансий по порядку величины соответствовала концентрации атомов азота. Отжиг следует выполнять при температуре 1000 °С или ниже для предотвращения образования НЗ-центров.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-52-53051.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Childress and R. Hanson. MRS Bulletin 38 (2013) 134.
2. R. Kalish, Quantum Information Processing with Diamond. New York, 2014.
3. S.D. Trofimov et al. Opt. Mater. Express. 10 (2020) 198.
4. S.C. Lawson, et al. Condensed Matter 10 (1998) 6171–6180.
5. G. Davies, et al. Physical Review B. 46 (1992) 13157–13170.

АРМИРОВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВ УГЛЕРОДНЫМИ ВОЛОКНАМИ

Трухинов Д.К., Астафьева С.А., Лебедева Е.А.

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук, г. Пермь

trukhinov.d@itcras.ru

Обладая высокими прочностными и деформационными характеристиками, а также низкими показателями теплопроводности, жесткие пенополиуретаны (ППУ) являются одними из самых эффективных и часто используемых материалов в промышленном и гражданском строительстве. При этом основным недостатком данного полимера является его низкая огнестойкость. Современные требования по экологической безопасности компонентов полимерных систем приводят к отказу от галогенсодержащих компонентов и поиску новых антипирирующих добавок. На данный момент, наиболее эффективными наполнителями являются меламин, пентаэритрит, полифосфат аммония, вспененный графит и т.д. Несмотря на их достоинства, для получения трудногорючих ППУ требуется введение их большого количества (>20%), что негативно сказывается на механических свойствах материала.

В последние годы актуальность набирают исследования, посвященные повышению эффективности антипиренов при их малых количествах в композите, поиску синергетического эффекта при введении нескольких типов добавок. Также отмечается много работ, направленных на введение углеродсодержащих наполнителей.

Введение в ППУ углеродных волокон (УВ) представляет особый интерес. Помимо повышения термостойкости, введение УВ оказывает положительное влияние на физико-механические свойства композиционного материала. На рис. 1 представлены изображения углеродного волокна марки vCF-163 (Германия), сделанные с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650FEG (FEI, США). Данные волокна имеют круглое сечение и фибриллярное строение. Каждое моноволокно диаметром 6-9мкм состоит из фибрилл диаметром 120-250нм.

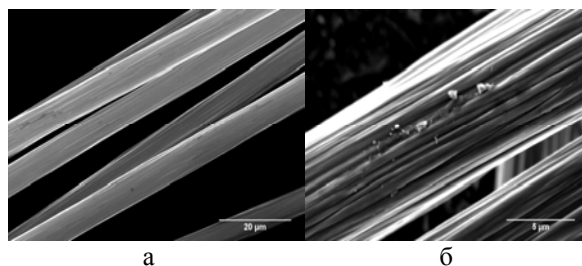


Рис. 1. SEM изображения углеродного волокна при 5 кВ с разрешением
(а)5000 раз;
(б)20000раз

С целью получения новой антипирирующей добавки проведено модифицирование поверхности углеродных волокон vCF-163. На рис.2 представлены изображения углеродных волокон vCF-163, покрытых с помощью ультразвуковой обработки в течение 1 часа при амплитуде 40% меламином (в водном растворе) и меламинформальдегидной смолой (в среде формалина, 40°C, pH 9) (BANDELIN Sonopuls HD 3200, Германия) с последующей сушкой при 100°C в течение 24 часов.

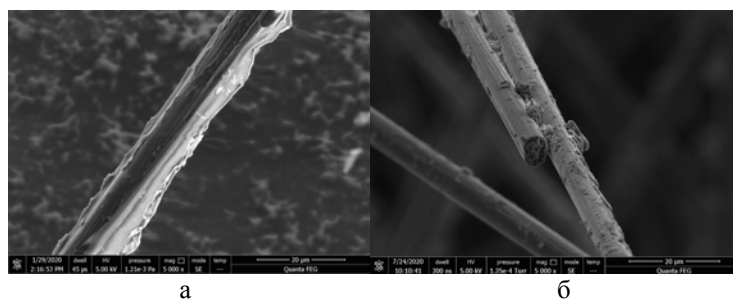


Рис. 2. SEM изображения углеродного волокна с разрешением 5000 раз при 5кВ, модифицированного:
(а) МФС;
(б) меламинам

В обоих случаях наблюдается осаждение антипиренов. Представленные результаты (рис. 2 б) показывают, что в дальнейшем необходимо проведение многоступенчатого осаждения меламина для достижения большего покрытия поверхности волокна.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-43-590024 р_а.

РОЛЬ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА В ФОРМИРОВАНИИ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК В СЛУЧАЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ТРИАДЫ ЖЕЛЕЗА

Урванов С.А., Караева А.Р., Кульницкий Б.А., Тарелкин С.А., Мордкович В.З.

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», г. Москва, г. Троицк

urvanov@tisnum.ru

Использование металлоценовых (дициклопентадиенильных) катализаторов на основе триады железа, таких как ферроцен, никелоцен и кобальтоцен, влияет не только на структуру и выход образующихся углеродных нанотрубок (УНТ), но и на чистоту продукта [1-4]. В зависимости от типа активных частиц (Fe, Ni, Co) и их соотношений в катализаторах синтеза УНТ, можно получать нанотрубки либо с высокой степенью кристалличности, либо нанотрубки с металлической составляющей на протяжении длины его внутреннего канала. Это может оказывать существенное влияние на электрофизические свойства углеродных нанотрубок.

Целью настоящей работы являлось исследование влияния активных частиц катализатора на структурные и электрофизические свойства синтезируемых углеродных нанотрубок.

УНТ получали методом каталитического химического осаждения из газовой фазы (без применения подложки) на лабораторной установке в проточном кварцевом реакторе вертикального типа из смеси этанола, тиофена и катализатора. Соотношения исходных реагентов соответствовали составу смеси в наших более ранних экспериментальных работах [5, 6]. Реакционная смесь с катализатором в виде аэрозоля в потоке газа-носителя поступала в зону синтеза реактора снизу вверх. Полученный продукт УНТ собирали в холодной зоне реактора.

В качестве прекурсоров катализатора использовали дициклопентадиенилы железа, кобальта и никеля, как в индивидуальном виде, так и в комбинации друг с другом в различных соотношениях (Табл. 1). При этом конечный углеродный продукт из нанотрубок получался в основном в виде «чулка». И только в случае применения никелоцена и соотношения 25/75, где никелоцен превалирует, наблюдали образование порошка или спутанных нитей.

Таблица 1

Соотношение металлоценовых катализаторов и внешнее описание углеродного продукта

№	Металлоценовый катализатор	Соотношение	Углеродный продукт
1	Ферроцен	100	«чулок»
2	Никелоцен	100	сеть нитей, порошок
3	Кобальтоцен	100	«чулок»
4	Ферроцен/Никелоцен	25/75	сеть нитей, порошок
5	Ферроцен/Никелоцен	50/50	«чулок»
6	Ферроцен/Никелоцен	75/25	«чулок»
7	Ферроцен/Кобальтоцен	50/50	«чулок»
8	Никелоцен/Кобальтоцен	50/50	«чулок»
9	Ферроцен/Никелоцен/Кобальтоцен	33/33/33	«чулок»

В работе были исследованы структурные характеристики углеродных нанотрубок методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с энергодисперсионной спектроскопией (ЭДС). Измерения электропроводности образцов углеродных нанотрубок, предварительно подготовленных в виде полосок толщиной 18-28 мкм, проводили четырехконтактным методом на приборе Kethley 4200 SCS.

Выявлены особенности структурных и электрофизических свойств полученных углеродных нанотрубок. Исследования методом ПЭМ показали, что во внутренних каналах углеродных нанотрубок произошло формирование «наностержней» из никеля, кобальта и сплавов этих

металлов с железом. Как правило, «наностержни» из чистых металлов представляли собой монокристалл (дифракционное исследование), их аспектное соотношение достигало значения 200 и выше. Использование двух и трех комбинаций активных частиц катализатора привело к формированию «наностержня» длиной более 1500 нм. На рисунке 1(а) представлена микрофотография «наностержня» из сплава металлического Fe, Ni и Co, дифракционная картина этого «наностержня» показана на рисунке 1(б). Следует отметить, что разные сочетания активных металлов катализатора приводят к одной и той же ориентации ГЦК наполнителя УНТ в направлении роста [200]. Измерения электрического сопротивления образцов УНТ позволило установить, что удельное сопротивление массива нанотрубок сильно зависит от природы катализатора и снижается при использовании индивидуальных металлов в ряду Ni-Co-Fe от $6,7 \times 10^{-3}$ до $3,2 \times 10^{-4}$ Ом·м.

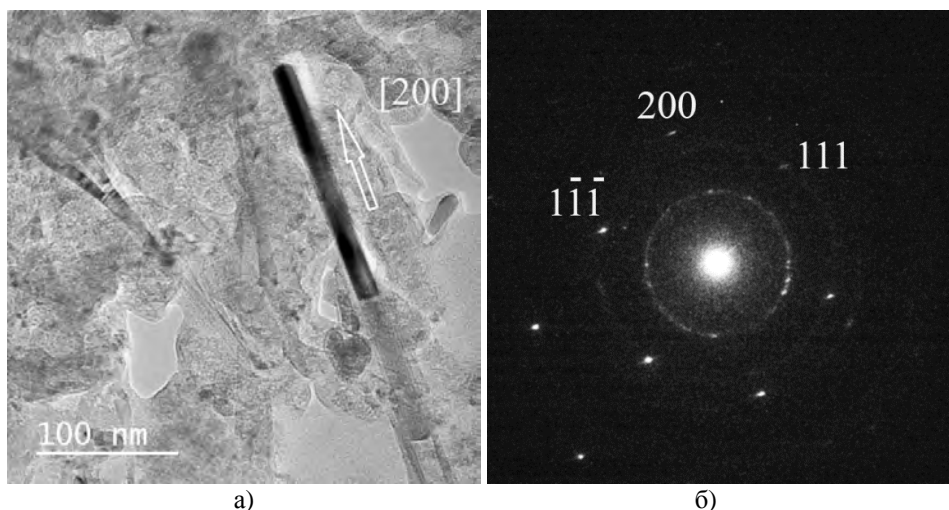


Рис. 1 – ПЭМ-микрофотография «наностержня» из сплава металлического Fe, Ni, Co (а); Дифракционная картина «наностержня» металлического наполнителя Fe, Ni, Co (б)

Результаты измерений электрического сопротивления образцов УНТ, полученных на металлоценовых катализаторах и их комбинации в различных соотношениях показали, что удельное сопротивление нанотрубок может изменяться в пределах от $6,7 \times 10^{-3}$ до $1,0 \times 10^{-4}$ Ом·см, (соответственно электропроводность от $1,5 \times 10^2$ до $5,4 \times 10^3$ См/м). Причинами такого разброса значений, очевидно, являются структурные особенности синтезированных УНТ, их различная длина, неоднородность как самих нанотрубок, так и углеродного массива.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vijayshankar A., Dorte Nørgaard M., Pawel K., Velaug M. Transformation of carbon black into carbon-nanobeads and nanotubes: effect of catalysts // *New Carbon Materials*. 2015. V.30. Iss.1. P. 19-29.
2. B.V. Bokhonov, A.V. Ukhina, D.V. Dudinac, H. Katsui, T. Goto, H. Kato. Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals // *Ceramics International*. 2017. V. 43. Iss.13. P. 14529-14532.
3. Kapoor, A., Singh, N., Dey, A. B., Nigam, A. K., & Bajpai, A. 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.
4. Ambriz-Torres, J.M., Granados-Martínez, F. G., Contreras-Navarrete, J. de J. et al. Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity // *Materials Research Express*, 2018, V. 5 (8), P. 1-20.
5. A.R. Karaeva, M.A. Khaskov, E.B. Mitberg, B.A.Kulnitskiy, I.A.Perezhogin, L.A. Ivanov, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko, V.Z. Mordkovich. Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. 2012. V.20. P. 411-418.
6. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Khaskov M.A. et al. Water Concentration Influence on Catalytic Growth of Carbon Nanotubes in a Suspended Bed Reactor. // *MRS Symposium Proceedings: Carbon Nanotubes, Graphene and Related Nanostructures*. 2012. V. 1407, P. 19-24.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИИ СТРУКТУРНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ЧИСТОГО УГЛЕРОДА В ПОРОШКОВОЙ СТАЛИ, ЛЕГИРОВАННОЙ САЖЕЙ, ПОСЛЕ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Филиппова В.П., Дьяконов Д.Л., Блинова Е.Н., Пименов Е.В.

ГНЦ РФ «ЦНИИчермет им.И.П.Бардина», г. Москва

varia.filippova@yandex.ru

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и спектроскопии потерь энергии Оже-электронов (AEELFS - Auger-electron energy losses fine structure spectroscopy) исследовали структуру порошковой ферритно-мартенситной стали 12X13M2БФР, легированной углеродом (сажей, 1% массы), полученную по технологии механоактивации, с применением планетарной мельницы.

Микроструктура исследовалась на электронном микроскопе JEM-200CX, при ускоряющем напряжении 160 кВ. Матрица исследованных образцов состоит в основном из феррита, со средним размером зёрен около 0,5 мкм, и следами аустенита. На одном из характерных участков матрицы (см. рис. 1), присутствующих в небольшом количестве (около 1%), в светлопольном изображении отчетливо наблюдается алмазная частица с характерной формой октаэдра (обведено окружностью) и другие частицы, обозначенные как "X".

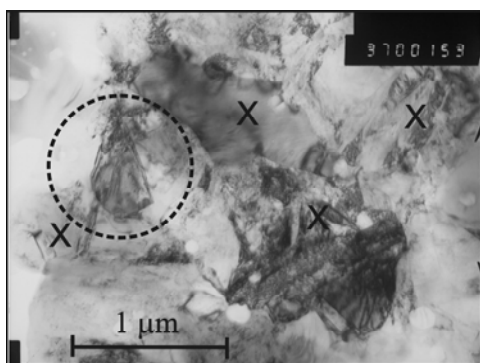


Рис.1 – Микроструктура стали 12X13M2БФР, легированной сажей (1% массы), после механоактивации: алмазная частица с характерной формой октаэдра (обведено окружностью) и бесформенные частицы (отмечено крестом X), светлопольное изображение ПЭМ.

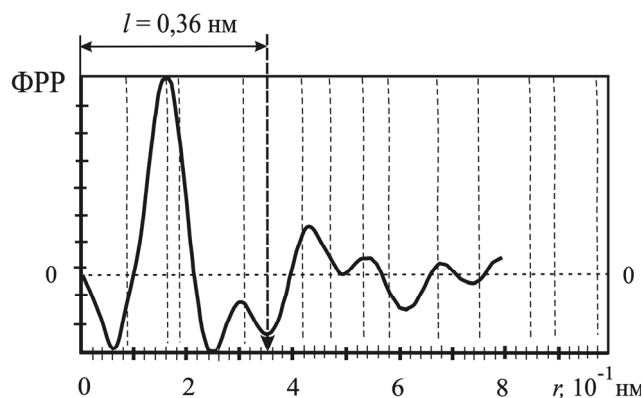


Рис.2 – Экспериментальная ФРП для атомов углерода, полученная методом AEELFS от поверхности излома стали 12X13M2БФР, легированной сажей (1% массы), после механоактивации.

Методом AEELFS, аналогом EELFS, описанным в [1], исследовалась кристаллическая модификация углерода в поверхности излома, полученного расколом цилиндрического образца этой же стали (таблетки диаметром 12 мм, толщиной 4 мм) при ударе в жидком азоте. Исследования проводили на электронном спектрометре ESCALAB MK2. На рис.2, жирной линией показаны результаты экспериментального исследования, представляющие функцию радиального распределения атомов (ФРП); пунктирными линиями отмечены рассчитанные значения радиусов координационных сфер для кристаллической решетки природного алмаза.

Для расшифровки экспериментальных данных, полученных методом AEELFS, проводится математическое построение ФРП для кристаллической решетки предполагаемого типа. Атомы, расположенные на одинаковом расстоянии r от произвольного центра, лежат на поверхности так называемой «координационной сферы». При этом, ФРП рассматривается как величина $N(r)$ пропорциональная количеству атомов N_r , располагающихся на расстоянии r от центрального атома, в расчете на единицу площади сферы радиусом r : $N(r) = N_r/4\pi r^2$.

Следует отметить, что для плоских (двумерных) структур теоретическое построение ФРП обладает своей спецификой, связанной с тем, что атомы, находящиеся на одинаковом расстоянии от центрального, располагаются не на поверхности координационной сферы, где плотность атомов обратно пропорциональна радиусу сферы, $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$, как показано на рис.3, а на поверхности цилиндра, высота которого (h) совпадает с толщиной исследуемой двумерной структуры. Поскольку площадь поверхности цилиндра S (выделенная на рис.3 темно-серым цветом) линейно зависит от его радиуса ($S=2\pi r \cdot h$), то плотность атомов, для двумерной структуры будет обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi r h$. Аналогично, когда глубина выхода спектрального сигнала – не велика, как в методе AEELFS, то атомы располагаются не на сфере, а на поверхности цилиндра, высота которого в данном случае совпадает с глубиной выхода анализируемого сигнала (l). При этом, количество атомов на единицу площади также должно быть обратно пропорционально радиусу r : $N(r) \sim N_r/2\pi r l$. При этом, для больших радиусов, $r \geq l$, будет обратная линейная зависимость: $N(r) \sim N_r/2\pi r l$, а для малых, $r < l$, будет обратная квадратичная зависимость: $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$. Иными словами на ФРП должен наблюдаться перегиб в точке совпадения межатомного расстояния r с глубиной выхода спектрального сигнала l . Заметим, для одномерных (линейных) структур, к которым, например, относится карбин, количество атомов на единицу площади вообще не должно зависеть от r : $N(r) \sim N_r/L$ (см.рис.3).

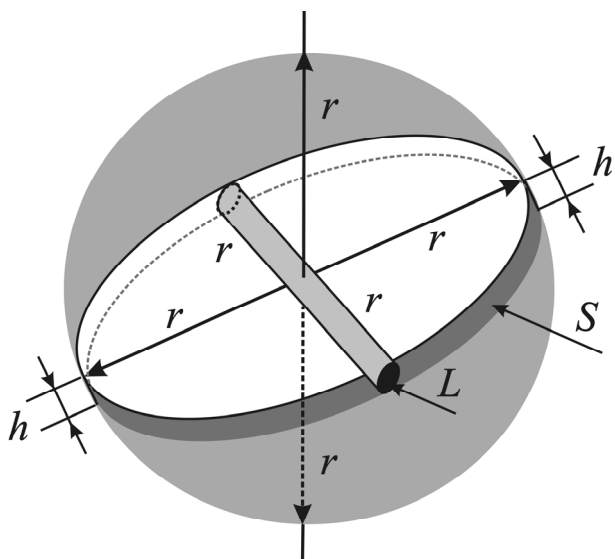


Рис.3 – Схема зависимости плотности атомов $N(r)$ от радиуса r : $N(r) \sim N_r/4\pi r^2$ для трехмерных (объемных) структур; $N(r) \sim N_r/2\pi r h$ для двумерных структур ($S=2\pi r h$); $N(r) \sim N_r/L$ для одномерных структур.

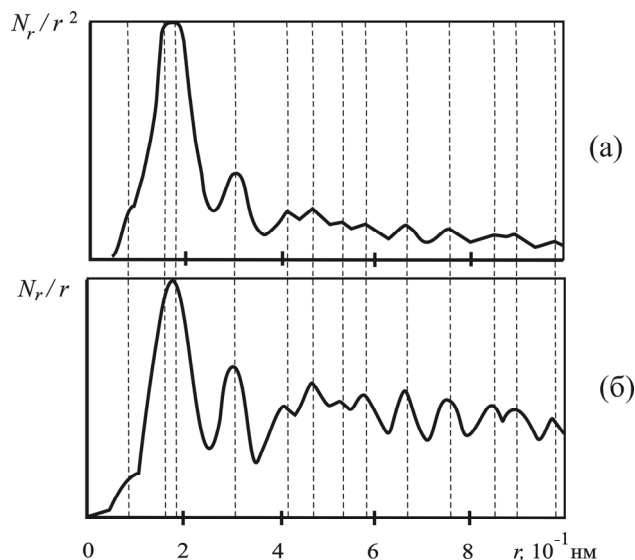


Рис.4 - Теоретические ФРП, рассчитанные для объемных (а) и плоских (б) структур ГЦК модификации алмаза, по кристаллическим параметрам из [2].

На рис.4 представлены теоретические ФРП, рассчитанные с учетом размерности структур по схеме на рис.3 для природного алмаза. Сопоставляя экспериментальные ФРП, рис.2, с рассчитанными, рис.4(а) и Рис.4(б), можно заметить, что форма экспериментальной кривой ФРП лучше всего совпадает с кривыми $N(r) \sim 1/r^2$ (для $r < l$) и $N(r) \sim 1/r$ (для $r > l$). Следует вывод, что наблюдаемая фаза чистого углерода на рис.1 имеет структуру природного алмаза, а глубина выхода анализируемого сигнала AEELFS, равна величине порядка $l \approx 0,35-0,36$ нм, что, согласно справочным данным [2], соответствует приблизительно трем атомным слоям углерода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ № 19-08-00959).

ЛИТЕРАТУРА

1. Kovalev A.I., Mishina V.P. (Filippova V.P.), Stsherbedinsky G.V., Wainstein D.L. EELFS method for investigation of equilibrium segregations on surfaces in steel and alloys. // Vacuum. 1990. V. 41. #7-9. P. 1794- 1795.
2. Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993, 256 стр.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ФУЛЛЕРЕНА

Хоробрых Ф.С., Овсянников Д.А., Попов М.Ю.

ФГБНУ «ТИСНУМ», г. Москва, г. Троицк

fedor.khorobrykh@rambler.ru

Реализовано получение ультратвердой фазы фуллерита в камере высокого давления типа «Тороид-15» при давлении до 9 ГПа. Получение полимеризованного состояния фуллерита в данной камере возможно после приложения сдвиговых деформаций и использования катализатора (сероуглерод), что позволяет существенно снизить давление синтеза. В условиях каталитического синтеза сера способствует образованию связей между молекулами фуллерена, а сдвиговые деформации – росту новой фазы.

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

**ЛЕГИРОВАННЫЕ ХРОМОМ ВАКУУМНЫЕ
УГЛЕРОДНЫЕ ПОКРЫТИЯ – НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА
И ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ
В УСЛОВИЯХ СУХОГО И ГРАНИЧНОГО ТРЕНИЯ**

Хрущов М.М.

Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, г. Москва

michel_x@mail.ru

Приведены результаты изучения вакуумных ионно-плазменных углеродных покрытий, легированных хромом, направленных на выявление механизмов, определяющих особенности трения и износа в условиях сухого и частично смазанного фрикционного контакта.

Показано, что в легированных углеродных покрытиях значительное влияние на трибологическое поведение в условиях сухого трения оказывают особенности микро- и нанокompозитной структуры и характер распределения углеродной фазы. В случае легирования хромом, эффект влияния структурно-фазового состояния на трибологическое поведение при сухом трении отчетливо выражен. В условиях же граничной смазки основная роль легирующих элементов связана с особенностями их трибохимического взаимодействия со смазочной средой.

Испытания показали, что в отличие от покрытий, легированных Mo и W, введение в базовое масло присадок, в том числе химически активных (ДФ-11) не приводит к заметному снижению трения, что можно связать с отсутствием у хрома халькогенидов, обладающих низким сопротивлением сдвига.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-01011.

СВОЙСТВА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ОСОБЕННО ВОЛОКОН, ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ПОЛЕВЫХ ИЗЛУЧАТЕЛЯХ

Хтет Вин Аунг, Шешин Е.П., Вэй Зин Хлаинг

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

vinaung54@gmail.com

В настоящее время многие исследователи во всем мире заняты интенсивной разработкой полевых эмиссионных катодов на основе углерода для источников свободных электронов, которые требуются для широкого спектра электронных устройств. К ним относятся плоские экраны [1], источники света [2], устройства УВЧ [3], рентгеновские трубки [4] и т.д.

Из-за особенностей работы катодной эмиссии в полевых условиях выбор материала катода и его обработка имеют решающее значение. Исследования, связанные с полевой эмиссией углеродных материалов, начались около 42 лет назад и позволили лучше понять взаимосвязь между структурами углеродных материалов и их полевыми эмиссионными свойствами. Углеродные материалы, которые в настоящее время имеют очень хорошие перспективы для создания стабильно работающих полевых эмиссионных катодов.

Классификация углеродных материалов, которая может быть интересна с точки зрения полевой эмиссии, представлена на рис. 1.



Рис. 1. Классификация углеродных материалов, подходящих для применения в полевых условиях

Все эти материалы широко используются в различных областях техники. Особый выбор материалов с хорошими полевыми эмиссионными свойствами следует проводить для полевых эмиссионных приложений. Некоторая конкретная модификация углеродных материалов может быть проведена для улучшения их полевых эмиссионных свойств. Модифицированные материалы сгруппированы в отдельный класс.

Любая модификация материала или технологический процесс могут быть использованы в качестве основы для такого улучшения. Легирование материалов для снижения их трудовой функции является примером такого процесса улучшения.

ЛИТЕРАТУРА

1. K.S. Choi, S.J. Lee, J.M. Kim, et al., Digest SID-00 (2000) 671.
2. E.P. Sheshin, A.L. Suvorov, A.F. Bobkov, D.E. Dolin, in: Proceedings of the Abstracts of 7th International Vacuum Microelectronics conference, Grenoble, France, 1994, p. 423.
3. J.E. Graebner, G.P. Kochanski, W. Zhu, S. Jin, USA Patent 5796211, H01J 23/04, 18.08.98.
4. C. Ribbing, P. Rangsten, K. Hjort Diamond Related Mater., 11 (2002), p. 1

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СПЛАВА НИКЕЛЬ–ХРОМ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

Целуйкин В.Н., Яковлев А.В., Мостовой А.С., Джумиева А.С.

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

tseluikin@mail.ru

Электрохимические сплавы зачастую имеют более высокие физико-механические характеристики по сравнению с их чистыми компонентами. Одними из наиболее распространенных являются различные сплавы на основе никеля. В частности, электрохимические сплавы никель–хром, которые используются в качестве твердых износостойких и коррозионностойких покрытий. Функциональные свойства электролитических осадков можно улучшить, внедряя в их матрицу различные дисперсные частицы. Для этого используется метод осаждения композиционных электрохимических покрытий (КЭП).

Эффективность применения КЭП во многом определяется природой и свойствами дисперсной фазы. Интерес в качестве дисперсных материалов композиционных покрытий представляют графит и его производные, в частности – оксид графена.

Цель настоящей работы – получить КЭП на основе сплава никель–хром, модифицированные оксидом графена, и исследовать влияние различных факторов на их микротвердость. В работе использовался многослойный оксид графена, синтезированный электрохимическим окислением дисперсного порошка графита в азотной кислоте.

На потенциодинамических поляризационных кривых наблюдается сдвиг потенциала в область более электроотрицательных значений при введении дисперсии оксида графена в электролит осаждения сплава никель–хром. Токи при электроосаждении КЭП никель–хром–оксид графена уменьшаются по сравнению с покрытиями без дисперсной фазы. Вероятно, электростатическое взаимодействие дисперсной фазы с анионами электролита приводит к некоторому уменьшению скорости процесса осаждения композиционных покрытий по сравнению с чистыми сплавами никель–хром.

Перенос дисперсных частиц к катоду может осуществляться не только вследствие конвекции, но и за счет их адсорбционного взаимодействия с катионами осаждаемых металлов. Ионы, адсорбированные на частицах, способствуют связыванию дисперсной фазы с поверхностью катода. Данное связывание способствует ослаблению давления жидкостной прослойки между частицей и катодом (расклинивающее давление). В результате усиливается адгезия. На катодной поверхности дисперсные частицы выступают в качестве центров кристаллизации, определяя дальнейший рост электролитического осадка.

Таблица 1

**Влияние концентрации оксида графена в электролите на микротвердость КЭП
никель–хром–оксид графена, полученных при плотности катодного тока $i_k = 10$ А/дм²**

Концентрация оксида графена, г/л	Микротвердость HV ₁₀₀ , МПа
0	4423
1.0	4707
1.5	4933
2.0	5158
2.5	6149

Включение дисперсных частиц в покрытие приводит к структурным изменениям металлической матрицы. Это, в свою очередь, должно сказываться на эксплуатационных

свойствах покрытия. Существенный интерес в практическом отношении представляют физико-механические характеристики металлических поверхностей и, в частности, микротвердость.

Таблица 2

Влияние плотности катодного тока на микротвердость КЭП никель–хром–оксид графена (концентрация оксида графена в электролите 2.5 г/л)

$i_k, \text{A/дм}^2$	Микротвердость $\text{HV}_{100}, \text{МПа}$
5	5658
10	6149
15	6521
20	6580

Исследования показали, что микротвердость электролитических осадков никель–хром–оксид графена возрастает как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите (табл. 1), так и с ростом катодной плотности тока (табл. 2). Можно предположить, что внедрение частиц оксида графена в матрицу сплавов никель–хром приводит к их уплотнению и формированию мелкокристаллических покрытий. А включение в осадки водорода и гидроксидов способствует деформированию и сжатию кристаллов покрытия. Согласно данным лазерного микроспектрального анализа, содержание хрома в КЭП возрастает по мере продвижения от подложки к поверхностным слоям осадков. Кроме того, лазерный микроспектральный анализ показал, что обогащение композиционных покрытий хромом происходит при увеличении катодной плотности тока. Данные факторы также обуславливают рост микротвердости изученных покрытий.

Таким образом, установлено, что при введении дисперсной фазы оксида графена в электролит осаждения сплава никель–хром формируются композиционные покрытия. Значения микротвердости КЭП никель–хром–оксид графена возрастают как с увеличением содержания дисперсной фазы в электролите, так и с ростом катодной плотности тока.

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

ТЕРМОДЕСОРБЦИОННОЕ ИЗУЧЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ И ГРАФИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ

**Черетаева А.О.², Нечаев Ю.С.¹, Александрова Н.М.¹, Денисов Е.А.³,
Костикова Е.К.⁴, Зайка Ю.В.⁴**

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

² НИИ Прогрессивных технологий, ТГУ, г. Тольятти

³ СПбГУ, г. Санкт-Петербург

⁴ ФИЦ КарНЦ РАН, Институт прикладных математических исследований, г. Петрозаводск

Yuri1939@inbox.ru, Alice_raduga@mail.ru

Разработана и применена методология [1-7] эффективной аппроксимации и интерпретации спектров термодесорбции водорода в углеродных наноструктурах ([8,9] и др.) и графитных материалах ([10] и др.).

Методология основана на определенной аппроксимации симметричными гауссианами термодесорбционных спектров (ТДС) водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева (β), и соответствующей обработке гауссианов (в приближении как реакции первого порядка, так и реакции второго порядка). Это позволяет определить (с удовлетворительной точностью для дальнейшего физического анализа) из таких ТДС данных значения энергий активации (Q) и предэкспоненциальных факторов (K_0) констант скорости (K) процессов десорбции, отвечающих основным ТДС пикам с разными максимальными температурами десорбции водорода (T_{\max}).

Методология содержит несколько последовательных этапов ее реализации, в том числе использование нескольких «критериев истинности» и окончательной проверки и/или уточнения результатов с помощью методов численного моделирования [5].

Разработанная методика является не менее информативной, но гораздо менее трудоемкой в экспериментальном плане по сравнению с общепринятым методом Киссинджера, который требует использования нескольких скоростей нагрева (β) и имеет жесткие ограничения применимости [7, 10].

Методология позволяет раскрыть атомные механизмы и физику основных процессов десорбции путем термодинамического анализа полученных характеристик пиков и сопоставления с соответствующими независимыми экспериментальными и теоретическими данными.

Основной целью методологии и проведенных исследований является дальнейшее выявление слабо изученной физики основных состояний водорода в углеродных материалах и наноматериалах, а не детальное математическое описание (аппроксимация) термодесорбционных спектров. При этом принимается во внимание большой диапазон и большой разброс известных экспериментальных и теоретических значений термодинамических характеристик основных процессов десорбции водорода в таких материалах.

Анализ ТДС данных [8] для графитизированных наноалмазов показывает: 1) спектр аппроксимируется одним гауссианом (пик №1); 2) процесс десорбции водорода протекает как реакции второго порядка ($(T_{\max} \approx 1298 \text{ К (при } \beta \approx 0,17 \text{ К/с), } Q = 190 \pm 10 \text{ кДж/моль(H}_2\text{), } K_0 \approx 1 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1})$); 3) лимитирует рекомбинация и десорбция водорода с «хемосорбционных центров» на поверхности образцов; 4) процесс описывается уравнением Поляни-Вигнера второго порядка.

Анализ ТДС данных [9] для гидрированного эпитаксиального однослойного графена с алмазоподобной структурой (из-за sp^3 гибридизации) показывает: 1) спектр аппроксимируется четырьмя гауссианами (пики №№ 1-4); 2) процессы десорбции водорода, отвечающие пикам № 1 и № 2, протекают как реакции первого порядка ($(T_{\max, \text{№1}} \approx 543 \text{ К (при } \beta \approx 3 \text{ К/с), } Q_{\text{№1}} = 24 \pm 1 \text{ кДж/моль(H}_2\text{), } K_{0, \text{№1}} \approx 9 \cdot 10^0 \text{ с}^{-1})$; $T_{\max, \text{№2}} \approx 640 \text{ К (при } \beta \approx 3 \text{ К/с), } Q_{\text{№2}} = 72 \pm 3 \text{ кДж/моль(H}_2\text{), } K_{0, \text{№2}} \approx 5 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1})$); 3) процессы, отвечающие пикам №1 и №2, лимитируются диссоциативно-ассоциативной хемосорбционной диффузией молекул водорода, физика которой рассмотрена в [1,

2], вдоль межфазных (графен/Si-подложка) областей к краевой свободной поверхности образцов; 4) процессы десорбции водорода, отвечающие пикам № 3 и № 4, протекают как реакции первого порядка ($T_{\max, \text{№}3} \approx 671 \text{ K}$ (при $\beta \approx 3 \text{ K/c}$), $Q_{\text{№}3} = 130 \pm 7 \text{ кДж/моль(H)}$, $K_{0\text{№}3} \approx 1 \cdot 10^9 \text{ c}^{-1}$; $T_{\max, \text{№}4} \approx 733 \text{ K}$ (при $\beta \approx 3 \text{ K/c}$), $Q_{\text{№}4} = 224 \pm 10 \text{ кДж/моль(H)}$, $K_{0\text{№}4} \approx 1 \cdot 10^{15} \text{ c}^{-1}$); 5) процессы, отвечающие пикам №3 и №4, лимитируются десорбцией атомов водорода с «хемосорбционных центров» на поверхности образцов; 6) процессы (для пиков №3 и №4) описываются уравнением Поляни-Вигнера первого порядка; 7) полученные (для пика №4) величины характеристик $Q_{\text{№}4}$ и $K_{0\text{№}4}$ удовлетворительно согласуются (в пределах погрешностей) с аналогичными характеристиками десорбции атомов водорода из графана ($Q_{\text{desorb.}} = 240 \pm 10 \text{ кДж/моль(H)}$, $K_0 \approx 7 \cdot 10^{12} \text{ c}^{-1}$ (см. [2])).

Результаты анализа ТДС данных [10] для гидрированного мелкозернистого графита представлены в [7].

Проведенное исследование показывает, что методологию [1-7] и получаемые результаты можно использовать для дальнейшего раскрытия слабо изученной физики основных состояний водорода в углеродных материалах и наноматериалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19149.

ЛИТЕРАТУРА

1. Нечаев Ю.С. О природе и предельных значениях сорбции водорода углеродными наноструктурами. // Успехи физических наук, **176**, №6, (2006), С. 581-610. (www.ufn.ru)
2. Nechaev Yu.S. and Veziroglu T.N. On the hydrogenation-dehydrogenation of graphene-layer-nanostructures: Relevance to the hydrogen on-board storage problem. // Int. J. Phys. Sci., **10**, (2015), P. 54-89, <https://doi.org/10.5897/IJPS2014.4212>. (Открытый доступ в Интернете.)
3. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. and Pisarev A.A. On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials. // FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES, <https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680982> (2019).
4. Cheretaeva A.O. and Nechaev Yu.S. On approximation and "processing" of the thermal desorption spectra of hydrogen for low-layer graphene after plasma exposure. // The Abstracts Book of the Russian Conference on Physical-Chemical Problems of Renewable Energy, RE-2019, St. Petersburg, Russia, 18-20 November, 2019, P. 63-64.
5. Zaika Yu.V., Kostikova E.K. and Nechaev Yu.S. Numerical modeling of the thermal desorption spectra of hydrogen for carbon materials. // The Abstracts Book of RE-2019, St. Petersburg, Russia, 18-20 November, P. 62.
6. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Zaika Yu.V. and Makotchenko V.G. A thermal desorption study of states of deuterium and protium in nanostructured carbon materials after plasma exposure. // The Abstracts Book of RE-2019, St. Petersburg, Russia, 18-20 November, P. 23-24.
7. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K. and Oechsner A. On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700-1700 K. // Journal of Nuclear Materials, 2020 (under consideration).
8. Butenko Yu.V., Kuznetsov V.L., Paukhtis E.A., Stadnichenko A.I., Mazov I.N., Moseenkov S.I., Boronin A.I. and Kosheev S.V. The thermal stability of nanodiamond surface groups and onset of nanodiamond graphitization. // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, **14:2-3**, 557-564 (2006), DOI: 10.1080/15363830600666779.
9. Rajasekaran S., Abilid-Pedersen F., Ogasawara H., Nilsson A. and Kaya S. Interlayer carbon bond formation induced by hydrogen adsorption in few-layer supported graphene. // Phys. Rev. Lett. **111**, 085503 (2013).
10. Atsumi H. and Kondo Y. Retention and release of hydrogen isotopes in carbon materials priorly charged in gas phase. // Fusion Eng. Des. **131**, P. 49-53 (2018).

ПОВЕРХНОСТЬ РАЗРУШЕНИЯ СВЕРХУПРУГОЙ ТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ ФАЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ИЗ ФУЛЛЕРЕНОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Черногорова О.П., Дроздова Е.И., Лукина И.Н., Терентьев В.Ф.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
(ИМЕТ РАН), г. Москва

tchern@imet.ac.ru

Изучение изломов сверхупругого твердого углерода, показывает, какие поверхности раздела связаны наименее прочными связями, то есть, являются наиболее уязвимыми с точки зрения разрушения. Методом высокоразрешающей сканирующей электронной микроскопии исследованы поверхности разрушения углеродной фазы, синтезированной под давлением 5-8 ГПа при 600 – 1400°C из фуллеритов C_{60} в виде полностью углеродных таблеток или в виде частиц размером до 200 мкм, армирующих металлматричные композиционные материалы. Использованы 3 типа исходных фуллеритов: (1) кристаллы C_{60} , (2) C_{60} после механоактивации длительностью до 48 часов в шаровой мельнице, а также (3) C_{60} после наводороживания при 320°C при давлении H_2 500-550 атм. Микротвердость углеродных фаз измеряли с помощью ультрамикротвердомера Shimadzu DУН-211 с регистрацией кривой нагружения-разгрузки под нагрузкой 0,5 Н.

В изломах образцов атомарной углеродной фазы, полученной из кристаллов C_{60} под давлением 5 ГПа (1200С), наблюдаются участки, характерные для двумерно полимеризованных фуллеритов [1], однако коллапс фуллереновых молекул и перестройка атомов при фазовом превращении приводят к волнообразному искривлению поверхностей, что наблюдается как на снимке микроструктуры в поляризованном свете, так и на изображении поверхности разрушения (рис. 1).

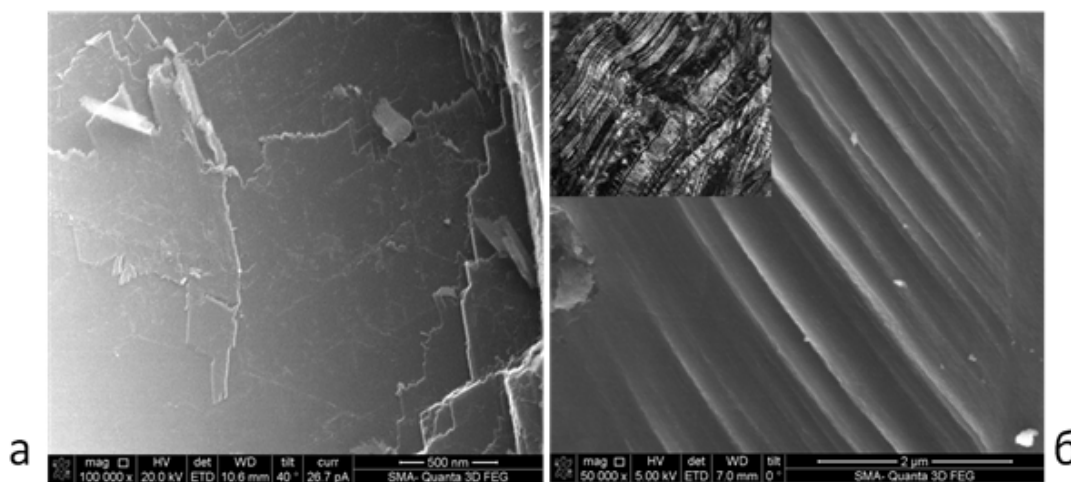


Рис. 1. Поверхности разрушения двумерно полимеризованного фуллерита C_{60} (а); и углеродной фазы, синтезированной из кристаллов C_{60} (5 ГПа, 1200°C); на вставке показана микроструктура этой фазы в поляризованном свете (б)

Углеродные фазы, полученные из кристаллов C_{60} , имеет смешанный излом с элементами террасного разрушения по внутренним границам раздела, унаследованным от исходных деформированных ГЦК кристаллов, тогда как фазы, полученные из механоактивированных или наводороженных фуллеритов, имеют ручьистый излом, характерный для аморфной структуры (рис. 2). Во всех случаях на поверхностях разрушения наблюдаются наноразмерные гранулы-кластеры в виде зерен, между которыми происходит разрушение. Подобные гранулы описаны в [2] как элемент фрактальной иерархии твердого углерода, полученного из C_{60} при умеренном давлении.

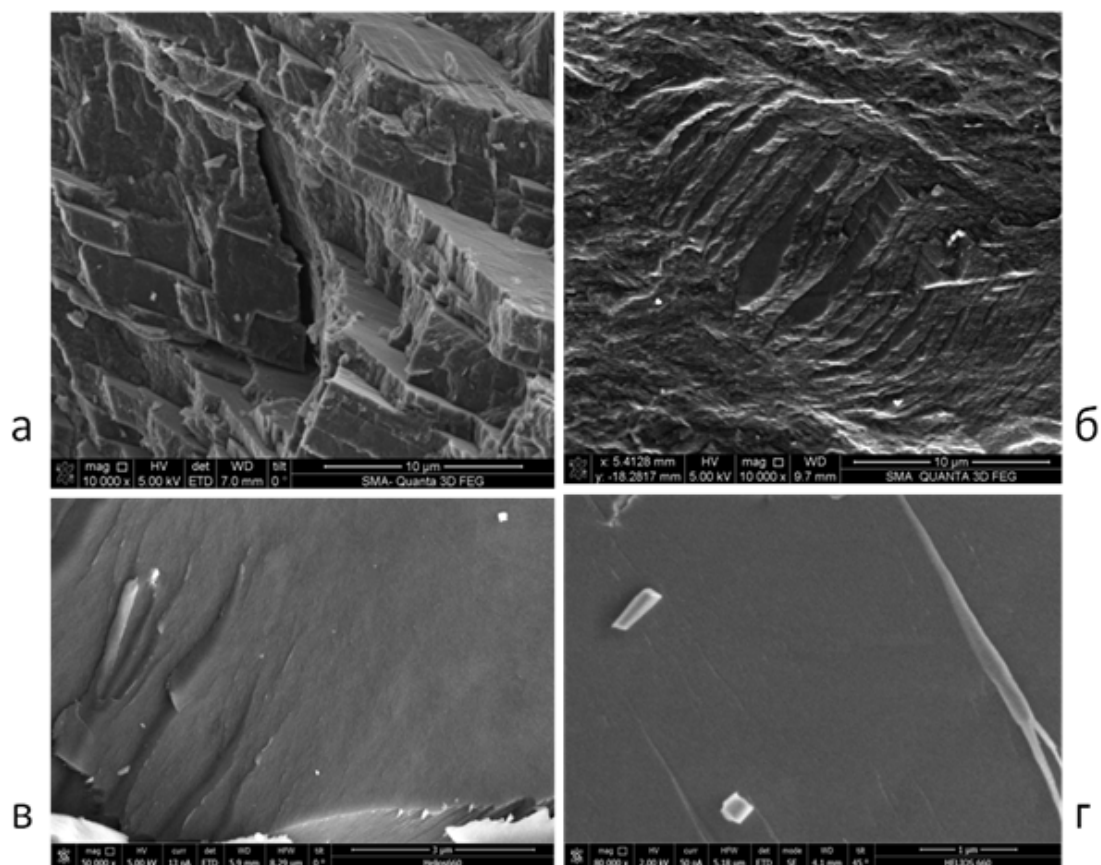


Рис. 1. Поверхности разрушения углеродных фаз, полученных из фуллеренов под давлением:
 (а, б) из кристаллов C_{60} при (а) 5 и (б) 8 ГПа, 1200°C;
 (в) из механоактивированных C_{60} (800°C, 8 ГПа) и (г) из наводороженных C_{60} (8ГПа, 1000°C)

Твердость индентирования углеродных фаз, полученных из механоактивированных фуллеритов, достигает 30-40 ГПа [3], что существенно превосходит твердость фаз, полученных из кристаллов C_{60} (не более 20 ГПа). Наивысшая твердость (H_{IT} до 50 ГПа при упругом восстановлении ~80%) достигнута на углеродных фазах, синтезированных при 8 ГПа из наводороженных фуллеритов C_{60} . Таким образом, в исследованной серии образцов более высокую твердость демонстрируют углеродные фазы с типично аморфным изломом, тогда как твердость фаз с террасным изломом относительно невысока. В данном случае поверхность разрушения отражает конфигурацию сильных пространственных связей, которые в объеме фаз, полученных из предварительно обработанных фуллеритов, распределены более равномерно, что обеспечивает существенное повышение твердости при сохранении сверхупругости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов В.А., Кашеварова Л.С., Рахманина А.В. и др. Полимерные фазы высокого давления фуллерена C_{60} : синтез, идентификация, исследование свойств // Рос. хим. журн., 2001, т. XLV, № 4, с. 25-34.
2. Staresinic, D., Dominko, D., Šrut Rakić, I. Fractal Nature of Hard Carbon Prepared from C_{60} Fullerene // Carbon, 124 2017. P. 708-721.
3. Chernogorova O.P., Drozdova E.I., Ushakova I.N. et al. Indentation Behaviour of Superelastic Hard Carbon // Philos. Mag. Vol. 96. Nos. 32-34. 2016. P. 3451-3460.

АТОМНЫЕ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СТРУКТУРЫ ДИАМАНОВ И ИХ ДОПИРОВАННЫХ АНАЛОГОВ

Чернозатонский Л.А., Демин В.А.

Институт биохимической физики РАН, г. Москва

cherno@sky.chph.ras.ru

Диаман, предсказанный в 2009 г. (ИБХФ РАН) на основе механизма превращения в него биграфена или нескольких слоев графена (с упаковками AA, AB и ABC) при химической адсорбции водорода или фтора, недавно был получен в трех экспериментах 2019 года. Ранее было показано теоретически, что диаманты обладают высокой твердостью и высоким коэффициентом теплопроводности.

Здесь дается обзор работ 2010-2020 гг. и исследуются новый класс диамантов – диэлектриков на основе муаровых графеновых слоев и их свойства. Приводятся результаты расчетов таких муаровых диамантов, интеркалированных другими атомами – показано, что они обладают полупроводниковыми или металлическими свойствами в зависимости от степени допирования.

Рассматривается перспектива использования таких алмазоподобных пленок нанометровой толщины в механических, опто-электронных и электронных устройствах и применение их в биологии и медицине.

Работа выполнена в рамках РФФИ проекта № 20-02-00558.

АВТОЭМИССИОННЫЕ КАТОДЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Чжо Мое Аунг, Шешин Е.П., Хтуе Й.М.

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

kyawmoeaung606@gmail.com

В современной вакуумной электронике главной проблемой является получение стабильных автоэлектронных катодов, способных длительное время работать в условиях высокого технического вакуума (10^{-6} – 10^{-7} мм рт. ст.). По сравнению с другими видами электронных источников автокатоды обладают хорошими преимуществами: отсутствие накала; высокая плотность тока автоэмиссии; устойчивость к колебаниям температуры; малая чувствительность к внешней радиации; безинерционность; экспоненциально высокая крутизна вольт-амперных характеристик. Благодаря этим свойствам автокатоды широко используются в различных электронных приборах, таких, как электронно-лучевые приборы, рентгеновские трубки, лампы, плоские дисплейные экраны и т.д.

Автоэлектронная эмиссия является наиболее экономичным видом эмиссии свободных электронов, и это позволяет создавать новые поколения эффективных электронных устройств с новыми потребительскими свойствами. Свойства автоэлектронной эмиссии зависят от изменения геометрии катода и состояния его поверхности. На поверхности катода происходят процессы, такие, как ионная бомбардировка; пондеромоторные нагрузки; адсорбция и десорбция молекул остаточных газов; поверхностная миграция и т. д. Из практики известно, что материалы автокатодов, предназначенных для работ в условиях высокого технического вакуума, должны иметь низкие и стабильные значения работы выхода электронов и коэффициента катодного распыления, а также высокие значения механической прочности, электро- и теплопроводности. Кроме того, материалы автокатодов должны быть технологичными и достаточно доступными.

Преимущества автоэмиссионной эмиссии в качестве источника высокой яркости электронов уже давно признаны, но полное использование в практических устройствах было затруднено из-за требования сверхвысокой вакуумной среды для стабильного излучения и долгого срока службы. Основная трудность 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 эффективности рентгеновского источника непосредственно зависит от автокатада. Для увеличения стабильности тока нужно создать поверхность, обладающая стабильной микроструктурой эмитирующих центров[3]. 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, расположенные 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 применяется 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.

Как известно [4], полиакрилонитрильное углеродное волокно состоит из тесно переплетенных между собой нитевидных фибрилл, длина которых может достигать 1 мкм, а диаметр 1 – 5 нм. Торцевая поверхность волокна, являющаяся эмитирующей поверхностью автокатаода, представляет собой совокупность хаотически расположенных микровыступов, имеющих различные радиусы закругления, высоту и конфигурацию (рис. 1).



Рис. 1. Рабочая поверхность автокатаода из ПАН углеродного волокна

На рис. 2 и рис. 3 представлены полученные вольтамперные характеристики для автокатаодов из полиакрилонитрильных углеродных волокон в координатах I от U и в координатах Фаулера-Нордгейма.

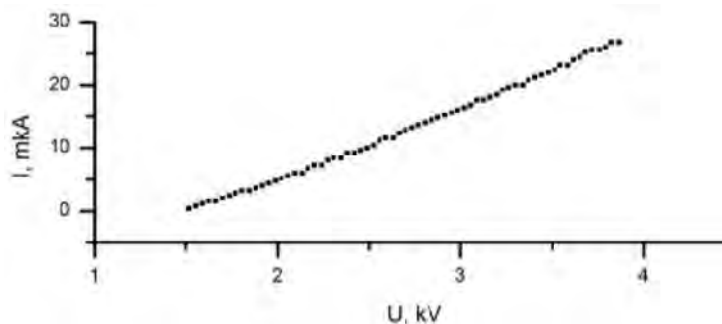


Рис. 2 . Вольтамперные характеристики для автокатаодов из одиночных полиакрилонитрильных углеродных волокон в координатах I от U

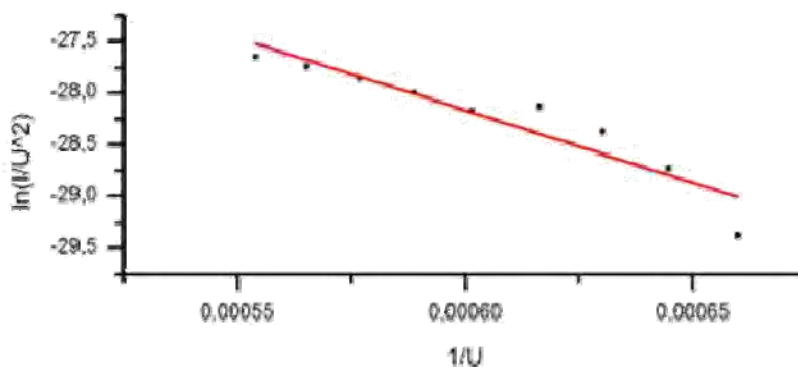


Рис. 3 . Вольтамперные характеристики для автокатаодов из одиночных полиакрилонитрильных углеродных волокон в координатах Фаулера-Нордгейма

Известно, что углеродные волокна широко исследуются в качестве автокатодов. Данный тип автокатодов получил широкое распространение благодаря наличию фибрильной структуры углеродного волокна. При работе этих автокатодов разрушение отдельных микровыступов не приводит к существенному изменению эмиссионного тока, так как среднее число микровыступов остаётся постоянным. Это определяет высокую стабильность эмиссионного тока и большой срок службы данных автокатодов в условиях технического вакуума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Егоров Н В, Шешин Е П Автоэлектронная эмиссия. Принципы и приборы: Учебник-монография. М: Интеллект, 2011, 704 с.
2. Шешин Е.П., Рыбаков Ю. Л. Автоэлектронные катоды из углеродных волокон. // Тезисы докл. Всесоюз. конф. по эмиссионной электронике. М.: Наука, 1981. С. 213 – 214.
3. Шешин Е.П. Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов.— М.: МФТИ, 2001. — 287 с.
4. Фиалков А. С. Углеродные материалы. М.: Энергия, 1979. С. 320.

КОМПОЗИТНЫЕ ПОРОШКИ C@Ni и (Mg@C)@Pd, ПОЛУЧАЕМЫЕ В ПЛАЗМЕННОМ ГЕНЕРАТОРЕ С МАГНИТНОЙ И ВИХРЕВОЙ СТАБИЛИЗАЦИЕЙ

Чурилов Г.Н.^{1,2}, Николаев Н.С.^{1,2}, Исакова В.Г.¹, Осипова А.В.², Чеботаева Ю.Н.²

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

² Сибирский федеральный университет, г. Красноярск

churilov@iph.krasn.ru

Вещества в наноразмерном состоянии не только интересны для исследований, но и перспективны для решения задач химии, экологии, энергетики. Это обусловлено тем, что они отличаются большой удельной поверхностью и, соответственно, обладают высокой сорбционной и каталитической активностью [1]. Можно сказать, что эти вещества обладают наилучшими характеристиками для решения многих задач в различных областях деятельности человека. Особенно интересными являются композитные порошки, частицы которых имеют структуру ядро–оболочка (ядро@оболочка). Чаще всего, такие порошки получают химическими превращениями, несмотря на то, что плазменный метод наиболее предпочтителен [2]. Действительно, в плазме, в соответствии с законом Вейса, процессы синтеза идут в десятки и тысячи раз быстрее, а также осуществляются такие реакции, которые вообще не происходят при обычных условиях. Однако для плазмохимических реакций необходимо иметь стабильные плазменные потоки, что является трудной технической задачей. В соответствии с вышесказанным, на основе применения токов НЧ–диапазона, нами был разработан плазменный генератор со стабилизированным потоком плазмы, рис.1а. Основные особенности его работы приведены в публикации [3]. Стабилизация осуществляется за счет подачи вращающегося потока газа, играющего роль транспортного для материала ядра. Дуговой разряд кГц–диапазона (1) осуществляется между электродом-индуктором (2) и охлаждаемым водой центральным электродом (3) с металлической вставкой, через осевое отверстие которого подается плазмообразующий газ. Вдоль части разрядного промежутка устанавливается катушка стабилизации (4), генерирующая магнитное поле, синфазное с током дуги. Поток изолирующего газа подается тангенциально относительно оси разряда (5) для организации его вихревого движения.

Материал оболочки образуется в результате эрозии металлической вставки центрального электрода. Два потока, изолирующий и плазмообразующий, сливаясь, образуют цилиндрическую область с изменяющейся по радиусу температурой, рис.1б. В этой области материал ядра и материал оболочки также, сливаясь, образуют частицы со структурой ядро@оболочка. В результате применения вышеописанной установки были получены порошки с частицами – C@Ni, где C – это технический алмаз, и (Mg@C)@Pd, где C – это углерод в sp² и sp³ гибридизации.

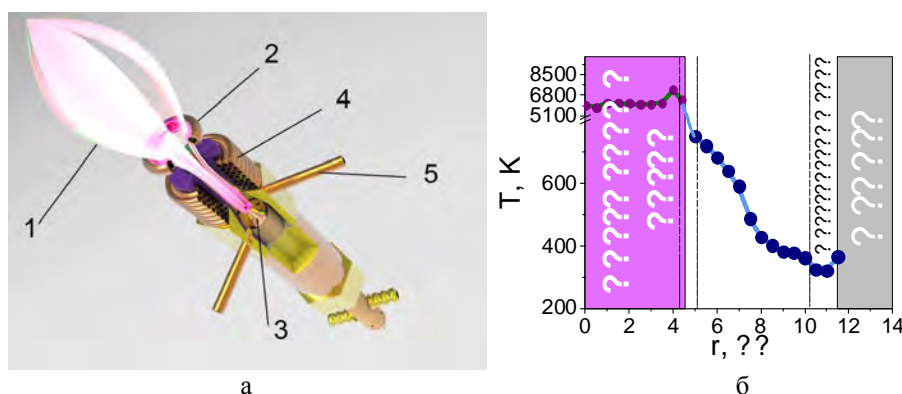


Рис. 1. Конструкция плазменного генератора (а); температура газовых потоков в зависимости от радиуса (б)

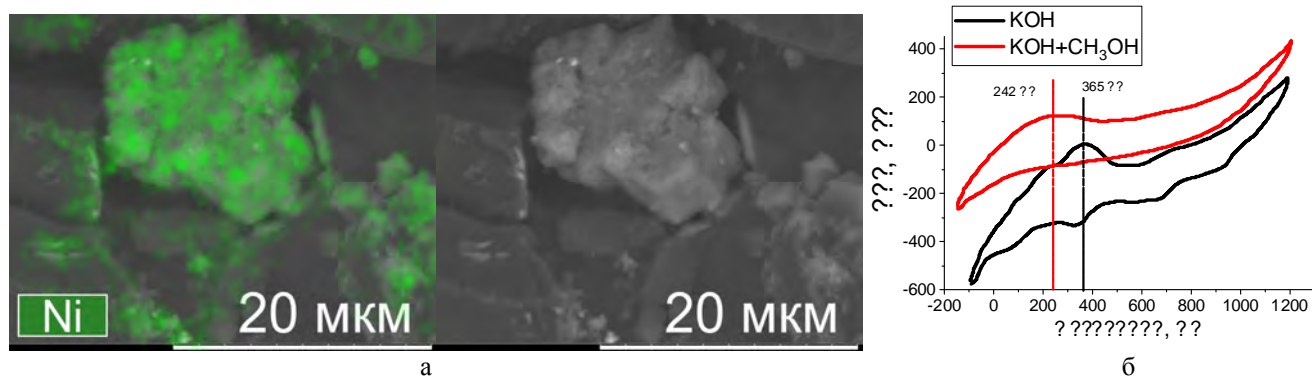


Рис.2. Элементное картирование методом СЭМ частиц C@Ni (а); циклические вольтамперограммы (ЦВА) чернил, содержащих частицы технического алмаза, покрытого никелем (б)

Исследования методом электронной микроскопии (рис. 2а) с последующей статистической обработкой микрофотографий порошков с частицами C@Ni показали, что 70% частиц исходного порошка технических алмазов после их плазменной обработки покрыты наноразмерными кластерами никеля, в среднем на 40% площади своей поверхности. Также имеются и частицы полностью покрытые никелем, их количество составляет 15%. Результаты рентгенофазового анализа показали, что после плазменной обработки количество углерода в sp² гибридизации увеличивается как в виде графита, так и в аморфном состоянии.

Оценивалась возможность применения полученного вещества в качестве нанесённого катализатора. Для этого порошок, содержащий частицы C@Ni, наносился на графитовый электрод. Исследования проводились методом циклической вольтамперометрии, с помощью потенциостата по трёхэлектродной схеме, в растворах 0,1М KOH и 0,1М KOH+0,01М CH₃OH при нормальных условиях. Как видно из рис. 2б, в щелочной среде графитовый электрод, модифицированный частицами C@Ni, на анодной кривой имеет потенциал окислительно-восстановительной реакции Ni²⁺ – Ni³⁺ при потенциале 365 мВ. При добавлении метилового спирта происходит снижение потенциала до 242 мВ, при этом, наблюдается увеличение плотности тока. Это показывает, что в щелочной среде идет процесс окисления спирта на поверхности графитового электрода, модифицированного частицами C@Ni.

Результаты исследования порошков (Mg@C)@Pd показали, что частицы имеют сплошную палладиевую оболочку, удельная сорбция технического водорода составляет 7±0,06 вес.% в течении 5–8 циклов сорбции–десорбции. Далее сорбционная емкость падает, что связано с механическим разрушением оболочки.

Работа выполнена при поддержке и на оборудовании Центра коллективного пользования КНЦ СО РАН. Авторы выражают благодарность Осиповой И.В. и Немцеву И.В.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-43-242148.

ЛИТЕРАТУРА

1. Collman J.P., Slaughter L.M., Eberspacher T.A. et al. Mechanism of Dihydrogen Cleavage by High-Valent Metal Oxo Compounds: Experimental and Computational Studies // Inorg. Chem. American Chemical Society. 2001. 40(24). P. 6272–6280.
2. Алымов М.И. и др. Методы получения и физико-механические свойства объемных нанокристаллических материалов. М.:МИФИ. 2005. 52 с.
3. Чурилов Г.Н., Николаев Н.С., Шичалин К.В. и др. Генераторы плазмы с магнитно-вихревой стабилизацией и возможности его применения // Письма в ЖТФ. 2019. 45(1). С. 42–45.

ТРАНСФОРМАЦИЯ АЛМАЗА В ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫЕ ЛУКОВИЧНЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДАВЛЕНИИ 70 ГПа И ТЕМПЕРАТУРЕ 2400 К

**Чуркин В.Д.^{1,2}, Попов М.Ю.^{1,2}, Кульницкий Б.А.^{1,2}, Булатов К.М.³,
Быков А.А.³, Зинин П.В.³, Бланк В.Д.^{1,2}**

¹ Московский физико-технический институт (НИУ), г. Долгопрудный

² Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, г. Москва, г. Троицк

³ Научно-технологический центр уникального приборостроения РАН, г. Москва

churkin_valentin@rambler.ru

В настоящей работе сообщается о наблюдаемом фазовом переходе алмаза в более плотные фуллереноподобные луковичные структуры (2-3 слоя). Образовавшиеся структуры являются стабильными в области неустойчивости алмаза на фазовой диаграмме углерода при 70 ГПа и 2400 К.

Смесь алмазного и никелевого порошков нагревалась лазерным лучом под давлением в камере с алмазными наковальнями. При нагреве наблюдались как прямые, так и каталитические переходы алмаза в онионы. Каталитическое превращение включало в себя плавление никеля под давлением с нагревом, образование раствора алмаза в никеле (за счет переноса атомов углерода в расплав) и образование равновесной углеродной фазы из пересыщенного раствора при охлаждении. Каталитический процесс является обратным по отношению к каталитическому синтезу алмаза в зоне его стабильности (около 6 ГПа).

Основным результатом исследования является появление фуллереноподобных луковичных структур на фазовой диаграмме углерода в области неустойчивости алмаза (при высоких давлениях и в широком диапазоне температур).

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ ОНИОНОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Чуркин В.Д.^{1,2}, Лугвищук Д.С.¹, Попов М.Ю.¹, Кульницкий Б.А.¹, Скрылева Е.А.³

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

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

³ Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

churkin_valentin@rambler.ru

Полученный легким и недорогим методом частичного окисления природного газа онионоподобный углерод был исследован в сдвиговой камере с алмазными наковальнями *in situ* с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света при давлениях до 48 ГПа. Исследуемый образец показал высокий модуль объемного сжатия 486 ± 15 ГПа и исключительную устойчивость структуры при высоких давлениях. Установлено, что концентрическая многооболочечная луковичная структура сохраняется после нагружения (внешний слой может повреждаться или разрушаться). При давлении 20 ГПа со сдвигом наблюдался фазовый переход. Он характеризуется появлением новой линии 1560 см^{-1} на спектре КРС наряду с исчезновением G - пика исходного образца. Наблюдаемые особенности могут быть связаны с образованием sp^3 - связей в углеродных нанокластерах. Рентгеновские фотоэлектронные спектры указывают на увеличение содержания sp^3 - связей в образце после обработки давлением на 45%.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 18-29-19019 и 18-29-19080.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПЛАЗМООБРАЗУЮЩЕГО ГАЗА НА СИНТЕЗ ГРАФЕНА НА ОСНОВЕ ОДНОМЕРНОГО ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Вальяно Е.Г.

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН), г. Москва

mshavelkina@gmail.com

Введение примесей в решетку наноразмерных структур является наиболее эффективным способом регулирования их свойств для расширения областей применения. Одним из способов введения примеси азота на этапе синтеза одностеночных углеродных нанотрубок является применение дугового разряда [1] или получения N-графена с помощью микроволнового разряда. Ранее нами было экспериментально установлено [2], что при использовании азотной плазмы, генерируемой плазмотроном постоянного тока, в зависимости от давления формируются УНТ, содержащие азот, либо N-графен, но в очень малых количествах. Если использовать для конверсии углеводородов чистую гелиевую или аргоновую плазму, то формируются графеновые хлопья в макроколичествах [3]. Введение азота в качестве добавки в плазму должно было повысить выход N-графена.

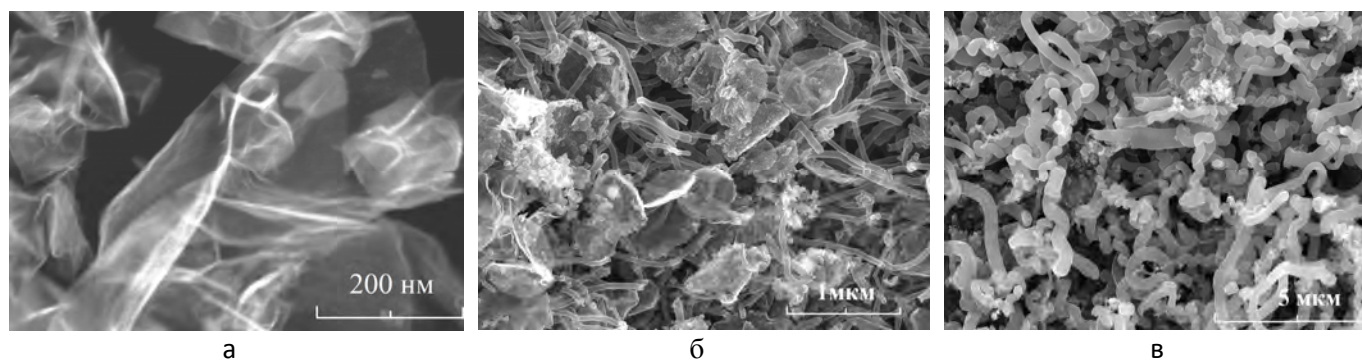


Рис. 1. Типичная морфология совокупности графеновых хлопьев, синтезированных в плазменных струях гелия и аргона (а); Морфология образцов, синтезированных при конверсии смеси $C_3H_8-C_4H_{10}/He + N_2$ (б); при конверсии смеси $CH_4/Ar+N_2$ (в)

На рисунке 1а представлена типичная морфологии образцов, полученных при конверсии пропан-бутана в струях плазмы гелия и метана в аргоновой плазме при давлении 350 Торр. Графеновые хлопья обладают латеральным размером 100-2000 нм. При добавлении азота в сажевом осадке формируются углеродные нанотрубки (рис. 1б и в). В случае с гелием, в образце присутствуют нанотрубки и графен. При использовании аргона образец представляет собой совокупность углеродных нанотрубок.

С помощью квазиодномерных расчетов исследовали компонентный состав плазменных струй гелия и аргона в интервале температур 1000 – 8000 К в зависимости от температурного профиля по методике, описанной в [3].

На рис. 2 представлено изменение состава плазмы по длине реактора при давлении 350 Торр для двух рассмотренных выше вариантов – с гелием и аргоном. Кривых для плазмообразующего газа и азота на рисунке нет – они выходят за его пределы. Несмотря на то, что для аргонового варианта массовые доли всех представленных компонент приблизительно в два раза меньше по сравнению с гелиевым вариантом, характер кривых почти одинаков. На первых 5 см наблюдается переход атомарного углерода (С) в молекулярные формы: CN, C₂, C₃. На участке 5-15 см происходит переход углерода из этих форм в цианополиины HC_nN (будем считать, что в эту группу входит и цианоацетилен HC₃N и синильная кислота HCN). Наконец, при x=14.4 см для гелия и при x=16.3 см для аргона происходит резкая конденсация углерода из цианополиинов в C_{gr} (графен или сажа). Считается, что конечная форма конденсированного углерода сильно зависит от присутствия водорода в момент конденсации. Сравнивая рисунки 2а и 2б, видим, что в

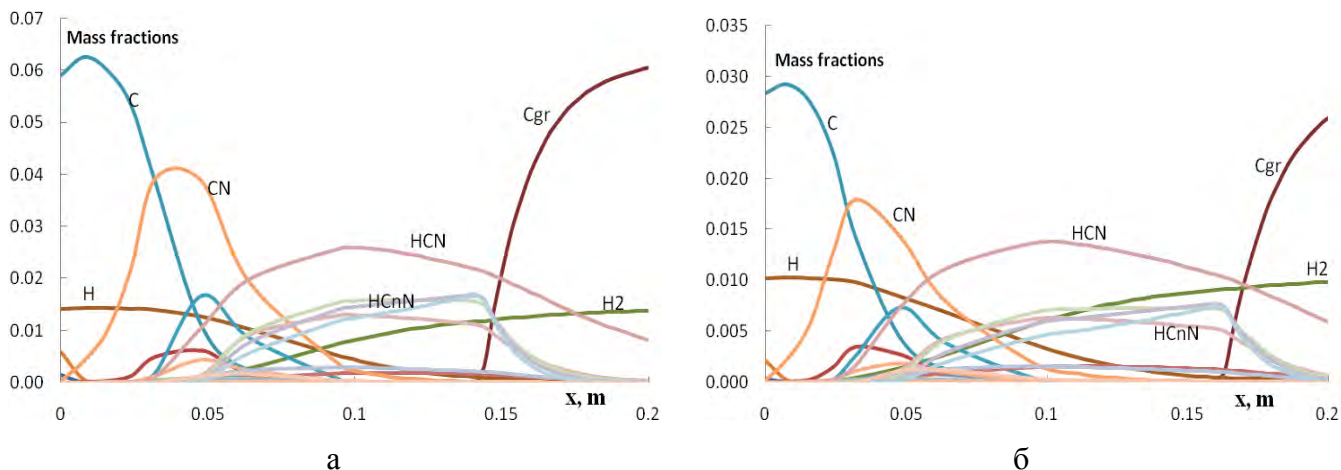


Рис. 2. Изменение состава плазмы по длине реактора при конверсии смеси C₃H₈-C₄H₁₀/He+N₂ (а) и CH₄/Ar+N₂ (б)

гелиевом варианте (а) кривая H₂ перед конденсацией проходит ниже кривых цианополиинов, а в аргоновом варианте – выше (за исключением HCN).

Определяющее влияние на свойства углеродных наноструктур оказывает плотность зарядов в плазме в момент конденсации. На рисунке 3 представлена гистограмма плотности отрицательно и положительно заряженных частиц перед конденсацией углерода, что происходит в гелиевом варианте при $x=14.4$ см и в аргоновом варианте при $x=16.3$ см, но, практически, при одинаковой температуре 2480 К. Список существенных заряженных частиц один и тот же, только в аргоновой плазме их плотность в три раза выше.

Таким образом, большая плотность зарядов перед конденсацией и увеличение времени пребывания конденсированного углерода в аргоновой плазме с добавлением азота приводит к образованию углеродных нанотрубок, причем частично перекрученных.

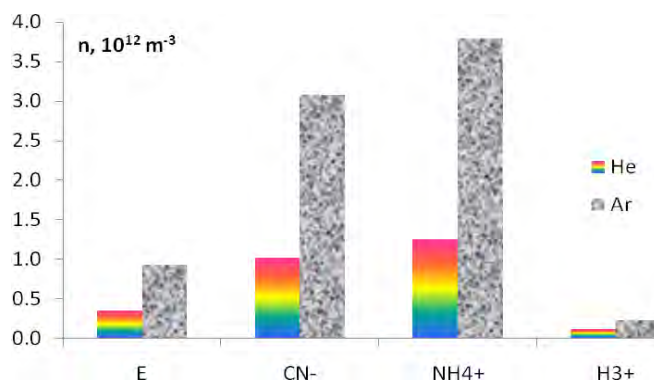


Рис. 3. Плотность зарядов в плазме перед конденсацией углерода в гелиевом и аргоновом вариантах

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-08-00040, 19-08-00081.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glerup M., Steinmetz J., Samaille D., Stephan O., Enouz S. Loiseau A., Roth S., Bernier P. // Chemical Physics Letters. 2004. 387. P 269.
2. Shavelkina M. B., Filimonova E. A., Amirov R. Kh., Isakaev E. Kh. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2018 51. P. 294005.
3. Shavelkina M. B., Ivanov P. P., Bocharov A. N., Amirov R. Kh. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2019. P. 495202.

НОВЫЙ ТИП ПРИРОДНОГО АЛМАЗА УДАРНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Шумилова Т.Г., Уляшев В.В., Исаенко С.И.

ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, г. Сыктывкар

shumilova@geo.komisc.ru

В результате детальных исследований многообразия импактных алмазов Карской астроблемы [1] установлен новый тип природного алмаза [2], представляющий собой широко распространенные параморфозы полинанокристаллического алмаза по органическим остаткам, сохранивший реликты лигнина и целлюлозы и являющийся алмазными фоссилиями. Приведена комплексная диагностика и полное описание новой разновидности алмаза, рассмотрен возможный ступенчатый механизм его образования путем высокобарного пиролиза с последующей локальной диффузионной кристаллизацией [1, 2].

Наноструктурные особенности обнаруженного природного вещества определяют его как **плотный ультрананокристаллический алмаз** с размерами кристаллитов 2-5 нм (рис. 1а), согласно теоретическим оценкам и экспериментальным данным имеющий уникальные свойства. Ранее учеными ФГБНУ ТИСНУМ и НИТУ МИСиС у подобного синтезированного материала был определен модуль объемного сжатия, составляющий 607 ГПа, который существенно выше, чем у крупных кристаллов алмаза (443 ГПа) и близок свойствам ультратвердого фуллерита (600-1000 ГПа) [3, 4].

Природный ультрананокристаллический алмаз (рис.2) [2] в полной мере соответствует по своим характеристикам синтетическому [3, 4, 5]. Новой разновидности природного алмаза присвоено собственное название «**карит**» по месту его первой находки на р. Кара в импактитах гигантской алмазоносной Карской астроблемы (Пай-Хой, Россия) [2].

Интересным фактом является установление возможности образования в продуктах ударного процесса полифазных агрегатов – сростаний ультрананокристаллического алмаза с нанокристаллическим карбином (рис. 1 б), высокобарным углеродным полимером (высокобарным стеклоуглеродом), нанокристаллическим графитом [2, 6]. Обнаружение карбина требует дальнейших детальных исследований обнаруженной проблемной формы углерода.

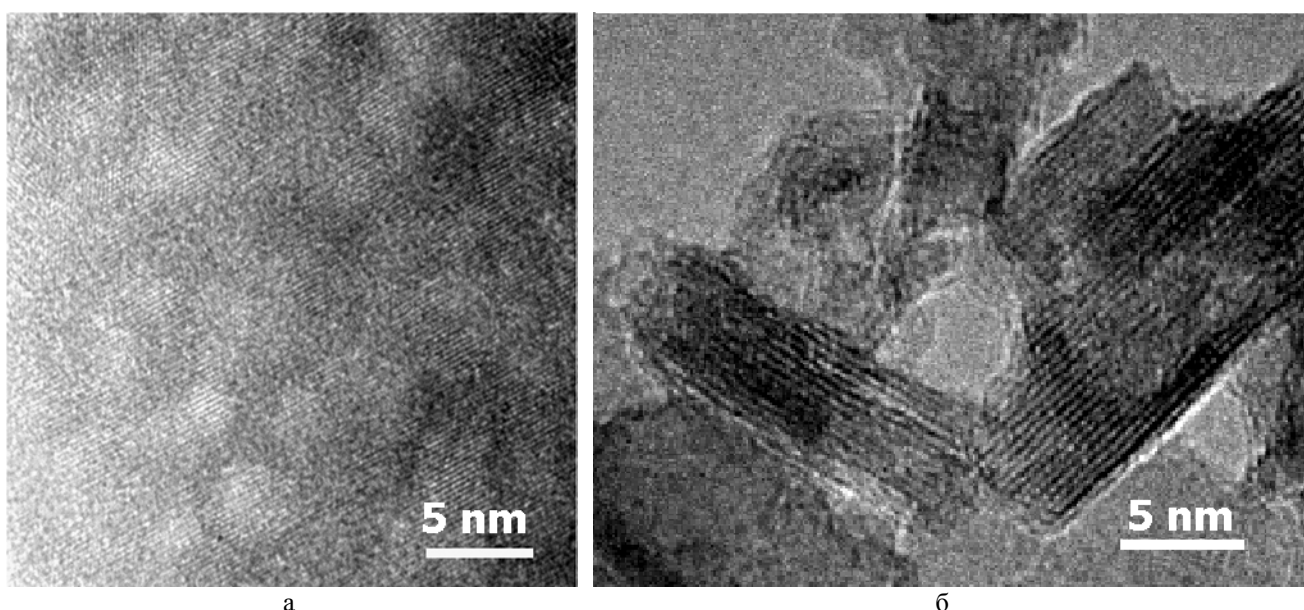


Рис. 1. Данные просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения: ультрананокристаллический алмаз с кристаллитами до 5 нм (а), фрагменты нанокристаллов карбина, извлеченные из агрегата ультрананокристаллического алмаза (б)

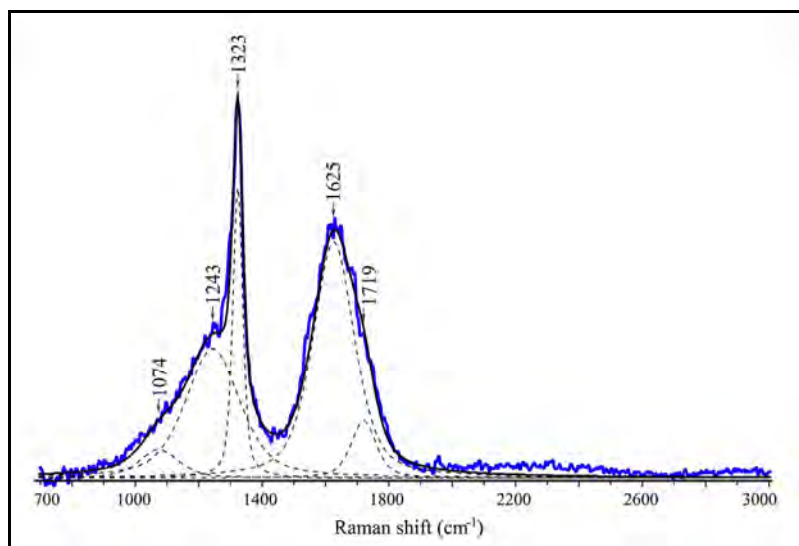


Рис. 2. Рамановский спектр природного ультрананокристаллического алмаза, длина волны возбуждающего излучения 244 нм [2]

Установлено, что в импактитах гигантской Карской астроблемы диаметром около 60 км карит имеет широкое распространение и высокие содержания, локально имеющие ураганные концентрации [1, 2]. Данная природная находка имеет важное комплексное значение для изучения свойств ультрананокристаллического алмаза как уникального углеродного материала [5].

В целом, проведенные исследования показали, что в зависимости от характера прекурсора в ходе ударного процесса алмаз образует ряд поликристаллических веществ от микро- и нано- до ультрананополикристаллических агрегатов, что может быть использовано при совершенствовании технологий получения алмазных материалов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке проекта РФФИ № 17-05-00516 и темы НИР ГР № АААА-А17-117121270036-7. Авторы выражают благодарность В.А.Казакову за оказанную помощь в аналитических исследованиях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shumilova T. G., Isaenko S. I., Ulyashev V. V. et al. After-coal diamonds: an enigmatic type of impact diamonds // *European Journal of Mineralogy*. 2018. V. 30. № 1. P. 61–76.
2. Shumilova T. G., Ulyashev V. V., Kazakov V. A. et al. Karite – diamond fossil: a new type of natural diamond // *Geoscience Frontiers*. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2019.09.011>.
3. Popov M., Churkin V., Ovsyannikov D. et al. Ultrasmall diamond nanoparticles with unusual incompressibility // *Diamond & Related Materials*. 2019. № 96. P. 52–57.
4. Popov M., Churkin V., Kirichenko A. et al. Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2–5 nm // *Nanoscale Research Letters*. 2017. № 12. P. 561. <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2333-0>.
5. Williams O.A. Ultrananocrystalline diamond for electronic applications. Topical review // *Semicond. Sci. Technol.* 21 (2006) P. R49–R56. doi:10.1088/0268-1242/21/8/R01.
6. Ulyashev V.V., Shumilova T.G., Isaenko S.I. et al. Transmission electron microscopy of impact carbon products from the giant Kara astrobleme // *Large Meteorite Impacts VI 2019*. LPI Contrib. No. 2136. P. 5094.

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИУРЕТАНОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Щегольков А.В., Щегольков А.В.

ФГБОУ ВО ТГТУ, г. Тамбов

Energynano@yandex.ru

В работе рассматриваются электрофизические характеристики композитных материалов на основе полиуретанов, модифицированных углеродными наноструктурами, а именно углеродными нанотрубками (УНТ). Полиуретаны, модифицированные УНТ, нашли широкое применение в различных промышленных задачах [1-3]. Они могут быть использованы в качестве конструкционных или функциональных материалов: электронагревателей или средств защиты от электромагнитного излучения. При этом важное значение имеет тип углеродных нанотрубок с помощью, которых обеспечиваются требуемые электрофизические свойства. Для реализации разнообразных электрофизических свойств могут быть использованы различные подходы введения УНТ в полиуретановую матрицу с использованием вариации концентраций УНТ обладающих различной морфологией. Морфологическое разнообразие в рамках одного метода синтеза УНТ может быть достигнуто с помощью применения различных типов катализаторов, таких как Co-Mo/Al₂O₃-MgO, Ni/MgO и Fe-Co/Al₂O₃. При этом учитывая особенность CVD метода синтеза при котором могут оставаться частицы катализатора в УНТ и этот фактор в ряде случаев может быть использован для придания новых свойств. В частности может быть использована технологии распределения УНТ в полимерной матрице с помощью воздействия магнитного поля, что будет характерно для вариантов на основе, таких катализаторов, как: Ni/MgO и Fe-Co/Al₂O₃.

ПЭМ изображения УНТ, синтезированных на Fe-Co/Al₂O₃ (а и б) и Co-Mo/Al₂O₃-MgO (в и г) катализаторах показаны на рис. 1.

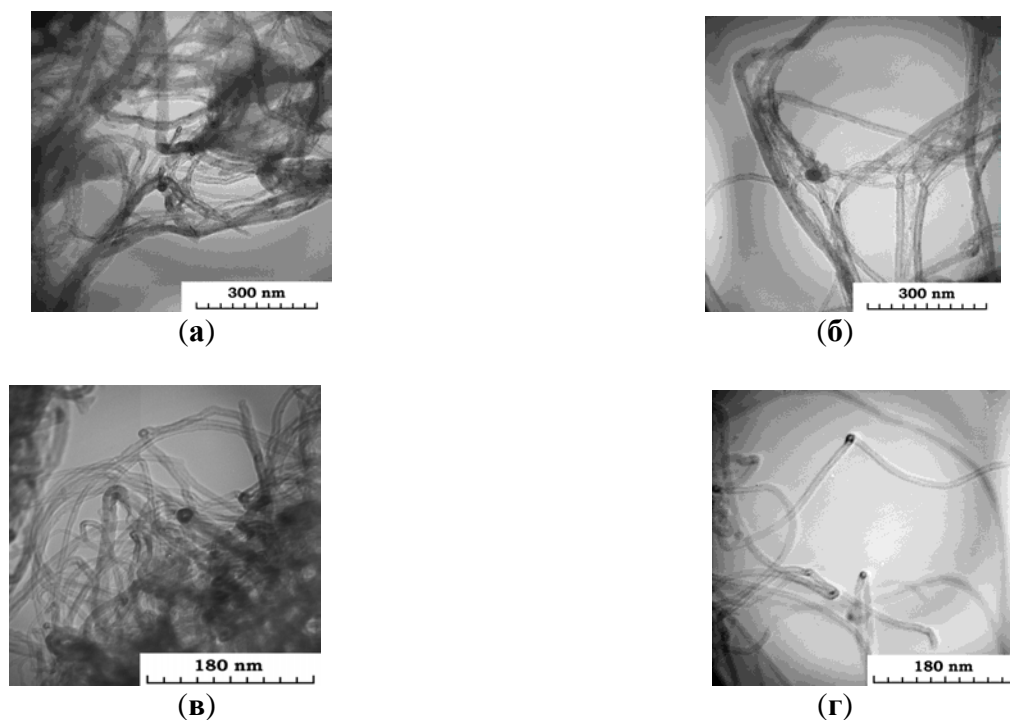


Рис. 1. ПЭМ изображения УНТ Fe-Co/Al₂O₃ (а и б) и Co-Mo/Al₂O₃-MgO (в и г)

В таблице 1 представлены данные по удельному объемному сопротивлению для полиуретанов - модифицированных УНТ - синтезированных на Fe-Co/ $_{2,1}$ Al $_2$ O $_3$ и Co-Mo/Al $_2$ O $_3$ -MgO катализаторах.

Таблица 1

Удельное объемное сопротивление полиуретанов модифицированных УНТ

Полиуретан/УНТ Fe-Co/ $_{2,1}$ Al $_2$ O $_3$	Удельное объемное сопротивление ($\Omega \times \text{см}$)	Полиуретан /УНТ Co-Mo/ Al $_2$ O $_3$ -MgO	Удельное объемное сопротивление ($\Omega \times \text{см}$)
1%	$1,2 \times 10^7$	1%	$1,65 \times 10^9$
3%	$3,4 \times 10^5$	3%	$3,79 \times 10^8$
5%	$1,5 \times 10^5$	5%	$9,02 \times 10^7$
7%	$3,5 \times 10^4$	7%	$1,4 \times 10^7$

Проведены исследования на взаимодействие наномодифицированного полиуретана с электромагнитным излучением (ЭМИ). Для полиуретанов с УНТ, выращенными на катализаторе Co-Mo/Al $_2$ O $_3$ -MgO наблюдается линейная частотная зависимость измеряемой величины при концентрациях 1 и 2 вес.%, в то время как для образца с 4 вес.% имеется уменьшение значения коэффициента отражения в диапазоне частот от 8 до 18 ГГц и постоянное значение в диапазоне от 18 до 40 ГГц. Стоит отметить тот факт, что для образцов композитов с УНТ, выращенных на катализаторе Fe-Co/ $_{2,1}$ Al $_2$ O $_3$, требуется примерно в два раза меньше концентрации УНТ для достижения сравнимых характеристик прохождения ЭМИ с композитами, содержащими УНТ, выращенные на катализаторе Ni/ $_{0,3}$ MgO.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. J. S. Leng, W. M. Huang, X. Lan, Y. J. Liu and S. Y. Du, (2008). Significantly reducing electrical resistivity by forming conductive Ni chains in a polyurethane shape-memory polymer/carbon-black composite. Applied Physics Letters, 92(20), 204101.
2. Hohimer C. J. et al. Electrical conductivity and piezoresistive response of 3D printed thermoplastic polyurethane/multiwalled carbon nanotube composites //Behavior and Mechanics of Multifunctional Materials and Composites XII. – International Society for Optics and Photonics, 2018. – Т. 10596. – С. 105960J.
3. Y. Li, B. Zhou, G. Zheng, X. Liu, T. Li, C. Yan, C. Cheng, K. Dai, C. Liu, C. Shena and Z. Guo. Continuously prepared highly conductive and stretchable SWNT/MWNT synergistically composited electrospun thermoplastic polyurethane yarns for wearable sensing //Journal of Materials Chemistry C. – 2018. – Т. 6. – №. 9. – С. 2258-2269.

ЭЛЕКТРОХРОМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ПЛЕНКИ WO₃/rGO И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Щегольков А.В.¹, Князева Л.Г.², Щегольков А.В.¹

¹ ФГБОУ ВО ТГТУ, г. Тамбов

² ФГБНУ ВНИИТиН, г. Тамбов

alex5000@mail.ru

В работе рассматриваются электрохромные пленки триоксида вольфрама WO₃ способные изменять свои оптические и электромагнитные свойства под действием внешнего электрического поля. На сегодняшний день оптически управляемое электрохромное остекление (SmartWindow) вызывает интерес все большего числа исследователей по всему миру [1-3]. Электрохромные нанокompозитные пленки нанокристаллического WO₃ модифицированные оксидом графена (GO) различного содержания и доведенного до восстановленного состояния (rGO) были получены благодаря техники напыления дисперсного состава наноструктурных частиц WO₃/GO и термической обработки при температуре 300 °С. Это известная и достаточно простая техника получения пленок, имеет множество преимуществ, которые заключаются в возможности получения пленок из различных дисперсных электрохромных составов включающие наночастицы с различными характеристиками. Важным с практической точки зрения является возможность модификации электрохромных пленок углеродными наноструктурами, а в частности оксидом графеном и его восстановленными формами [1-3].

В данной работе были получены электрохромные нанокompозитные пленки WO₃/(rGO)_x (x=2.5 – 7.5%). Спектральный анализ образцов нанокompозитных электрохромных пленок WO₃/(rGO)_x (x=2.5 – 7.5%) изготовленных с помощью напыления наноразмерных частиц дисперсионного состава представлен на рис. 1.

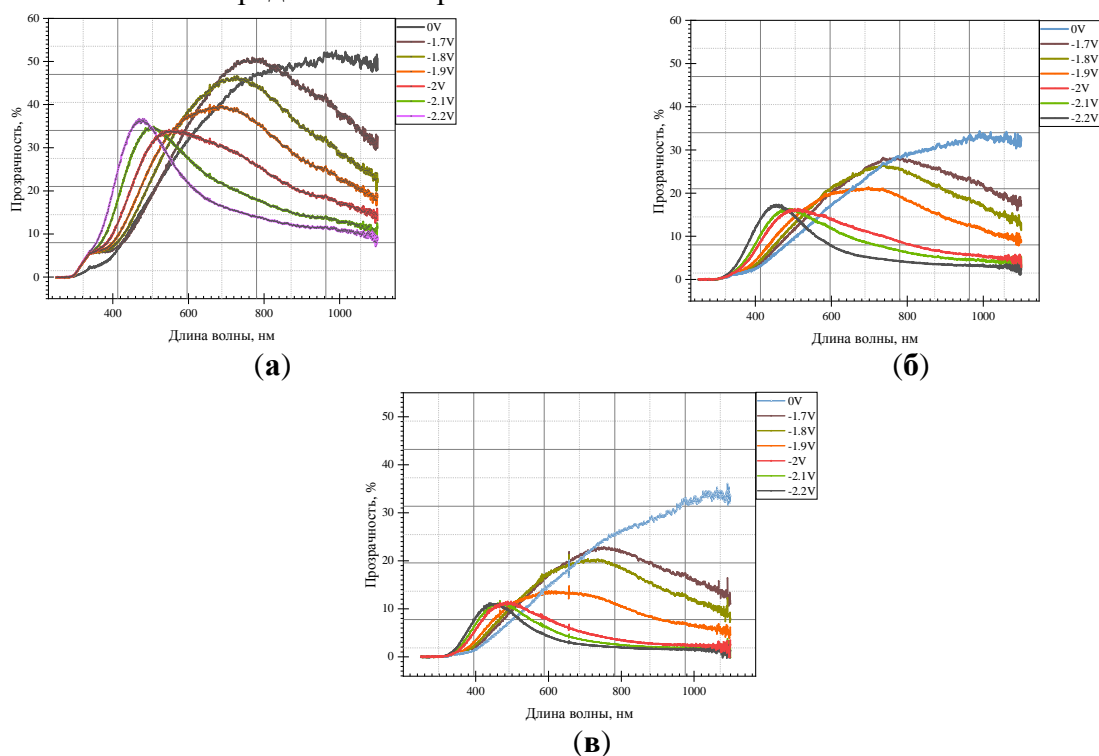


Рис. 1. Спектры оптического светопропускания электрохромного устройства:
а) Электрохромная система {стекло/WO₃/ITO/H₂SO₄(0.01M)/Pt} при [0 ... 2,2 В];
б) Электрохромная система {стекло/WO₃(rGO)_{5%}/ITO/H₂SO₄(0.01M)/Pt} при [0 ... 2,2 В];
в) Электрохромная система {стекло/WO₃(rGO)_{7.5%}/ITO/H₂SO₄(0.01M)/Pt} при [0 ... 2,2 В]

Анализ электромагнитного поглощения образцов нанокompозитных электрохромных пленок $WO_3/(rGO)_x$ ($x=2.5 - 7.5\%$) представлен на рис. 2.

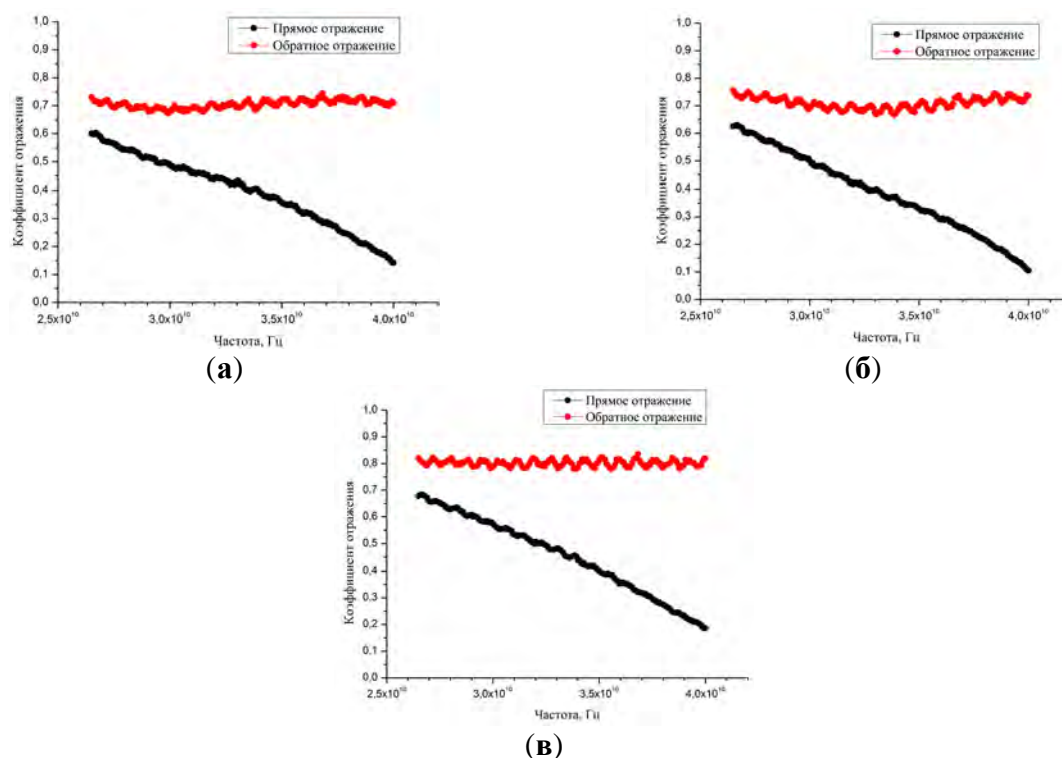


Рис. 2. Отражение и прохождение ЭМИ через электрохромные образцы.

Черный цвет – лицевая сторона покрыта $WO_3(rGO)_x$.

Красный цвет – лицевая сторона стекло: а) стекло/ITO/ WO_3 ;

б) стекло/ITO/ $WO_3(rGO)_{5\%}$; в) стекло/ITO/ $WO_3(rGO)_{7.5\%}$.

Пилообразный характер кривой, представленной на рис. 2, обусловлен интерференцией, происходящей на границах перехода между воздухом WO_3/rGO и тонким проводящим слоем ИТО, а также стеклом. Учитывая то, что слой тонкий, излучение отражается не полностью, а проходит дальше, где на границе «ИТО-слой – стекло» также происходит отражение, смещенное по фазе относительно первого. В результате, смещенные по фазе волны образуют суммарную волну с чередующимися максимумами и минимумами амплитуд электромагнитного поля.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-53-00032 Бел_а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Щегольков А.В., Щегольков, А.В. Получение нанокompозитных электрохромных пленок WO_3/rGO методом спрей-пиролиза на стеклянных подложках ИТО// А.В. Щегольков/ Вектор науки ТГУ .2019. №3(49). -С. 69–76.
2. Щегольков А.В., Щегольков А.В. Электрохромные наноструктурные пленки WO_3 приготовленные электрохимическим осаждением: получение и свойства//А.В. Щегольков/ Перспективные материалы. 2020. №1. -С. 54–63.
3. Щегольков А.В., Парфимович И.Д., Комаров Ф.Ф., Щегольков А.В., Туголуков Е.Н. «Вопросы материаловедения». 2020. № 1(101). С. 85–96

ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДЕТЕКТОРОВ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Щербакова В.С.¹, Голованов А.В.¹, Приходько Д.Д.^{1,2}, Тарелкин С.А.¹

¹ ФГБНУ ТИСНУМ, г. Москва, г. Троицк

² ФГАОУ ВО МФТИ (ГУ), г. Долгопрудный

vika.ockol@yandex.ru

Синтетический алмаз характеризуется сочетанием комплекса уникальных физических свойств, делающих его перспективным материалом для экстремальной и силовой электроники, в том числе детекторов элементарных частиц. Монокристаллический алмаз, выращиваемый в ФГБНУ ТИСНУМ, имеет высочайшую радиационную стойкость, преобразователи энергии бета-изотопов на основе алмаза продемонстрировали практически 100% сбор заряда при прохождении высокоэнергичных ионизирующих частиц [1]. Алмаз имеет ширину запрещенной зоны 5,5 эВ, поэтому, детекторы на основе алмаза обнаруживают гораздо меньший уровень темнового тока, чем традиционно используемые детекторы на основе кремния. Это так же относится к темновому току, обусловленному температурой окружающей среды. Высокая подвижность носителей заряда в алмазе может обеспечить быстрое действие детекторов до 10 нс. Алмазные детекторы успешно применяются для изучения рассеянных частиц на детекторе TOTEM в составе Большого Адронного Коллайдера [2].

Существует, однако, множество нерешенных физических и технологических задач на пути создания алмазных детекторов ионизирующего излучения, в том числе связанных с небольшим размером алмазных пластин и наличием в каждой пластине различных секторов роста.

Целью данной работы является исследование фотоэлектрических свойств высококачественных беззотных алмазов (тип IIa) выращенных методом температурного градиента при высоких температуре и давлении (НРНТ) в зависимости от распределения ростовых секторов в пластинах. В ходе работы были получены следующие результаты:

- 1) Были исследованы вольт-амперные характеристики электрических контактов, сформированных на ростовых секторах {001} и {111} алмаза.
- 2) Была построена зависимость фототока от длины волны в диапазоне 200-800nm для каждого ростового сектора.
- 3) Посчитаны величины квантовой эффективности (электронов/фотон от длины волны) и чувствительности (ампер/Ватт от длины волны) алмазных детекторов.
- 4) Для облегчения формирования электрических контактов на поверхности алмазных подложек был усовершенствован механизм фотолитографии и магнетронного осаждения металлических пленок (Рис.1). Что позволило изготавливать металлические контакты с минимальным отступом от края пластины для эффективного использования площади алмазного кристалла. Это особенно полезно для создания геометрически точной металлизации для высокоточных пространственно-временных детекторов пролета высокоэнергетичной частицы [3].

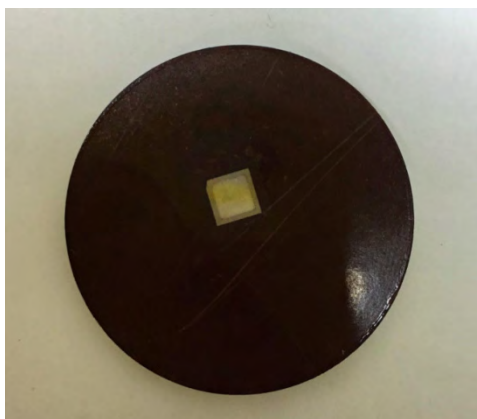


Рис.1 Образец алмаза

ЛИТЕРАТУРА

1. Bormashov V.S. et al. High power density nuclear battery prototype based on diamond Schottky diodes // *Diam. Relat. Mater.* 2018. Vol. 84. P. 41–47.
2. Pietraszko J. et al. Diamonds as timing detectors for minimum-ionizing particles: The HADES proton-beam monitor and START signal detectors for time of flight measurements // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. Accel. Spectrometers Detect. Assoc. Equip.* 2010. Vol. 618, № 1–3. P. 121–123.
3. Antchev G. et al. Diamond detectors for the TOTEM timing upgrade // *J. Instrum.* 2017. Vol. 12, № 03. P. P03007–P03007.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ МНОГОСЛОЙНОГО ОКСИДА ГРАФЕНА

Яковлев А.В., Яковлева Е.В., Краснов В.В., Целуйкин В.Н., Мостовой А.С., Брудник С.В.

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

aw_71@mail.ru

Оксид графена является промежуточным продуктом распространенного метода Хаммерса, предполагающего получение графеновых препаратов по пути сверху вниз, через стадию образования интеркалированных соединений графита [1,2]. Основным недостатком данного метода является использование сильных химических окислителей (например KMnO_4) и концентрированной серной кислоты. Эти проблемы можно решить, используя в качестве окислителя электрический ток [3,4].

Для получения интеркалированного графита использовали смесь дисперсного графита 2г и 2.6г H_2SO_4 . Электрохимическое окисление проводили в гальваностатическом режиме $I = 400 \text{ мА}$ ($J = 200 \text{ мАг}^{-1}$ графита) с пропуском количества электричества 700 мАчг^{-1} (рис.1).

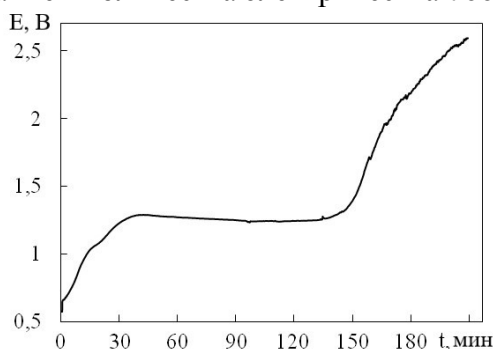
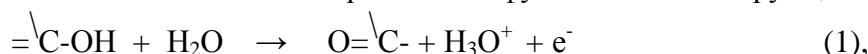


Рис. 1. Изменение потенциала дисперсного графитового электрода при анодной поляризации с плотностью тока 200 мАг^{-1} графита

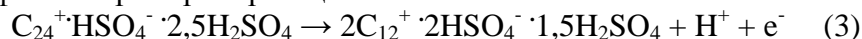
При анодной поляризации графитового электрода отмечается снижение потенциала на 0.3-0.4 В обусловленное окислением поверхностных функциональных групп, например по реакции:



Последующий рост потенциала до 1.3 - 1.6 В, вероятно, связан с протеканием реакции интеркалирования графита:



Реакция 2 соответствует заключительной стадии интеркалирования и образованию бисульфата графита I степени внедрения, что подтверждается появлением характерного для данного соединения синего цвета. Данный процесс завершается при накоплении количества электричества порядка $0,5 \text{ Ачг}^{-1}$, и сопровождается увеличением объема графитового электрода до 180% относительно исходного, что коррелирует с теоретическим увеличением межплоскостных расстояний с $3,34 \text{ \AA}$ в исходном графите до 6 \AA в бисульфате графита I степени внедрения. Последующее накопление количества электричества свыше $0,5 \text{ Ачг}^{-1}$ приводит к переокислению бисульфата графита например по реакции:



При сообщении количества электричества $1,2 \text{ Ачг}^{-1}$ (рис.1) достигается потенциал выделения кислорода 2.1-2.2 В, с возможным окислением углеродной матрицы и образованием CO , CO_2 . Образующиеся газы также приводят к дальнейшему расслоению графитовых частиц, что подтверждается результатами исследования распределения частиц окисленного графита по размерам (рис.2). Кроме того, при взаимодействии окисленного графита с водой эксфолиация графитовых частиц увеличивается в результате поглощения молекул воды молекулами H_2SO_4 в межслоевых пространствах графитовой матрицы, что подтверждается возрастанием объема

гидролизованного и высушенного окисленного графита в 10-11 раз, по сравнению с исходным графитом. После электрохимического окисления и гидролиза диапазон распределения частиц окисленного графита значительно расширяется (0.2 – 1800 мкм, модальный размер 355.4 мкм) (рис.2). Частицы окисленного графита склонны к агломерации. Для их расслоения требуется ультразвуковое воздействие, после которого диапазон распределения размеров частиц составил 0.2 – 400 мкм с модальным размером 90.83 мкм.

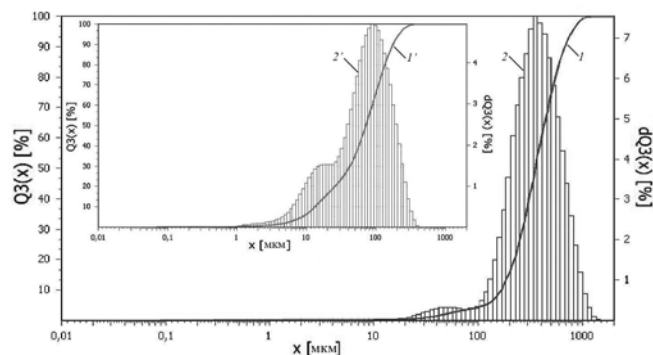


Рис. 2. Распределение частиц окисленного графита по размерам в водной суспензии. I, I' – интегральная кривая распределения; $2, 2'$ – дифференциальная кривая распределения; $I', 2'$ – при воздействии ультразвука 50 Ватт.

По результатам сканирующей электронной микроскопии можно представить структуру частиц многослойного оксида графена в виде периодически повторяющихся упорядоченных слоев толщиной до 0,1 мкм, (рис. 3) с площадью свыше $0.1 - 500 \cdot 10^3$ мкм², что согласуется с [2].

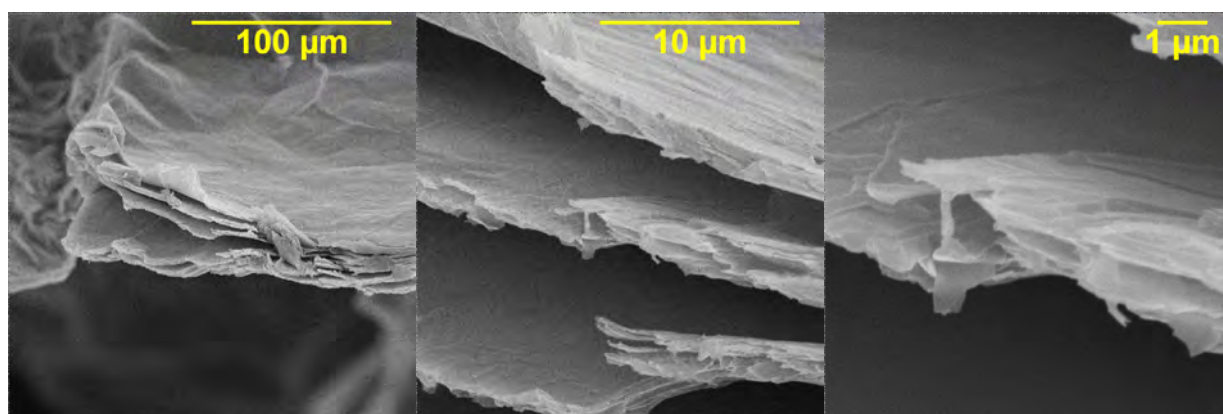


Рис. 3. Сканирующая электронная микроскопия электрохимически окисленного графита

Таким образом, показана возможность электрохимического расслоения чешуйчатого графита с образованием многослойного оксида графена, сохраняющего слоистую структуру с толщиной отдельных слоев менее 0,1 мкм и площадью поверхности $0.1 - 500 \cdot 10^3$ мкм².

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 18-29-19048.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dreyer D.R., Jia H.P., Bielawski C.W. Graphene oxide: a convenient carbocatalyst for facilitating oxidation and hydration reactions // *Angewandte Chemie International Edition Engl.* 2010. vol.49 (38). P. 6813-6816.
2. Li Q., Guo X., Zhang Y., et al. Porous graphene paper for supercapacitor applications // *Journal of Materials Science and Technology.* 2017. vol. 33, P.793-799.
3. Yang S., Lohe M.R., Müllen K., et al. New-generation graphene from electrochemical approaches: production and applications // *Advanced Materials.* 2016. vol.28, P. 6213- 6221.
4. Parvez K., Wu Z-S., Li R., Liu X., et al. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of inorganic salts // *Journal of the American Chemical Society.* 2014. vol. 136 (16), P. 6083–6091.

АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

Аберяхимов Х.М.	56	Будник Д.А.	56
Агафонов А.А.	18	Булатов К.М.	211
Агбальян А.С.	107	Бурховецкий В.В.	155
Агбальян С.Г.	107	Быков А.А.	211
Акимов А.А.	186	Валькович И.В.	165
Аксёненко В.В.	174	Вальнюкова А.С.	149
Александрова Н.М.	201	Вальяно Е.Г.	213
Алексенко А.Е.	110	Вартанян М.А.	82, 84
Андрианова Н.Н.	45	Вербец Д.Б.	48, 130
Антанович А.А.	105	Вилков И.В.	58, 60
Антонец И.В.	20	Витязь П.А.	165
Антюфеева Н.В.	116	Власов И.И.	121
Апкадилова Н.Г.	21	Внукова Н.Г.	72
Артюх А.А.	23	Войташ А.А.	62
Асалиева Е.Ю.	25	Волкова Г.К.	155
Асафьев Н.О.	174, 176	Ворхлик А.В.	27
Астафьева С.А.	93, 190	Высотина Е.А.	45
Атабаева М.С.	27	Вэй Зин Хлаинг	198
Афанасьев А.Е.	114	Галкин А.С.	188
Афанасьев В.П.	165	Гладких Е.В.	63
Афзал А.М.	29, 31	Глазунова В.А.	155
Баимова Ю.А.	163	Глущенко Г.А.	72
Балакшин Ю.В.	186	Голованов А.В.	186, 221
Балыкин В.И.	114	Голубев Е.А.	20, 64
Бардин Н.Г.	48, 50	Горбушко Л.А.	138
Баринов Н.Н.	76	Гордеева Т.А.	66, 101
Бейлина Н.Ю.	33, 170	Гудков М.В.	145
Берестнева Ю.В.	62, 155	Гурьянов А.В.	132
Бирюков В.П.	35	Гусев А.С.	186
Бланк В.Д.	52, 66, 101, 103, 124, 125, 138, 147, 148, 153, 178, 186, 211	Давыдов В.А.	67
Блантер М.С.	38, 47	Давыдова А.А.	155
Блинова Е.Н.	194	Дайюб Т.З.	69
Богомолов А.Б.	40	Данилов Е.А.	86
Бойко Е.В.	41	Демин В.А.	205
Болдырев К.Н.	186	Денисов В.Н.	71, 147
Большедворский С.В.	186	Денисов Е.А.	201
Бондаренко М.Г.	42	Джумиева А.С.	199
Борисов А.М.	45, 126	Дроздова Е.И.	203
Борисова П.А.	38, 47	Дроздова Т.Е.	188
Бормашов В.С.	186	Дьяконов Д.Л.	194
Бочаров А.Н.	213	Дьячкова Т.П.	69
Бражкин В.В.	38, 47	Елесина В.И.	72
Брудник С.В.	223	Ельчанинова В.А.	74
Бубненко И.А.	48, 50	Епишев В.В.	184
Буга С.Г.	52, 54, 114, 186, 188	Ерохин С.В.	147
		Жигалов Д.В.	151
		Жигалова Е.А.	151
		Жорник В.И.	165

Жостков Р.А.	18	Кривонос О.К.	141
Жуков В.В.	174	Крылова К.А.	21
Загора А.Г.	116	Кузнецов М.С.	54
Задириев И.И.	74	Кукин Н.С.	186
Заика Ю.В.	97, 201	Кульницкий Б.А.	66, 101, 103, 125, 138, 147, 192, 211, 212
Земскова Л.А.	76		
Зиатдинов А.М.	78, 80, 161	Лаптев А.И.	110, 112
Зинин П.В.	211	Лебедев Н.Г.	182
Зорин М.Ю.	82, 84	Лебедева Е.А.	93, 190
Зубова Т.А.	158	Лебедева М.В.	86
Иванов П.П.	213	Левин В.М.	139
Иващенко А.П.	42	Лобанов А.В.	88, 90
Изосимова М.Ю.	18	Лобанов Д.А.	151
Ильин О.И.	132	Лугвищук Д.С.	212
Ильина М.В.	132	Лукина И.Н.	203
Ильющенко А.Ф.	141	Лупарев Н.В.	54, 174, 176, 186
Исаенко С.И.	215	Ляпин С.Г.	38, 47
Исакова В.Г.	209	Мадоян А.М.	151
Исмагилов З.Р.	149	Максимкин А.В.	69
Казаков В.А.	126	Максимов С.В.	180
Казеннов Н.В.	116	Максимова Д.С.	105
Калошкин С.Д.	69	Малинина Ю.А.	48
Каплан И.М.	86	Мартиросян А.М.	107
Караева А.Р.	116, 192	Мартынова Т.В.	110, 112
Каргин Н.И.	186	Маслаков К.И.	180
Катаева Э.Р.	121	Масленников И.И.	125
Квашнин Г.М.	54, 174, 176	Маслов А.Л.	110, 112
Кетков С.Ю.2	58, 60	Машкова Е.С.	45, 126
Кириченко А.Н.	29, 31, 82, 84, 147, 159, 168	Мейстерсон А.А.	114
Клименко И.В.	88, 90	Мельников В.П.	56
Климин В.С.	92, 157, 158	Меньщиков И.Е.	172
Князева Л.Г.	219	Микулич Д.А.	141
Коган В.М.	82	Митина А.А.	115
Кокшайский А.И.	18	Молоткова Н.Н.	151
Колесников Е.А.	69	Мордкович В.З.	25, 116, 192
Колесников С.А.	105	Морозов Н.В.	168
Кондрашов С.В.	116	Мостовой А.С.	118, 199, 223
Конюшенков А.А.	56	Находнова А.В.	27, 56, 145
Корниенко Н.Е.	159	Находнова А.Н.	74, 130
Корнилицина Е.В.	93	Неверная О.Г.	118
Коробов А.И.	18	Незванов А.Ю.	120
Корчинский Н.А.	95	Нечаев Ю.С.	97, 201
Костиков В.И.	121	Никитин А.А.	63
Костинова Е.К.	97, 201	Николаев Н.С.	209
Коц И.Н.	157	Ножкина А.В.	121
Кошелев Ю.И.	48, 50	Носухин С.А.	153
Кравчук К.С.	63, 99, 168, 176	Объедков А.М.	58, 60
Краснов В.В.	223	Овсянников Д.А.	66, 101, 124, 125, 138, 196
Красногоров И.В.	99		

Овчинников М.А.	45, 126	Сидорова Е.В.	170
Озолин А.В.	128	Сизых Н.А.	27
Ордян Н.А.	107	Синева Л.В.	25
Орехов Н.Д.	134	Синицын Д.Ю.	48
Осипова А.В.	209	Синюков А.В.	50
Осмова М.А.	74, 130	Скрылева Е.А.	212
Осотова О.И.	132	Созинов С.А.	149
Остроумова Г.М.	134	Соколов Е.Г.	128
Павлов С.Г.	153	Соловцова О.В.	172
Парницкий А.М.	136	Сорокин Б.П.	174, 176
Пережогин И.А.	103, 124, 125, 138, 147	Сорокин М.Н.	112
Перфилов С.А.	125	Сорокин П.Б.	147, 148, 174, 178
Петров А.В.	170	Сотникова Л.В.	149
Петронюк Ю.С.	139	Спицын Б.В.	110
Петюшик Е.Е.	141	Стариченко Н.С.	170
Пименов Е.В.	194	Стегайлов В.В.	134
Погосян Х.В.	107	Степанов Г.В.	151, 179
Полушин Н.И.	110, 112	Степарева Н.Н.	48, 130
Поляков С.Н.	144	Столбов Д.Н.	180
Пономарева Д.В.	27, 145	Стороженко П.А.	151
Попов М.Ю.	66, 101, 124, 125, 138, 147, 148, 178, 196, 211, 212	Судоргин С.А.	182
Попова А.Н.	149	Суслова Е.В.	184
Попова Н.А.	64, 151	Тарасов К.А.	56
Похиленко Н.П.	165	Тарелкин С.А.	114, 153, 186, 188, 192, 221
Приходько Д.Д.	153, 186, 188, 221	Тахтин В.Ю.	145
Прохоров В.М.	125	Терентьев В.Ф.	203
Пулин А.Л.	172	Терентьев С.А.	42, 153, 186
Пушина Е.А.	116	Тимофеев М.А.	45
Ракша Е.В.	62, 155	Тимошук Е.И.	27, 145
Резван А.А.	157, 158	Титов Д.Д.	29, 84
Рогожкин С.В.	63	Трифонов Л.А.	124
Рудык Н.Н.	132	Трофимов С.Д.	186, 188
Рудь А.Д.	159	Трошиев С.Ю.	186, 188
Русаков А.А.	99	Трусова Е.А.	29, 31, 82, 84, 88, 90
Савилов С.В.	180, 184	Трухинов Д.К.	190
Савоськин М.В.	62, 155	Туманова Д.Б.	118
Саенко Н.С.	78, 161	Тюкалова Е.В.	125
Самойлов В.М.	27, 56, 74, 130, 145	Уляшев В.В.	215
Сапелкин Я.А.	50	Урванов С.А.	116, 192
Сарицкий Д.А.	161	Усеинов А.С.	63, 99
Сафина Л.Р.	163	Филиппова В.П.	194
Сафроненко М.Г.	29, 31	Филоненко В.П.	38, 47
Семашко В.В.	141	Фомкин А.А.	172
Сенють В.Т.	165	Хабибрахманов А.И.	148, 178
Сергеев П.Б.	168	Хицова Л.М.	149
Сетцер А.	52	Хмельницкий Р.А.	168
		Хоробрых Ф.С.	196
		Хрущов М.М.	197

Хтет Вин Аунг	198	Шемухин А.А.	186
Хтуе Й.М.	206	Шешин Е.П.	198, 206
Хьюберс Г.-В.	153	Широков Р.Е.	145
Целуйкин В.Н.	118, 199, 223	Шиянова К.А.	27
Чеблакова Е.Г.	48	Школин А.В.	172
Чеботаева Ю.Н.	209	Шлык Д.Х.	76
Чеботаева Я.Н.	72	Шумилова Т.Г.	215
Черетаева А.О.	201	Щеглов В.И.	20
Черногорова О.П.	203	Щеголихин А.Н.	88, 90
Чернозатонский Л.А.	23, 205	Щегольков А.В.	217, 219
Черняк С.А.	180	Щегольков А.В.	217, 219
Чжо Мое Аунг	206	Щербаков Д.А.	174, 176
Чугаев С.С.	172	Щербакова В.С.	221
Чурилов Г.Н.	72, 209	Эскинази П.Д.	52
Чуркин В.Д.	147, 148, 211, 212	Юрина Л.В.	90
Шавелкина М.Б.	213	Яковлев А.В.	118, 199, 223
Швецов А.А.	48, 50	Яковлева Е.В.	223
Шека Е.Ф.	64		